

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПЕНТАЦЕНА

Г. В. Сайдов, М. Е. Юдович и Г. Н. Лялин

Обнаружена люминесценция поликристаллических пленок пентацена (ППП) при низкой (77 К) и комнатной температурах. Спектр люминесценции ППП в целом подобен спектру люминесценции твердого раствора пентацена (ТРП) в нафталине. Измерено время жизни возбужденного состояния ППП (3.3 нс) и ТРП (10.3 нс). Различие во времени жизни объясняется, по мнению авторов, тем, что в случае ТРП люминесцируют отдельные молекулы пентацена, а в случае ППП — молекулы структурно-деформированных ячеек кристаллитов. Определено положение длинноволновой полосы поглощения собственно аморфной фазы в электронном спектре ППП. Высказано предположение, что в частном случае ППП можно оценить степень мезоморфности пленок.

1. Поликристаллические пленки пентацена (ППП) исследовались методами оптической абсорбционной спектроскопии, рентгенографии, электронной дифракции и микроскопии [1-4]. В своей совокупности эти исследования показали, что истинно аморфных, как и чисто кристаллических, ППП, по-видимому, не существует, но соотношение аморфной и кристаллической фаз в пленках зависит от многих факторов и может изменяться в широких пределах. Общепринятым критерием кристаллической фазы является давидовское расщепление, свойственное молекулярным кристаллам и, как правило, отчетливо проявляющееся в оптических спектрах ППП. Что же касается аморфной фазы, то о ее присутствии в ППП можно судить лишь по некоторым косвенным признакам, например, по относительной интенсивности длинноволновой и коротковолновой компонент давидовского дублета в области 400-700 нм [5].

В настоящей работе предпринята попытка определить положение длинноволновой полосы поглощения собственно аморфной фазы в электронном спектре ППП и оценить возможность количественного анализа этих пленок.

2. Объектами нашего исследования служили ППП с подложками из ситалла и аэросила, а также твердые растворы пентацена (ТРП) в нафталине. Пленки были получены сублимацией пентацена в вакууме (10^{-5} тор) на «теплые» подложки (300 К), а ТРП — растворением пентацена в расплаве нафталина с последующей «закалкой» расплава (273 К). Толщина пленок составляла 0.2-0.3 мкм, а концентрация раствора $\approx 10^{-4}$ моль/л.

Экспериментальная часть работы состояла в измерении спектров люминесценции, возбуждения люминесценции, поглощения и внутреннего отражения (НПВО) в области 400-700 нм.

Измерение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции производилось на установке, состоящей из источника излучения (ДКСШ-1000), монохроматора возбуждающего света (МДР-2), регистрирующего монохроматора (МДР-3), приемника излучения (ФЭУ-79), усилителей постоянного тока (У5-7) и двухкоординатного потенциометра (ЛКД-004). В процессе измерения спектров возбуждения люминесценции автоматически вводилась коррекция на спектральную чувствительность ФЭУ и спектральное распределение интенсивности ДКСШ.

Время жизни возбужденного состояния было измерено на фазовом флуорометре, описанном в [6].

Измерение электронных спектров поглощения производилось на спектрофотометре Perkin-Elmer-402.

Для измерения спектров НПВО использовались жидкостные оптические элементы с конфигурацией призмы Дове [7]. Кюветы жидкостных элементов заполнялись иодистым метиленом, насыщенным серой ($n_D=1.77$). Угол падения света на образец составлял 69° . Регистрация спектров НПВО производилась на спектрофотометре Perkin-Elmer-402 в \perp - и \parallel -поляризованном свете.

3. В литературе, насколько нам известно, нет данных, касающихся люминесценции ППП. Между тем наши исследования показали, что ППП с подложками из ситалла и аэросила люминесцируют как при низкой

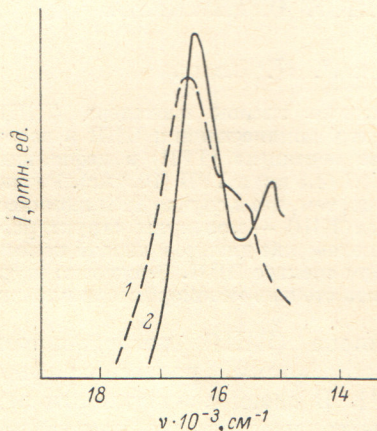


Рис. 1. Спектры люминесценции поликристаллических пленок пентацена с подложками из ситалла (1) и аэросила (2) при 293 К.

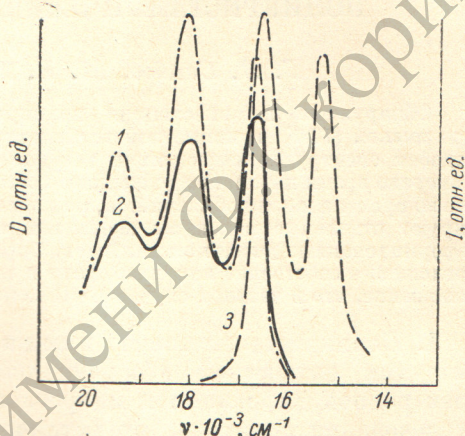


Рис. 2. Спектры поглощения (2), люминесценции (3) и возбуждения люминесценции (1) раствора пентацена в нафталине при 293 К.

(77 К), так и при комнатной температурах. Полоса люминесценции ППП независимо от природы подложки имеет характерную структуру с максимумами в области $15\ 500$ и $16\ 500\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Время жизни возбужденного состояния, найденное для ППП на ситалле при комнатной температуре, составило 3.3 ± 0.2 нс.

На рис. 2 приведены спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции ТРП в нафталине. Полное совпадение спектров поглощения и возбуждения люминесценции указывает на адекватный характер центров, ответственных за поглощение и люминесценцию ТРП. Вместе с тем полученные нами спектры несколько отличаются от низкотемпературных спектров тех же растворов, опубликованных в [8]. В частности, величина стоксовского сдвига составляет при комнатной температуре 150 см^{-1} , а не 4 см^{-1} , как это имело место при 77 К [8]. Однако в целом спектры ТРП, полученные нами и в [8], достаточно хорошо соответствуют друг другу. Время жизни возбужденного состояния ТРП, измеренное при комнатной температуре, составило 10.3 ± 0.2 нс.

Согласно литературным данным, монокристаллы пентацена не люминесцируют [9]. Учитывая это, естественно предположить, что люминесценция исследованных нами пленок обусловлена наличием в них аморфной фазы. Сравнительный анализ спектров люминесценции ТРП и ППП подтверждает справедливость такого предположения. Разница во времени жизни возбужденного состояния ТРП и ППП объясняется, на наш взгляд, тем, что в случае ТРП люминесцируют отдельные молекулы пентацена, а в случае ППП — молекулы структурно-деформированных ячеек кристаллитов. Если это действительно так, то люминесценцию можно, по-

видимому, рассматривать как селективный метод регистрации аморфной фазы ППП.

Рис. 3 иллюстрирует взаимосвязь спектров поглощения собственно аморфной фазы и ППП на ситалле. Спектр поглощения аморфной фазы построен на основе спектра люминесценции ППП в приближении зеркальной симметрии и стоксовского сдвига, принятого равным 150 см^{-1} (нам не удалось, к сожалению, зарегистрировать спектр возбуждения люминесценции ППП). Спектр бугровского коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$ ППП рассчитан на основе спектров НПВО по методу Крамерса—Кронига с помощью программ, составленных и апробированных нами ранее [10]. Анализ этих спектров показывает, что длинноволновая полоса поглоще-

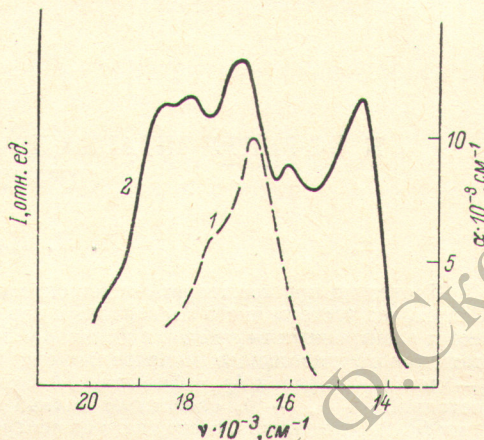


Рис. 3. Положение длинноволновой полосы поглощения аморфной фазы (1) в электронном спектре поглощения поликристаллической пленки пентацена (2) на ситалле при 293 К .

ния аморфной фазы (электронный переход ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$) лежит в области 16700 см^{-1} и сильно перекрывается с коротковолновой ветвью давидовского дублета, характеризующего поглощение кристаллической фазы. Это приводит к заметному искажению структуры коротковолновой ветви дублета.

Не касаясь в рамках настоящей статьи вопросов, связанных с разделением спектров аморфной и кристаллической фаз, мы все же хотели бы подчеркнуть, что в частном случае ППП, как показывают результаты нашей работы, существует реальная возможность оценки степени мезоморфности пленок, т. е. определения соотношения аморфной и кристаллической фаз.

Авторы благодарны Н. Г. Бахшиеву и Т. В. Веселовой за постоянное внимание и помощь в работе.

Литература

- [1] Y. Maruyama, N. Iwasaki. Chem. Phys. Lett., 24, 26, 1974.
- [2] Y. Kumura, I. Shirotani, H. Inokuchi. Chem. Lett., 6, 627, 1974.
- [3] Д. Р. Балоде, А. И. Белкинд, А. Я. Биссенице, Я. И. Верцимаха, В. В. Грехов, Я. В. Калнач, М. В. Курик, Э. А. Силиньш, Л. Ф. Тауре. В сб.: Органические полупроводники, 15. «Науковадумка», Киев, 1976.
- [4] Я. И. Верцимаха, М. В. Курик, Э. А. Силиньш, Л. Ф. Тауре. Изв. АН ЛатвССР, сер. физ.-техн., 2, 47, 1977.
- [5] Г. В. Сайдов, М. Е. Юдович, М. Л. Петрова. Опт. и спектр., 41, 337, 1976.
- [6] А. М. Бонч-Бруевич, И. В. Каразин, В. А. Молчанов, В. И. Широков. ПТЭ, 2, 53, 1958.
- [7] Г. В. Сайдов, М. Е. Юдович. Опт. и спектр., 36, 1216, 1974.
- [8] А. Ф. Прихотько, А. Ф. Скоробогатько. УФЖ, 3, 350, 1965.
- [9] А. Ф. Прихотько, А. Ф. Скоробогатько, Л. И. Цикора. Опт. и спектр., 26, 966, 1969.
- [10] Г. В. Сайдов, М. Е. Юдович. В сб.: Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий, 2, 101. ЛГУ, 1978.

Поступило в Редакцию 1 июля 1978 г.