

05.2; 07;12

ДВУХФОТОННАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОНОР-АКЦЕПТОРНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

© Р.Т.Дек, А.Ю.Пирятинский,
Ю.П.Пирятинский, Е.С.Репецкий

Среди материалов, которые могут быть использованы в системах регистрации и преобразования инфракрасного (ИК) лазерного излучения в видимое, весьма перспективны органические кристаллы с внутримолекулярным переносом заряда в возбужденном состоянии и обладающие значительной оптической нелинейностью. Некоторые из этих материалов, а именно органические полярные кристаллы, уже используются в нелинейной оптике для генерации второй гармоники [1,2].

В этой статье нами представлены результаты исследований спектров разрешенной во времени фотолюминесценции (ФЛ) при ультрафиолетовом (УФ) ($\lambda_{\text{exc}} = 337.1 \text{ нм}$) и ИК ($\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ нм}$) лазерном возбуждении ряда новых оптически нелинейных органических кристаллов, состоящих из молекул гетероциклических производных $R-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$, где R — донор электронов (молекулы карбазола, акридона, индола или фенотиазина). Структурные формулы исследуемых соединений представлены на рис. 1. Причиной исследования кристаллов послужило то, что при лазерном ИК возбуждении кристаллов 3, 4, 4-трицианобутадиенкарбазола (ЦБК), 3, 4, 4-трицианобутадиенакридона (ЦБА) и 3, 4, 4-трицианобутадиениндола (ЦБИ) наблюдалась интенсивная видимая ФЛ, которую мы рассматриваем как двухфотонную.

Характерной особенностью наблюдаемой нами двухфотонной ФЛ явились квадратичная зависимость ее интенсивности от интенсивности ИК возбуждения, низкий порог возбуждения, выравнивание ее квантового выхода с квантовым выходом однофотонной ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$) ФЛ с ростом уровня возбуждения. Для кристаллов 3, 4, 4-трицианофенотиазина (ЦБФ) двухфотонная ФЛ при 300 К не наблюдалась. Для всех исследуемых кристаллов (ЦБК, ЦБА и ЦБФ) также не было обнаружено излучение второй гармоники.

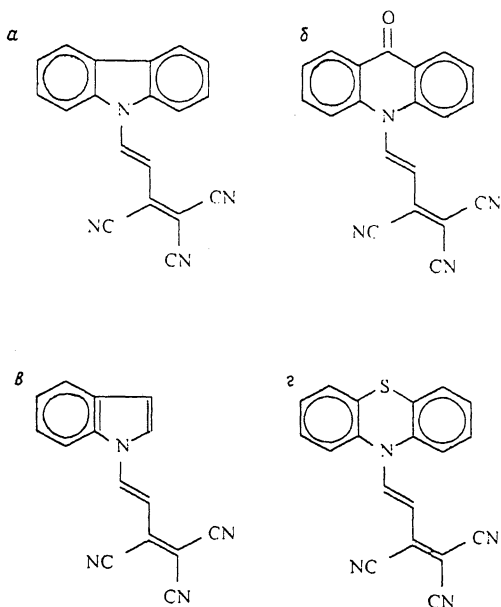


Рис. 1. Молекулярная структура исследуемых веществ. а — 3, 4, 4-трицианобутадиенкарбазол (ЦБК); б — 3, 4, 4-трицианобутадиенакридон (ЦБА); в — 3, 4, 4-трицианобутадиениндол (ЦБИ).

Исследуемые кристаллы представляли собой плоскопараллельные пластинки размером $3 \times 2 \times 0.5$ мм и больше. Все они имели хорошо развитую аб-плоскость и были вытянуты вдоль b-направления кристалла. Для возбуждения однофотонной ФЛ использовались азотный лазер ($\lambda_{\text{exc}} = 337.1$ нм, длительность возбуждающего импульса $t_{\text{imp}} = 10$ нс, частота повторения импульсов $f_{\text{imp}} = 100$ Гц) и вторая гармоника АИГ: Nd^{3+} лазера ($\lambda_{\text{exc}} = 532$ нм, $t_{\text{imp}} = 15$ нс, $N_{\text{imp}} = 0.05 - 1$ МВт, $f_{\text{imp}} = 50$ Гц). Как молекулярные растворы, так и кристаллы исследуемых веществ под воздействием света обладают значительным внутримолекулярным переносом заряда с полосами поглощения в УФ и видимой области спектра. Возбуждение однофотонной ФЛ попадало в спектральную область значительного внутримолекулярного поглощения. Спектры однофотонной ФЛ для $\lambda_{\text{exc}} = 337.1$ нм и $\lambda_{\text{exc}} = 532$ нм подобны. Возбуждение двухфотонной ФЛ кристаллов попадает в область оптической прозрачности, где коэффициент поглощения ИК лазерного излучения близок к 0.1 см^{-1} . Никаких сильных оптических переходов (синглет-синглетных, синглет-триплетных и других) здесь не обнаружено. Для регистрации разрешенной во времени одно- и двухфотонной ФЛ нами исполь-

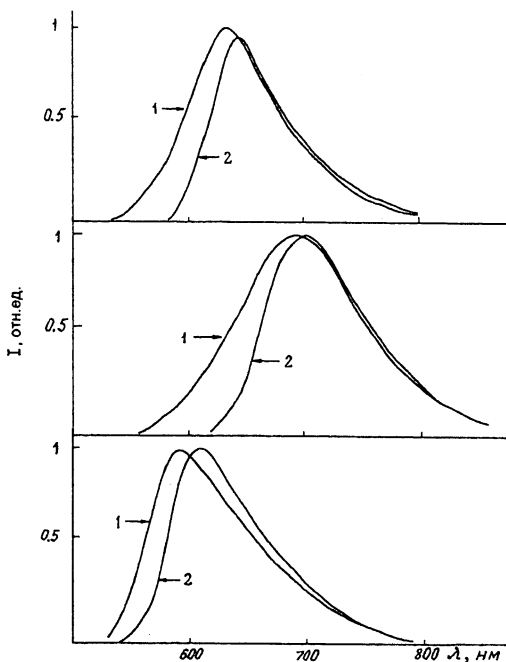


Рис. 2. Спектры однофотонной (кривые 1) и двухфотонной (кривые 2) фотолюминесценции кристаллов: а — ЦБК, б — ЦБА, в — ЦБИ. $T = 300$ К.

зовалась стробоскопическая система регистрации [3]. Она позволяла записывать кинетику и спектр ФЛ с различной временной задержкой t_{del} относительно максимума лазерного импульса. Измерение ФЛ кристаллов велось со стороны аб-плоскости.

На рис. 2 представлены спектры однофотонной (кривые 1) и двухфотонной (кривые 2) ФЛ кристаллов ЦБК, ЦБА и ЦБИ (а, б и в соответственно), измеренные в момент времени $t_{del} = 0$ нс. Для кристаллов ЦБФ одно- и двухфотонная ФЛ при 300 К не наблюдалась. Различие между спектрами одно- и двухфотонной ФЛ проявляется с коротковолновой стороны. В спектрах однофотонной ФЛ с коротковолновой стороны от указанных выше полос имеются плечи, интенсивность которых с ростом t_{del} уменьшается. У двухфотонных спектров ФЛ их нет. Для больших t_{del} спектры одно- и двухфотонной ФЛ подобны. Форма спектров двухфотонной ФЛ почти не зависит от t_{del} . Измеренное для кристаллов ЦБК время жизни одно- и двухфотонной ФЛ при 300 К составляло 1.2 и 1.3 нс, а для кристаллов ЦБА — 1.2 и 3.5 нс соответственно. Наблюдается корреляция между по-

тенциалами ионизации I_d донорных R частей молекул и положением максимумов полос двухфотонной ФЛ. С уменьшением I_d максимумы полос ФЛ смещаются в длинноволновую сторону.

Двухфотонная ФЛ наблюдалась только для монокристаллов, полученных из растворов, и не наблюдалась для поликристаллических аморфных пленок, полученных из расплава между двумя кварцевыми пластинками (за исключением ЦБК) или путем термического напыления. В некоторой степени это можно связать с критической зависимостью двухфотонной ФЛ от межмолекулярного расстояния в них. Так, исследование разрешенной во времени однофотонной ФЛ термически напыленных поликристаллических пленок ЦБК показало, что она в значительной мере определяется излучением из преддимерных и эксимерных состояний, для которых межмолекулярное расстояние в основном состоянии значительно больше, чем в возбужденном, и больше, чем в кристалле [4].

Исследования спектров отражения и возбуждения фотопроводимости (ФП) кристаллов ЦБК и ЦБА показали, что межмолекулярное взаимодействие в этих кристаллах является одномерным, а ФП собственной. Мы предполагаем, что спектральное положение максимумов полос возбуждения собственной ФП (608 и 618 нм для кристаллов ЦБК и ЦБА соответственно) отражает энергетический зазор между проводящими зонами для электронов и дырок в них.

Из сравнения спектров отражения и возбуждения собственной ФП кристаллов ЦБК и ЦБА установлено, что проводящие зоны для электронов в них расположены несколько ниже уровней (зон) низжайших возбужденных состояний внутримолекулярного переноса заряда. Такая ситуация ранее наблюдалась для монокристаллов фенатазина [5].

Из проведенных нами исследований установлено, что однофотонная ФЛ определяется излучением из состояний внутри- и межмолекулярного переноса заряда (ПЗ-экситонов), а двухфотонная — излучением ПЗ-экситонов. Из [2,6] известно, что двухфотонное поглощение и ФЛ описываются поляризацией третьего порядка. Для одномерных структур наблюдается сильная зависимость гиперполяризуемости от длины молекулярной цепочки и делокализации в ней электрона. Из этого следует, что низкий порог возбуждения двухфотонной ФЛ и ее высокая интенсивность для кристаллов гетерил-трицианобутадиенов могут определяться их одномерностью, малым расстоянием между акцепторными и донорными группами соседних молекул в молекулярной цепочке, перпендикулярной b -оси кристалла, возбуждением ПЗ-экситонов, способных к сильной делокализации.

Исследование обнаруженной нами интенсивной двухфотонной ФЛ для кристаллов гетероциклических производных показало, что подобные кристаллы, обладающие высокой гиперполяризуемостью, могут найти применение в оптоэлектронных устройствах обнаружения и преобразования лазерного ИК излучения в видимое и заменить пироэлектрические приемники.

Список литературы

- [1] Шемла Д., Зисс Ж. Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов. М., 1989. Т. I. 528 с.
- [2] Шемла Д., Зисс Ж. // Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов. М., 1989. Т. II. 248 с.
- [3] Пирятинский Ю.П., Чаянов Б.А. // Химическая физика. 1984. Т. 3. № 6. С. 858–866.
- [4] Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М., 1985. Т. I. 543 с.
- [5] Petelenz P., Danielak R., Gorczyca B., Michalak A.F. // Chem. Phys. 1993. V. 98. N 4. P. 1–3.
- [6] Бломберген Н. Нелинейная спектроскопия. М., 1979. 586 с.

Университет Толидо
США
Институт физики
НАН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
9 ноября 1995 г.