

САМОПОДАВЛЕНИЕ ЭКСИТОН-ЭКСИТОННОЙ АННИГИЛЯЦИИ В ПЛОТНОЙ СИСТЕМЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭКСИТОНОВ

А.А.Делюков, Г.В.Климушева, А.В.Турчин

Обнаружено резкое падение эффективности триплет-триплетной аннигиляции в кристаллах бензофенона ($C_{13}H_{10}O$) при концентрациях экситонов $10^{18} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$ вблизи 4,2 К, которое связывается с подавлением миграции экситонов, вызванным межэкситонным взаимодействием.

Из числа явлений, которые могут происходить в молекулярных кристаллах при сближении экситонов, наиболее полно изучена экситон-экситонная аннигиляция. Экспериментальному изучению других возможных проявлений взаимодействия молекулярных экситонов, в частности, поиску биекситонов и более сложных многоэкситонных агрегатов — кластеров, капель — до настоящего времени посвящены всего несколько работ¹⁻³.

Важнейшим и в то же время наименее изученным является вопрос о механизмах взаимодействия молекулярных экситонов и соответствующем потенциале взаимодействия. Ясно, однако, что наиболее явно это взаимодействие проявит себя, если вызываемое им смещение молекулярных уровней $\delta\epsilon(\bar{r})$ (\bar{r} — среднее расстояние между соседними экситонами) будет не мало в сравнении с шириной экситонной зоны Δ . Можно ожидать, что при выполнении условия $|\delta\epsilon(\bar{r})| \sim \Delta$ на движение экситонов будет существенно влиять образуемая ими подвижная дефектная структура.

Сходная ситуация встречается при исследовании квантовой диффузии примесных атомов в кристаллах, теория которой развита Каганом и Максимовым⁴. Следуя⁴, можно ожидать, что дальнейшее увеличение $\delta\epsilon(\bar{r})$ (например, путем повышения концентрации экситонов), если температура невысока, $kT < |\delta\epsilon(\bar{r})|$, должно привести к квазижидкостному режиму диффузии экситонов, образованию экситонных кластеров, а затем и к полной самолокализации в экситонной системе. Нельзя исключать и формирование большого кластера с дальним порядком⁴, т.е. в данном случае экситонного кристалла. Выполнение условия $\Delta < |\delta\epsilon|$ особенно вероятно для триплетных экситонов (ТЭ), зоны которых, определяемые резонансным взаимодействием обменной природы, обычно уже 5 см^{-1} .

Ниже описаны эксперименты, в которых спектрально-кинетическим методом изучалось влияние концентрации ТЭ в кристаллах бензофенона на эффективность их аннигиляции и на распределение их по энергии. Большое время жизни ТЭ в указанном кристалле (около 2 мс) и близкая к единице вероятность интеркомбинационной конверсии позволяют получать большие концентрации ТЭ путем оптической накачки кристалла в первое возбужденное синглетное состояние S_1 . Накачка осуществлялась азотным лазером ЛГИ-21 с длительностью импульса около 10 нс и энергией импульса около 30 мкДж. Максимальная концентрация ТЭ достигала 10^{20} см^{-3} (расчетное значение).

На рис. 1 приведены кривые затухания интегральной (по спектру) экситонной флуоресценции кристалла бензофенона, полученные при $T = 4,2 \text{ К}$ для двух значений начальной концентрации ТЭ $n_0 \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $n_0 \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Первая хорошо аппроксимируется обычным уравнением

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma n^2, \quad (1)$$

если константу экситон-экситонной аннигиляции γ положить равной $5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ и проинтегрировать решение по объему образца с учетом поглощения возбуждающего света. Лишь при затухании экситонов при $n > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ можно пренебречь.

При $n_0 = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ решение уравнения (1) дает другую кривую затухания (кривая 3 на рис. 1). Наблюдаемая в этих условиях скорость затухания (кривая 2) оказывается намного

меньше расчетной. При этом переход от одного типа затухания к другому происходит постепенно в диапазоне концентраций $10^{18} \div 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Представляется, что наиболее вероятной причиной резкого отставания скорости аннигиляции от расчетного значения является взаимодействие экситонов, которое не может в данном случае считаться малым. Дело в том, что при переходе молекулы бензофенона из основного состояния S_0 в триплетное T_1 изменяется ее статический дипольный момент (напомним, что молекула $C_{13}H_{10}O$ не имеет центра инверсии). Изменение составляет около 1 дебая и направлено вдоль CO -связи молекулы. Фактически это эквивалентно наличию у ТЭ дипольного момента. Оценки показывают, что энергия диполь-дипольного взаимодействия двух ТЭ лежит в пределах от -25 до 30 см^{-1} , и что уже при $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ эта часть энергии взаимодействия на среднем расстоянии превысит резонансное ($\lesssim 1 \text{ см}^{-1}$). Естественно ожидать, что это затруднит миграцию ТЭ и определяемую ею аннигиляцию.

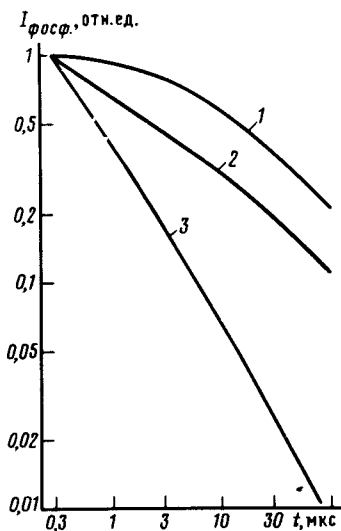


Рис. 1. Затухание экситонной фосфоресценции кристалла бензофенона: 1 — $n_0 \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 2 — $n_0 \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 3 — расчет. За единицу принята интенсивность фосфоресценции при $t = 300 \text{ нс}$

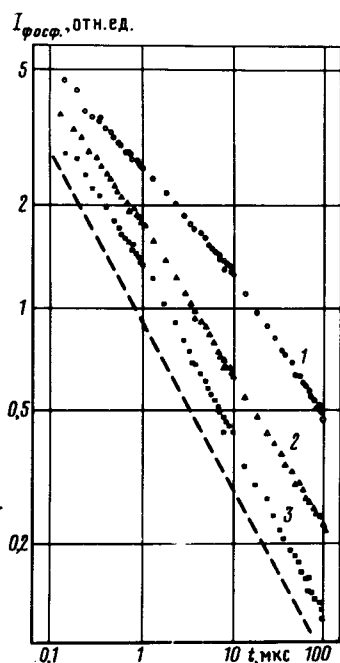


Рис. 2. Затухание экситонной фосфоресценции кристалла бензофенона при $n_0 \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$: 1 — $T = 4,2 \text{ К}$ (в жидком гелии); 2 — $T = 4,5 \text{ К}$; 3 — $T = 15 \text{ К}$

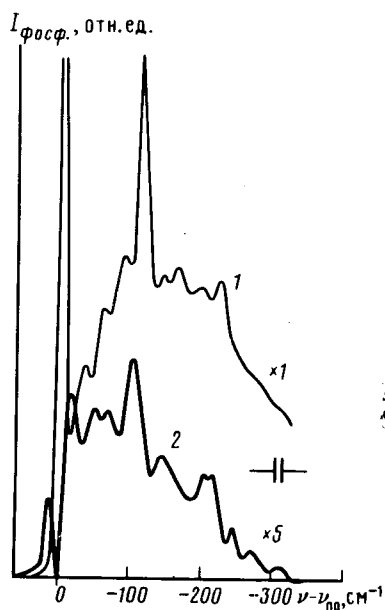


Рис. 3. 1 — начальный участок спектра фосфоресценции кристалла бензофенона при $T = 4,2 \text{ К}$ ($n_0 \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$); 2 — разность нормированных спектров, полученных при $n_0 \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $n_0 \approx 1,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$

В пользу такой интерпретации свидетельствует ускорение аннигиляции ТЭ высокой плотности при повышении температуры (рис.2). Следует отметить, что кинетика затухания экситонного свечения при $T > 4,2 \text{ К}$ близка к зависимости $t^{-1/2}$, характерной для дальнедействующей диполь-дипольной рекомбинации статических возбуждений. Однако возможность такого рода рекомбинации для триплетных возбуждений пока не подтверждена.

О взаимодействии экситонов в данной системе можно судить и по изменениям в спектре их фосфоресценции, которые возникают при $n_0 \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и нарастают по мере повышения концентрации.

На рис. 3 показана разность двух спектров фосфоресценции кристалла бензофенона, различающихся по накачке в 7 раз и нормированных по максимуму полосы чисто электронного перехода $\nu_{00} = 24194 \text{ см}^{-1}$. Спектры были измерены на отрезке времени от $t_1 = 2 \text{ мкс}$ до $t_2 = 50 \text{ мкс}$ после импульса накачки. Разностный спектр показывает наличие заметного чис-

ла возбужденных состояний ниже энергии 00-перехода свободных экситонов, что, по-видимому, связано с объединением части экситонов в кластеры.

Поскольку к изменениям в спектре мог привести также нагрев кристалла импульсом накачки, была сделана экспериментальная оценка температуры возбужденной части кристалла в интересующем диапазоне времен. С этой целью в тех же условиях измерялись спектры смешанных кристаллов, содержавших 95% дейтеробензофенона $C_{13}D_{10}O$ и 5% бензофенона. Последний образует в этом случае ловушки глубиной около 30 см^{-1} . Зависящее от времени соотношение свечения экситонов и ловушек после импульса, возбуждающего главным образом экситоны, дает верхнюю оценку для температуры кристалла. Установлено, что через 10 мкс после импульса накачки температура светящейся части кристалла, погруженного в жидкий гелий при $T = 4,2 \text{ К}$, не превышает 7 К. Изменения спектра экситонной фосфоресценции кристалла бензофенона в интервале температур от 4,2 до 7 К незначительны.

Обнаруженное явление самоподавления диффузии экситонов малого радиуса при повышении их концентрации во многом подобно самолокализации примесных атомов в процессе их квантовой диффузии при наличии межпримесного взаимодействия. Следует отметить, однако, что в случае ТЭ масштаб энергий взаимодействия смещен в сторону больших значений, что способствует усилению взаимодействия локализованных экситонов с фононами и, вероятно, мешает полной самолокализации экситонов.

Вопросы расшифровки разностного спектра, количественного объяснения кинетики затухания экситонного свечения при большой плотности экситонов нуждаются в более детальных исследованиях.

Литература

1. Бендерский В.А., Бескровный В.М., Брикентштейн В.Х., Броуде В.Л., Лаврушко А.Г., Овчинников А.А. ЖЭТФ, 1977, 72, 106.
2. Benderskii V.A., Brikenstein V.Kh., Misochko Ye. Ya., Vidmont N.A., Korshunov V.V. Mol. Cryst. Lid. Cryst., 1980, 57, 47.
3. Криокристаллы. Под ред. Веркина Б.И., Прихотько А.Ф. Киев: Наукова думка, 1983, с. 526.
4. Каган Ю., Максимов Л.А. ЖЭТФ, 1984, 87, 348; 1985, 88, 992.