

PACS numbers: 05.60.Gg, 33.50.-j, 73.63.Nm, 78.60.Fi, 85.35.-p, 85.60.-q, 85.65.+h

Вплив потенціалу бази на електролюмінесценцію в молекулярній фотодіоді

В. О. Леонов, Є. В. Шевченко, Е. Г. Петров

*Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна, 14^а,
03143 Київ, Україна*

У роботі досліджено механізм виникнення електролюмінесценції у молекулі-флуорофорі, що має асиметричний розподіл електронної густини на орбіталах, які беруть участь у перенесенні електронів через структуру «електрода 1–молекула–електрода 2». Флуорофор знаходиться в електричному полі, яке створюється міжелектродною різницею потенціалів V та потенціалом бази V_G . Потенціали зсувають положення енергетичних рівнів молекулярних орбіталей молекули флуорофора відносно рівнів Фермі металевих електродів, таким чином, сприяють виникненню резонансного стрибка електронів між молекулярними орбіталами та станами провідності електродів. Детально аналізуються системи, в яких активними молекулярними орбіталами є найнижча заповнена та вища незаповнена орбіталі. Оскільки центри електронних густин орбіталей розташовані на різній віддалі від електродних поверхонь, це приводить до різних швидкостей перестрибування електронів між зонними станами електродів та орбіталами молекули-флуорофора. Як наслідок, виникає полярність у формуванні електролюмінесценції, яка проявляється в тому, що потужності випромінювання флуорофора при $V > 0$ та $V < 0$ помітно відрізняються. Знайдено критичні значення потенціалів, які відповідають вмиканню та вимиканню електролюмінесценції, а також показано залежність цих потенціалів як від положення рівнів енергії орбіталей, задіяних у трансмісії електронів, так і від величини потенціалу бази. Показано також, що за певних значень V_G вмикання електролюмінесценції відбувається при менших за величиною значеннях V . Це може бути використано для контролю електролюмінесценції у молекулярних фотодіодах.

In this work, we studied the mechanism of formation of the electroluminescence in a fluorophore molecule, which has an asymmetric distribution of electron density on the orbitals involved in electron transfer through the ‘electrode 1–molecule–electrode 2’ structure. The fluorophore is located in an electric field created by the voltage bias V and the gate potential

V_G . These potentials shift the position of the energy levels of the molecular orbitals of fluorophore molecule relative to the Fermi levels of metal electrodes and, thus, contribute to the appearance of resonant electron hopping between molecular orbitals and conducting states of the electrodes. Systems are analysed in detail, in which the lowest occupied and highest unfilled orbitals are the active molecular orbitals. As the centres of the electron densities of the orbitals are at various distances from the electrode surfaces, it leads to different electron hopping rates between the band states of the electrodes and the fluorophore orbitals. As a result, polarity arises in the formation of electroluminescence that manifests itself in the fact that the radiation powers of fluorophore at $V > 0$ and $V < 0$ are noticeably different. The critical values of the potentials corresponding to the switching-on and switching-off of electroluminescence are found, and the dependence of these potentials on both the position of the energy levels of the orbitals involved in the electron transmission and the gate potential is shown. As shown, at certain values of V_G , electroluminescence is switched on at lower values of V . This can be used for controlling the electroluminescence in molecular optoelectronics.

В работе исследован механизм возникновения электролюминесценции в молекуле-флуорофоре, который имеет асимметричное распределение электронной плотности на орбиталях, участвующих в переносе электронов через структуру «электрод 1–молекула–электрод 2». Флуорофор находится в электрическом поле, создаваемом межэлектродной разностью потенциалов V и потенциалом базы V_G . Потенциалы смещают положение энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулы флуорофора относительно уровней Ферми металлических электродов и, таким образом, способствуют возникновению резонансного перескока электронов между молекулярными орбиталями и проводящими состояниями электродов. Детально анализируются системы, в которых активными молекулярными орбиталями являются низшая заполненная и высшая незаполненная орбитали. Поскольку центры электронных плотностей орбиталей находятся на различном расстоянии от электродных поверхностей, это приводит к различным скоростям перескока электронов между зонными состояниями электродов и орбиталями молекулы-флуорофора. Как результат, возникает полярность в формировании электролюминесценции, проявляющаяся в том, что мощности излучения флуорофора при $V > 0$ и $V < 0$ заметно отличаются. Найдены критические значения потенциалов, соответствующие включению и выключению электролюминесценции, а также показана зависимость этих потенциалов как от положения уровней энергии орбиталей, задействованных в трансмиссии электронов, так и величины потенциала базы. Показано также, что при определённых значениях V_G включение электролюминесценции происходит при меньших по величине значениях V . Это может быть использовано для контроля электролюминесценции в молекулярных фотодиодах.

Ключові слова: генерація фотона, флуорофор, потенціал закривки, молекулярна електролюмінесценція, оптоелектроніка.

Key words: photon generation, fluorophore, gate potential, molecular electroluminescence, single-molecule device.

Ключевые слова: генерация фотона, флюорофор, потенциал затвора, молекулярная электролюминесценция, одномолекулярное устройство.

(Отримано 2 грудня 2019 р.)

1. ВСТУП

Сучасний розвиток оптоелектроніки спрямований на мініятуризацію її функціональних одиниць — фотодіод і фототранзисторів. Стоїть задача створення нанопристроїв, в яких генерація фотонів відбувається за рахунок енергії електронів, що транспортуються через поодинокую молекулу.

У зв'язку з цим одним із важливих об'єктів вивчення стало з'єднання «метал 1–молекула–метал 2» (1M2-система), де вольт-амперні характеристики істотно відрізняються від лінійних [1–4]. Для виконання функції фотодіоди до складу 1M2-систем включають молекули-барвники, пігменти чи то молекули порфірину, які відповідальні за генерацію фотонів [5–10]. Механізм генерації фотонів полягає в тому, що за різниці потенціалів на електродах V стає можливою непружній трансмісія електрона від одної електроди до другої з утворенням збудженого стану молекули. Подібний процес відбувається і в органічних фотодіодах, але у випадку молекулярної фотодіоди є істотна відмінність. Вона полягає в тому, що в такій нанорозмірній 1M2-системі стає можливим утворення поверхневих плазмонів, які здатні підсилювати на порядок або більше інтенсивність випромінювання молекули [11, 12, 13].

Механізм непружньої трансмісії зумовлений стрибковими та дистанційними суперобмінними електрон-транспортними процесами, в яких беруть участь зарядово-нейтральні та йонізовані стани молекули [14–17]. При цьому фотоemisія може бути уні- або біполярною [11, 18], що залежить від розподілу електронної густини на молекулярних орбіталях (МО), які беруть участь в електронній трансмісії. Було показано, що поряд з електростатичним (Штарковим) механізмом формування біполярної електролюмінесценції (ЕЛ) має місце також кінетичний механізм. Останній зумовлений відмінністю контактних швидкостей стрибка електрона між МО флюорофора та зонними станами електрод [19]. Ефективність обох механізмів формування полярності ЕЛ визначається тим, як сильно величина V відрізняється від значень критичних різниць потенціалів $V_{\lambda}^{(\pm)}$. Останні відповідають тим негативним або позитивним значенням V , за яких енергії МО

флюорофора ε_λ збігаються із хемічними потенціалами μ_1 і μ_2 електрод.

Метою цієї роботи є з'ясування механізму регуляції ЕЛ, зумовленого сумарним впливом міжелектродної різниці потенціалів V та потенціалу бази V_G на положення рівнів енергії МО флюорофора. При цьому роль потенціалу V_G здійснюється через зміну величин $V_\lambda^{(\pm)}$. У якості активних орбіталей розглядаються вища заповнена та найнижча незаповнена молекулярні орбіталі (НОМО та LUMO відповідно), чії енергетичні рівні потрапляють або не потрапляють у трансмісійне вікно. Опис процесу формування ЕЛ в 1M2-системі розглядається як кінетичний процес, в якому електронна трансмісія «керується» ймовірностями знайти електронні терми молекули в різних її зарядових станах.

2. МОДЕЛЬ ТА ОСНОВНІ ФОРМУЛИ

Ми використовуємо найбільш розповсюджений модель флюорофора з двома робочими орбіталями, — НОМО та LUMO, — енергії яких позначимо як ε_H і ε_L відповідно. Передбачається, що основна електронна густина на вказаних орбіталях відстоїть від поверхні електроди 1 на віддальх η_H та η_L . Зв'язок орбіталей з електродними характеризується параметрами $\Gamma_{1,2}^{(L,H)}$ (рис. 1). Для виникнення ЕЛ необхідне виконання умови

$$|eV| \geq \hbar\omega, \quad (1)$$

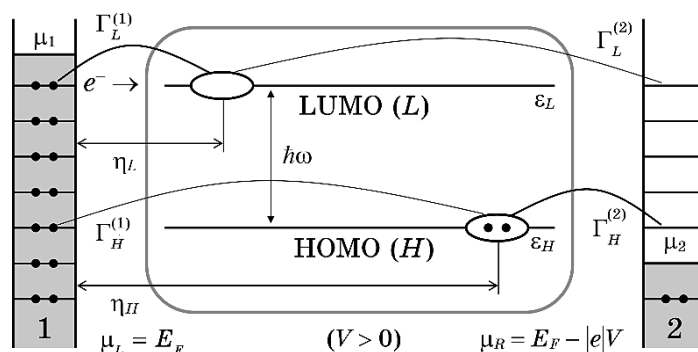


Рис. 1. Схема формування збудженого стану молекули-флюорофора в рамках НОМО–LUMO-моделю. Якщо різниця хемічних потенціалів електрод 1 і 2 $\mu_1 - \mu_2$ перевищує LUMO–НОМО-щілину $\varepsilon_L - \varepsilon_H$, то при $\mu_1 > \varepsilon_L$ і $\mu_2 < \varepsilon_H$ електрон з електроди 1 потрапляє на LUMO-рівень, а електрон із двічі заповненого НОМО-рівня уходить на електроду 2. Як результат, основний стан флюорофора M_0 з енергією $E_0 = 2\varepsilon_H$ перетворюється в збуджений стан M_* з енергією $E_* = \varepsilon_H + \varepsilon_L$.¹

де $e = -|e|$ є заряд електрона, $\hbar\omega = \Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_H$ — енергія оптичного переходу в молекулі-флюорофорі. При цьому рівні енергій НОМО та LUMO мають потрапляти до трансмісійного вікна:

$$\varepsilon_L < \mu_1, \varepsilon_H > \mu_2 \quad (V > 0) \quad (2)$$

або

$$\varepsilon_L < \mu_2, \varepsilon_H > \mu_1 \quad (V < 0). \quad (3)$$

У процесі міжелектродного транспорту електронів флюорофор може перебувати в основному синглетному (0), збудженому синглетному (S), збудженому триплетному (T), а також двох йонізованих (+ та -) електронних станах. Переходи між станами здійснюються за рахунок взаємодії молекули з електродами, внутрішньомолекулярних взаємодій, а також взаємодії із зовнішнім електромагнетним полем. Вирази для відповідних швидкостей переходів $\kappa_{mm'}$ та їхніх залежностей від різниці потенціалів V наведено в [17–19]. Припускаючи стрибковий механізм електронної трансмісії, приходимо до системи рівнянь балансу для заселеностей стану m :

$$dP_m/dt = -\sum_{m'} [q_{mm'}P_m - q_{m'm}P_{m'}]. \quad (4)$$

Серед $m \rightleftharpoons m'$ -переходів є ті, які відбуваються між незарядженими 0-, S- та T-станами молекули. Вони характеризуються швидкостями

$$q_{mm'} = \left[\delta_{m,0} (\delta_{m',S} + 3\delta_{m',T}) + \delta_{m,S} (\delta_{m',0} + \delta_{m,T} (\delta_{m',0} + \delta_{m',S})) \right] K_{mm'}^{(i)}. \quad (5)$$

Другий тип швидкостей переходів:

$$q_{mm'} = \left(\delta_{m',0} + \frac{1}{2} \delta_{m',S} + \frac{3}{2} \delta_{m',T} \right) K_{mm'}, \quad q_{m'm} = (2\delta_{m',0} + \delta_{m',S} + \delta_{m',T}) K_{m'm} \quad (6)$$

виражається через швидкості перезарядки $K_{mm'} = \sum_{r=1,2} K_{mm'}^{(r)}$, де

$$K_{mm'}^{(r)} = \frac{\Gamma_{\lambda}^{(r)}}{\hbar} \times \left[1 - N(\Delta E_{mm'}^{(r)}) \right] \left[\delta_{m',0} (\delta_{m,+} \delta_{\lambda,H} + \delta_{m,-} \delta_{\lambda,L}) + \delta_{m',S(T)} (\delta_{m,+} \delta_{\lambda,L} + \delta_{m,-} \delta_{\lambda,H}) \right]. \quad (7)$$

Тут функції

$$N(\Delta E_{\pm j}^{(r)}) = \left\{ \exp \left[\Delta E_{\pm j}^{(r)} / (k_B T) \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad N(\Delta E_{j\pm}^{(r)}) = 1 - N(\Delta E_{\pm j}^{(r)}) \quad (8)$$

задають режим стрибкового перенесення електронів у системі 1M2, що досягається шляхом зміни знаку трансмісійних щілин

$$\Delta E_{\pm j}^{(r)} = (E_{\pm} + \mu_r) - E_j, \quad \Delta E_{-j}^{(r)} = E_{-} - (E_j + \mu_r) \quad (9)$$

для $j = 0, S, T$. Так, наприклад, якщо до якихось значень $V < V_{\lambda}^{(\pm)}$ щілина $\Delta E_{\pm j}^{(r)}$ позитивна, то енергія 1M2-системи з молекулою, яка знаходиться в одному зі станів $j = 0, S, T$, буде перевищувати енергію тієї ж системи, але з молекулою, яка знаходиться у йонізованому стані $+$ або $-$. Таким чином, за допомогою різниці потенціалів V можна змінювати знак трансмісійних щілин і фіксувати 1M2-систему в стані, де молекула буде знаходитися переважно в збудженому стані S (T), створюючи тим самим необхідні умови для ЕЛ.

У даній роботі розглядається додатковий механізм регулювання трансмісії електронів за допомогою електричного поля закривки. В цьому випадку зсув рівнів енергії ε_{γ} орбіталей $\lambda = L, H$ зумовлений міжелектродною різницею потенціалів V та потенціалом бази V_G . Обмежуючись лінійним наближенням, маємо:

$$\varepsilon_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda}^{(0)} - |e| V \eta_{\lambda} - |e| V_G. \quad (10)$$

Тут $\varepsilon_{\lambda}^{(0)}$ — положення незсунутого рівня енергії МО, у якої основна локалізація електронної густини розташована на віддалі η_{λ} від електроди 1 (рис. 1).

Розглянемо ситуацію, коли локалізації електронів на НОМО та LUMO помітно відрізняються, внаслідок чого Кулонова й обмінна кореляції між електронами, які знаходяться на НОМО і LUMO, мало впливають на енергії молекули E_m у станах $m = 0, S, T, +, -$, що задіяні у формуванні ЕЛ. Тому $E_0 \simeq 2\varepsilon_H$, $E_S \simeq E_T \equiv E_* = \varepsilon_H + \varepsilon_L$, $E_+ \simeq \varepsilon_H$, $E_- = 2\varepsilon_H + \varepsilon_L$ (див. подробиці в [16–18]), і, таким чином, за допомогою (10) одержуємо аналітичну залежність трансмісійних щілин (9) від V та V_G . Наприклад,

$$\begin{aligned} \Delta E_{+*}^{(r)} &= -\varepsilon_{LF} + |e| V (\eta_L - \delta_{r,2}) + |e| V_G, \\ \Delta E_{-*}^{(r)} &= -\varepsilon_{FH} - |e| V (\eta_H - \delta_{r,2}) + |e| V_G, \end{aligned}$$

де $\varepsilon_{LF} = \varepsilon_L - E_F > 0$ ($\varepsilon_{FH} = E_F - \varepsilon_H > 0$) є незсунутою електричним полем енергетична віддаль між рівнем Фермі електроди та рівнем LUMO (НОМО).

Трансмісійні щілини (9) змінюють свій знак при $\Delta E_{\pm j}^{(r)} = 0$, тобто при $V = V_{\pm j}^{(r)}$. З цієї умови випливають такі вирази для полів перезарядки $V_{\pm j}^{(r)}$ та, відповідно, критичних полів $V_{\lambda}^{(\pm)}$:

$$V_{+*}^{(1)} = V_{-0}^{(1)} \equiv V_L^{(+)} = \frac{\varepsilon_{LF}/|e| - V_G}{\eta_L}, \quad V_{+*}^{(2)} = V_{-0}^{(2)} \equiv V_L^{(-)} = -\frac{\varepsilon_{LF}/|e| - V_G}{1 - \eta_L},$$

$$V_{-*}^{(1)} = V_{+0}^{(1)} \equiv V_H^{(-)} = -\frac{\varepsilon_{FH}/|e| + V_G}{\eta_H}, \quad V_{-*}^{(2)} = V_{+0}^{(2)} \equiv V_H^{(+)} = \frac{\varepsilon_{FH}/|e| + V_G}{1 - \eta_H}. \quad (11)$$

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ДИСКУСІЯ

Потужність випромінювання молекули-флюорофора у з'єднанні 1М2 виражається формулою [19]

$$W = W_{\text{spont}} P_S, \quad (12)$$

де $W_{\text{spont}} = 4\omega^2 |\mathbf{d}_s|^2 / (3c^2)$ — потужність спонтанного випромінювання на частоті ω ; \mathbf{d}_s — дипольний момент переходу молекули між основним і збудженим синглетними станами. Вираз (11) показує, що ефективність ЕЛ визначається заселеністю P_S збудженого синглетного стану флюорофора. В 1М2-системі ця заселеність істотно залежить від зв'язку орбітальних станів молекули з електродами.

Розглянемо усталений режим трансмісії електронів через 1М2-систему, за якого заселеності P_m молекулярних станів $m = 0, S, T, +, -$ не залежать від часу t . Величини P_m знаходяться з розв'язання системи кінетичних рівнянь (4) при $dP_m/dt = 0$ із врахуванням умови нормування $\sum_m P_m = 1$. При цьому переходи між станами задаються швидкостями (5) і (6). Задачею є знайти такі співвідношення між електричними потенціалами V та V_G , за яких заселеність P_S сягає своєї максимально можливої величини.

Енергія світлових квантів, яка відповідає НОМО–LUMO-щілині, знаходиться в діапазоні 1,7–3,2 еВ. Так, наприклад, для молекули тіофену $\varepsilon_L - \varepsilon_H \approx 1,8$ еВ [11], причому центри електронної густини зсунуті на однакову віддаль від голки, що приводить до уніполярної ЕЛ. У загальному випадку полярність ЕЛ зумовлено різницею між факторами зсуву центрів електронних густин η_L і η_H , неідентичністю контакту НОМО та LUMO з електродами, а також асиметричним положенням НОМО- та LUMO-рівнів відносно середини НОМО–LUMO-щілини [19]. Для з'ясування впливу потенціалу бази на ЕЛ ми розглянемо асиметричну 1М2-систему з молекулою-флюорофором, у якій контакт НОМО з електродами 2 сильніший, аніж з електродами 1, у той час як для LUMO ситуація є протилежною. Це означає, що зображені на рис. 1 величини задовольняють умовам $\Gamma_L^{(1)} \gg \Gamma_L^{(2)}$ та $\Gamma_H^{(1)} \ll \Gamma_H^{(2)}$. Такі співвідношення в значній мірі зумовлено тим, що центри

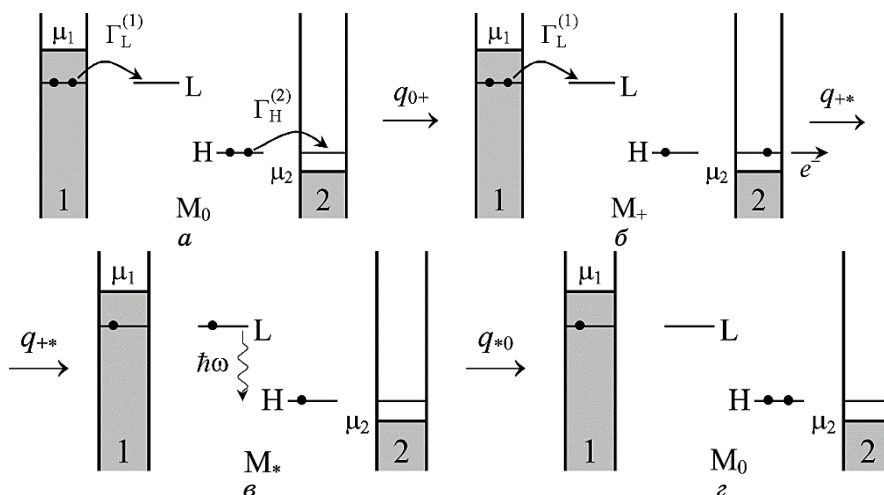


Рис. 2. Кінетика переходів у 1M2-системі при вмиканні позитивної мі-
 желектродної різниці потенціалів V . Збуджений стан флюорофора M_*
 утворюється за участю проміжного йонізованого стану M_+ , якщо вико-
 нуються умови $\hbar\omega = \varepsilon_L - \varepsilon_H$ та $\varepsilon_L < \mu_1$, $\varepsilon_H > \mu_2$.²

електронних густин МО неоднаково відстоять від електрод, при-
 чому $\eta_L < \eta_H$.

Рисунок 2 показує принципову кінетичну схему формування
 збудженого стану флюорофора $M_* \equiv (M_S, M_T)$ за такої позитивної
 різниці потенціалів V , коли $V > V_H^{(+)}, V_L^{(+)}$. Оскільки при цьому
 виконується умова (2), то стає можливим як стрибок електрона з
 двічі заповненої НОМО на електроду 2 (зі швидкістю q_{0+}), так і з
 електроди 1 на рівень LUMO (зі швидкістю q_{+*}). Нехай, напри-
 клад, $V_L^{(+)} > V_H^{(+)}$. Тоді при $V_G = 0$ збільшення V приводить споча-
 тку до утворення йонізованого стану молекули M_+ , а далі — до
 стану M_* . Випромінювання із синглетного стану S , що входить до
 M_* , породжує люмінесценцію. Додавання потенціалу бази V_G ,
 який діє лише на флюорофор, однаково зміщує рівні енергії
 НОМО та LUMO, сприяючи потраплянню цих рівнів у трансмі-
 сійне вікно (2) або виходу у вікна.

На рисунку 3 показано ситуацію, коли умова (1), необхідна
 для появи ЕЛ, виконується, але ЕЛ не може спостерігатися.
 Причина в тому, що при $V_G = 0$ і $V_L^{(+)} > V > V_H^{(+)}$ лише рівень
 НОМО розташований вище рівня електроди 2. Це дає змогу елек-
 трону зі швидкістю q_{0+} перестрибнути з двічі заповненого НОМО-
 рівня на електроду 2, у той час як електрон з електроди 1 може
 потрапити на LUMO-рівень лише активаційним шляхом, тобто з
 малою ймовірністю. В результаті флюорофор знаходиться в тем-
 пературноактивованому йонізованому стані M_+ . При вмиканні

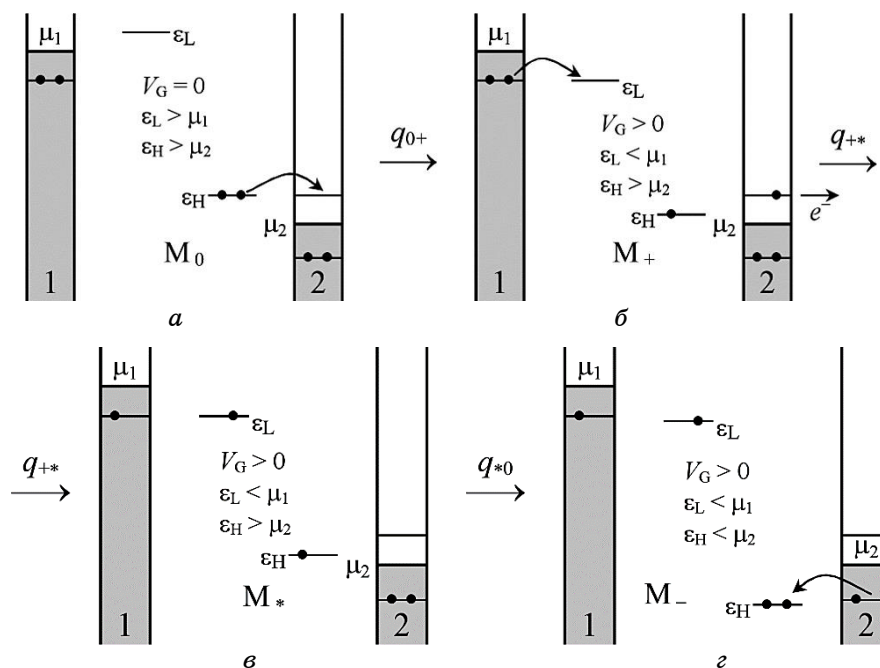


Рис. 3. Управління трансмісією електронів полем зміщення $V > 0$ та полем закривки $V_G > 0$. При вмиканні потенціалу бази відбувається однакове зміщення рівнів з орбітальними енергіями ϵ_L та ϵ_H . Це сприяє потраплянню НОМО- та LUMO-рівнів у трансмісійне вікно $[\mu_1, \mu_2]$, що створює умови для кінетичного переходу $M_0 \rightarrow M_+ \rightarrow M_*$. Вихід із вікна відбувається при $V < V_H^+$ і супроводжується утворенням йонізованого стану M_- , який блокує ЕЛ.³

$V_G (> 0)$ НОМО- та LUMO-рівні зміщуються униз, і стає можливою ситуація, коли обидва ці рівні потрапляють до трансмісійного вікна, сприяючи утворенню збудженого стану M_* та, відповідно, появи ЕЛ.

Рисунок 4 демонструє загальну картину впливу V та V_G на ймовірності заселення молекулярних станів P_m . Спостерігається різке перемикання режиму електронної трансмісії поблизу критичних значень (11).

На рисунку 5 показано регуляторну роль потенціалу бази в керуванні потужністю ЕЛ. Розглядається нормована потужність R випромінювання флюорофора із синглетного стану. Згідно з визначенням

$$R = W/W_{\text{spont}} \quad (13)$$

і виразом (12), маємо $R = P_s$. В нашому випадку, де $E_T \approx E_s$,

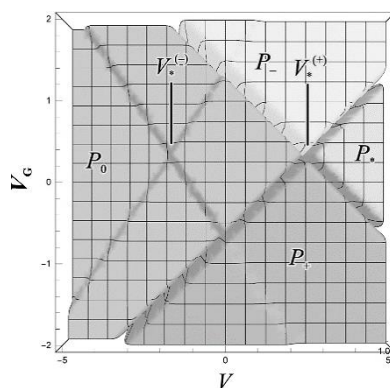


Рис. 4. Области, в яких із найбільшою ймовірністю реалізуються молекулярні заселеності. Потовщені лінії відповідають перехідним ділянкам, де відбуваються зміни заселеностей. Розрахунки виконано з використанням кінетичних рівнянь при $dP_m/dt = 0$ та наступних параметрах: $\Gamma_L^{(1)} = \Gamma_H^{(2)} = 1 \cdot 10^{-5}$ еВ, $\Gamma_H^{(2)} = \Gamma_L^{(1)} = 1 \cdot 10^{-6}$ еВ, $K_{ST}^{(1)} = K_{ST}^{(2)} = 2,4 \cdot 10^6$ с $^{-1}$, $K_{OS}^{(1)} = K_{OT}^{(1)} = 0$, $k_{rad} = 2,4 \cdot 10^9$ с $^{-1}$, $k_{nrad} = 2,4 \cdot 10^8$ с $^{-1}$, $K_{T0}^{(1)} = 2,4 \cdot 10^3$ с $^{-1}$, $\varepsilon_{LH} = 1,4$ еВ, $\varepsilon_{HF} = 0,7$ еВ, $\eta_L = 0,4$, $\eta_H = 0,6$, $T = 300$ К.⁴

одержуємо $P_S = (1/4)P_*$, $P_T = (3/4)P_*$, і тому люмінесценція відповідає флюоресценції.

Стационарний розв'язок системи кінетичних рівнянь (4), справедливий при $V > V_H^{(+)}$, показує, що

$$P_* = \frac{q_{0+}q_{+*}}{q_{0+}q_{+*} + q_{*0}(q_{0+} + q_{+*})}. \quad (14)$$

Швидкості $q_{mm'}$ визначено в (5)–(7). Можна бачити, що, якщо $V < V_L^{(+)}$, то $q_{+*} \approx 0$, і, таким чином, $P_* \ll 1$. Це вказує на можливість лише дуже слабкої температурноактивованої ЕЛ. Вмикання каналу резонансного перестрибування електрона від електроди 1 до LUMO відбувається при $V = V_L^{(+)}$. Тому, якщо $V > V_L^{(+)}$, потужність ЕЛ (13) сягає свого максимального значення. Так, наприклад, при $\Gamma_L^{(1)} = \Gamma_H^{(2)} = \hbar\gamma$, $\Gamma_L^{(2)} = \Gamma_H^{(1)} = \hbar\gamma'$ і $\gamma \gg \gamma'$, маємо

$$R \simeq \frac{1}{4} \frac{\gamma}{k_{rad} + k_{nrad} + \gamma}. \quad (15)$$

Ми врахували той факт, що $K_{S0}^{(i)} \simeq k_{rad} + k_{nrad}$, де k_{nrad} є внутрішньомолекулярна нерадіаційна швидкість деградації збудження, яка для молекул-флюорофорів у розчинах і стеклах складає величину порядку 10^8 с $^{-1}$. Той самий порядок величини має радіаційна швидкість $k_{rad} = 4\omega^3 d_s^2 / (3\hbar c^3)$, яка збігається зі швидкістю спонтанного випромінювання. Однак в 1M2-наносистемі за раху-

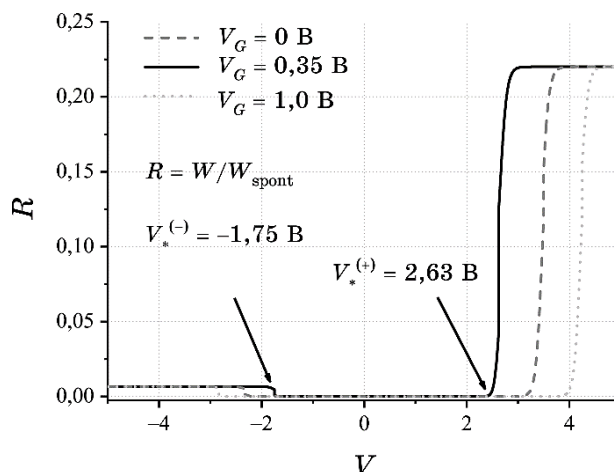


Рис. 5. Стрибкоподібне зростання ЕЛ при досягненні критичної різниці потенціалів $V = V_{L(H)}^{(\pm)}$ (див. вирази (11)). Розрахунки виконано за тих самих параметрів, що й на рис. 4. Найменші за абсолютною величиною критичні значення $V = V_*^{(+)}$ і $V = V_*^{(-)}$ досягаються за рахунок такого потенціалу бази V_G , при якому $V_H^{(+)} = V_L^{(+)}$ і $V_H^{(-)} = V_L^{(-)}$ відповідно. В даному випадку це відбувається при $V_G = 0,35$ В.⁵

нок зв'язку з плазмонним дипольним моментом випромінювання радіаційна швидкість може стати вище на один-два порядки [11, 20].

4. ВИСНОВОК

В роботі досліджено спільний вплив потенціалу зміщення V та потенціалу бази V_G на формування ЕЛ у наноструктурному пристрої «електрода 1-флюорофор-електрода 2» (1М2-система). У подібній системі інтенсивність спонтанного випромінювання молекули-флюорофора може на понад порядок величини перевищувати інтенсивність випромінювання тієї ж молекули в розчині або склі [11–13]. У той самий час за рахунок взаємодії МО флюорофора з провідними станами електрод можливе значне пригнічення ЕЛ. В експериментах таке пригнічення усувається шляхом ізоляції хромофорної групи флюорофора від металеві електроди за допомогою оксидного шару або шарів непровідних молекул [18, 21, 22]. Вищеназвані обставини були нами враховані при виборі параметрів, що характеризують потужність ЕЛ. Що стосується з'ясування фізики формування ЕЛ, то аналіза проводилася в рамках широко відомого моделю 1М2-системи, де вплив електрод враховувався за допомогою параметрів розширення $\Gamma_\lambda(r)$. Як

і в багатьох задачах молекулярної електроніки, головні висновки про механізм формування ЕЛ були зроблені із врахуванням двох робочих орбіталей флюорофора — НОМО та LUMO (рис. 1). У використаному нами підході енергії цих орбіталей зазнають Штаркового зсуву під дією електричних полів, викликаних потенціалами V та V_G . Було показано, що перетворення електричної енергії $|eV|$ в енергію кванта випромінювання $\hbar\omega = \varepsilon_L - \varepsilon_H$, що відбувається в молекулярній фотодіоді, регулюється потенціалом закривки V_G . Останній зсуває положення рівнів ε_L та ε_H у трансмісійному вікні $[\mu_1, \mu_2]$ (рис. 1) і може виводити один із них із вікна. На рисунку 3 в якості прикладу показано вихід із вікна рівня з енергією ε_H . Вихід відбувається при такому значенні $V_G > 0$, коли нерівність $V > V_H^{(+)}$ трансформується у $V < V_H^{(+)}$. Таким чином, вмикання бази може бути використано для блокування або розблокування ЕЛ. Важливо відзначити, що вмикання потенціалу бази здатне запускати ЕЛ при менших значеннях V , аніж ті, що визначаються умовою $V_L^{(+)} > V > V_H^{(+)}$, що відображає розташування LUMO- та НОМО-рівнів у трансмісійному вікні $[\mu_1, \mu_2]$. Умови вмикання ЕЛ за нижчих значень V виникають при таких потенціалах бази V_G^* , коли $V_L^{(\pm)} = V_H^{(\pm)} \equiv V_*^{(\pm)}$. Рисунок 5 ілюструє цю ситуацію. Для 1M2-системи, яку ми розглядаємо, маємо $V_G^* = 0,35$ В, що дає $V_*^{(+)} = 2,63$ В і $V_*^{(-)} = -1,75$ В, у той час як у відповідності з (11) мінімальні величини вмикання ЕЛ складають $V = V_L^{(+)} = 3,5$ В і $V = V_L^{(-)} = -2,33$ В. Відповідні значення проявляються й на рис. 4, де відображено поведінку заселеностей кількох електронних станів флюорофора. Відзначимо ще один важливий висновок, що відноситься до кінетики формування ЕЛ. На рисунку 5 виразно видно залежність потужності ЕЛ від полярності V . При $V > 0$ потужність ЕЛ визначається виразом (15). Та ж форма справедлива при $V < 0$, але з врахуванням заміни γ на γ' . У нашому випадку $\gamma \gg \gamma'$ та, окрім того, $\gamma' \ll k_{\text{рад}}$. Тому при $V < 0$ вихід ЕЛ приблизно на порядок менший, аніж при $V > 0$. Це й відображається на графіку.

Підсумовуючи одержані результати, можна стверджувати, що спільна дія міжелектродного потенціалу V та потенціалу бази V_G приводить до управління електролюмінесценцією в молекулярній діоді як через потрапляння МО в трансмісійне вікно, так і через вмикання та вимикання швидкостей перескоку електрона між МО й електродами.

Роботу виконано в рамках проєкту 0116U002067 НАН України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. P. Hänggi, M. Ratner, and S. Yaliraki, *Chem. Phys.*, **281**, Issues 2–3: 111

- (2002).
2. M. Galperin, M. A. Nitzan, and A. Ratner, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**: 103201 (2007); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/10/103201>.
 3. F. Chen and N. J. Tao, *Acc. Chem. Res.*, **42**, No. 3: 429 (2009); <https://doi.org/10.1021/ar800199a>.
 4. D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, and X. Guo, *Chem. Rev.*, **116**, No. 7: 4318 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680>.
 5. Zh. Wang, Q. Liu, T. Chen, Ya. Wang, Ji. Yuan, Ch. Zheng, Ru. Chen, and W. Huang, *Dyes and Pigments*, **113**: 529 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.09.017>.
 6. M. S. Subeesh, K. Shanmugasundaram, C. D. Sunesh, R. K. Chitumalla, J. Jang, and Y. Choe, *J. Phys. Chem. C*, **120**, No. 22: 12207 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03710>.
 7. B. Doppagne, M. C. Chong, E. Lorchat, S. Berciaud, M. Romeo, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer, and G. Schull, *Phys. Rev. Lett.*, **118**: 127401 (2017); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.127401>.
 8. Q. Meng, Ch. Zhang, Ya. Zhanga, Ya. Zhang, Yu. Liao, and Zh. Dong, *Appl. Phys. Lett.*, **107**: 043103 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4927650>.
 9. F. Geng, Ya. Kuang, Y. Yu, Y. Liao, Ya. Zhang, Ya. Zhang, and Zh. Dong, *J. Luminescence*, **157**: 39 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.033>.
 10. M. C. Chong, L. Sosa-Vargas, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer, F. Mathevet, and G. Schull, *Nano Lett.*, **16**, No. 10: 6480 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02997>.
 11. G. Reecht, F. Scheurer, V. Speisser, Y. J. Dappe, F. Mathevet, and G. Schull, *Phys. Rev. Lett.*, **112**: 047403 (2014); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.047403>.
 12. G. Chen, X.-G. Li, Z.-Y. Zhang, and Z.-C. Dong, *Nanoscale*, **7**, No. 6: 2442 (2015); <https://doi.org/10.1039/C4NR06519K>.
 13. Y. Zhang and V. May, *Phys. Rev. B*, **89**: 245441 (2014); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.245441>.
 14. E. G. Petrov, *Chem. Phys.*, **326**, No. 1: 151 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.04.016>.
 15. M. Galperin and M. A. Nitzan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, No. 26: 9421 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2CP40636E>.
 16. E. G. Petrov, V. O. Leonov, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.*, **407**: 53 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.08.017>.
 17. E. G. Petrov, V. O. Leonov, and Ye. V. Shevchenko, *Ukr. J. Phys.*, **59**, No. 6: 628 (2014); <https://doi.org/10.15407/ujpe59.06.0628>.
 18. E. G. Petrov, V. O. Leonov, and V. Snitsarev, *J. Chem. Phys.*, **138**: 184709 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4803697>.
 19. E. G. Petrov, V. O. Leonov, and E. V. Shevchenko, *J. Exp. Theor. Phys.*, **125**, No 5: 856 (2017); <https://doi.org/10.1134/S1063776117110115>.
 20. S. W. Wu, G. V. Nazin, and W. Ho, *Phys. Rev. B*, **77**: 205430 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.205430>.
 21. J. S. Seldenthuis, H. S. J. van der Zant, and J. M. Thijssen, *Phys. Rev. B*, **81**: 205430 (2010); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205430>.
 22. G. Tian and Y. Luo, *Phys. Rev. B*, **84**: 205419 (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.205419>.

*Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, N.A.S. of Ukraine,
14^b Metrolohichna Str.,
UA-03143 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Scheme of formation of the excited state of the fluorophore molecule within the framework of the HOMO–LUMO model. If the difference of chemical potentials of electrodes 1 and 2, $\mu_1 - \mu_2$, exceeds LUMO–HOMO gap, $\varepsilon_L - \varepsilon_H$, then, at $\mu_1 > \varepsilon_L$ and $\mu_2 < \varepsilon_H$, the electron from electrode 1 falls on LUMO level, and the electron from twice filled HOMO level goes to electrode 2. As a result, the ground state of the fluorophore M_0 with energy $E_0 = 2\varepsilon_H$ is converted into an excited state M_* with energy $E_* = \varepsilon_H + \varepsilon_L$.

² **Fig. 2.** Kinetics of transitions in the 1M2 system when a positive interelectrode potential difference V is switched on. The excited state of the fluorophore M_* is formed with the participation of the intermediate ionized state M_+ , if the conditions $\hbar\omega = \varepsilon_L - \varepsilon_H$ and $\varepsilon_L < \mu_1$, $\varepsilon_H > \mu_2$ are satisfied.

³ **Fig. 3.** Control of electron transmission by bias field $V > 0$ and gate field $V_G > 0$. When the base potential is switched on, the levels with orbital energies ε_L and ε_H are shifted equally. This promotes the HOMO and LUMO levels to enter the transmission window $[\mu_1, \mu_2]$ that creates the conditions for the kinetic $M_0 \rightarrow M_+ \rightarrow M_*$ transition. Output from the window occurs when $V < V_H^+$ and is accompanied by the formation of an ionized state M_- that blocks electroluminescence.

⁴ **Fig. 4.** Regions, in which molecular populations are most likely to occur. The thickened lines correspond to the transition areas, where population changes occur. The calculations are performed using kinetic equations for $dP_m/dt = 0$ and the following parameters: $\Gamma_L^{(1)} = \Gamma_H^{(2)} = 1 \cdot 10^{-5}$ eV, $\Gamma_L^{(2)} = \Gamma_H^{(1)} = 1 \cdot 10^{-6}$ eV, $K_{ST}^{(l)} = K_{ST}^{(r)} = 2.4 \cdot 10^6$ s⁻¹, $K_{0S}^{(l)} = K_{0T}^{(r)} = 0$, $k_{\text{rad}} = 2.4 \cdot 10^9$ s⁻¹, $k_{\text{nrad}} = 2.4 \cdot 10^8$ s⁻¹, $K_{T0}^{(l)} = 2.4 \cdot 10^3$ s⁻¹, $\varepsilon_{LH} = 1.4$ eV, $\varepsilon_{HF} = 0.7$ eV, $\eta_L = 0.4$, $\eta_H = 0.6$, $T = 300$ K.

⁵ **Fig. 5.** Abrupt increase in electroluminescence when a critical potential difference $V = V_{L(H)}^{(\pm)}$ is reached (see expressions (11)). The calculations are performed at the same parameters as in Fig. 4. The smallest in absolute value critical values $V = V_*^{(+)}$ and $V = V_*^{(-)}$ are achieved due to the base potential V_G , at which $V_H^{(+)} = V_L^{(+)}$ and $V = V_*^{(-)}$, respectively. In this case, it occurs at $V_G = 0.35$ V.