

Письма в ЖЭТФ, том 20, вып. 4, стр. 260 – 264 20 августа 1974 г.

ВРЕМЯ ЗАТУХАНИЯ ЭКСИТОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛЕ АНТРАЦЕНА ПРИ 4,2°К

*М.Д.Галанин, М.И.Демчук, Ш.Д.Хан-Магометова,
А.Ф.Черняевский, З.А.Чижикова*

В спектре собственной люминесценции чистых кристаллов антрацена при температуре 4,2°К методом однофотонного счета обнаружены линии с различным временем затухания и нарастания. Предполагается, что в кристалле антрацена имеют - ся экситоны двух типов, причем передача энергии при низкой температуре происходит от экситонов первого типа к экситонам второго, а от них – к примесям.

Кристалл антрацена – типичный молекулярный кристалл, в котором происходит эффективная миграция синглетных экситонов типа Френкеля [1]. Имеются экспериментальные данные, указывающие на то, что экситонный спектр излучения кристалла антрацена сложнее, чем предполагается в простейшей теоретической модели. Так в [2] было установлено, что при тушении люминесценции кристалла антрацена происходит деформация спектра, что было истолковано как следствие существования в кристалле экситонов двух типов. В [3] было обнаружено, что время затухания в различных частях спектра люминесценции различно. Это было объяснено тем, что излучение обусловлено двумя типами центров.

В последнее время исследования спектра люминесценции кристаллов антрацена при низких температурах [4, 5] показали, что низкотемпературный спектр является чувствительным индикатором чистоты кристаллов и можно считать, что вид спектра собственной люминесценции кристалла хорошо известен. Мы исследовали кристаллы, очищенные многократной зонной плавкой, а также полученные из них возгонкой тонкие ($0,5 + 1 \text{ } \mu\text{m}$) моноокристаллические пластинки, погруженные в жидкий гелий. Кристаллы крепились свободно. Измерения производились при температуре 4,2°К. Вид низкотемпературного спектра был характерен для приведенных в [4, 5] спектров наиболее чистых кристаллов.

Линии приписываемые не контролируемым примесям у этих образцов сравнительно слабы.

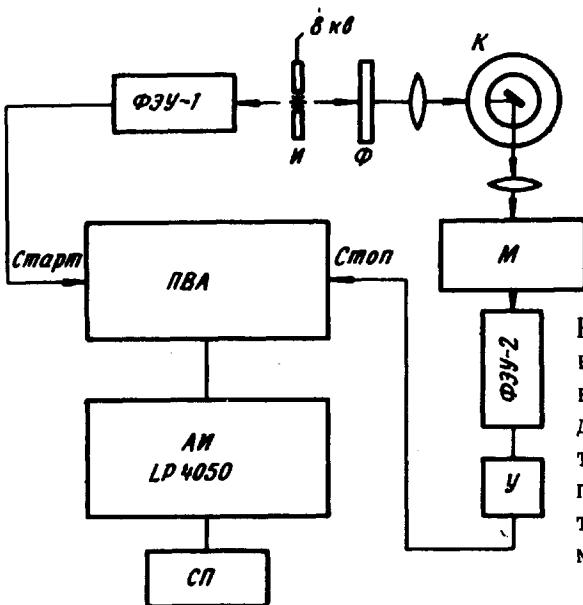


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: K – кристалл в криостате, I – источник возбуждающего света, M – монохроматор, U – предусилитель, PVA – преобразователь времени – амплитуда, AI – анализатор, SP – самописец

Для измерения кинетики затухания применялся метод однофотонного счета [6, 7] (см. обзор [8]). Этот метод дает возможность получать кривые затухания флуоресценции в наносекундной области при очень малых интенсивностях света и с достаточно хорошим временным разрешением. Схема установки показана на рис. 1. Источником возбуждающего света служила искра в воздухе при атмосферном давлении между вольфрамовыми электродами с расстоянием около 1 мм. Частота повторения импульсов составляла 2 – 4 кГц. Импульсы света от искры воспринимались ФЭУ-1, дававшим стартовые сигналы для запуска преобразователя времени – амплитуда. Свет люминесценции через монохроматор (дисперсия 2 нм/мм) попадал на ФЭУ-2 (типа ФЭУ-87), который работал в режиме одноэлектронных импульсов и давал стоп-сигналы на преобразователь. В разработанный для данной установки преобразователь введен ряд усовершенствований. Чтобы не вводить поправок на "мертвое время" [8] применена специальная схема [9], блокирующая цикл временного анализа, когда на измеряемом диапазоне регистрируется больше одного фотозелектрона. Для улучшения линейности преобразователя использован метод статистического усреднения ширины каналов. Примененный метод статистического разравнивания позволил получить дифференциальную неоднородность ширины канала временного анализатора 0,2% при ширине канала 0,1 нсек. Достигнутое в установке разрешение составляет 0,2 нсек. Для измерения амплитудного распределения на выходе преобразователя использовался многоканальный анализатор LP4050 фирмы Nokia. Результаты измерений выводились на само-

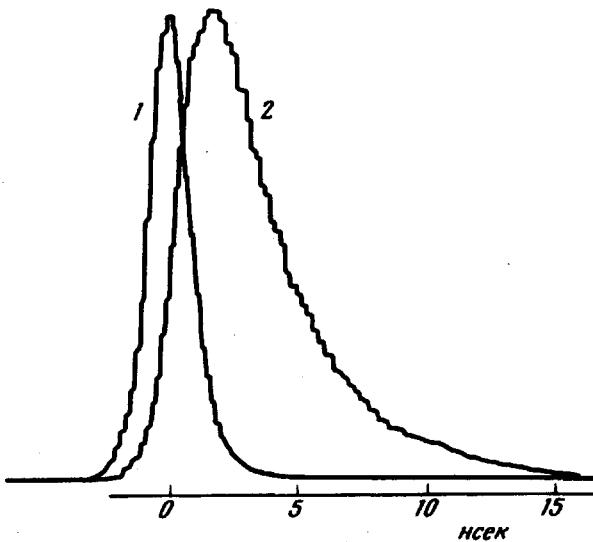


Рис. 2. Запись возбуждающего импульса (1) и импульса люминесценции ($\nu = 25050 \text{ см}^{-1}$) (2)

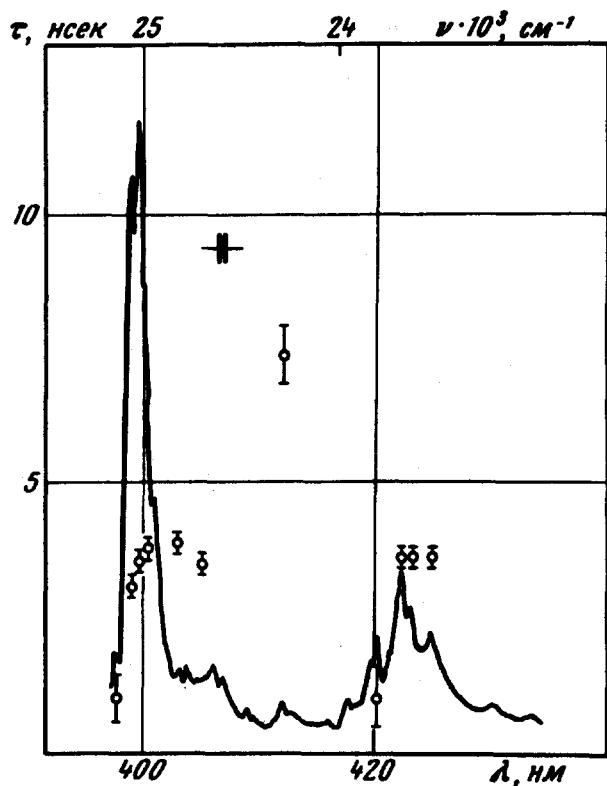


Рис. 3. Значения времени затухания (τ) для разных линий спектра люминесценции кристалла антрацена при $4,2^\circ\text{K}$

писец. На рис. 2 показана запись возбуждающего импульса (форма близкая к гауссовой, полуширина 1,8 нсек) и пример кривой затухания. Ширина канала амплитудного анализатора соответствует 0,2 нсек.

На рис. 3 показан спектр люминесценции при температуре 4,2°К и полученные значения времен затухания в разных линиях спектра. Как видно из рисунка, имеется три различных значения констант затухания: $\tau_1 \sim 0,5 \pm 1$ нсек для головной линии 25080 см^{-1} и линии 23835 см^{-1} , $\tau_2 = 3,5 \pm 0,5$ нсек для остальных линий собственной люминесценции и $\tau_3 = 6,5 \pm 0,5$ нсек для линии 24160 см^{-1} которая обычно приписывается неконтролируемой примеси.

Получаемые методом однофотонного счета кривые являются сверткой возбуждающего импульса и истинного закона затухания люминесценции при мгновенном возбуждении. Для обработки результатов измерений использовался метод "каталога кривых" и "анализа параметров кривой" [10]. Предполагалось, что истинная кривая затухания может быть аппроксимирована или одной экспонентой, или разностью двух экспонент (кривая с нарастанием), или суммой двух экспонент. Как правило, затухание многих линий неэкспоненциально (на рис. 3 указаны значения τ для основной части кривой затухания). Случай, соответствующие сумме двух экспонент, объясняются, по-видимому, недостаточным разрешением различных линий в спектре.

Большой интерес представляет нарастание. Для примесной линии 24160 см^{-1} оказалось, что длительность нарастания составляет $2,6 \pm 0,5$ нсек. Нарастание кинетики сенсибилизированной люминесценции отмечалось еще при измерениях флуорометрическим методом [11]. Однако, кроме того оказалось, что линии 25050 , 25020 , 24900 , 24700 см^{-1} с временем затухания $\tau_2 \sim 3,2$ нсек имеют также нарастание с временем $\tau_1 \sim 0,6 \pm 0,8$ нсек. Так приведенная на рис. 2 кривая затухания не может быть получена как свертка возбуждающего импульса и одной экспоненты, и хорошо аппроксимируется сверткой с разностью двух экспонент $e^{-t/\tau_2} - e^{-t/\tau_1}$, где τ_2 и τ_1 , имеют значения указанные выше.

Отсюда следует, что собственная люминесценция кристаллов антрацена при низкой температуре происходит в две стадии. Возникающие возбуждения (по-видимому, свободные экситоны) имеют малое время жизни (примерно 1 нсек) и превращаются в другие возбужденные состояния (вероятно локализованные или "дефектные" экситоны) с временем жизни ~ 3 нсек. Передача энергии к примеси происходит в основном от экситонов второго типа.

В заключение необходимо отметить, что полученные результаты должны также приниматься во внимание при спектроскопическом анализе и интерпретации спектра люминесценции кристаллического антрацена.

Физический институт им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
4 июля 1974 г.

Литература

- [1] В.М. Агранович. Теория экситонов. М., изд. Наука, 1963.
- [2] Ш.Д.Хан-Магометова. Труды ФИАН, 59, 236, 1972.
- [3] Л.А.Лимарева, А.С.Черкасов, В.И.Широков. Оптика и спектроскопия 25, 249, 1968.

- [4] E.Glokner, H.C.Wolf. Z.Naturforsch. **34a**, 943, 1969.
 - [5] L.E. Lyons, L.J.Warren. Austr. J. Chem., **25**, 1427, 1972.
 - [6] L.M.Bolinger, G.E.Thomas. Rev. Sci. Instr., **32**, 1044, 1961.
 - [7] Л.В.Володько, М.И.Демчук, А.Н.Севченко, А.П.Загожин, А.Ф.Чернявский. ЖПС, **16**, 1001, 1972.
 - [8] A.E.W.Knight, B.K.Selinger. Austr. J. Chem., **26**, 1, 1973.
 - [9] С.В.Бекетов, М.И.Демчук, А.В.Потапов, А.Ф.Чернявский. ЖПС, **17**, 1119, 1972.
 - [10] Th.Binkert, H.P.Tschanz, P.E.Zinsli. J. of Luminescence, **5**, 187, 1972.
 - [11] М.Д.Галанин. Труды ФИАН, **12**, 39, 1960.
-