

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Н.З.Галунов

Институт монокристаллов АН Украины

310001 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 25 марта 1993 г.

Предложено описание механизма формирования быстрого компонента импульса радиолюминесценции в органических молекулярных средах, учитывающее специфику размена энергии зарядовых состояний в объектах, находящихся в различных агрегатных состояниях. В отличие от существующей теории радиолюминесценции, не учитывающей специфику процесса размена зарядовых состояний, данное описание позволяет преодолеть кризис теории, возникший в конце 70-х годов после проведения прецизионных измерений формы фронта нарастания импульса радиолюминесценции винилароматических пластмасс.

Органические вещества, используемые в сцинтилляционной технике (органические монокристаллы – ОМ, пластмассы – ПС и жидкости – ЖС), по структурной сложности занимают широкую промежуточную область между неорганическими кристаллами и молекулярными биосистемами. Это позволяет при исследовании процесса радиолюминесценции изучать не только его особенности, но и отрабатывать на подобных системах, как на модельных, приемы и методы для изучения более сложных структур.

Теория радиолюминесценции органических конденсированных сред, разработанная в работах Биркса [1], Волтса [2] и ряда других авторов (см. обзор работ [3] по этому вопросу), пренебрегала влиянием процессов размена зарядовых состояний на формирование импульса радиолюминесценции. Тогда форма световой вспышки (исключая ее медленный компонент [4]) должна иметь одинаковое аналитическое описание при радио- и фотовозбуждении, а фронт нарастания импульса радиолюминесценции для органического твердого тела – иметь начальный быстрый участок нарастания с последующим уменьшением его крутизны. Для жидкостей форма быстрого компонента импульса должна описываться формулой

$$i(t) \sim \exp(t/\tau_1) * \exp(t/\tau) \equiv \int_0^t \exp(-(t-\theta)/\tau_1) \exp(-\theta/\tau) d\theta, \quad (1)$$

где * – обозначение свертки, t – время после момента возбуждения, τ_1 и τ – постоянные времени фронта нарастания и затухания вспышки.

Первые же работы по исследованию формы фронта нарастания ПС [5-8], проведенные на аппаратуре с субнаносекундным временным разрешением, привели к результатам, противоположным предсказаниям теории [1]: наблюдался медленный участок с последующим увеличением крутизны фронта нарастания кривой кинетики радиолюминесценции. Импульс описывался выражением

$$i(t) \sim f_G(t) * \exp(-t/\tau), \quad (2)$$

где

$$f_G(t) \sim \exp(-(t-3\sigma)^2/2\sigma^2), \quad (3)$$

σ – постоянная размерности времени, остальные обозначения те же, что и в (1). Аналогичный эффект наблюдался и для ОМ, а контролируемое изменение их структурного совершенства (достигавшееся за счет специальных методик роста [9]), влияющее на концентрацию глубоких ловушек носителей заряда и экситонов, крайне слабо влияло на значение σ (3) [10]. Для ЖС форма вспышки описывалась формулой (1) [11]. Ситуация иллюстрируется рис.1 и рис.2 на примере ЖС (0,034 моль/л 2-фенил-5(4-бифенилил)-1,3,4-оксадиазола (PBD) в толуоле), ПС (3,46% PBD в поливинилсилоле) и ОМ (0,042% дифенилбутадиена в п-терфениле). Для кинетики, описываемой кривой 3 (рис.2), характерно запаздывание моментов возбуждения макромолекул основы, а следовательно, и молекул люминесцентной добавки относительно ситуации, описываемой кривой 2. Времена свечения τ для данных ЖС и ПС практически одинаковы (0,94 нс и 0,90 нс) поэтому задержка $\sim 10^{-10}$ с, наблюдаемая для кривой 2 (рис.1) относительно кривой 1, может быть обусловлена лишь процессами, предшествующими переносу энергии электронного возбуждения к молекулам люминесцентной добавки. В рамках существовавшей теории подобные результаты объяснить невозможно [6,8]. Проанализируем ситуацию с целью выяснения противоречий теории [1] и экспериментов.

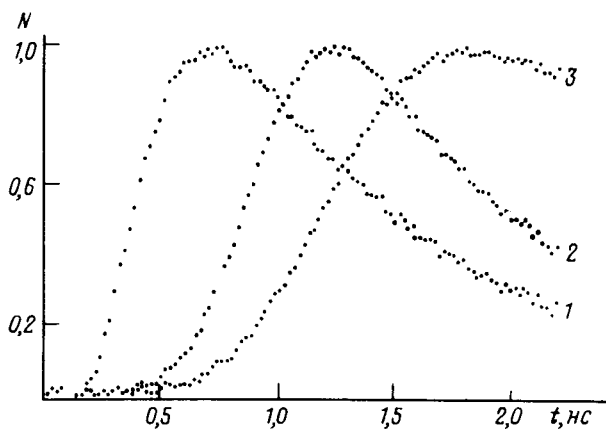


Рис.1. Кривые кинетики радиолуминесценции для двухкомпонентных ЖС (кривая 1), ПС (кривая 2) и ОМ (кривая 3)

Полученные значения σ [5-9] для различных объектов были $\sim 10^{-10}$ с, что существенно превышает расчетные времена переноса энергии электронного возбуждения ($\leq 10^{11}$ с) для них [7,8]. Вполне логично предположить, что описываемая выражением (3) дополнительная задержка моментов излучения фотонов радиолуминесценции обусловлена процессом локализации носителей заряда на мелких структурных ловушках, который предшествует их рекомбинации, порождающей возбужденные состояния и предшествующей люминесценции вещества. Согласно (3), наиболее вероятное время локализации носителей заряда $\tau_t = 3\sigma$. Тогда соответствующая глубина ловушки

$$E_t = kT \ln(\tau_t \nu), \quad (4)$$

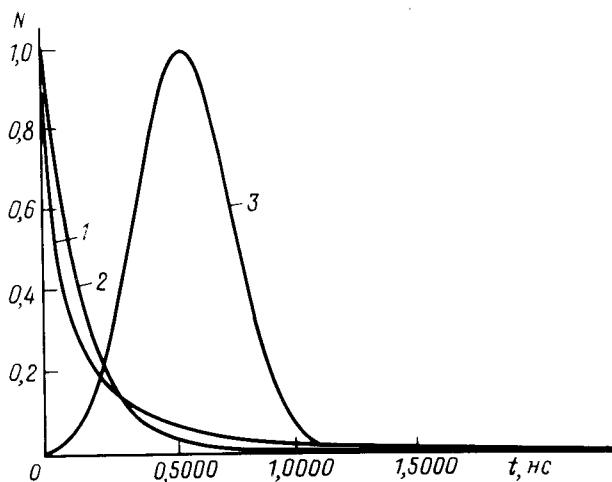


Рис.2. Функции плотности вероятности возбуждения молекул люминесцентной добавки в процессе тушения ими возбуждения молекул основы для ЖС (кривая 1) и ПС (кривая 2 – рассчитана согласно [1], кривая 3 – по данным эксперимента)

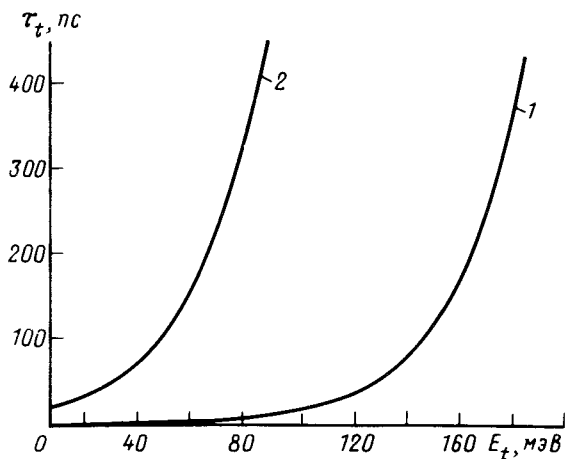


Рис.3. Расчетная зависимость τ_t от E_t (4) без учета (кривая 1) и с учетом (кривая 2) эффекта поляризации

где k – постоянная Больцмана, T – температура, ν – частотный фактор. С учетом того, что эксперименты [5-11] проводились при комнатной температуре, для ОМ и ПС $E_t \leq 0,17$ эВ [10]. Ловушки с такими E_t (рис.3, кривая 1) могут быть связаны с мало- и среднеугловыми границами решеток ОМ, либо пространственными неоднородностями макромолекул ПС [10,12]. Вместе с тем, чем объяснить слабое отличие в значениях σ для разных ОМ и ПС? Ответ на этот вопрос может основываться на следующем. В твердотельных органических молекулярных системах носитель заряда, попав на ловушку, поляризует окружающие его молекулы ОМ (либо фрагменты макромолекул ПС). Результат взаимодействия заряда с индуцированными на соседних молекулах диполями, можно представить в виде углубления ловушки на величину δE_t . Она слабо отличается для широкого класса органических соединений, используемых в сцинтилляционной технике для выращивания ОМ, а ее характерное значение – $\delta E_t \sim 0,1$ эВ [12]. Оценочная глубина исходной структурной ловушки (рис.3,

кривая 2) равна $E_t - \delta E_t \leq 0,07 \text{ эВ}$ или $\sim 2kT$ для комнатной температуры. Таким образом, наличие очень мелких ловушек носителей заряда, большинство из которых может быть создано за счет температурно-активируемых колебаний решетки ОМ или фрагментов макромолекул ПС, вполне объясняет возникновение дополнительной задержки моментов излучения фотонов радиoluminesценции, описываемой выражением (3), а теория радиoluminesценции должна базироваться на учете образования молекулярных поляронов в органических твердых телах. в результате их возбуждения ионизирующим излучением. Последнее утверждение объясняет экспериментально обнаруженное соответствие описанию (1) формы сцинтилляционной вспышки для ЖС, где, как не трудно получить, вследствие эффективных диффузионных процессов возникновение устойчивого поляризационного окружения иона возможно лишь на расстояниях $\leq 10 \text{ \AA}$ [10,11], то есть сравнимых с размером молекулы, и, следовательно, длительность процесса рекомбинации будет определяться характерной частотой столкновений молекул ($\sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$) [10]. Оно также указывает на новое применение результатов исследований радиoluminesценции органических твердых тел. Изучение кинетики их свечения позволяет исследовать ловушки поляризационного происхождения, формирующиеся при образовании носителей заряда в веществе после возбуждения его ионизирующим излучением.

-
1. J.V.Birks, *The theory and practice of scintillation counting*, 1964, London.
 2. T.A.King and R.Voltz, *Proc. of the Royal Soc. A* **289**, 424 (1966).
 3. F.D.Brooks, *Nucl. Instr. and Meth.* **162**, 477 (1979).
 4. Н.З.Галунов, Л.П.Коваль, В.М.Соломонов, Н.И.Шишов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **54**, 485 (1990).
 5. M.Moszynski and B.Bengston, *Nucl. Instr. and Meth.* **142**, 417 (1977).
 6. B.Bengston and M.Moszynski, *Nucl. Instr. and Meth.* **155**, 221 (1978).
 7. F.Galligaris et al. *Nucl. Instr. and Meth.* **171**, 617 (1981).
 8. Н.З.Галунов, *ЖПС* **39**, 659 (1983).
 9. С.В.Будаковский, А.З.Галунов, И.П.Крайнов, В.П.Семиноженко, *Докл. АН УССР, сер. А. Физ.-мат. и техн. наук* **1**, 46 (1989).
 10. S.V.Budakovski, N.Z.Galunov and I.P.Krainov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **186**, 151 (1990).
 11. Л.Ш.Афанасиади, Н.З.Галунов, В.П.Зволинский, Н.И.Шишов, *Сцинтилляционный процесс и свойства жидких сцинтилляторов*. 1992. М.: Наука
 12. В.А.Андреев, М.В.Курик, С.Нешпурек и др., *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: Перенос, захват, спиновые эффекты*, Рига, 1992.