

## СУЖЕНИЕ ФОНОННЫХ СПУТНИКОВ В СПЕКТРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МЕЛКИХ ЛОКАЛЬНЫХ ЭКСИТОНОВ

*К. П. Мелетов, Э. И. Рашба, Е. Ф. Шека*

Обнаружено сужение фононных спутников в спектрах низкотемпературной (4,2К) люминесценции мелких локальных экситонов в изотопно примесных кристаллах дейтеронафталинов по мере уменьшения глубины примесного уровня. Обнаруженный эффект является следствием частичной делокализации волновой функции экситона.

Приближение уровня локального экситона к краю экситонной зоны сопровождается прогрессивной делокализацией волновой функции экситона. Следствием делокализации является хорошо известное гигантское изменение интенсивности полосы локального экситона – ее разгорание или погасание [1]. В настоящей работе мы наблюдали родственный эффект в фононном крыле полосы люминесценции локального экситона. Здесь уменьшение глубины локального уровня сопровождается полной перестройкой формы крыла: в нем резко усиливаются участки, отвечающие вкладу длинноволновых фононов, и подавляются промежуточные области.

Возникающая картина отвечает постепенному переходу от типа поведения, отвечающего люминесценции глубоких уровней (широкое крыло, повторяющее взвешенную плотность состояний фононов), к типу поведения, отвечающего низкотемпературной люминесценции зонных экситонов — несколько узких спутников, отвечающих предельным частотам длинноволновых фононов [2].

Измерение спектров низкотемпературной люминесценции кристаллов нафталина с изотопической примесью, молекулы которой образуют мелкий локальный уровень под дном экситонной зоны кристалла-растворителя, производилось для четырех примесных кристаллов:  $C_{10}D_8$  с примесью  $C_{10}H_8$ , (ниже I);  $C_{10}D_8$  с примесью  $2\alpha-C_{10}H_6D_2$  (II);  $2\alpha-C_{10}H_6D_6$  с примесью  $C_{10}H_8$  (III);  $4\alpha-C_{10}H_4D_4$  с примесью  $C_{10}H_8$  (IV). Глубина примесного уровня равна 49, 30, 18 и 8  $см^{-1}$  для кристаллов I — IV, соответственно. Монокристаллы выращивались сублимацией в атмосфере азота и имели вид лепестков толщиной 50 — 100 мкм с развитой плоскостью  $ab$ . Люминесценция возбуждалась светом киловаттной ксеноновой лампы через монохроматор ДМР-4. Фотоэлектрическая регистрация спектров производилась с помощью спектрографа ДФС-13 с приставкой ФЭП-2. Спектры люминесценции регистрировались в области чисто электронного 00-перехода и вибронного 01-перехода с участием внутримолекулярного неполносимметричного колебания  $b_{3g}$  (509  $см^{-1}$  для  $C_{10}H_8$ ). Спектральная ширина щели составляла 3  $см^{-1}$ .

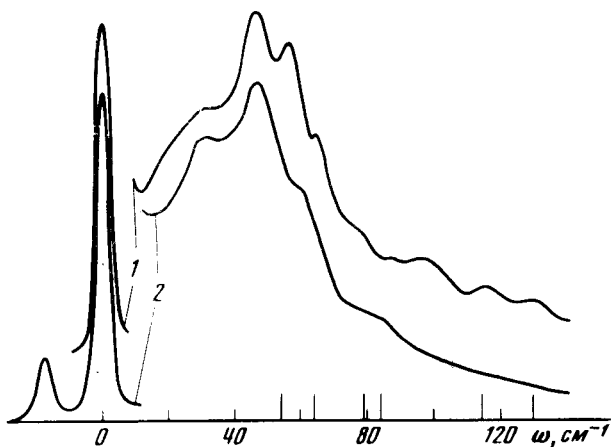


Рис. 1. Спектры люминесценции примеси  $C_{10}H_8$  в  $C_{10}D_8$  в области 00- (кривая 1) и 01- (кривая 2) переходов при 4,2К. Вертикальными отрезками указаны частоты предельных  $g$ -фононов кристалла  $C_{10}D_8$  [3]

На рис. 1 приведены спектры люминесценции кристалла I при 4,2К (понижение температуры до 2К не приводит к существенным изменениям) в области 00- и 01-переходов. В обоих случаях спектр состоит из узкой (полуширина 4 — 8  $см^{-1}$ ) бесфононной линии (БФЛ) и протя-

женного ( $120 - 140 \text{ см}^{-1}$ ) длинноволнового фононного крыла (ФК). Между БФЛ и ФК обоих переходов имеется существенное различие.

БФЛ 01-перехода дублетна. Более интенсивная полоса дублета соответствует переходам с возбуждением колебаний примесной молекулы, а менее интенсивная — колебаний молекул кристалла-растворителя. Такое расщепление БФЛ было обнаружено Броуде и др. [4] и затем повторно изучено в [5]. Оно связано с частичной делокализацией возбуждения на мелких примесных уровнях. Степень делокализации определяется отношением интенсивности "кристаллической" части БФЛ, отмеченной на рис. 1 звездочкой, к суммарной интенсивности БФЛ.

Различие ФК 00- и 01-переходов выражено в том, что в ФК 00-перехода появляется дополнительная структура, отсутствующая в 01-переходе. Задача настоящей работы состоит в выяснении механизма формирования этой структуры, которую мы связываем с длинноволновыми оптическими фононами.

При уменьшении глубины примесного уровня происходит эволюция БФЛ и ФК 00- и 01-переходов. Относительная интенсивность кристаллической компоненты дублета БФЛ 01-перехода растет, обе компоненты сближаются. ФК этого перехода практически при этом не меняется. Увеличение доли кристаллической компоненты дублета БФЛ означает увеличение делокализации примесного возбуждения [4]. В случае исследованных кристаллов степень делокализации увеличивается от 17% (кристалл I) до  $\approx 50\%$  (кристалл IV) при изменении глубины уровня от 49 до  $8 \text{ см}^{-1}$ .

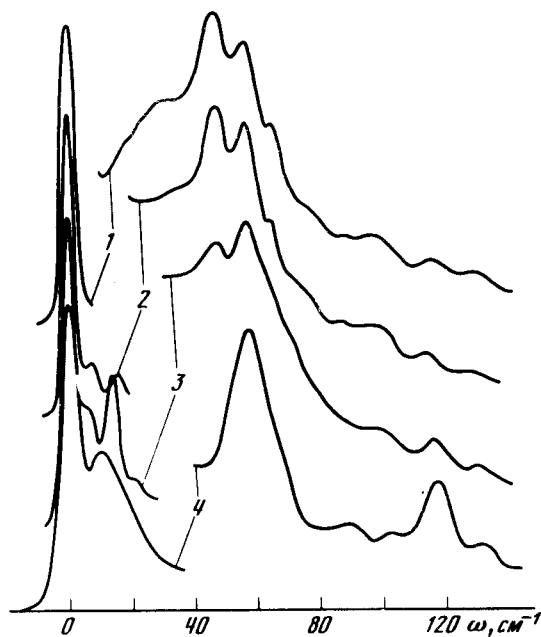


Рис. 2. Спектры люминесценции примеси  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  в  $\text{C}_{10}\text{D}_8$  (кривая 1);  $2\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{D}_2$  в  $\text{C}_{10}\text{D}_8$  (кривая 2);  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  в  $2\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_2\text{D}_6$  и  $4\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_4\text{D}_4$  (кривые 3 и 4, соответственно) в области 00-перехода при 4,2К

На рис. 2 представлены БФЛ и ФК 00-переходов в кристаллах I – IV. БФЛ одинаковы у всех кристаллов (дополнительная структура вблизи БФЛ у кристаллов II и III связана с наличием небольшого количества

дейтеропримесей в препаратах). Положения максимумов полос ФК относительно БФЛ изменяются слабо. Напротив, интенсивность дополнительных полос ФК быстро возрастает при переходе от кристалла I к кристаллу IV. Именно этот экспериментальный факт является основным для предлагаемой интерпретации дополнительной структуры. Действительно, при уменьшении глубины уровней растет вклад длинноволновых составляющих в волновую функцию локального экситона; поэтому можно ожидать одновременного роста вклада длинноволновых фононов в ФК спектра примесной люминесценции.

Интенсивность основного максимума при  $48 \text{ см}^{-1}$ , обусловленного пиком плотности фононных состояний кристаллов-растворителей, отвечающим коротковолновым акустическим фононам [5], непрерывно падает, и в кристалле IV совсем исчезает. Вместо него появляется пик на расстоянии  $12 \text{ см}^{-1}$  от БФЛ, связанный с длинноволновыми акустическими фононами.

На рис. 3 приведены спектры люминесценции кристалла IV в области 00- и 01-переходов. БФЛ заметно уширена в 01-переходе по сравнению с 00-переходом из-за сильного перекрытия кристаллической и примесной компонент дублета БФЛ. Однако основным является различие в структуре ФК обоих переходов. По существу, структура ФК в 00-переходе определяется длинноволновыми акустическими и оптическими фононами кристалла-растворителя, и крайне напоминает спектр низкотемпературной собственной люминесценции [2]. Структура ФК 01-перехода по-прежнему (см. рис. 1) определяется взвешенной плотностью фононных состояний во всем  $k$ -пространстве.

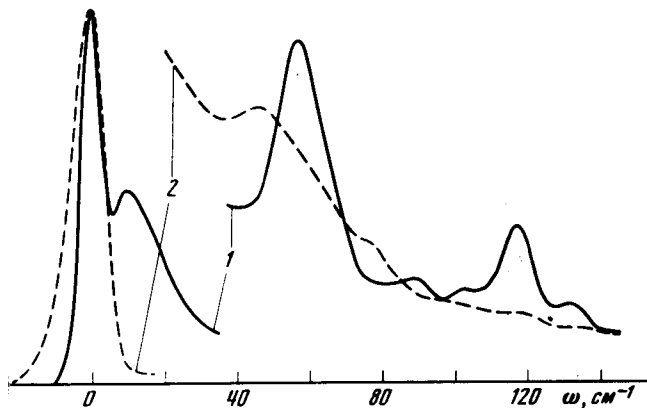


Рис. 3. Спектры люминесценции примеси  $C_{10}H_8$  в  $4\alpha-C_{10}H_4D_4$  в области 00- (кривая 1) и 01- (кривая 2) переходов при 4,2К

Строгий расчет подтверждает предложенную качественную картину. Мы приводим результат для случая, когда имеются только одна экситонная и одна фононная зоны, а матричный элемент экситон-фононного взаимодействия  $\gamma$  зависит только от фононного импульса  $q$ . Тогда отношение матричных элементов перехода с испусканием решеточного фо-

нона  $q$  к матричному элементу чисто электронного перехода:

$$m(q) \sim \gamma(q) \frac{G^{\circ}(0, \epsilon_i - \Omega(q))}{G^{\circ}(0, \epsilon_i)} \left\{ G^{\circ}(q, \epsilon_i) + \frac{v \Delta}{1 - \Delta G_{\circ}(\epsilon_i - \Omega(q))} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} G^{\circ}\left(k - \frac{q}{2}, \epsilon_i - \Omega(q)\right) G^{\circ}\left(k + \frac{q}{2}, \epsilon_i\right) \right\}$$

Здесь  $G^{\circ}(k, \epsilon) = (\epsilon - \epsilon(k))^{-1}$  — гриновская функция экситона в идеальном кристалле,  $\epsilon(k)$  и  $\Omega(q)$  — законы дисперсии экситона и фонона,  $G_{\circ}(\epsilon) = \text{Sp} G^{\circ}(k, \epsilon)$ ,  $\Delta$  — изотопический сдвиг электронного уровня в молекуле,  $\epsilon_i$  — положение примесного уровня в кристалле,  $v$  — объем элементарной ячейки. Пусть дно экситонной зоны находится в  $k = 0$  (как это имеет место в нафталине), причем  $\epsilon(0) = 0$ . Ограничиваясь первым членом в скобке видим, что он убывает с ростом  $q$  тем быстрее, чем меньше глубина уровня  $|\epsilon_i|$ . С ростом  $q$  убывает также первый фактор  $G^{\circ}(0, \epsilon_i - \Omega(q))$ . В результате при малых  $|\epsilon_i|$  зоне оптических фононов с шириной  $\delta\Omega$  отвечает структура с шириной  $\sim \delta\Omega(\epsilon_i/M)^2 \ll \delta\Omega$  вблизи  $\Omega(0)$ ;  $M$  — полуширина экситонной зоны. Должен также возникать акустический спутник на расстоянии  $\sim \min\{|\epsilon_i|, |\mu s^2 \epsilon_i|^{1/2}\}$  от электронной полосы;  $s$  — скорость звука,  $\mu$  — эффективная масса экситона. В промежутках люминесценция должна ослабевать в сравнении со спектром глубоких центров.

Имеется общее качественное согласие между экспериментальными данными и теорией: спутник с частотой  $\approx 120 \text{ см}^{-1}$  почти совпадает с предельной частотой  $a_g$ -фононов, возникает низкочастотный акустический спутник. Однако ситуация осложняется тем, что экситонная зона в нафталине является плоской в  $c$ -направлении, и вследствие этого значения  $k_c$  для примесных состояний, по-видимому, не являются малыми. Поэтому возможно, что основной максимум  $59 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, кривая 4) отвечает массиву  $b_g$ -фононов с малыми проекциями  $k_a$  и  $k_b$  и широким диапазоном  $k_c$ .

Мы с благодарностью вспоминаем плодотворные дискуссии с В.Л.Броуде на начальных стадиях этой работы.

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР

Институт теоретической физики  
им. Л.Д.Ландау  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
28 декабря 1978 г.

### Литература

- [1] Э.И.Рашба. Оптика и спектроскопия, 2, 568, 1957; В.Л.Броуде, Э.И.Рашба, Е.Ф.Шека. ДАН СССР, 139, 1085, 1961.

- [2] В.К.Долганов, К.П.Мелетов, Е.Ф.Шека. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 1900, 1975.
- [3] M.Ito, M.Suzuki, T.Yokoyama. In "Excitons, Magnons and Phonons in Molecular Crystals, Beirut, Lebanon, 15 - 18 Jan. 1968", London, Cambridge, 1968, p. 1.
- [4] В.Л.Броуде, А.И.Власенко, Э.И.Рашба, Е.Ф.Шека. ФТТ, 7, 2094, 1965.
- [5] F.W.Ochs, P.N.Prasad, R.Kopelman. Chem. Phys., 6, 253, 1974.
- [6] E.L.Bokhenkov, E.M.Rodina, E.F.Sheka, I.Natkaniec. Phys. Stat. Sol. (b), 85, 331, 1978.
-