

## ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АНТРАЦЕНА МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Е.Л.Франкевич, Б.М.Румянцев

Исследования [1-4] фотопроводимости монокристаллов антрацена и ее изменений в магнитном поле привели к выводу [2], что в антрацене существуют экситоны ( $\Pi$ ) большого радиуса (с переносом заряда или типа Ванье), время жизни которых зависит от магнитного поля (в результате смешивания  $\Psi$ -функций синглетных  $\Pi_1$  и триплетных  $\Pi_3$  – состояний

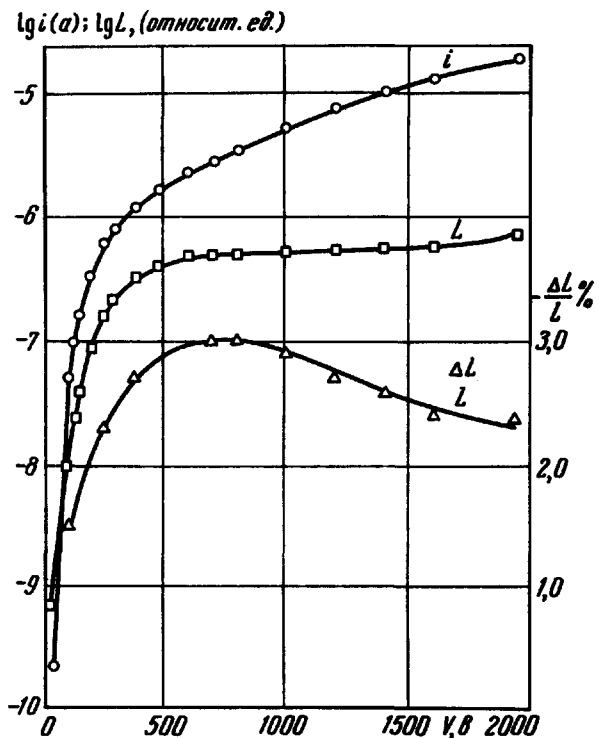


Рис.1. Зависимости тока через образец,  $i$ , интенсивности люминесценции  $L$  и относительного изменения люминесценции  $\Delta L/L$  в магнитном поле от напряжения  $V$ , приложенного к образцу

экситонов). Экситоны  $\Pi_1$  и  $\Pi_3$  в антрацене образуются, согласно [2-4], при рекомбинации дырок и электронов, генерируемых светом. Известно также, что рекомбинация дырок и электронов в объеме монокристалла антрацена сопровождается люминесценцией, обусловленной высвечиванием синглетных молекулярных экситонов  $M_S^*$  [5].

Результаты работ [2-4] и [5], указанные выше, отличаются друг от друга. Их сравнение приводит к выводу о том, что должны существовать различия в условиях образования и определенная связь между экситона-

ми большого радиуса  $\Pi$  и молекулярными экситонами  $M^*$ . С целью выяснения этих особенностей двух типов экситонов мы исследовали поведение рекомбинационной люминесценции монокристалла антрацена в магнитном поле.

Дырки и электроны, рекомбинация которых вызывала люминесценцию, одновременно инжектировались в монокристалл антрацена электрическим полем с двух противоположных сторон образца из жидких контактов (из раствора антрацена и  $AlCl_3$  в нитрометане для инъекции дырок и из раствора антрацена и  $Na$  в тетрагидрофуране для инъекции электронов). В этом отношении методика была аналогична использованной Хельфрихом

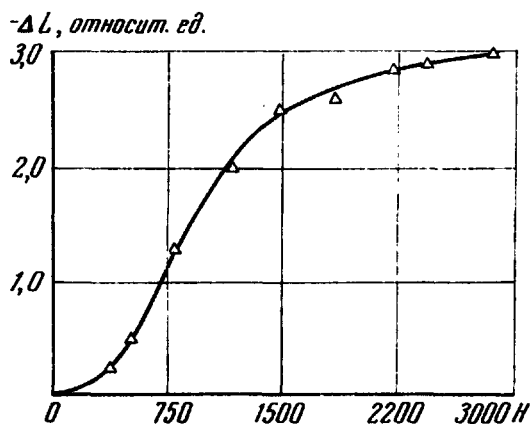


Рис.2. Зависимость  $\Delta L$  от напряженности магнитного поля  $H$  при постоянном  $V$ .

и Шнайдером [5,6]. Ток дырок и электронов определялся объемным зарядом в образце и инжектирующими свойствами контактов. При средней напряженности электрического поля в кристалле до  $10^4$  в/см, ток через образец достигал  $2 \cdot 10^{-5}$  а. Образец находился в светонепроницаемой камере, помещенной в зазоре электромагнита. Люминесценция антрацена регистрировалась фотоумножителем ФЭУ-11Б, удаленным от образца на 1 м и надежно экранированным от влияния рассеянного магнитного поля. (Изменение чувствительности фотоумножителя при включении магнитного поля  $H = 3000$  э и регистрации света контрольного источника, расположенного на месте образца, не превышало 0,2%). На рис. 1 показаны зависимости тока  $i$  через образец и интенсивности люминесценции  $L$  от напряжения  $V$ , приложенного к образцу.

Обнаружено, что наложение магнитного поля на образец приводит к уменьшению  $L$ . Изменение  $\Delta L$  для  $H = 3000$  э показано на рис. 1 (кривая  $\Delta L/L$ ).  $\Delta L$  возрастает по абсолютной величине с ростом  $H$  (рис. 2) и практически не зависит от относительной ориентации образца и тока в магнитном поле.

Полученные результаты дают основания считать, что обнаруженный эффект тушения люминесценции в магнитном поле связан с экситонами с переносом заряда.

Наиболее прямолинейной схемой, включающей в процесс генерации света экситоны с переносом заряда, является следующая:

$$e + h \rightarrow \frac{1}{4} \Pi_1 + \frac{3}{4} \Pi_3, \quad (1)$$

$$\Pi_1 \rightarrow M_S^* \xrightarrow{h\nu} M_0, \quad (2)$$

где  $M_0$  – основное состояние антрацена.

Однако, согласно [2], магнитное поле, смешивая состояния  $\Pi_1$  и  $\Pi_3$ , должно привести к увеличению доли короткоживущих экситонов ( $\Pi_1$ ) и, следовательно, по этой схеме привести к увеличению интенсивности люминесценции, что противоречит опыту. Тушащий эффект магнитного поля и малая величина эффекта могут быть поняты, если принять, что при рекомбинации электронов и дырок ( $e_i$  и  $h_i$ ), инжектированных в кристалл образуются, в основном, молекулярные экситоны, на которые магнитное поле не действует:

$$e_i + h_i \rightarrow \frac{1}{4} M_S^* + \frac{3}{4} M_T^*. \quad (3)$$

Для образования же экситонов с переносом заряда II согласно схеме [1] необходимы электроны, находящиеся на более высоком энергетическом уровне, количество которых в условиях темновой инжекции мало. Эти электроны, однако, образуются при генерации их светом, в частности, в процессе аннигиляции триплетных молекулярных экситонов  $M_T^*$  [3,4]. Электроны  $e_i$ , возможно, являются электроны в узкой зоне проводимости (локализованные на молекулах антрацена), а  $e$  – это электроны в широкой зоне проводимости [6]. Инжектированные дырки  $h_i$ , по-видимому, во всех случаях эквивалентны  $h$ . Одновременное протекание процессов (1) и (3) при условии, что инжектированные электроны  $e_i$  в небольшой доле переходят в  $e$ , дает возможность объяснить обнаруженное тушение люминесценции.

Институт  
химической физики  
Академии наук СССР

Поступило в редакцию  
29 мая 1967 г.

#### Литература

- [1] Е.Л.Франкевич, Е.И.Балабанов. ФТТ, 8, 855, 1966.
- [2] Е.Л.Франкевич. ЖЭТФ, 50, 1226, 1966.
- [3] Е.Л. Франкевич, И.А.Соколик. ЖЭТФ, 52, 1189, 1967.

- [4] Е.Л. Франкевич, И.А.Соколик. ФТТ, 10, № 7, 1967.
- [5] W.Helfrich, W.G.Schneider. J.Chem.Phys., 44, 2902, 1966.
- [6] W.Helfrich, W.G.Schneider. Phys.Rev.Lett. 14, 229, 1965.