

ТРИПЛЕТНЫЕ ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ТЕТРАФЕНИЛБОРАТ АММОНИЯ

О. В. Антонова, В. А. Надолинный, Е. А. Ильинчик, О. П. Юрьева, А. А. Рядун
ИНХ СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. ак. М. А. Лаврентьева, 3
e-mail: spectr@che.nsk.su

При изучении саморазгорающейся люминесценции поликристаллических образований VPh_4NH_4 было показано, что наблюдаемая люминесценция обусловлена триплетными экситонными состояниями, которые стабильны при низкой температуре в темновых условиях. Образование триплетных экситонов происходит при переносе электрона с анионной части комплексов на катионы соседних комплексов. Основа кристаллической структуры ТФБА позволяет переключать ~2% комплексов из состояний с $S = 0$ в состояние с $S = 1$, т.е. обеспечивать высокую плотность записи информации. Информация считывается при возбуждении люминесценции и стирается при нагреве структуры до комнатных температур. Переключение светом состояний ТФБА с $S = 0$ на $S = 1$, должно представлять интерес для спинтроники.

Ключевые слова: саморазгорающаяся люминесценция, триплетные экситоны, ТФБА.

Тетрафенилборат ион VPh_4^- (ТФБ) широко используется в аналитических целях и в качестве противоиона, позволяющего эффективно стабилизировать катионные комплексы металлов. Соли ТФБ являются важными модельными системами при изучении связей $X - H \rightarrow \pi$ с сильным ионным вкладом [1], играющими важную роль в структурной химии [2], и структурной биологии [3]. В качестве противоиона ТФБ широко используется в материалах оптоэлектроники и нелинейной оптики [4, 5] и интенсивно флуоресцирующих соединений, подходящих для проведения исследований в области биологии и биохимии [6]. Тем не менее о люминесцентных свойствах солей ТФБ в твердом состоянии известно мало. Установлено, что интенсивность люминесценции тетрафенилборат трифенилгуанидиния $[Ph_3GH]VPh_4$ зависит от времени экспозиции

под УФ-излучением, однако природа этого явления не объяснялась [7]. Выбор ТФБА обусловлен тем, что его кристаллическая структура хорошо изучена [1, 8], поскольку он является модельной системой, в которой простейший аммонийный катион обеспечивает максимальное насыщение структуры экстремально короткими связями N-H \rightarrow Ph [1, 9, 10].

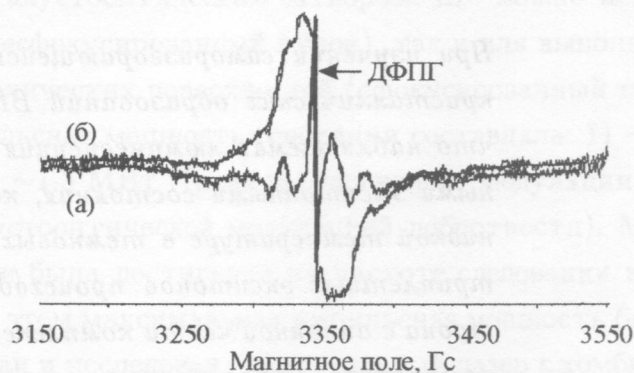


Рис. 1. Спектры ЭПР поликристаллического образца ТФБА при разной длительности фотозвуждения: (а) – менее минуты, (б) – три минуты. ДФПГ – эталонный дифенил пикрил гидразил.

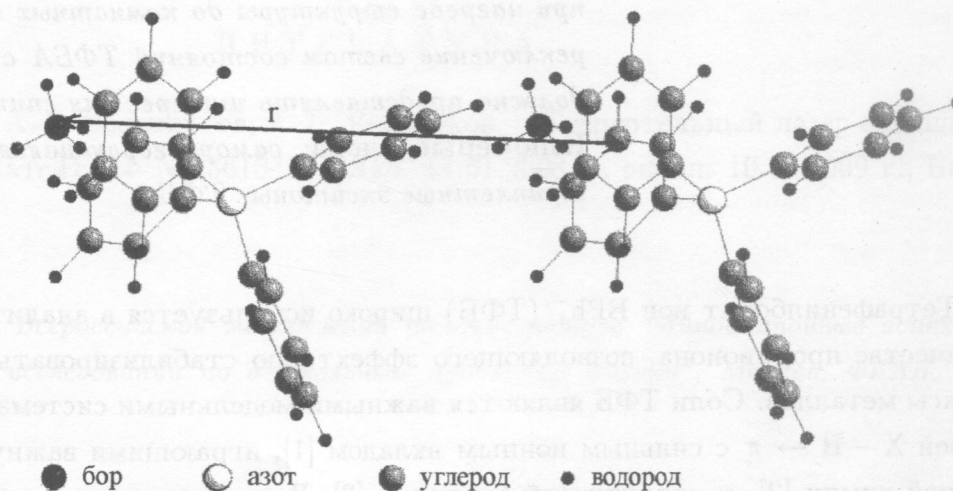


Рис. 2. Молекулярная структура ТФБА. ● – бор, ○ – азот, маленькие – водород, серые большие – углерод.

Проведенные исследования люминесцентных свойств кристаллического VPh_4NH_4 при 77 К позволили обнаружить “саморазгорающуюся” люминесценцию (СЛ). Этот

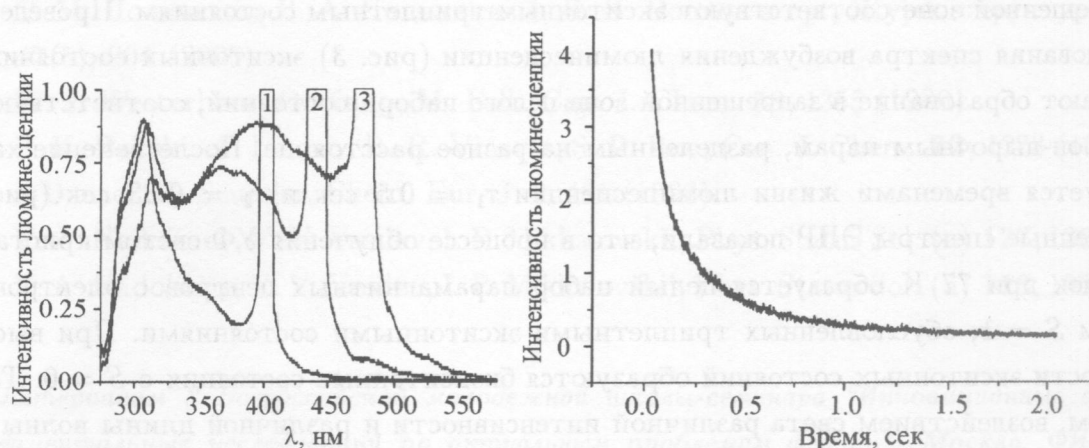


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции ТФБА при $T = 77$ К на различных длинах волн регистрации: 1 – 400 нм, 2 – 440 нм, 3 – 475 нм. Пики справа – засветка.

Рис. 4. Кинетика спада люминесценции.

термин подразумевает, что при облучении УФ-светом образуется набор уровней в запрещённой зоне, с которых происходит возбуждение электронов в зону проводимости. В результате люминесценция со временем усиливается. Исследования VPh_4NH_4 методом ЭПР показали, что в процессе фотовозбуждения при низких температурах образуется целый набор парамагнитных состояний с электронным спином $S = 1$. Причем, кинетика их образования и гибели при повышении температуры идентична поведению люминесценции. При импульсной засветке образца VPh_4NH_4 наблюдается появление хорошо разрешенного спектра ЭПР (рис. 1) с $S = 1$ и параметром тонкой структуры $D = 48$ Гаусс. При более длительном фотовозбуждении наблюдается появление интенсивной одиночной линии ЭПР при одновременном уменьшении интенсивности разрешенного спектра. Интенсивность люминесценции и спектра ЭПР падает при повышении температуры. Наблюдаемые процессы и спектры ЭПР и люминесценции при фотовозбуждении объясняются образованием триплетных экситонных состояний. Образующийся набор парамагнитных центров с $S = 1$ и с разными параметрами тонкой структуры обусловлен локализацией возбужденного электрона на ловушках – других комплексах VPh_4NH_4 , а наблюдаемая тонкая структура в спектрах ЭПР – диполь-дипольным взаимодействием между электроном и “дыркой”. Наименьшее расстояние для пары электрон-дырка, рассчитанное из параметра $D = 3/2g^2\beta^2r^3$, составляет $r = 8.8 \text{ \AA}$ (рис. 2) и соответствует в структуре расстоянию между атомом азота и ближайшими фенилами соседнего комплекса VPh_4NH_4 . Здесь g – g-фактор, β – магнетон Бора. Образующиеся состояния

в запрещенной зоне соответствуют экситонным триплетным состояниям. Проведенные исследования спектра возбуждения люминесценции (рис. 3) экситонных состояний показывают образование в запрещенной зоне целого набора состояний, соответствующих электрон-дырочным парам, разделенным на разное расстояние. Послесвечение характеризуется временами жизни люминесценции $\tau_1 = 0.5$ сек и $\tau_2 = 0.33$ сек (рис. 4). Полученные спектры ЭПР показали, что в процессе облучения УФ-светом кристаллов и пленок при 77 К образуется целый набор парамагнитных центров с электронным спином $S = 1$, обусловленных триплетными экситонными состояниями. При высокой плотности экситонных состояний образуются биэкситонные состояния с $S = 0$. Таким образом, воздействием света различной интенсивности и различной длины волны удастся переключать состояние молекул VPh_4NH_4 в кристалле из состояния с $S = 0$ в состояние с $S = 1$ и обратно, что делает этот материал перспективным для спинтроники.

Основа кристаллической структуры ТФБА позволяет переключать $\sim 2\%$ комплексов из состояний с $S = 0$ в состояние с $S = 1$, т.е. обеспечивать высокую плотность записи информации. Информация считывается при возбуждении люминесценции и стирается при нагреве структуры до комнатных температур.

Обнаруженная способность ТФБА к формированию при фотовозбуждении долгоживущих экситонных состояний во многом похожа на свойства аморфного нитрида кремния, являющегося основой для элементов флэш-памяти [11, 12]. Возможность получения пленок ТФБА на различных подложках и наноразмерных структур в каналах мезопористых структурах позволяет рассматривать это соединение как возможного кандидата для создания элементов памяти.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] T. Steiner, S. A. Mason, *Acta Cryst. B* **56**, 254 (2000).
- [2] N. Malek, T. Maris, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **127**(16), 5910 (2005).
- [3] S. A. Shapovalov, V. L. Koval, T. A. Chernaya, et al., *J. Braz. Chem. Soc.* **16**(2), 232 (2005).
- [4] G. S. He, J. D. Bhawalkar, C. F. Zhao, P. N. Prasad, *Appl. Phys. Letters* **67**(17), 2433 (1995).
- [5] U. Narang, C. F. Zhao, J. D. Bhawalkar, F. V. Bright, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem.* **100**(11), 4521 (1996).
- [6] C. D. Geddes, P. Douglas, C. P. Moore, et. al., *J. Heterocyclic Chem.* **36**, 949 (1999).

- [7] Т. М. Полянская, В. А. Надолинный, В. В. Волков и др., Журн. структур. химии **47**(5), 904 (2006).
- [8] W. J. Westerhaus, O. Knop, M. Falk, Can. J. Chem. **58**, 1355 (1980).
- [9] P. K. Bakshi, A. Linden, B. R. Vincent, S. P. Roe, Can. J. Chem. **72**, 1273 (1994).
- [10] I. Dance, M. Scudder, Chem. Eur. J. **2**, 481 (1996).
- [11] V. A. Nadolinny, V. V. Vasilev, I. P. Mikhalovskii, Phys. Status Sol. (a) **127**, 135 (1991).
- [12] V. A. Nadolinny, V. V. Vasilev, I. P. Mikhalovskii, Phys. Status Sol. (a) **116**, 105 (1989).

По материалам 3 Всероссийской молодежной школы-семинара “Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики”, Москва, ФИАН, октябрь 2009 г.

Поступила в редакцию 28 октября 2009 г.