

ЛОКАЛЬНЫЕ БИЭКСИТОНЫ В КРИСТАЛЛАХ АНТРАЦЕНА

В.Л.Броуде, Н.А.Видмонт, В.В.Коршунов,
А.А.Максимов, И.И.Тартаковский

В условиях интенсивной лазерной накачки в спектрах люминесценции кристаллов антрацена при низких температурах обнаружены новые полосы, появление которых связывается с образованием локальных биэкситонных состояний вблизи дефектных молекул решетки.

При интенсивной оптической накачке (импульсный азотный лазер ЛГИ-21 с $\lambda = 337 \text{ \AA}$) в области собственного поглощения кристалла антрацена при гелиевых температурах обнаружено появление новых интенсивных полос в спектре люминесценции, отсутствующих в спектрах при низких уровнях накачки (ртутная лампа).

Исследования проводились на сублимированных пластинках антрацена, в спектрах люминесценции которых особенно детально изучалась область от 24500 до 2400 см^{-1} , где расположены две бесфононные линии $24350 (B)$ и $24162 \text{ см}^{-1} (C)$ [1], сопровождающиеся фоннными крыльями и принадлежащие несобственному свечению кристалла антрацена. Природа этих линий до сих пор неясна. Глокнер и Вольф [1] связывают их с дефектными состояниями, т.е. со свечением двух сортов деформированных молекул антрацена вблизи химической примеси или дефекта в кристалле. Лайонс и Уоррен [2], с другой стороны, предполагают, что они обязаны свечению примеси одного или нескольких изомеров метил-антрацена в образце. Мы полагаем, что точка зрения Глокнера и Фольфа [1] более правдоподобна по ряду причин и в дальнейшем будем ее использовать, анализируя в какой степени она согласуется с найденными новыми особенностями в спектре.

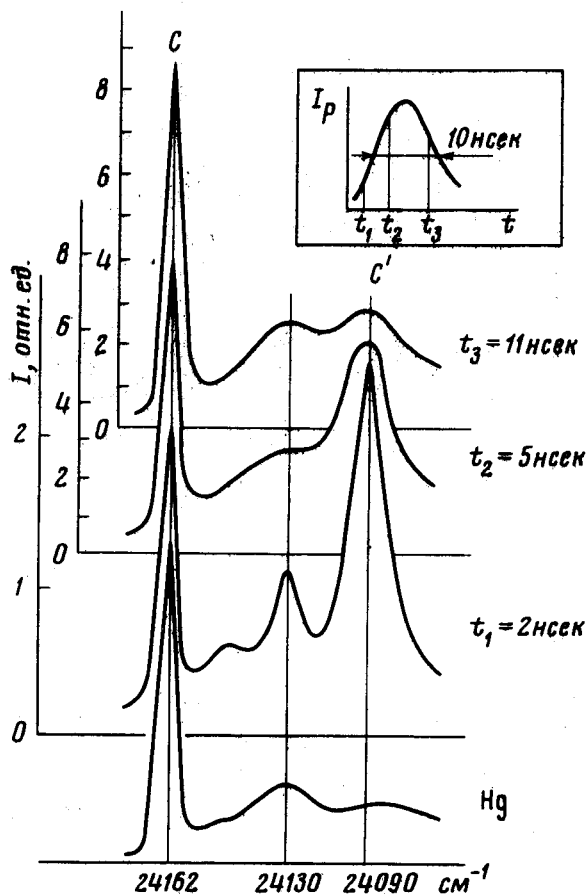
Было установлено, что линии B и C всегда появляются в спектре люминесценции любых специально легированных, либо имеющих исходные загрязнения кристаллов одновременно, и их относительная интенсивность всегда практически одна и та же $I_C/I_B = 1,6 \pm 0,2$. Этот результат согласуется с микрофотограммами спектров, приведенных в работе Лайонса и Уоррена [2].

Полученные сдвиги B и C полос от дна экситонной зоны кристалла антрацена ($\sim 25100 \text{ см}^{-1}$) составляют 750 и 938 см^{-1} соответственно. Эти величины не кажутся аномально большими для дефектных уровней, поскольку сдвиг электронного терма молекулы в кристаллическом поле (газ - кристалл) в антрацене составляет около 2300 см^{-1} . Полосы B и C являются началом электронно-колебательных серий, в которых принимают участие колебания $372, 1169, 1268, 1411$ и 1565 см^{-1} , близкие по величине к колебаниям антрацена ($394, 1167, 1262, 1405$ и 1558 см^{-1}). Грубая оценка по спектру люминесценции от ртутной лампы показывает, что концентрация дефектных молекул составляет $10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Регистрация спектров люминесценции кристаллов антрацена при импульсном возбуждении осуществлялась с разрешением во времени с точностью $0,05 \text{ нсек}$ [3]. На рис. 1 приведены исследуемые спектры при возбуждении ртутной лампой, а также при возбуждении импульсом лазера ($t_p \sim 10 \text{ нсек}$) в разных временных точках этого импульса (стробоскопические измерения [3]).

Из рис. 1 видно, что в некоторые моменты времени в спектре возникает дополнительная интенсивная полоса C' , расположенная на 72 см^{-1} в длинноволновую сторону от бесфононной линии C .

Подобная картина наблюдается и для дефекта B . При этом дополнительная полоса B' возникает на расстоянии 40 см^{-1} в длинноволновую сторону от бесфононной линии B .



На рис. 2 приведены зависимости интенсивности изученных полос C и C' от времени. Как видно из рисунка, свечение в новой полосе C' обладает специфической кинетикой, заметно отличающейся от кинетики свечения полосы C . При этом можно отметить, что импульс свечения в полосе C' на переднем фронте близок к импульсу свечения собственной вибронной полосы спектра люминесценции кристалла антрацена 23692 см^{-1} . Интенсивность этой полосы пропорциональна концентрации экситонов в слое поглощения $n_{\text{ЭКС}}$ и заметно опережает по времени импульс свечения в полосе C .

Аналогичная кинетика свечения наблюдается и для полос B и B' . Появление новых дополнительных полос в области фоновых крыльев видно и во всей серии электронно-колебательных переходов дефектных молекул.

Переходя к интерпретации экспериментальных данных, сразу следует отметить, что наблюдаемые спектральные особенности не могут быть связаны со взаимодействием дефектных центров с неравновесными фононами, накапливающихся в кристалле [4]. Это утверждение основано на отсутствии каких-либо изменений в антистоксовой области спектра дефектных центров (коротковолновые крылья вблизи бесфононных полос дефектной люминесценции).

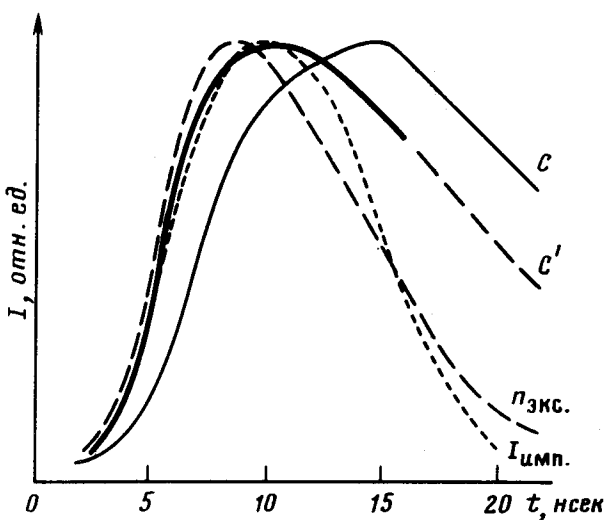


Рис. 2. $I_{\text{имп}}$ — форма импульса накачки, $n_{\text{экс}}$ / 23692 — интенсивность вибронной полосы спектра кристалла антрацена, пропорциональная концентрации свободных экситонов, C — интенсивность полосы C , C' — интенсивность полосы C' ; на спаде импульса накачки она быстро исчезает из спектра и пунктир показывает зависимость от времени интенсивности фоновых крыльев на этой длине волны (4150 Å).

Предлагаемая интерпретация заключается в сопоставлении B' и C' полос с образованием связанного биэкситонного состояния на дефектных молекулах вблизи химической примеси или другого нарушения решетки. В рамках этого предположения находит себе объяснение: быстрая кинетика нового состояния, которая может быть обязана интенсивному оже-процессу рекомбинации, хорошо известному для экситонов в кристалле антрацена [5]. Из этой интерпретации также следует, что никаких изменений в области люминесценции химической примеси, например тетрацена, не должно быть, поскольку двойному возбуждению примеси отвечает состояние, лежащее выше экситонной зоны матрицы. Это было непосредственно подтверждено при измерении кристаллов с примесью молекул тетрацена ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

Следует упомянуть, что автолокализация биэкситонов при лазерном возбуждении наблюдалась в ионных кристаллах [6].

Полученные результаты и, в частности, длинноволновый сдвиг биэкситонных полос B' и C' относительно прямого излучения дефекта — полос B и C , свидетельствуют о наличии притяжения между экситонами в кристаллах антрацена. Это подтверждает полученные ранее данные по возникновению экситонного конденсата в кристаллах антрацена [7].

Энергетическое строение исследованного спектра может быть использовано для оценки энергии взаимодействия экситонов между собой. Предметом наших дальнейших исследований будет также выяснение конструкции дефектных центров и пространственной модели локального биэкситона.

Авторы выражают благодарность Э.И.Рашба и И.Б.Левинсону, принимавшим участие в обсуждении настоящей работы, и Л.А.Мусихину за приготовление образцов.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 июля 1977 г.

Литература

- [1] E. Glockner, H. C. Wolf, Z. Naturforsch., **A24**, 943, 1969.
- [2] L. E. Lyons, L. Y. Warren. Aust. J. Chem., **25**, 1411, 1972.
- [3] В.А.Бенедрский, В.Х.Брикенштейн, В.Л.Броуде, Л.И.Коршунов, А.Г.Лаврушко, И.И.Тартаковский. Опт. и спектр., **39**, 75, 1975; В.Л.Броуде, В.В.Коршунов, И.И.Тартаковский, В.Б.Тимофеев. ФТТ, **17**, 1753, 1975.
- [4] В.Л.Броуде, Н.А.Видмонт, В.В.Коршунов, И.Б.Левинсон, А.А.Максимов, И.И.Тартаковский, Письма в ЖЭТФ, **25**, 285, 1977.
- [5] O. S. Avanesjan et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., **29**, 165, 1974.
- [6] И.Н.Князев, Ю.А.Кудрявцев, Н.П.Кузьмина, В.С.Летохов, В.Г.Мовшев, А.Г.Молчанов. Письма в ЖЭТФ, **21**, 722, 1975.
- [7] В.А.Бендерский, В.Х.Брикенштейн, В.Л.Броуде, И.И.Тартаковский. Письма в ЖЭТФ, **22**, 332, 1975; В.А.Бендерский, В.М.Бескровный, В.Х.Брикенштейн, В.Л.Броуде, А.Г.Лаврушко, А.А.Овчинников, ЖЭТФ, **72**, 106, 1977.