

М.П. ГОРИШНИЙ

Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03208; e-mail: gorishny@iop.kiev.ua)

**ПРИРОДА І КІНЕТИКА  
НЕСТАЦІОНАРНОГО ПОГЛИНАННЯ СВІТЛА  
ПЛІВКАМИ ФТАЛОЦІАНІНУ СВИНЦЮ (PbPc)  
І ХЛОРАЛЮМІНІЙХЛОРОФТАЛОЦІАНІНУ (ClAlClPc),  
ІНДУКОВАНОГО ФЕМТОСЕКУНДНИМИ  
ЛАЗЕРНИМИ ІМПУЛЬСАМИ**

УДК 535.33:535.34:  
530.145; 547.979

*Досліджено спектри нестационарного поглинання  $\Delta D$  плівок PbPc і ClAlClPc, індукованих фемтосекундними лазерними імпульсами. Плівки товщиною 210 нм (PbPc) і 270 нм (ClAlClPc) нанесено на кварцові підкладки термічним напиленням у вакуумі 6,5 мПа. У діапазоні 2,04–2,37 еВ спостережено “гарячі” смуги, зумовлені електронними переходами із ненульових вібронних зон стану  $S_1$  на нульову вібронну зону стану  $S_n$ . Залежності нормованих кінетик  $\Delta D_n(t)$  для обох плівок є неекспоненціальними. Експериментальні криві  $\Delta D_n(t)$  для плівок PbPc і ClAlClPc апроксимовано сумою двох і трьох експонент із різними часами релаксації відповідно.*

*Ключові слова:* функція Кольрауша (“розтягнута” експонента), методика “збудження–зондування”, поглинання світла, плівки PbPc та ClAlClPc, фемтосекундні лазерні імпульси, “гарячі” смуги, часова кінетика.

## 1. Вступ

Характеристики сонячних елементів на основі двошарових гетероструктур (ГС) фталоціанін/фулерен ( $C_{60}$ ) наведено в [1]. Для ГС PbPc (20 нм)/ $C_{60}$  (60 нм)  $V_{oc} = 0,46$  В і  $\eta = 1,95\%$  [2]. Якщо між ZnPc ( $p$ -шар) і  $C_{60}$  ( $n$ -шар) ввести проміжний  $i$  шар (суміш PbPc і  $C_{60}$ ), то ефективність перетворення таких  $p-i-n$  ГС, чутливих у спектральній області 800–1050 нм, становить 2,3% [3]. Оптикоелектричні властивості тонких плівок ClAlClPc досліджено у роботах [4, 5]. В ГС ClAlClPc/ $C_{60}$  з різними товщинами компонент  $V_{oc}$  і  $\eta$  змінюються в межах 0,64–0,84 В і 1,00–2,1% відповідно [6–8].

Наведені вище літературні дані свідчать про перспективність використання PbPc і ClAlClPc, як

чутливих елементів сонячних елементів. В оптимізації характеристик цих пристроїв важливу роль відіграє вивчення питань швидкодії оптичного відклику фталоціанінів. Одні із перших досліджень в цій області для плівок MgPc і розчинів ClAlPc у дихлорметані було проведено авторами [9, 10], які використали двопроменеву методику “збудження–зондування”. Функція “збуджуючого” променя полягала в переведенні електронної підсистеми досліджуваних об’єктів у збуджений стан, а “зондуючого”, затриманого по відношенню до “збуджуючого” променя на різні часові відрізки  $\tau_d$  – в зчитуванні мезостанів електронної підсистеми до її повної релаксації.

Метою нашої роботи є встановлення природи смуг нестационарного поглинання плівок PbPc і ClAlClPc, індукованого фемтосекундним лазером у діапазоні зондування 2,04–2,37 еВ. Крім того, часові залежності нестационарного поглинан-

© М.П. ГОРИШНИЙ, 2013

ня цих плівок апроксимовані експоненціальними залежностями з різними часами релаксації  $\tau_{rn}$ , що дозволяє більш детально аналізувати еволюцію збуджених станів у цих плівках. На даний час природу і еволюцію смуг нестационарного поглинання у плівках PbPc і ClAlClPc не досліджено.

## 2. Методика експерименту

Тонкі плівки PbPc і ClAlClPc товщинами 210 нм і 270 нм було нанесено на кварцові підкладки термічним напильням у вакуумі 6,5 мПа при кімнатній температурі. Товщини цих плівок виміряно кварцовим резонатором.

Спектри нестационарного поглинання  $\Delta D$  плівок PbPc і ClAlClPc досліджено з використанням двопробової методики “збудження – зондування” [11]. Принцип вимірювань полягав у такому. Перший лазерний імпульс (енергія імпульсу 7,5 мкДж; тривалість імпульсу 135–150 фс; потужність імпульсу  $5 \cdot 10^7$  Вт; інтенсивність імпульсу  $1,5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>) використано для збудження електронної підсистеми молекул PbPc і ClAlClPc. За допомогою імпульсу зондування, затриманого в часі відносно імпульсу збудження на величину  $\tau_d$ , досліджено залежності  $\Delta D(E, \tau_d)$ , де  $E$  – енергія фотонів “білого суперконтинууму” імпульсу зондування. Зондувальний пучок фокусовано на кюветі із “важкою” водою, що дозволяло отримувати “білий суперконтинуум” випромінювань. Максимальну інтенсивність суперконтинууму спостережено при 1,55 еВ. Енергія фотонів збудження  $E_{ex} = 3,02$  еВ.

Виміряно функцію взаємної кореляції зондувального імпульсу на довжині хвилі 667 нм (енергія фотонів 1,859 еВ) тривалістю 0,300 пс та збуджувального імпульсу 800 нм (1,55 еВ) тривалістю 0,150 пс. Встановлено, що ця функція відмінна від нуля на проміжку  $\tau_d = (-0,50 \dots +0,50)$  пс. Межові значення цього проміжку відповідають початку (-0,50 пс) і закінченню (+0,50 пс) перекривання імпульсів зондування і збудження в часовому вимірі. За модулем вони близькі до суми тривалостей цих імпульсів (0,450 пс).

Величини часових затримок змінювались дискретно з кроком 0,1 пс для ClAlClPc і 0,2 пс для PbPc. В обох випадках, починаючи з тридцятого кроку, його величина зростала за геометричною прогресією зі знаменником  $\sim 1,2$ .

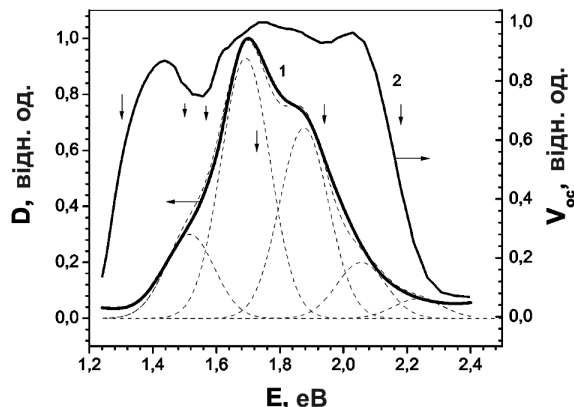


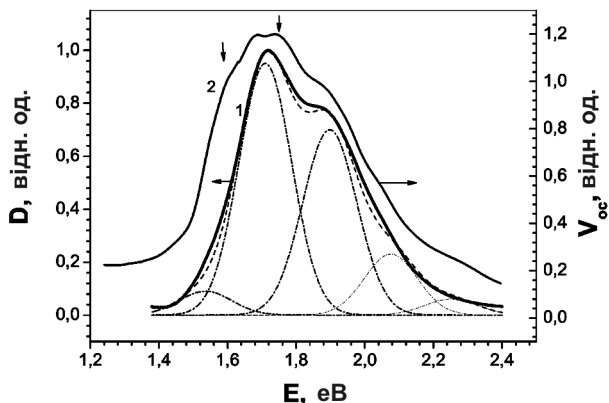
Рис. 1. Нормовані спектри поглинання плівок PbPc (крива 1) і фото-ерс ГС ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Ag при освітленні через ITO-електрод (крива 2 [16]). Вертикальними і напрямленими вниз відрізками позначено положення СТ-смуг [15]. Штрихові лінії відповідають гауссовим складовим та їх сумі

Лінійні спектри поглинання плівок PbPc і ClAlClPc виміряно на спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda 25UV/vis. Всі вимірювання проведено при кімнатній температурі.

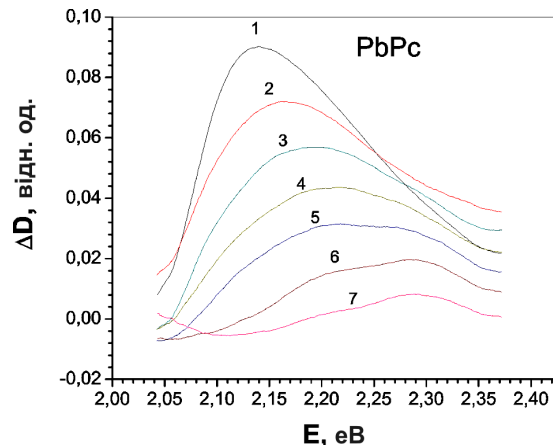
## 3. Експериментальні дані

На рис. 1 наведено нормований лінійний спектр поглинання плівки PbPc товщиною 210 нм в області 1,24–2,40 еВ (крива 1). Цей спектр складається із широкої смуги  $Q$ , яку розкладено на гауссові складові з максимумами при 1,519; 1,693; 1,874; 2,063 і 2,251 еВ (штрихові лінії). В плівках PbPc максимум смуги флуоресценції спостережено при 1,623 еВ [12]. За положенням він близький до смуги поглинання при 1,693 еВ (зміщення Стокса становить 0,070 еВ). Еквідистантно розташовані смуги поглинання 1,693; 1,874; 2,063 і 2,251 еВ утворюють електронно-коливну (віброну) прогресію з частотою внутрішньомолекулярних коливань  $1500$  см<sup>-1</sup>, яка за величиною збігається із такою ( $1500$ – $1530$ ) см<sup>-1</sup> для коливань місткових атомів азоту (мезоатомів  $-N=$ ) молекул MPc [13].

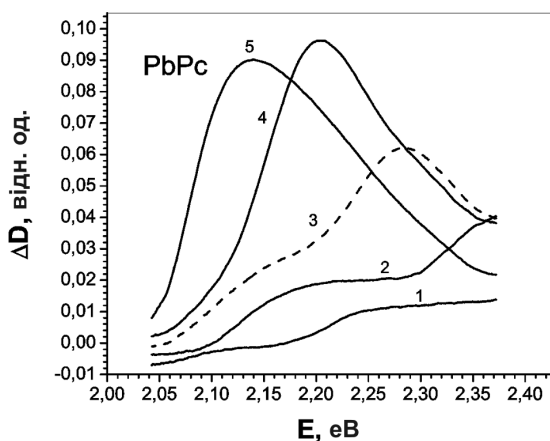
Смугу 1,519 еВ не спостережено у спектрах розчинів PbPc. Її можна розглядати як одну із компонент давидівського розщеплення [13, 14], або як смугу стану з переносом заряду (СТ-стан). Інтенсивності і положення смуг поглинання СТ-станів залежать від молекулярної упаковки ( $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $x$ -



**Рис. 2.** Нормовані спектри поглинання плівок  $\text{ClAlClPc}$  (крива 1) і фото-ерс ГС  $\text{ITO/ClAlClPc/C}_{60}/\text{Ni}$  при освітленні через  $\text{Ni}$ -електрод (крива 2 [16]). Спектр фото-ерс зміщено вверх вздовж осі ординат на 0,2. Всі інші позначення такі самі, як на рис. 1



**Рис. 4.** Спектри  $\Delta D$  плівок  $\text{PbPc}$  товщиною 210 нм при часах затримки 0,37 пс (крива 1); 0,77 пс (крива 2); 1,57 пс (крива 3); 3,57 пс (крива 4); 8,76 пс (крива 5); 57,78 пс (крива 6) і 1472,34 пс (крива 7)



**Рис. 3.** Спектри  $\Delta D$  плівок  $\text{PbPc}$  товщиною 210 нм при часах затримки  $-0,43$  пс (крива 1);  $-0,23$  пс (крива 2);  $-0,03$  пс (крива 3);  $0,17$  пс (крива 4) і  $0,37$  пс (крива 5)

форма) і типу ґратки (моноклінна і триклінна) кристалітів  $\text{MPc}$  [14]. Для плівок  $\text{PbPc}$  на рис. 1 положення цих смуг при 1,302; 1,501; 1,567; 1,728; 1,939 і 2,181 еВ [15] відмічено вертикальними напрямленими вниз відрізками. Наприклад, у ГС  $\text{ITO/PbPc/C}_{60}/\text{Ag}$  СТ-стани виникають на межі поділу  $\text{PbPc/C}_{60}$  і дають внесок у спектри фото-ерс (рис. 1, крива 2) [16].

У плівках  $\text{ClAlClPc}$  товщиною 270 нм смуга  $Q$  зміщена в бік більших енергій фотонів (гіпсохромне зміщення) порівняно із плівками  $\text{PbPc}$  (рис. 2, крива 1). Цю смугу розкладено на гауссові скла-

дові з максимумами при 1,543; 1,711; 1,902; 2,084 і 2,275 еВ з частотою внутрішньомолекулярних коливань  $1516 \text{ cm}^{-1}$ . Відносна інтенсивність довгохвильової гауссової складової при 1,543 еВ нижча від такої для плівок  $\text{PbPc}$ . У спектрах фото-ерс ГС  $\text{ITO/ClAlClPc/C}_{60}/\text{Ni}$  також проявляються смуги СТ-станів (рис. 2, крива 2) [16].

На рис. 3 наведено спектри  $\Delta D$  плівок  $\text{PbPc}$ , індукованих фемтосекундним лазером у діапазоні 2,04–2,37 еВ. При  $\tau_d = -0,43$  пс спостережено вицвітання ( $\Delta D < 0$ ) плівок  $\text{PbPc}$  для енергій фотонів 2,04–2,17 еВ і їх почорніння ( $\Delta D > 0$ ) при 2,28–2,37 еВ. Спектральна область вицвітання зменшується при наблизженні від'ємної величини  $\tau_d$  до нульового значення (криві 1–3) і зникає при  $\tau_d = 0,17$  пс (крива 4). При цьому спостережено широку смугу  $\Delta D$  в області 2,12–2,37 еВ ( $\tau_d = -0,23$  пс, крива 2), яка трансформується в асиметричну структурну смугу при 2,287 еВ із плечем на низькоенергетичному боці спектра (крива 3,  $\tau_d = -0,03$  пс). Контур і положення максимуму цієї смуги постійно змінюються залежно від величини  $\tau_d$ . Для значень  $\tau_d$  0,17 і 0,37 пс її максимум знаходиться при 2,205 (крива 4) і 2,139 еВ (крива 5) відповідно. Інтегральна інтенсивність цієї смуги поступово зменшується і її максимум гіпсохромно зміщується при зростанні величини  $\tau_d$  на проміжку 0,37–1472 пс (рис. 4, криві 1–7).

Подібні зміни спостережено у спектрах  $\Delta D$  плівок  $\text{ClAlClPc}$  (рис. 5). При зміні величини  $\tau_d$  на

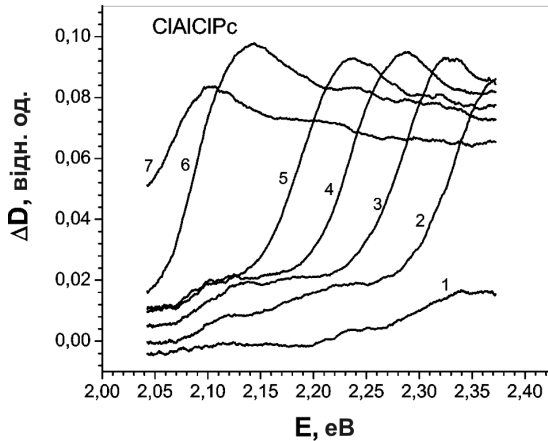


Рис. 5. Спектри  $\Delta D$  плівок CIAICIPc товщиною 270 нм при часах затримки  $-0,38$  пс (крива 1);  $-0,08$  пс (крива 2);  $0,02$  пс (крива 3);  $0,12$  пс (крива 4);  $0,22$  пс (крива 5);  $0,42$  пс (крива 6) і  $0,52$  пс (крива 7)

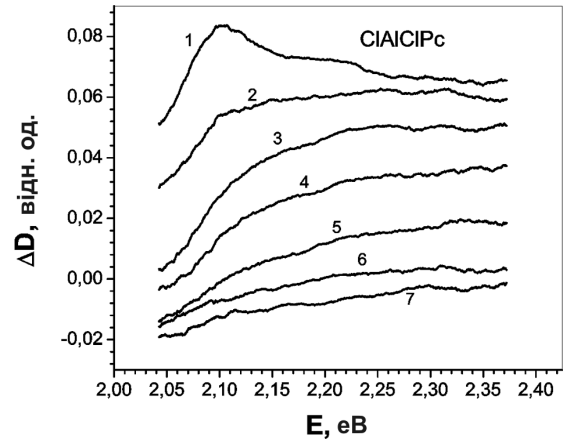


Рис. 6. Спектри  $\Delta D$  плівок CIAICIPc товщиною 270 нм при часах затримки  $0,52$  пс (крива 1);  $0,82$  пс (крива 2);  $3,00$  пс (крива 3);  $11,51$  пс (крива 4);  $69,11$  пс (крива 5);  $295,76$  пс (крива 6) і  $882,28$  пс (крива 7)

проміжку  $(-0,38-0,52)$  пс максимум структурної смуги зміщується в бік низьких енергій фотонів (батохромне зміщення) і для значень  $\tau_d$   $0,02$  пс;  $0,12$  пс;  $0,22$  пс;  $0,42$  пс і  $0,52$  пс знаходиться при  $2,337$  еВ (крива 3);  $2,289$  еВ (крива 4);  $2,238$  еВ (крива 5);  $2,142$  еВ (крива 6) і  $2,103$  еВ (крива 7) відповідно. Зменшення інтегральної інтенсивності смуги  $\Delta D$  і гіпсохромне зміщення її максимуму спостережено при зростанні величини  $\tau_d$  на проміжку  $(0,42-882)$  пс (рис. 6, криві 1-7).

Після статистичної обробки наведених вище експериментальних даних одержано залежності нормованих значень  $\Delta D_n$  від  $\tau_d$  для заданих значень  $E$ . На рис. 7 наведено типову кінетику  $\Delta D_n(\tau_d)$  плівок РbPc для енергії зондуєчих фотонів  $E = 2,195$  еВ у діапазоні затримок  $(-2,0-1472)$  пс (а) і  $(-2,0-10,0)$  пс (б). Нульова затримка відповідає ординаті  $\Delta D_n = 0,5$ .

Часові кінетики спадання  $\Delta D_n(t)$  апроксимовано сумою простих компонент з різними часами релаксації згідно із рівнянням:

$$\Delta D_n = \Delta D_{n0} + \sum_{n=1}^k A_n \exp(-t/\tau_{rn}), \quad (1)$$

де  $\Delta D_n$  і  $\Delta D_{n0}$  – поточне і стале нормовані значення нестационарного поглинання плівок РbPc і CIAICIPc;  $A_n$  – передекспоненціальні множники, що характеризують внесок у загальну кінетику процесу із часом релаксації  $\tau_{rn}$ ;  $t$  – різниця між

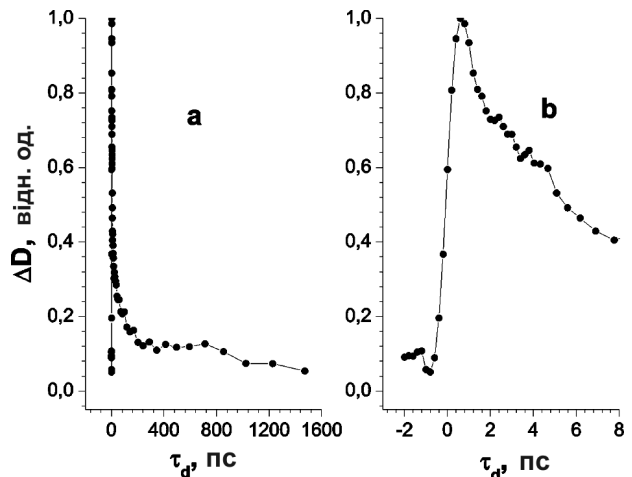


Рис. 7. Залежності нестационарного поглинання плівок РbPc товщиною 210 нм від часу затримки  $\tau_d$  для зондуєчих фотонів з енергією  $E = 2,195$  еВ у діапазонах  $(-2,0-1472)$  пс (а) і  $(-2,0-10,0)$  пс (б). Величина нестационарного поглинання  $\Delta D$  нормована на значення  $\Delta D_0 = 0,05905$

поточним значенням  $\tau_d$  і таким для  $\Delta D_n = 1$ ;  $k$  – число експонент.

Експериментальна крива  $\Delta D_n(t)$  для плівок РbPc краще узгоджується із даними апроксимації двома експонентами ( $k = 2$ ), а для плівок CIAICIPc – трьома експонентами ( $k = 3$ ).

Значення коефіцієнтів  $\Delta D_{n0}$ ,  $A_n$  і часів релаксації  $\tau_{rn}$  для вибраних величин  $E$  із області зондування  $2,04-2,37$  еВ і часовому діапазоні  $(0-1474)$  пс

для плівок РbРс і СlАlСlРс одержано внаслідок усереднення кожних десяти точок кінетики. Для плівок РbРс величина  $\Delta D_{n0}$ , зменшується, а  $A_1$  збільшується із зменшенням  $E$ . При цьому коефіцієнт  $A_2$  спочатку зростає і стає максимальним для  $E = 2,169$  еВ, а потім зменшується із зменшенням  $E$ . Це означає, що внесок першої (найшвидшої) компоненти з  $\tau_{r1}$  зростає по мірі зменшення  $E$ . Одержано такі середні значення часів релаксації для енергії зондуєчих фотонів  $E = 2,195$  еВ:  $\tau_{r1} = 4,43 \pm 0,13$  пс;  $\tau_{r2} = 111,0 \pm 8,7$  пс.

Для плівок СlАlСlРс в часовому діапазоні (0–882) пс коефіцієнти  $D_{n0}$  і  $A_3$  зменшуються, а  $A_1$  збільшується за величиною із зменшенням  $E$ . При цьому коефіцієнт  $A_2$  спочатку збільшується до максимальної величини при  $E = 2,213$  еВ, а потім зменшується. Одержано такі середні значення часів релаксації для енергії зондуєчих фотонів  $E = 2,208$  еВ:  $\tau_{r1} = 1,12 \pm 0,08$  пс;  $\tau_{r2} = 11,52 \pm 1,59$  пс і  $\tau_{r3} = 95,8 \pm 10,5$  пс.

Для обох плівок величини  $\tau_{rn}$  зменшуються із зменшенням  $E$ .

Спостережувану релаксацію нестаціонарного поглинання плівок РbРс і СlАlСlРс було також описано функцією Кольрауша (“розтягнута” експонента) [17]:

$$\Delta D_n = \alpha \exp(-(t/\tau_r)^\beta), \quad (2)$$

де  $t$  – різниця між поточним значенням  $\tau_d$  і таким для  $\Delta D_n = 1$ ;  $\alpha$  і  $\beta$  – параметри;  $\tau_r$  і  $\Delta D_n$  – ефективний час релаксації і поточне значення нормованого нестаціонарного поглинання відповідно.

Встановлено, що  $\tau_r$  і  $\beta$  для обох плівок однакові і дорівнюють 14 пс та 0,39 відповідно. Значення  $\tau_r$  близьке до такого для  $\tau_{r2}$  плівок СlАlСlРс.

#### 4. Обговорення експериментальних даних

Молекула РbРс неплоска, бо іон Рb<sup>2+</sup> радіусом 0,12 нм не поміщається всередині фталоціанінового макрокільця і зміщується відносно його площини [14]. У молекулі СlАlСlРс перший атом Сl (аксіальний ліганд) утворює хімічний зв'язок із центральним іоном Аl<sup>3+</sup> вздовж осі, перпендикулярної до площини макрокільця. При цьому другий атом Сl знаходиться у площині макрокільця внаслідок його приєднання до атома С одного із чотирьох периферійних бензолних кілець [5]. Обидві

молекули неплоскі. Геометрії їх макрокільць відрізняються [1], що зумовлює незначне гіпсохромне зміщення смуги поглинання  $Q$  плівок СlАlСlРс порівняно із РbРс.

Спостережено переходи:  $S_1 \rightarrow S_m$  з енергіями 2,152 і 2,719 еВ та  $T_1 \rightarrow T_n - 2,194$  еВ у спектрах нестаціонарного поглинання розчинів СlАlРс-С4 в дихлорметані, де ОС4 – чотири оксибутанові лінійні ланцюжки, що прикріплені по одному до чотирьох периферійних бензолних кілець молекули з метою збільшення розчинності цього фталоціаніну [10]. За будовою молекули СlАlРс-ОС4 і СlАlСlРс відрізняються лише периферійними замісниками (ОС4 і Сl відповідно). Їх  $\pi$ -системи однакові. Тому наведені вище  $S_1 \rightarrow S_m$  і  $T_1 \rightarrow T_n$ -переходи в молекулах СlАlРс-ОС4 повинні спостерігатись з такими ж енергіями і в молекулах СlАlСlРс. При переході до плівок СlАlСlРс ці збудження трансформуються у зона-зонні переходи  $S_1 \rightarrow S_m$  і  $T_1 \rightarrow T_n$ . Їх енергії можуть зменшуватись порівняно із такими для розчинів внаслідок міжмолекулярної взаємодії. Необхідно зауважити, що у плівках органічних матеріалів внаслідок слабкої міжмолекулярної взаємодії зони електронних рівнів дуже вузькі. При цьому спектри поглинання плівок і розчинів цих речовин подібні. Відмінність полягає в тому, що смуги поглинання плівок більш широкі і батохромно зміщені порівняно із такими для розчинів. В подальшому під поняттям “зона” будемо розуміти електронний рівень, розширений на величину міжмолекулярної взаємодії в плівках РbРс і СlАlСlРс.

Оцінено положення нульових вібронних зон синглетних станів  $S_1$  і  $S_2$  за спектрами поглинання плівок РbРс і СlАlСlРс. Вони знаходяться вище на 1,693 і 3,542 еВ в РbРс та 1,711 і 3,583 еВ в СlАlСlРс відносно нульової вібронної зони стану  $S_0$ . При цьому різниця енергій цих зон станів  $S_2$  і  $S_1$  дорівнює 1,84 еВ (РbРс) і 1,872 еВ (СlАlСlРс). Молекулярний перехід  $S_1 \rightarrow S_m$  з енергією 2,152 еВ в СlАlСlРс можна класифікувати як  $S_1 \rightarrow S_2$ . В плівках СlАlСlРс порівняно із його розчинами енергія переходу  $S_1 \rightarrow S_2$  між відповідними нульовими вібронними зонами зменшується на 0,280 еВ. Якщо припустити, що такі зменшення енергій характерні для інших переходів, то енергії зона-зонних переходів  $S_1 \rightarrow S_m$  ( $m \geq 3$ ) і  $T_1 \rightarrow T_n$  в плівках СlАlСlРс становлять 2,439 і

1,914 еВ і є близькими за величиною до таких для плівок РbРс.

У цих плівках під дією лазерного випромінювання ( $E_{\text{ex}} = 3,02$  еВ) електрони переходять із вібронних зон стану  $S_0$  на вібронні зони стану  $S_1$  і на вібронні зони стану  $T_1$  внаслідок  $S_1 \rightarrow T_1$ -конверсії. Крім того, стають можливими електронні переходи із нижнього заповненого стану  $S_{-1}$  на частково заповнений стан  $S_0$ , як у плівках  $\text{C}_{60}$  [18]. Електрони повертаються на вібронні зони стану  $S_0$  внаслідок процесів люмінесценції і безвипромінювальних переходів із стану  $S_1$ . При цьому, стають можливими електронні переходи  $S_1 \rightarrow S_m$  і  $T_1 \rightarrow T_n$ . Ці переходи умовно розділено на вібронні і “гарячі”. Вібронні переходи відбуваються із нульової вібронної зони, а “гарячі” – із ненульових вібронних зон.

У спектрах  $\Delta D$  плівок РbРс (область зондування 2,04–2,37 еВ) можуть проявлятися вібронні смуги 2,063 і 2,251 еВ та СТ-смуга 2,181 еВ (рис. 1), а в плівках  $\text{ClAlClPc}$  – вібронні смуги 2,084 і 2,275 еВ (рис. 2). При цьому, смуга 2,439 еВ переходу  $S_1 \rightarrow S_m$  може проявлятися в спектрах  $\Delta S$  обох плівок.

В спектрах  $\Delta D$  плівок РbРс (рис. 3) спостережено смуги 2,139 еВ (крива 5), 2,205 еВ (крива 4) і 2,287 еВ (крива 3). Відстань між максимумами смуг 2,139 і 2,287 еВ становить 0,148 еВ ( $1194 \text{ см}^{-1}$ ) і є близькою за величиною до частот ( $1158\text{--}1167$ )  $\text{см}^{-1}$  площинних деформаційних коливань С–Н-зв’язків бензолних кілець молекули МРс [13]. Ці коливання не проявляються у лінійних спектрах плівок РbРс (рис. 1). Розрахунок показав, що смуги 2,139 і 2,287 еВ належать до “гарячих” і зумовлені переходами із другої і першої ненульових вібронних зон  $S_1$ -стану, утворених внутрішньомолекулярними коливаннями з частотою  $1194 \text{ см}^{-1}$ , на нульову вібронну зону  $S_m$ -стану. Для ненульових вібронних зон, утворених внутрішньомолекулярними коливаннями  $1500 \text{ см}^{-1}$ , максимумами “гарячих” смуг повинні спостерігатись при 2,064 і 2,250 еВ. Вони збігаються із смугами вібронної прогресії лінійного спектра поглинання плівок РbРс (рис. 1) і в спектрах  $\Delta D$  чітко не проявляються. Внесок у смугу 2,205 еВ можуть давати СТ-смуга 2,181 еВ лінійних спектрів поглинання плівок РbРс (рис. 1) і смуга 2,210 еВ триплетного переходу ( $T_1 \rightarrow T_n$ ) із нульової вібронної зони на другу ві-

бронну зону з частотою  $1194 \text{ см}^{-1}$ . Різке збільшення величини  $\Delta D$  на високоенергетичному боці спектра (рис. 3, крива 2) зумовлене переходом між нульовими вібронними зонами  $S_1$ - і  $S_m$ -станів ( $S_1 \rightarrow S_m$ -перехід).

У спектрах  $\Delta D$  плівок  $\text{ClAlClPc}$  (рис. 5) спостережено смуги при 2,103 еВ (крива 7), 2,142 еВ (крива 6), 2,238 еВ (крива 5), 2,289 еВ (крива 4) і 2,337 еВ (крива 3). Природа смуг 2,142 і 2,289 еВ така сама, як смуг 2,139 і 2,287 еВ плівок РbРс. Відстань між максимумами смуг 2,337 і 2,238 еВ становить 0,099 еВ ( $799 \text{ см}^{-1}$ ) і за величиною близька до частот ( $720\text{--}770$ )  $\text{см}^{-1}$  неплосинних деформаційних коливань С–Н-зв’язків молекул МРс [13]. Розрахунок показав, що ці смуги є “гарячими” і викликані переходами із ненульових вібронних зон  $S_1$ -стану, утворених коливаннями  $799 \text{ см}^{-1}$ , на нульову вібронну зону  $S_m$ -стану. Смугу 2,103 еВ можна віднести до вібронної, бо за положенням вона близька до вібронної смуги 2,084 еВ лінійного спектра поглинання плівок  $\text{ClAlClPc}$  (рис. 2). Вона зумовлена електронним переходом із нульової вібронної зони стану  $S_0$  на третю ненульову вібронну зону, утворену коливаннями з частотою  $1516 \text{ см}^{-1}$ . Крім того, внесок у смугу 2,103 еВ може давати ще смуга 2,102 еВ триплетного переходу ( $T_1 \rightarrow T_n$ ) із нульової вібронної зони на першу вібронну зону з частотою  $1516 \text{ см}^{-1}$ . Різке збільшення величини  $\Delta D$  на високоенергетичному боці спектра (рис. 5, крива 2) зумовлене переходом між нульовими вібронними зонами  $S_1$ - і  $S_m$ -станів ( $S_1 \rightarrow S_m$ -перехід).

Отже, спектр поглинання  $\Delta D$  плівок РbРс і  $\text{ClAlClPc}$  у діапазоні (2,04–2,37) еВ можуть формувати смуги  $S_1 \rightarrow S_m$ - і  $T_1 \rightarrow T_n$ -переходів та СТ-станів. Їх розділення є дуже складною задачею і потребує комплексних досліджень, що буде предметом подальших досліджень.

У плівках РbРс початок фотовідгуку  $\Delta D$  спостережено при  $\tau_d = -0,43$  пс (рис. 3, крива 1), а в  $\text{ClAlClPc}$  – при  $-0,38$  пс (рис. 5, крива 1). Інтегральна інтенсивність спектра  $\Delta D$  найбільша при 0,37 пс в РbРс (рис. 3, крива 5) і 0,42 пс в  $\text{ClAlClPc}$  (рис. 5, крива 6). Середні значення початку і максимального фотовідгуку в обох плівках становлять  $-0,40$  і  $0,40$  пс. Ці значення  $\tau_d$  знаходяться в межах наведеного вище проміжку перекривання зондуючого і збуджуючого ім-

пульсів. При  $\tau_d > 0,4$  пс зміни в спектрах  $\Delta D$  визначаються переважно процесом релаксації до рівноважного стану електронних підсистем молекул плівок РbРс і СlAlClРс. Згідно із викладеним вище спектри  $\Delta D$  плівок формуються смугами електронних переходів із вібронних зон станів  $S_0$  і  $S_1$ . При зростанні величини  $\tau_d$  в діапазоні  $(-0,40-0,40)$  пс збільшення інтегральної інтенсивності спектра  $\Delta D$  зумовлене зростанням кількості електронів у цих зонах (рис. 3 і 5). Для  $\tau_d > 0,4$  пс швидкість спадання інтенсивності низькоенергетичних смуг є вищою порівняно із такою для високоенергетичних смуг (рис. 4 і 6). Для обох плівок такі зміни свідчать про більшу швидкість зменшення нестационарної заселеності електронами вищих ненульових вібронних зон порівняно із такою для нижчих вібронних зон станів  $S_1$ .

Залежності  $\Delta D_n(t)$  для обох плівок добре апроксимуються функцією Кольрауша (формула (2)) з ефективним часом релаксації  $\tau_r = 14$  пс, що близький до величини  $\tau_{r2} = 11,52$  пс плівок СlAlClРс. Це свідчить про неекспоненціальний характер нестационарного фотовідгуку. Апроксимація сумою експонент (формула (1)) дозволяє більш детально аналізувати кінетику  $\Delta D_n(t)$ . Ці дані підтверджують зроблений вище висновок про більшу швидкість зменшення нестационарної заселеності електронами вищих ненульових вібронних зон порівняно із такою для нижчих вібронних зон станів  $S_1$ . З метою порівняння кінетики  $\Delta D_n(t)$  плівок СlAlClРс було апроксимовано двома експонентами із часами релаксації  $\tau_{p1} = 1,75 \pm 0,13$  пс і  $\tau_{p2} = 44,8 \pm 3,1$  пс. Ці значення суттєво відрізняються від таких для плівок РbРс. Пояснення причин розбіжностей даних апроксимації кінетик  $\Delta D_n(t)$  плівок РbРс і СlAlClРс виходить за рамки нашої роботи і буде предметом подальших досліджень.

## 5. Висновки

У спектрах нестационарного поглинання  $\Delta D$  плівок РbРс і СlAlClРс спостережено смуги  $S_1 \rightarrow S_m$ - і  $T_1 \rightarrow T_n$ -переходів та СТ-станів і "гарячі" смуги, зумовлені електронними переходами із ненульових вібронних зон стану  $S_1$  на нульову вібронну зону стану  $S_m$ .

324

Експериментальна крива  $\Delta D_n(t)$  для плівок РbРс краще узгоджується із даними апроксимації сумою двох експонент, а для плівок СlAlClРс – трьох експонент із різними часами релаксації.

*Роботу виконано в рамках тем НАН України № 14 В/162 і № 14 ВЦ/157 з використанням методичних можливостей центру колективного користування приладів "Лазерний фемтосекундний комплекс" при Інституті фізики НАН України.*

1. R. Pode, Adv. Mater. Lett. **2**, 3 (2011).
2. J. Dai, X. Jiang, H. Wang, and D. Yan, Appl. Phys. Lett. **91**, 253503 (2007).
3. M. Hiramoto, K. Kitada, K. Iketaki, and T. Kaji, Appl. Phys. Lett. **98**, 023302 (2011).
4. M.E. Azim-Araghi and A. Krier, Pure Appl. Opt. **6**, 443 (1997).
5. C.S. Koshy and J. Menon, Nano-Electron. Phys. **3**, 521 (2011).
6. R.F. Bailey-Salzman, B.P. Rand, and S.R. Forrest., Appl. Phys. Lett. **91**, 013508 (2007).
7. H. Gommans, T. Aernouts, B. Verreet, P. Heremans, A. Medina, C.G. Claessens, and T. Torres, Adv. Funct. Mater. **19**, 3435 (2009).
8. D.Y. Kim, F. So, and Y. Gao, Sol. Energ. Mat. Sol. C. **93**, 1688 (2009).
9. J. Mi, L. Guo, Y. Liu, W. Liu, G. You, and S. Qian, Phys. Lett. A **310**, 486 (2003).
10. Q. Gan, S. Li, F. Morlet-Savary, S. Wang, S. Shen, H. Xu, and G. Yang, Opt. Express **13**, 5424 (2005).
11. І.В. Блонський, М.С. Бродин, А.П. Шпак, УФЖ (Огляди) **3** (2), 93 (2006).
12. P. Kalugasalam, and S. Ganesan, Optoelectr. Adv. Mat. **4**, 154 (2010).
13. А.В. Зиминов, С.М. Рамш, И.Г. Спиридонов, Т.А. Юре, Т.Г. Бутхузи, А.М. Туриев, Вест. Санкт-Петербург. Ун-та, Сер. 4(4), 94 (2009).
14. Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре, *Молекулярные полупроводники* (Мир, Москва, 1988).
15. А.Б. Вербицкий, Автореферат дисерт. канд. фіз.-мат. наук (Київ, 1999).
16. М.Р. Gorishnyi, O.V. Koval'chuk, T.N. Koval'chuk, A.B. Verbitsky, and V.E. Vovk, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **535**, 49 (2011).
17. R.A. Cherville and N.J. Halas, Phys. Rev. B **45**, 4548 (1992).
18. М.П. Горішній, І.А. Павлов, О.В. Ковальчук, УФЖ **57**, 1110 (2012).

Одержано 12.10.12

М.П. Горішній

ПРИРОДА И КИНЕТИКА  
НЕСТАЦИОНАРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА  
ПЛЕНКАМИ ФТАЛОЦИАНИНА СВИНЦА (РЬРС) И  
ХЛОРАЛЮМИНИЙХЛОРФТАЛОЦИАНИНА (СІАІСІРС),  
ИНДУЦИРОВАННОГО ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ  
ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Резюме

Исследованы спектры нестационарного поглощения  $\Delta D$  пленок РЬРС и СІАІСІРС, индуцированных фемтосекундными лазерными импульсами. Пленки толщиной 210 нм (РЬРС) и 270 нм (СІАІСІРС) осаждены на кварцевые подложки термическим напылением в вакууме 6,5 мПа. В области 2,04–2,37 эВ наблюдаются “горячие” полосы, обусловленные электронными переходами из ненулевых вибронных зон состояния  $S_1$  на нулевую вибронную зону состояния  $S_m$ . Зависимости нормированных кинетик  $\Delta D_n(t)$  для обеих пленок неэкспоненциальные. Экспериментальные кривые  $\Delta D_n(t)$  для пленок РЬРС и СІАІСІРС аппроксимированы суммой двух и трех экспонент с разными временами релаксации соответственно.

M.P. Gorishnyi

NATURE AND KINETICS OF NON-STATIONARY  
LIGHT ABSORPTION INDUCED BY FEMTOSECOND  
LASER PULSES IN LEAD PHTHALOCYANINE AND  
CHLORO-ALUMINUM-CHLORO-PHTHALOCYANINE  
FILMS

S u m m a r y

Spectra of non-stationary light absorption  $\Delta D$  induced by femtosecond laser pulses in lead phthalocyanine (PbPc) and chloro-aluminum-chloro-phthalocyanine (ClAlClPc) films have been studied. The 210-nm PbPc and 270-nm ClAlClPc films were thermally evaporated in a 6.5-mPa vacuum onto quartz substrates. “Hot” absorption bands induced by electron transitions from non-zero vibronic bands of state  $S_1$  into the zero vibronic band of state  $S_m$  were registered in the spectral interval of 2.04–2.37 eV. The dependences of the normalized kinetics  $\Delta D_n(t)$  were non-exponential for both films. The experimental curves  $\Delta D_n(t)$  for PbPc and ClAlClPc films are approximated by sums of two and three, respectively, exponents with different relaxation times.