

КОНДЕНСАЦИЯЛАНҒАН КҮЙДЕГІ ЗАТТАРДЫҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.37

Д.А.Афанасьев, Н.Х.Ибраев

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА АЗФ 1,2-БЕНЗАНТРАЦЕНА В МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ЛБ-ПЛЕНКАХ

Мақалада 1,2-бензантрацен молекуласының аннигиляциялық баяу флуоресценцияға (АБФ) температуралық және магниттік өрістің әсерін зерттеу нәтижелері ұсынылды. Зерттелетін зат ретінде стеарин қышқыл және люминофор молекуласының концентрациясы 75 моль % болатын люминофор қоспадан тұратын Ленгмюр-Блоджетт қабыршағы қолданылды. Қабат саны 10, 2 және 1 болатын қабыршақтар алынды. Аннигиляциялық баяу флуоресценцияның интенсивтілігі температуралық тәуелділігін зерттеу 1,2-бензантрацен триплеттік деңгейлерінің біртекті кеңеюінің зат қабат санынан тәуелділігін көрсетті. Моноқабат саны азайған сайын қабыршақтағы магниттік эффектің үлкеюі, сондай-ақ берілген заттың энергетикалық деңгейлердің кеңеюі мен осы заттағы магниттік эффектің үрдістерінің арасындағы байланыс байқалды.

In this work results of research of influence temperature and a magnetic field on annihilation delay fluorescence (ADF) of molecules 1,2-benzanthracene (1,2-BA) are resulted. As objects films of Lengmur-Blodzhett from a mix of stearin acid and luminophor with concentration of molecules luminophor 75 моль % were used. Films with quantity of layers 10, 2 and 1 have been received. Studying of temperature dependence of intensity ADF have shown dependence of size non-uniform widening triplet energy levels 1,2-BA from quantity of layers in the sample. With reduction of quantity of monolayers the increase in magnetic effect in films is observed. The interrelation between processes widening power levels and magnetic effect in the given films is observed.

Возможность использования отдельных молекул и молекулярных ансамблей в качестве активных элементов электроники давно привлекает внимание исследователей различных областей науки [1]. Определение границ потенциальных возможностей и приближение к этим границам современных полупроводниковых технологий вызывает повышенный интерес к построению базовых элементов молекулярной электроники. Дальнейшие перспективы развития электроники связываются с созданием устройств, использующих квантовые явления, в которых счет идет на единицы фотонов и электронов. В последнее время широко ведутся теоретические и экспериментальные исследования искусственно создаваемых низкоразмерных структур [2]. Параллельно ведется активный поиск материалов и механизмов для спинтроники — области науки, рассматривающей возможности управления процессами переноса информации при помощи магнитного поля [3]. Одним из возможных путей создания базовых элементов «новой электроники» может стать модуляция магнитным полем аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) в органических молекулярных средах. В связи с изложенным выше вызывает интерес исследование влияния внешних температурных и магнитных полей на миграцию триплетного возбуждения в тонкопленочных молекулярных системах при уменьшении размеров слоя.

В качестве объектов исследования использовались тонкие пленки, полученные по технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), состоящие из смеси стеариновой кислоты и 1,2-бензантрацена (1,2-БА) [4]. Пленки изготавливались методом вертикального лифта на твердых подложках из нелюминесцирующего кварца. Концентрация молекул 1,2-БА в образцах выдерживалась одинаковой и имела величину 75 моль %. Были получены пленки с количеством слоев 10, 2 и 1.

Измерения производились на установке по изучению влияния магнитного поля на кинетику длительной люминесценции с регистрацией в режиме счета фотонов [5]. В качестве источника возбуждения использовался азотный лазер ИЛГИ-503 с энергией в импульсе 1 мкДж на длине волны 337 нм. Регистрация производилась через 2 мкс после возбуждения объекта исследования. Для накопления кинетических данных временной диапазон измерения разбивается на интервалы длительностью 10 мкс. На каждом временном интервале происходит накопление сигнала в виде числа электронных импульсов, пришедших с фотоэлектронного умножителя.

Для проведения измерений АЗФ при разных температурах использовался вакуумируемый оптический криостат. Контроль температуры производился при помощи медь-константановой термопары, сигнал с которой постоянно оцифровывался и передавался в персональный компьютер. В случае, если температура исследуемого образца отклоняется от заданной величины более чем на 2 °С, программа приостанавливает проведение измерений и сигнализирует об этом. После достижения заданной температуры в криостате (дополнительный нагрев или охлаждение) накопление данных продолжается.

Для определения влияния магнитного поля (МП) производилась регистрация кинетики затухания свечения АЗФ в отсутствие магнитного поля и в поле. Первоначально измерения осуществлялись без поля не менее 5 раз (5–10). После этого включался электромагнит и производилась запись кинетики АЗФ не менее 5 раз для одного значения индукции поля. После каждого измерения электромагнит выключался. Далее процедура повторялась для другого значения магнитной индукции. Полученные данные усреднялись, и производилось вычисление магнитного эффекта (МЭ). Величина его оценивалась по относительному изменению интенсивности замедленной флуоресценции в МП и в отсутствие поля по формуле

$$g(B) = \frac{I_{\text{п}} - I_0}{I_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $I_{\text{п}}$ и I_0 — интенсивности замедленной флуоресценции в поле и без поля соответственно.

Хотя ЛБ-технология позволяет выстраивать и ориентировать молекулы в монослоях заданным образом, пленки, полученные этим способом, обладают локальной неоднородностью структуры. Одним из явлений, наблюдаемых для таких структур, является неоднородное уширение (НУ) электронных спектров [6, 7]. НУ связано с дисперсией энергетических уровней возбужденных состояний, обусловленной пространственной неоднородностью окружения центров свечения.

Для изучения влияния НУ на дезактивацию триплетных возбуждений производились температурные измерения кинетики затухания АЗФ. Измерение временной зависимости свечения АЗФ пленок производилось в мономерной полосе 1,2-БА ($\lambda = 420$ нм) через 2 мкс после лазерного возбуждения. Результаты этих измерений для пленок с различным значением слоев показаны на рисунках 1–3.

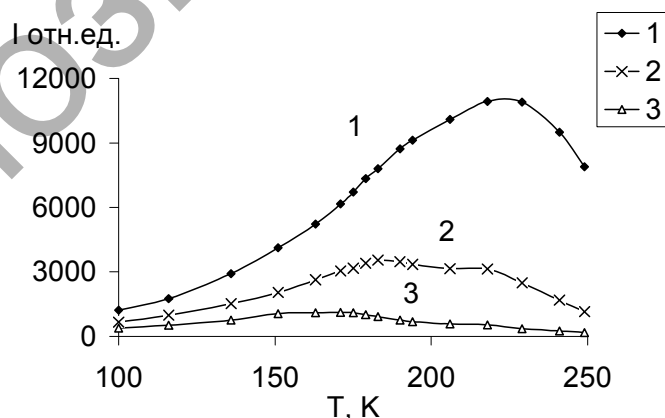


Рис. 1. Зависимость интенсивности АЗФ 1-слойной ЛБ-пленки 1,2-БА от температуры на разных временах регистрации: 1 — 2 мкс; 2 — 0,1 мс; 3 — 0,5 мс

Анализ экспериментальных данных, приведенных на рисунках 1–3, показывает, что для всех кривых наблюдается первоначальный рост выхода свечения АЗФ, который достигает максимума при некоторой температуре, а в дальнейшем происходит падение интенсивности свечения. При увеличении интервала времени между лазерным возбуждением и регистрацией сигнала происходит сдвиг

максимума интенсивности АЗФ в область низких температур. Наиболее четко выражен сдвиг для 1-слойной пленки, который составляет порядка 70 К. С увеличением количества слоев в образце происходит уменьшение температурного сдвига и для 10-слойной пленки сдвиг незначителен.

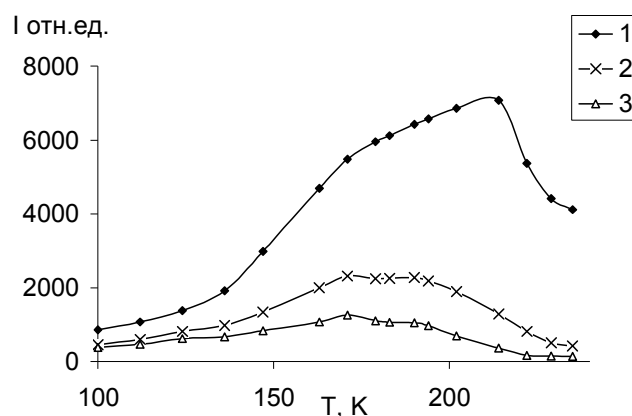


Рис. 2. Зависимость интенсивности АЗФ 2-слойной ЛБ-пленки 1,2-БА от температуры на разных временах регистрации: 1 — 2 мкс; 2 — 0,1 мс; 3 — 0,25 мс

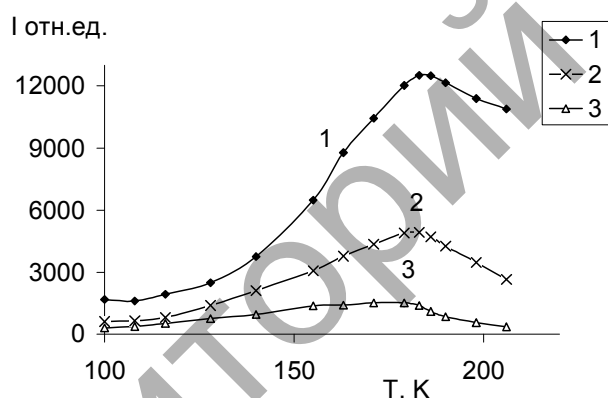


Рис. 3. Зависимость интенсивности АЗФ 10-слойной ЛБ-пленки 1,2-БА от температуры на разных временах регистрации: 1 — 2 мкс; 2 — 0,1 мс; 3 — 0,5 мс

На начальной стадии процесса наблюдается сдвиг максимума интенсивности АЗФ при уменьшении количества слоев молекул в образце (рис. 4). Максимум свечения 10-слойной ЛБ-пленки достигается при $T = 180$ К, а для 2-слойной и 1-слойной пленок — при $T = 215$ К и $T = 230$ К соответственно. Для объяснения полученных результатов следует предположить, что в ЛБ-пленках 1,2-БА имеет место дисперсия триплетных уровней. При низких температурах мигрирующий экситон захватывается ловушками, которые имеют более глубокий энергетический уровень T_1 . Нагрев пленки приводит к выходу экситонов из ловушек и способствует росту эффективности их миграции по уровням одинаковой энергии. Увеличение эффективности миграции будет приводить к росту актов аннигиляции триплетов. Падение интенсивности АЗФ после некоторого максимального значения связано с усилением внутримолекулярного температурного тушения возбужденных молекул.

Сдвиг максимума интенсивности АЗФ от температуры для пленок с разным количеством молекулярных слоев свидетельствует об изменении глубины залегания ловушек в образцах. При уменьшении количества слоев в пленке происходит увеличение разброса триплетных уровней энергии, обусловленное внешним окружением молекулы.

Впервые о влиянии магнитного поля на АЗФ молекулярных кристаллов антрацена было сообщено Меррифилдом и др. [8]. Данный эффект авторами объяснялся модуляцией внешним магнитным полем константы скорости триплет-триплетной аннигиляции. В теории Суны [9] полностью описываются магнитные эффекты в кристаллических структурах. Однако существует ряд молекулярных

структур, в которых эффект магнитного поля имеет ряд качественных отличий от эффектов, наблюдаемых в кристаллах и растворах. Одним из таких структур являются ЛБ-пленки.

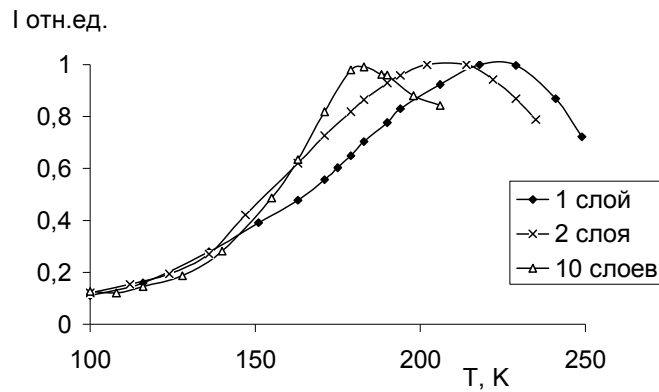


Рис. 4. Зависимость интенсивности АЗФ слойных ЛБ-пленок 1,2-БА от температуры. Время регистрации 10 мкс

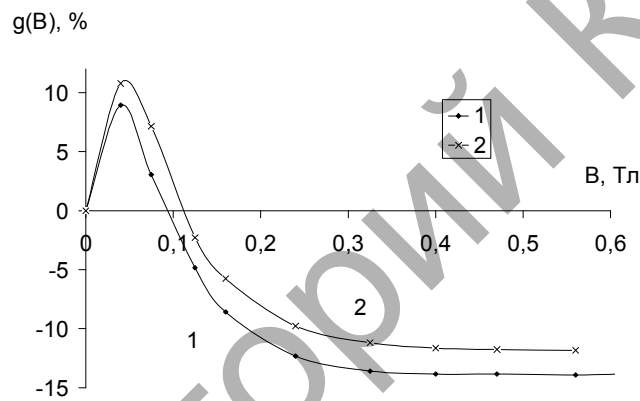


Рис. 5. Влияние магнитного поля на АЗФ 10-слойной ЛБ-пленки 1,2-БА при разных температурах: 1 — 100 К; 2 — 130 К

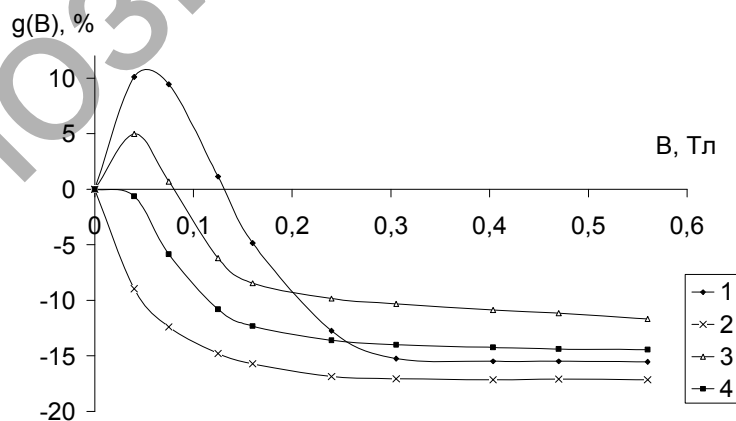


Рис. 6. Влияние магнитного поля на АЗФ 10-слойной ЛБ-пленки 1,2-БА при разных температурах: 1 — мгновенная интенсивность (2 мкс, $T=190$ К); 2 — мгновенная интенсивность (0,5 мс, $T=190$ К); 3 — мгновенная интенсивность (2 мкс, $T=220$ К); 4 — мгновенная интенсивность (0,1 мс, $T=220$ К)

В ходе экспериментов исследовалось влияние поля на кинетику АЗФ ЛБ-пленок 1,2-БА при разных температурах. Магнитное поле было направлено по касательной к поверхности подложки вдоль

ее короткой стороны. В зависимости от температуры имеются существенные различия в наблюдаемом магнитном эффекте. В диапазоне температур от 100 до 180 К, вне зависимости от времени регистрации, ход кривой остается постоянным (рис. 5, 7). Данный вид зависимости наблюдается вплоть до температур порядка 180 К. Например, для 10-слойной пленки при температуре подложки $T = 100$ К, как видно из рисунка 5, с увеличением магнитной индукции от 0 Тл до 0,05 Тл интенсивность замедленной флуоресценции на начальном этапе затухания возрастает на 9 %. Дальнейшее увеличение магнитной индукции сопровождается падением интенсивности свечения. При индукции магнитного поля $B > 0,35$ Тл достигается насыщение и АЗФ падает до значений порядка 85 % от первоначальной (в отсутствии магнитного поля) интенсивности. Для других температур данного диапазона наблюдается аналогичная зависимость. Отличия магнитного эффекта для температуры 130 К носят количественный характер и входят в диапазон погрешности измерения, который составляет порядка 2 % от измеренной величины.

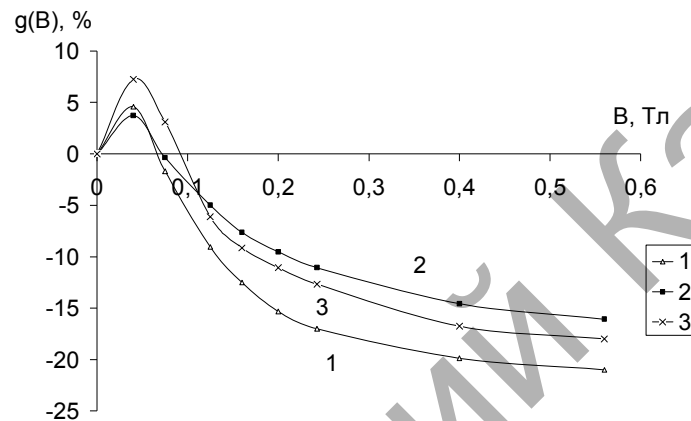


Рис. 7. Влияние магнитного поля на АЗФ 1-слойной ЛБ-пленки 1,2-БА при разных температурах: 1 — 100 К; 2 — 150 К; 3 — 170 К

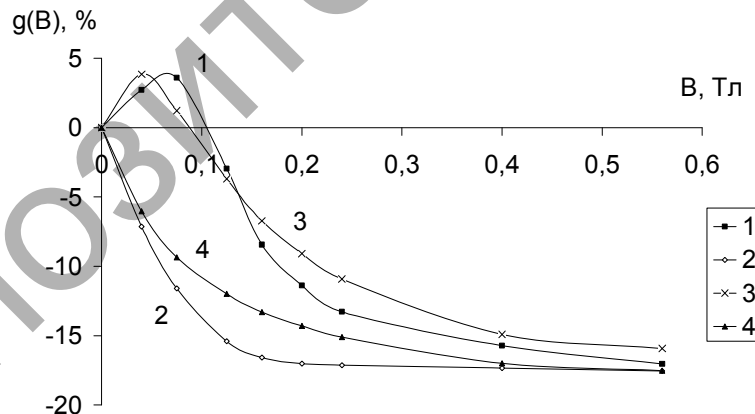


Рис. 8. Влияние магнитного поля на АЗФ 1-слойной ЛБ-пленки 1,2-БА при разных температурах: 1 — мгновенная интенсивность (2 мкс, $T = 190$ К); 2 — мгновенная интенсивность (1 мс, $T = 190$ К); 3 — мгновенная интенсивность (2 мкс, $T = 220$ К); 4 — мгновенная интенсивность (0,5 мс, $T = 220$ К)

При температуре 180 К качественно изменяется вид магнитного эффекта (рис. 6, 8). На начальном этапе времени регистрации ход зависимости аналогичен зависимостям, приведенным на рисунках 5, 7. С увеличением времени регистрации происходит изменение зависимости магнитного эффекта. Например, при температуре 190 К для времени регистрации 0,5 мс (рис. 6) наблюдается плавное уменьшение интенсивности АЗФ при изменении индукции поля от 0 до 0,6 Тл. При варьировании времени регистрации в интервале от 2 мкс до 0,5 мс наблюдаемая кривая занимает промежуточное положение между кривыми 1 и 2 рисунка 6. При времени регистрации выше 0,5 мс зависимость будет

идентична кривой 2 (рис. 6). Данный характер магнитной зависимости сохраняется и при повышении температуры (рис. 6, кривые 3 и 4). На рисунке указаны два предельных положения во времени: кривая 1 — регистрация через 2 мкс после окончания лазерного возбуждения. Кривая 2 — регистрация через 0,5 мс.

Для 1-слойной пленки зависимости интенсивности АЗФ от величины индукции магнитного поля показаны на рисунках 7 и 8. Полученные данные качественно совпадают с данными для 10-слойной пленки. Однако с уменьшением количества слоев в пленке происходит увеличение магнитного эффекта. Так, для 10-слойной пленки величина эффекта при температуре 100 К составляет 14 %, а для 1-слойной при такой же температуре — достигает значения 23 %.

Следует предположить, что в мультислойной пленке наблюдается межслойная миграция экситонов. В случае однослойной ЛБ-пленки миграция характерна для двумерной системы, где вероятность перестолкновения между ранее непроаннигилировавшими триплетами возрастает по сравнению с мультислойной пленкой. Данные результаты по величине магнитного эффекта хорошо согласуются с аналитическими расчетами, приведенными в [10]. Однако характер временной зависимости магнитного эффекта, наблюдаемого для пленок при температурах выше 180 К, не является классическим.

Анализ экспериментальных результатов показал взаимосвязь между процессами уширения энергетических уровней и магнитными эффектами в данных образцах. Величина интенсивности АЗФ, обусловленная неоднородным уширением, достигает максимума при температурах порядка 180 К. Качественное изменение зависимости магнитного эффекта происходит при этой же температуре. Для более полного объяснения полученных результатов необходимы дальнейшие исследования.

Список литературы

1. Плотников Г.С., Зайцев В.Б. Физические основы молекулярной электроники. — М.: МГУ, 2000. — 164 с.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: КомКнига, 2006. — 592 с.
3. Борисенко В.Е., Воробьева А.И., Уткина Е.А. Основы наноэлектроники. — Ч. 3. — Минск: БГУИР, 2004. — 91 с.
4. Блинов Л.М. Ленгмюровские пленки // Успехи физических наук. — 1988. — Т. 155. — № 3. — С. 443–480.
5. Афанасьев Д.А., Гимазетдинов Р.Ж. Система регистрации кинетики затухания длительной люминесценции // Вестн. КарГУ. — Сер. Физика. — 2008. — № 2(50). — С. 71–75.
6. Ibrayev N.Kh., Latonin V.A. Decay kinetics of the delayed annihilation fluorescence of aromatic molecules in Langmuir-Blodgett films // Phys. Solid State. — 1999. — Vol. 41/4. — P. 664–667.
7. Ibraev N.Kh., Latonin V.A. Dynamics of triplet excitation in Langmuir-Blodgett films of aromatic molecules // Journal Of Luminescence. — 2000. — Vol. 87–89. — P. 760–763.
8. Merrifield R.E. et al. Theory of Magnetic Fields Effects on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons // J. Chem. Phys. — 1968. — Vol. 48. — № 9. — P. 4318–4319.
9. Suna A. Kinematics of Exciton-Exciton Annihilation in Molecular Crystals // Phys. Rev. B. — 1970. — Vol. 1. — № 4. — P. 1716–1739.
10. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. — Т. 1. — М.: Мир, 1985. — 543 с.