

АНИЗОТРОПИЯ МИГРАЦИИ ТРИПЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ 9,10-ДХА ПРИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ

А.С. Аверюшкин, А.Г. Витухновский, Н.Д. Жевандров, Б.Л. Питель, М.И. Слuch

Степень анизотропии диффузии триплетных экситонов в монокристаллах 9,10-ДХА, определенная из кривых затухания замедленной флуоресценции при фотовозбуждении, соответствует аналогичной величине, полученной ранее из экспериментов по исследованию кинетики α -сцинтилляций.

Исследование процессов переноса энергии электронного возбуждения в молекулярных кристаллах с пониженной размерностью является весьма интересным в связи с возможностью их применения в микроэлектронике. Одним из них является монокристалл 9,10-ДХА (9,10-дихлорантрацен). Он существует в двух модификациях α и β , соответственно моноклинной и триклинной сингонии /1/.

Монокристалл 9,10-ДХА α -формы обнаруживает интенсивную флуоресценцию и замедленную флуоресценцию с максимумом 470 нм при комнатной температуре /2/. Молекулы его в решетке образуют "пачки" с плоскостями, перпендикулярными кристаллографической оси a . Для α -формы 9,10-ДХА постоянные решетки равны: $a = 7,04 \text{ \AA}$, $b = 17,93 \text{ \AA}$ и $c = 8,63 \text{ \AA}$ /1/.

Исходя из особенностей структуры кристалла 9,10-ДХА, можно ожидать, что в нем будет наблюдаться сильная анизотропия миграции экситонов. Для ее обнаружения были проведены эксперименты по измерению кинетики затухания α -сцинтилляций в монокристалле 9,10-ДХА /3/ и получены отношения трех коэффициентов диффузии триплетных экситонов $D_a : D_b : D_c = 2,3 : 1,0 : 1,5$. Эти результаты качественно согласуются со структурными данными, однако миграция далека от квазиодномерной.

Анизотропия миграции экситонов — свойство данного кристалла — должна проявляться при любом виде возбуждения. Применение фотовозбуждения дает независимый способ исследования этой анизотропии и позволяет сравнить результаты, полученные разными методами.

При исследовании замедленной флуоресценции монокристалл 9,10-ДХА размером $2 \times 2 \times 1 \text{ мм}^3$ возбуждался импульсами азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda = 337 \text{ нм}$) длительностью $\sim 10 \text{ нс}$ с частотой следования импульсов 50 Гц и диаметром пучка $\sim 2 \text{ мм}$. Свет люминесценции от образца попадал на входную щель монохроматора, на выходе которого находился видикон. Полученные спектры выводились на экран графического дисплея и обрабатывались на ЭВМ. Видикон "открывался" на 40 нс высоковольтным импульсным генератором. С помощью генератора Г5-15 осуществлялась синхронизация возбуждающего импульса лазера и открывающего импульса высоковольтного генератора, а также устанавливалась задержка между этими двумя импульсами.

Такая схема позволила регистрировать спектры люминесценции с временным разрешением 5 нс. Интенсивность люминесценции вычислялась по площади под спектральной кривой. В исследуемом диапазоне послесвечения (20–40 нс) влияние возбуждающего импульса уже не проявляется. Положение максимума спектра люминесценции не изменялось во времени (рис. 1). По изменению величины максимума люминесценции была построена кинетическая кривая затухания, которая совпала с кривой затухания интегрального по спектру свечения (рис. 2). Отметим, что каждая точка кинетической кривой затухания получена усреднением по временному интервалу 40 нс, соответствующему времени открытия видикона. На рассматриваемом интервале ($\leq 100 \text{ нс}$) происходят быстрая флуоресценция, практически исчезающая при $t \geq 20 \text{ нс}$, и замедленная флуоресценция, вызванная триплет-триплетной аннигиляцией.

Оценивалась роль синглет-триплетной аннигиляции /4/, приводящая к образованию высшего возбужденного триплетного, быстро переходящего безызлучательно в нижнее возбужденное триплетное состояние. Число возбужденных триплетов не менялось. Сравнивались вероятности процессов $T_1 + T_1$ и $S_1 + T_1$ для определения роли безызлучательной убыли S_1 . Первый процесс более вероятен из-за различия времени жизни

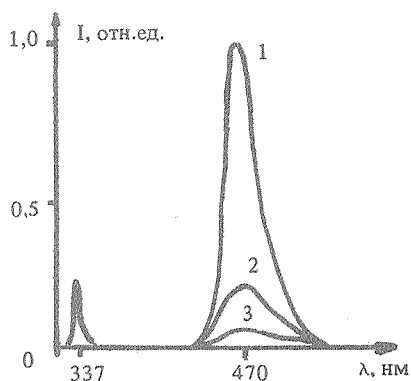


Рис. 1. Спектры флуоресценции ($\lambda_{\text{max}} = 470$ нм) 9,10-ДХА при возбуждении азотным лазером ($\lambda = 337$ нм) в моменты времени $t = 0$ (1), 45 нс (2), 70 нс (3).

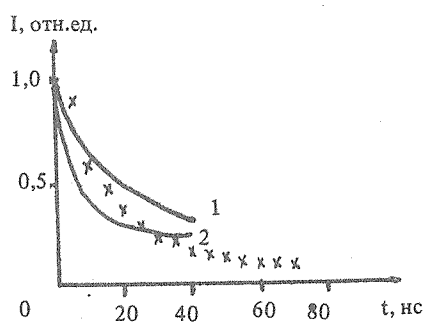


Рис. 2. Кинетика затухания замедленной флуоресценции монокристаллов 9,10-ДХА при фотовозбуждении: * — экспериментальные значения; 1 и 2 — расчеты по методу Монте-Карло соответственно для одномерной и трехмерной диффузий.

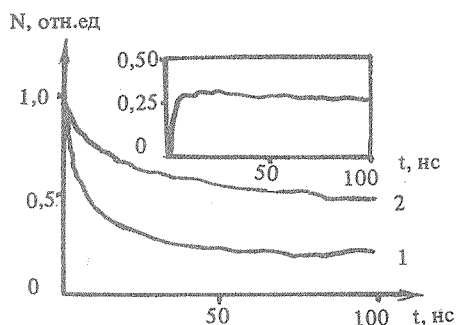


Рис. 3. Изменение числа частиц со временем для начальных концентраций 10^{-3} (1), $2 \cdot 10^{-4}$ (2). Расчет по методу Монте-Карло. На врезке — разность нормированных кривых 1 и 2.

триплетных ($\tau_T \sim 10^{-2}$ с) и синглетных ($\tau_S \sim 10^{-9}$ с) возбужденных состояний. Различие эффективных расстояний триплетного и синглетного переноса примерно на порядок увеличивает вероятность процесса $S_1 + T_1$ по сравнению с $T_1 + T_1$. Таким образом, лишь малая часть ($10^{-6} - 10^{-5}$) синглетных экситонов, образующихся в результате $T + T$ -аннигиляции, принимает в дальнейшем участие в безызлучательном распаде, т.е. при $t \geq 20$ нс вклад в кинетику люминесценции вносит только триплет-триплетная аннигиляция.

Далее были проведены расчеты кинетических кривых затухания методом Монте-Карло для одномерной и трехмерной (изотропной) диффузий экситонов при изотропном фотовозбуждении. Рассматривалась решетка, состоящая из 10^6 узлов, на которой статистически случайно размещались 10^3 частиц, моделирующих триплетные экситоны. Начальное распределение плотности частиц соответствовало экспоненциальному спадающему возбуждению в объеме кристалла. Движение частиц задавалось генератором случайных чисел и моделировались изотропная трехмерная и одномерная диффузии. За один временной шаг частица смещалась на одну постоянную решетки, что моделировало диффузию триплетных экситонов. Определялось число актов аннигиляции (попадание двух частиц на один узел) в зависимости от времени. Сопоставление расчетных кинетических кривых для двух предельных случаев — изотропной и одномерной диффузий — с экспериментальной кинетической кривой представлено на рис. 2. Временной шаг принят равным 0,1 нс, что соответствует времени нахождения триплетного возбуждения на узле кристаллографической решетки [5].

Экспериментальная и модельные кривые сравнивались при $20 \text{ нс} \leq t \leq 40 \text{ нс}$, т.к. при $t < 20 \text{ нс}$ еще присутствует быстрая флуоресценция, а при $t > 40 \text{ нс}$ статистическая достоверность моделируемых кривых становится недостаточной для надежного сопоставления с экспериментом.

Поскольку расчетные и экспериментальные результаты получены для различных начальных концентраций экситонов и процесс затухания замедленной флуоресценции нелинейный, были проведены расчеты для разных начальных концентраций для случая трехмерной миграции. Результаты представлены на рис. 3, из которого видно, что при $t \geq 20 \text{ нс}$ формы кривых затухания практически совпадают.

Для сравнения экспериментальных данных при изотропном фотовозбуждении с данными, полученными при анизотропном возбуждении α -частицами, введем степень анизотропии диффузии экситонов: $A = (D_{\text{max}} - D_{\text{min}}) / (D_{\text{max}} + D_{\text{min}})$. При одномерной диффузии $A = 1$, при трехмерной изотропной $A = 0$. Методом интерполяции по экспериментальной кривой (рис. 2) относительно расчетных кривых получено для фотовозбуждения $A = 0,4 \pm 0,1$. При α -возбуждении вдоль кристаллографических осей из результатов работы [3] следует $A = 0,36 \pm 0,03$. Эти величины, полученные двумя разными способами, совпадают в пределах ошибок измерений.

Таким образом, в двух независимых экспериментах показано, что анизотропия миграции триплетных экситонов в 9,10-ДХА не так велика, как можно было бы ожидать, основываясь на его структуре. Это можно объяснить тем, что в α -модификации 9,10-ДХА соседние молекулы повернуты друг относительно друга на угол $\sim 60^\circ$, что препятствует одномерной миграции.

Авторы благодарны В. Железному за предоставленные образцы 9,10-ДХА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuwano H., Kondo M. Bull. Chem. Soc. Japan. 39, 2779 (1966).
2. Dobiasova L., Zelezny U. Kristall und Technik, 19, 81 (1980).
3. Аверюшкин А. С. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 9, 8 (1985).
4. Rahman T. S., Knox R. S. Phys. Stat. Sol. B58, 715 (1973).
5. Kerler R. G. et al. J. Chem. Phys. 39, 1127 (1963).

Поступила в редакцию 11 июля 1986 г.