

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ФОТОЭФФЕКТ  
В КРИСТАЛЛАХ АНТРАЦЕНА

В. А. Бендерский и А. Г. Лаврушко

Изучено поверхностное тушение флуоресценции и образование носителей тока в кристаллах антрацена. Показано, что генерация дырок обусловлена термической ионизацией возбужденных центров тушения синглетных экситонов.

В [1-3] установлено, что поверхностная гибель синглетных экситонов вызывает тушение флуоресценции и фотопроводимость молекулярных кристаллов типа антрацена. Спектры возбуждения флуоресценции  $\Phi_s(\lambda)$  и квантового выхода поверхностного фотоэффекта  $\alpha_s(\lambda)$  в условиях стационарного освещения полубесконечного кристалла описываются соотношениями

$$\Phi_s(\lambda) = 1 - \frac{k(\lambda)l_d}{1 + k(\lambda)l_d} \frac{1}{1 + l_s/l_d}, \quad (1)$$

$$\alpha_s(\lambda) = \xi_s(1 - \Phi_s), \quad (2)$$

где  $k(\lambda)$  — коэффициент поглощения возбуждающего света,  $l_d$  и  $l_s$  — диффузионная и поверхностная длина синглетных экситонов,  $l_s = D/s$ ,  $s$  — скорость их поверхностной гибели,  $\xi_s$  — вероятность образования носителей тока (дырок) в этом процессе. В (1) не учитывается влияние реабсорбции света на распределение экситонов. Оценка этой поправки в рамках  $q$ -приближения [4] показывает, однако, что она существенна лишь при  $k/k_m < 1$  ( $k_m = 2.5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  [5]), а при  $k/k_m \geq 1$  не превышает 20%.

Измерения  $\Phi_s(\lambda)$  и  $\alpha(\lambda)$  в настоящей работе проведены на кристаллах, выращенных из расплава антрацена, предварительно очищенного хроматографически с последующей зонной плавкой. Кристаллы со свежесколотой поверхностью (плоскость  $ab$ ) толщиной 0.5—1 мм помещались в вакуумируемую ячейку. Исследовались изменения  $\Phi_s(\lambda)$  после различных экспозиций кристаллов на воздухе и под влиянием контакта с растворами электролитов, обычно используемыми в качестве электродов при измерениях фотопроводимости. В измерениях  $\Phi_s(\lambda)$  освещению производилось светом, поляризованным вдоль оси  $b$ . Значения  $k(\lambda)$  для расчета  $l_d$  и  $l_s$  из (1) взяты из [6], где точность их измерения — 10%. При построении спектров  $\Phi_s(\lambda)$  предполагалось, что при  $kl_d \ll 1$ , т. е. при  $k \ll 10^3 \text{ см}^{-1}$ , в области 410—415 нм поверхностное тушение мало, и  $\Phi_s = 1$ . Спектры квантового выхода  $\alpha(\lambda)$  в области  $\lambda \geq 392 \text{ нм}$  измерены для неполяризованного света импульсным методом [7], а для области 350—400 нм — из спектра фототока при продольном освещении в сильных полях. Эффективность образования электронов и дырок при синглет-синглетной аннигиляции [8] мала при низких интенсивностях света, так что измеряемые значения  $\alpha(\lambda)$  относятся только к процессу распада экситонов на примеси, в котором образуются только свободные дырки. Квантовый выход электронов по этой причине в 30—50 раз меньше  $\alpha(\lambda)$ . Точность абсолютных значений составляет 20%, а относительных значений  $l_d$  и  $\alpha$  — 10%.



Спектры  $\Phi_s(\lambda)$  и расчет по ним  $l_d$  и  $l_s$  показаны на рис. 1. Найденные значения даны в таблице, из которой следует: пребывание на воздухе резко увеличивает скорость поверхностной гибели и сравнительно слабо уменьшает  $l_d$ , в отсутствие кислорода раствор электролита увеличивает  $s$  и не влияет на  $l_d$ , совместное действие кислорода и электролита уменьшает и  $l_s$  и  $l_d$ . Значения  $l_d$ , приведенные в [1], в 3—4 раза выше, чем в настоящей работе в связи с тем, что авторы [1] использовали заниженные значения  $k(\lambda)$ . Из-за большой анизотропии  $k$  использование неполяри-

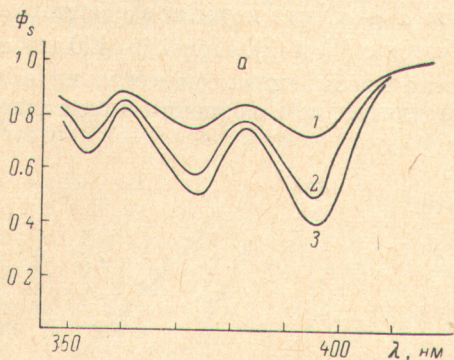


Рис. 1а. Спектры возбуждения флуоресценции.

1 — кристалл со свежесколотой поверхностью в вакууме  $10^{-4}$  тор; 2, 3 — кристаллы после длительного хранения на воздухе, измерения в контакте с электролитом: 2 — 0.1  $\text{N Na}_2\text{SO}_4$ , 3 — 0.1  $\text{N HCl}$ .

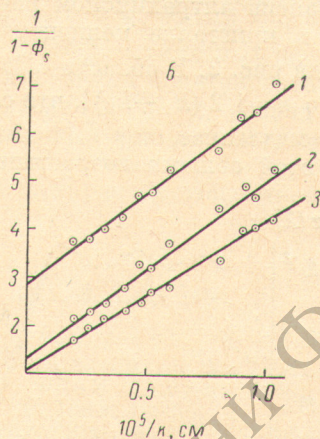


Рис. 1б. Зависимость  $\Phi_s(k)$ .

Номера прямых отвечают спектрам рис. 1а.

зованного света в измерениях  $\Phi_s$ , как это сделано в [1], приводит к большим ошибкам в значении  $l_d$ . В [9]  $l_d$  найдено без учета поверхностной гибели экситонов. Чтобы согласовать наши данные с [9], следует предположить, что для поликристаллических слоев антрацена на стекле, использованных в [9],  $l_s/l_d \approx 1$ . С учетом этой поправки данные [9] отвечают коэффициенту диффузии  $D \approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{сек.}^{-1}$ . При  $\tau_s = 4.2 \text{ нсек.}$  [10] и  $l_d = 720 \text{ \AA}$ ,  $D = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{сек.}^{-1}$ ; последнее значение, однако, завышено, так как не учитывает увеличения  $\tau_s$  за счет реабсорбции. Из тушения флуоресценции антрацена примесями найдены близкие значения  $D$ :  $1 \cdot 10^{-2}$  [11] и  $5 \cdot 10^{-3}$  [12].

Диффузионная и поверхностная длина синглетных экситонов и квантовый выход фотоэффекта в кристаллах антрацена

Время пребывания на воздухе	Кристаллы в контакте с воздухом		0.1 N $\text{Na}_2\text{SO}_4$			0.1 N $\text{HCl}$		
	$l_d, \text{ \AA}$	$l_s, \text{ \AA}$	$l_d, \text{ \AA}$	$l_s, \text{ \AA}$	$\alpha$	$l_d, \text{ \AA}$	$l_s, \text{ \AA}$	$\alpha$
< 3 мин.	730	1350	690	140	$6 \cdot 10^{-3}$	650	60	$8 \cdot 10^{-3}$
15 мин.	650	430	500	105	—	—	—	—
30 мин.	620	370	390	110	$1.5 \cdot 10^{-2}$	350	35	$2.5 \cdot 10^{-2}$
1 час	590	320	360	105	—	—	—	—
24 часа	590	320	350	100	$2.5 \cdot 10^{-2}$	350	30	$2.5 \cdot 10^{-2}$

Согласно данным таблицы, электролит в присутствии кислорода способствует созданию не только поверхностных, но и объемных центров тушения экситонов. Образование последних обусловлено увеличением скорости объемного окисления антрацена до антрахинона. Для выпол-



нения (1) необходимо, чтобы длина распределения примеси  $x_0$  удовлетворяла условию  $kx_0 > 1$  во всей существенной области измерения  $\Phi_s$ , т. е.  $x_0 > 10^{-5}$  см. При этом константа скорости тушения равна

$$\gamma = \frac{1}{\tau_s^0 N_i} \left[ \left( \frac{l_d^0}{l_d} \right)^2 - 1 \right], \quad (3)$$

где  $\tau_s^0$  и  $l_d^0$  соответствуют  $N_i=0$ . Значение  $\gamma$  для тушения флуоресценции антрацена антрахиномом равно  $3 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>·сек.<sup>-1</sup> [13], так что создаваемая в кристалле концентрация примеси  $N_i \sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Спектр  $\alpha(\lambda)$  дан на рис. 2. В области  $\lambda \geq 400$  нм  $\alpha \sim \bar{k}$  [для неполяризованного света взято  $\bar{k}=1/2(k_{\perp}+k_{\parallel})$ ], что согласуется с (1) и (2). При  $\lambda > 420$  нм  $\alpha$  спадает медленнее, чем  $\bar{k}$ , причем после пребывания кристалла на воздухе  $\alpha$  в этой области возрастает. При длительном хранении кристаллов на

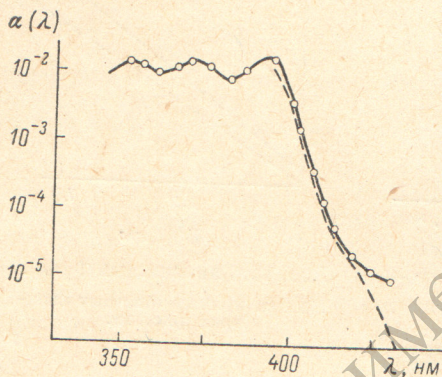


Рис. 2. Спектр квантового выхода фотоэффекта.

Штриховая кривая — спектр  $\bar{k} = 1/2(k_{\parallel} + k_{\perp})$ .

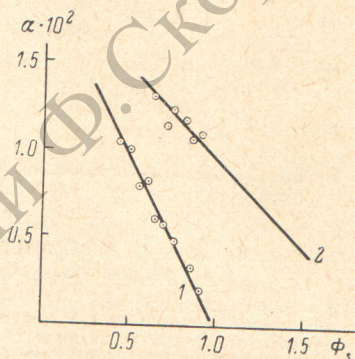


Рис. 3. Зависимость  $\alpha(\Phi_s)$ .

1 — кристалл со свежесколотой поверхностью  $l_d=690$  Å; 2 — кристалл после хранения на воздухе,  $l_d=350$  Å. Электролит — 0.1 NNaSO<sub>4</sub>.

воздухе при 430—440 нм возникает дополнительный максимум  $\alpha(\lambda)$ , который следует отнести к процессу образования дырок при прямом оптическом возбуждении антрахинона.

По данным таблицы при окислении  $\alpha$  возрастает, несмотря на уменьшение  $l_d$ , что говорит о наличии не только поверхностной, но и объемной генерации дырок. При двух указанных процессах генерации для  $\alpha(\lambda)$  находим

$$\alpha = \begin{cases} \xi_s (1 - \beta \Phi_s), & \beta = 1 - \frac{\xi_v}{\xi_s} \left[ 1 - \left( \frac{l_d}{l_d^0} \right)^2 \right], & kx_0 > 1, \\ \xi_s \frac{kl_d}{1 + kl_d} + 2\xi_v kx_0 \ln \left( \frac{l_d^0}{l_d} \right), & kx_0 < 1, \end{cases} \quad (4)$$

где  $\xi_v$  — вероятность образования дырок при тушении экситонов в объеме. На рис. 3 показана зависимость  $\alpha(\Phi_s)$ , найденная из измерений  $\alpha(\lambda)$  и  $\Phi_s(\lambda)$  для неполяризованного света на одном и том же кристалле. Для свежесколотой поверхности  $\beta \approx 1$ , так что преобладает поверхностная генерация, но при наличии примеси в объеме основной вклад дает объемный процесс. При  $l_d/l_d^0 \approx 0.5$ ,  $\beta \approx 1.5-2$  (см. таблицу, рис. 3),  $\xi_v/\xi_s \approx 0.5$ , т. е. вероятности образования дырок в объеме и на поверхности близки. В согласии с (4),  $\alpha \sim \bar{k}$  в области края поглощения, и, по данным рис. 2,  $x_0 \leq 10^{-4}$  см.

Тушение флуоресценции слабо зависит от температуры, в то время как  $\alpha$  экспоненциально растет с температурой (энергия активации 0.14—0.18 эв в области 280—340° К). Поскольку тушение экситонов не зависит от температуры, зависимость  $\alpha(1/T)$  обусловлена тем, что распад при-



месного центра, захватившего экситон, с образованием свободной дырки является активированным процессом

$$\xi = \xi_0 e^{-\varepsilon_a/kT}, \quad (5)$$

Скорость ионизации при этом конкурирует со скоростью дезактивации возбужденной примеси. Из найденных значений  $\alpha_s$  и  $\Phi_s$ ,  $\xi = 0.02 - 0.08$  при  $293^\circ \text{K}$  для жидкостных электродов.

Основной вывод настоящей работы состоит в том, что образование носителей тока (дырок) как на поверхности, так и в объеме кристалла антрацена происходит за счет термического распада примесных центров, захвативших экситоны, а не путем прямой ионизации экситонов на границе, как предполагалось ранее [2]. Как показано в [14, 15], распад примеси, захватившей экситон, является наиболее эффективным механизмом фотоэффекта в органических фотопроводниках. Особенностью кристаллов антрацена является лишь активированный характер этого процесса.

### Литература

- [1] В. В. Еременко, В. С. Медведев. ФТТ, 2, 1572, 1960.
- [2] L. E. Lyons. J. Chem. Phys., 20, 220, 1955.
- [3] М. В. Курик, Ю. П. Пирятинский. Укр. физ. ж., 15, 1504, 1970.
- [4] В. М. Агранович. Теория экситонов, гл. 9. Изд. «Наука», М., 1968.
- [5] Ш. Д. Хан-Магомедова. Канд. дисс., ФИАН СССР, М., 1968.
- [6] С. В. Марисова. Канд. дисс. ИФАН УССР, Киев, 1968.
- [7] Н. Н. Усов, В. А. Бендерский. Phys. Stat. Solidi, 37, 535, 1970.
- [8] C. L. Braun. Phys. Rev. Lett., 21, 215, 1968.
- [9] O. Simpson. Proc. Roy. Soc., A238, 402, 1957.
- [10] С. Д. Бабенко, В. А. Бендерский, В. И. Гольданский, А. Г. Лаврушко. Phys. Stat. Solidi, 45, 91, 1971.
- [11] В. Л. Зима, А. Н. Файдыш. Опт. и спектр., 20, 566, 1966.
- [12] М. Томига. J. Phys. Soc. Japan, 25, 647, 1968.
- [13] В. Л. Зима, В. М. Корсунский, А. Н. Файдыш. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 519, 1963.
- [14] В. А. Бендерский, Н. Н. Усов, М. И. Федоров. ДАН СССР, 183, 1117, 1968.
- [15] В. Х. Брикенштейн, В. А. Бендерский. ДАН СССР, 191, 122, 1970.

Поступило в Реакцию 8 февраля 1971 г.