

Письма в ЖЭТФ, том 9, стр. 424-428

5 апреля 1969 г.

ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В АНТРАЦЕНЕ ЭКСИТОНАМИ НОВОГО ТИПА

E.Л.Франкесич, Б.М.Румянцев

Известными типами возбужденных состояний в монокристалле антрацена являются синглетные и триплетные молекулярные экситоны, изучению которых посвящено много работ (см., например, [1]). Еще одним типом экситонов в молекулярных кристаллах могут быть, как отмечал Лайонс [2], экситоны с переносом заряда (или типа Ванье). Из работ одного из авторов с сотрудниками, посвященных изучению влияния магнитного поля на фотопроводимость [3,4] и замедленную флюоресценцию [5,6] антрацена, был сделан вывод, что экситоны с переносом заряда образуются при рекомбинации свободных электронов и дырок. Сами электроны и дырки в антрацене могут быть созданы в процессе аннигиляции двух триплетных молекулярных экситонов [4]. В связи с этим выводом авторами была предпринята попытка исследовать диффузию этого нового типа экситонов и передачу ими энергии. Исследование производилось на монокристаллах, выращенных из хроматографированного и очищенного зонной плавкой антрацена. На тыловую поверхность монокристалла площадью 40 mm^2 наносился слой "детектора возбуждения", содержащий молекулы тетрацена. Известно [7], что эти молекулы люминесцируют при возбуждении их в области энергий, больших $2,35 \text{ эВ}$. Монокристалл антрацена, имеющий начальную толщину 3 mm , возбуждался импульсами света длительностью 5 мсек со стороны, противоположной детектору. Использовался свет с длинами

волн 3900–4100 Å. С помощью фотоумножителя регистрировалась замедленная флюoresценция L_s системы антрацен+детектор. Разделение процессов возбуждения кристалла и регистрации замедленной флюoresценции производилось с помощью фосфороскопа, описанного в работе [8]. Поскольку флюoresценция антрацена происходит в основном, на длинах волн 4200 Å, а тетрацена – на 5000 Å, то можно было регистрировать либо только замедленную флюoresценцию тетрацена L_{st} (используя фильтры ОС–11 или ЖС–18), либо суммарную замедленную флюoresценцию антрацена и тетрацена $L_{sa} + L_{st} \approx L_{sa}$. Возбуждение одного детектора практически не давало замедленной флюoresценции. Интенсивности L_{st} и L_{sa} измерялись в момент времени 0,4 мсек после окончания импульса возбуждения. На рис. 1 показана кривая зависимости отношения L_{st}/L_{sa} от толщины кристалла (кривая 1). Изменение толщины производилось последовательным складыванием освещаемой поверхности кристалла вдоль плоскости ab . Интенсивность возбуждающего света I в этих опытах была такой, что триплетные молекулярные экситоны, образующиеся в интеркомбинационных переходах из синглетных экситонов, погибали в аннигиляционных процессах ($I >> 10^{15}$ квантов/см³.сек). При этом $L_{sa} \approx I$. Кривая 2 на рис. 1 снята

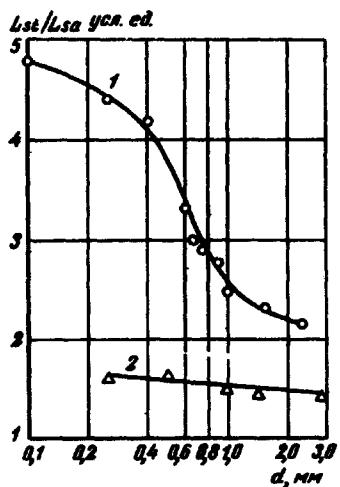


Рис.1. Отношение интенсивностей замедленной флюoresценции тетрацена и антрацена L_{st}/L_{sa} как функция толщины кристалла антрацена; кривая 1 – при контакте детектора возбуждения с поверхностью кристалла; кривая 2 – в отсутствие такого контакта

в таких же условиях, что и кривая 1, но для кристалла, где детектор возбуждения был отделен от тыловой поверхности воздушным промежутком толщиной около 0,01 см. Видно, что в последнем случае отношение L_{st}/L_{sa} не равно нулю, но не зависит от толщины кристалла d .

Наша интерпретация наблюдаемого изменения L_{sa} / L_{so} с d (кривая 1) заключается в том, что при $d < 1 \text{ мкм}$ экситоны с переносом заряда, генерируемые светом вблизи освещенной поверхности кристалла, дос тигают тыловой поверхности и возбуждают молекулы тетрацена. Вид кривой 2 показывает, что возбуждение тетрацена в других процессах (в основном, по-видимому, светом замедленной флюoresценции антрацена) тоже происходит, но практически не зависит от толщины кристалла.

Одним из механизмов передачи энергии к тетрацену может, в принципе, быть диффузия триплетных молекулярных экситонов, сопровождающаяся аннигиляцией пар триплетов вблизи тыловой поверхности кристалла. При этом будут возникать синглетные возбужденные состояния антрацена, передающие свою энергию тетрацену. Против того, что такая возможность осуществляется и определяет наблюденный нами далекий перенос энергии, говорят следующие факты. Нами проводилось исследование влияния толщины монокристалла антрацена (без детектора) на характеристическое время спада замедленной флюoresценции антрацена при различных интенсивностях возбуждающего света 1. Известно, что при низких I гибель триплетных молекулярных экситонов происходит в мономолекулярных процессах, замедленная флюoresценция $L_{so} \sim I^2$ и L_{sa} спадает после прекращения возбуждения по экспоненциальному закону с характеристическим временем $\tau_{s1} = r_T/2$, где r_{s1} – время жизни триплетных молекулярных экситонов. При высоких I время жизни триплетов мало и определяется аннигиляционными процессами: $L_{so} \sim I$, а спад L_{sa} происходит либо по гиперболе (если время жизни триплетов больше времени жизни других возбужденных состояний, образующихся при аннигиляции триплетов), либо по экспоненте с характеристическим временем τ_{s2} , равным времени жизни возбужденных состояний, образующихся при аннигиляции триплетов (если это время жизни больше жизни триплетов) [8]. На рис. 2 показано, как влияет толщина кристалла на τ_{s1} и τ_{s2} . Кривая 1 снята при интенсивности возбуждения, при которой $L_{so} \sim I^2$, кривая 2 – в условиях, при которых $L_{so} \sim I$, и спад замедленной флюoresценции экспоненциальный. Согласно выводам работы [8] этот спад определяется временем жизни триплетных экситонов с переносом заряда. Толщина кристалла, согласно рис. 2, влияет только на τ_{s2} , откуда следует, что значительно

большой диффузионной длиной по сравнению с триплетными молекулярными экситонами обладают возбужденные состояния, образующиеся при аннигиляции триплетов, т.е. экситоны с переносом заряда. (Напомним, что непосредственным продуктом аннигиляции триплетов являются, согласно [4,6,8], дырка и электрон, а экситоны с переносом заряда

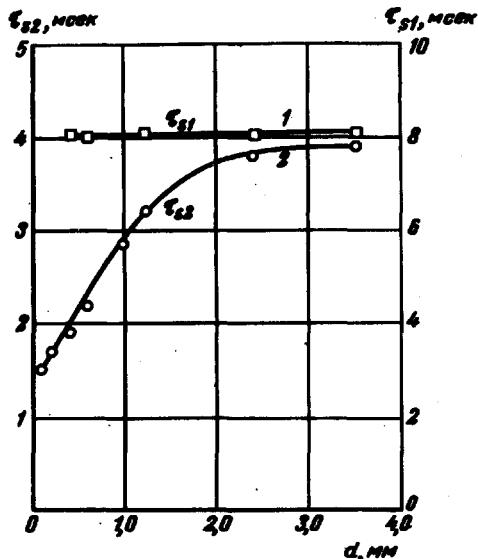


Рис.2. Зависимости характеристических времен замедленной флюоресценции τ_{s1} и τ_{s2} от толщины кристалла при различных интенсивностях возбуждающего света. Кривая 1 – низкая интенсивность, $L_{so} \sim I^2$; кривая 2 – высокая интенсивность, $L_{so} \sim I$

образуются при их рекомбинации. Но при высоких концентрациях экситонов время жизни электронов и дырок относительно рекомбинации много меньше времен жизни экситонов и не проявляется в кинетике замедленной флюоресценции.) Этот вывод согласуется с результатами определения диффузионной длины триплетных молекулярных экситонов, которая, согласно работам [9, 10], равна 10^{-3} см , что много меньше использованных нами размеров кристалла.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что в антрацене существуют долгоживущие высокоподвижные возбужденные состояния, возникающие при рекомбинации электронов и дырок (при аннигиляции триплетных молекулярных экситонов), являющиеся, по-видимому, триплетными экситонами с переносом заряда и характеризующиеся следующими параметрами: временем жизни 4 мсек, диффузионной длиной $\sim 0,03 \text{ см}$, энергией $E > 2,35 \text{ эВ}$.

Литература

- [1] Р.Нокс. Теория экситонов. М., Изд. Мир, 1966.
 - [2] L.E.Lyons. J. Chem. Soc., 5001, 1957.
 - [3] Е.Л.Франкевич, Е.И.Балабанов. Письма в ЖЭТФ, 1, вып.6, 33, 1965.
 - [4] Е.Л.Франкевич, И.А.Соколик. Физика твердого тела, 9, 1945, 1967.
 - [5] Е.Л.Франкевич, Б.М.Румянцев. Письма в ЖЭТФ, 6, 553, 1967.
 - [6] Е.Л.Франкевич, Б.М.Румянцев. ЖЭТФ, 53, 1942, 1967.
 - [7] J.Ferguson. Austr. J. Chem., 9, 160, 1956.
 - [8] E.L.Frankevich, B.M.Rumyantsev. Phys. Stat., Sol., 30, 329, 1968.
 - [9] V.Ern, P.Avakian, R.E.Merrifield. Phys. Rev., 148, 862, 1966.
 - [10] M.Levin, J.Jortner, A.Szoke. J.Chem. Phys., 45, 1591, 1966.
-