

## ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ АНТРАЦЕНА ПРИ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ЭКСИТОНОВ

*В. А. Бендерский, В. Х. Брикенштейн, В. Л. Броуде,  
И. И. Тартаковский*

Показано, что при высоких концентрациях экситонов в кристаллах антрацена в спектре флюоресценции возникает дополнительное свечение на длинноволновом крае вибронной полосы (ВП)  $23692 \text{ см}^{-1}$ <sup>1)</sup>, обладающее специфической кинетикой.

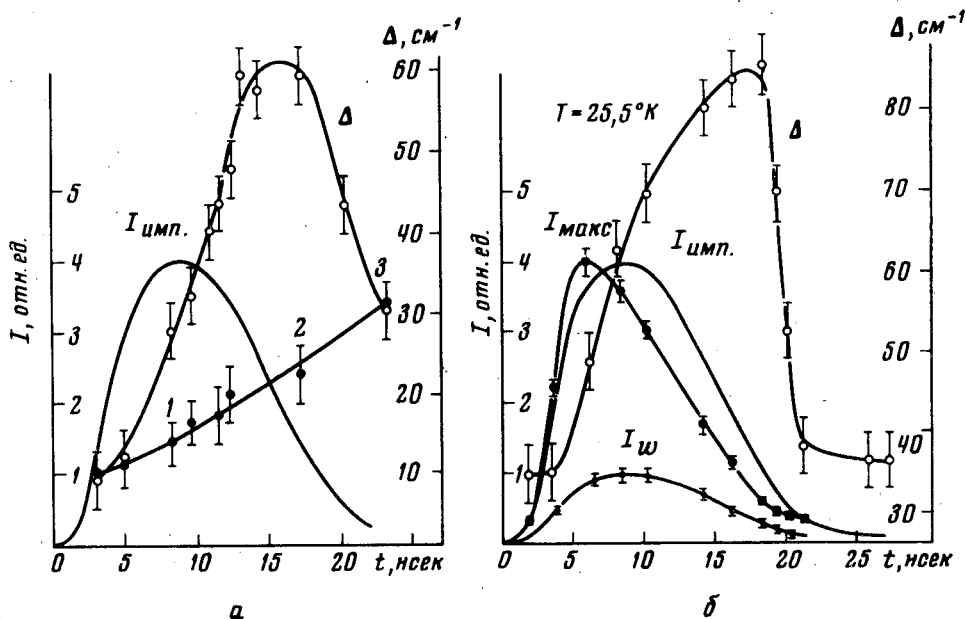
---

<sup>1)</sup> Эта ВП при низких температурах отвечает оптическим переходам со дна экситонной зоны в узкую зону внутримолекулярного колебания кристалла  $\hbar\omega = 1404 \text{ см}^{-1}$ .

В предыдущих исследованиях [1] возникновение генерации света на ВП стабилизировало концентрацию экситонов на уровне  $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В настоящей работе были использованы очень малые диаметры световых пятен (не более  $0,02 \text{ см}$ ), что гарантировало отсутствие генерации и позволило достичь концентрации  $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Оптическая накачка (ОН) осуществлялась импульсным азотным лазером ( $3371 \text{ \AA}$ ) и при коэффициенте поглощения  $2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  отвечала объемной скорости генерации экситонов  $\sim 6 \cdot 10^{27} \text{ см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Изменение спектров флюоресценции во времени фиксировалось стробоскопически, и каждая измеренная точка отвечала усреднению по  $\sim 10^3$  отсчетам.

При использованном уровне ОН интенсивность интегрального свечения по спектру сублинейно зависит от интенсивности накачки вследствие нелинейного тушения флюоресценции [3]. Фактор тушения составляет около 10 – 12, что отвечает падению времени жизни экситонов от обычного значения 4 нсек до  $\sim 0,4 \text{ нсек}$ .

За время действия ОН ( $\sim 11 \text{ нсек}$ ) происходит нагрев образцов. Для его контроля использовалось значение фактора Дебая – Уоллера в спектре тетрацена, введенного в качестве примеси ( $\sim 10^{-15} \text{ см}^{-3}$ ) в отдельные образцы кристаллов [2]. Благодаря высокой скорости переноса тепла в совершенных кристаллах антрацена [2], нагрев образца происходил практически равномерно по толщине в пределах  $10^{-3} \text{ см}$ .



$I_{\text{имп}}$  – зависимость амплитуды импульса ОН от времени. Точкам 1, 2 и 3 отвечают температуры 15, 22, и 25,5К соответственно. Остальные обозначения см. текст

На рис. а показана зависимость полуширины  $\Delta$  ВП  $23692 \text{ см}^{-1}$  от времени в течение импульса ОН. Если принять, что показания "тетраценового термометра" дают равновесную температуру решетки, то по отдельно измеренной температурной зависимости полуширины ВП в обычных

условиях (см., например [4]) можно найти ожидаемое значение  $\Delta_0$ , которое для сравнения приведено на этом же рисунке.

Из рис. а следует, что в течение импульса ОН наблюдается аномальное уширение ВП, которое затем быстро исчезает. При уменьшении интенсивности ОН на порядок этот эффект исчезает и отсутствует различие между временным ходом  $\Delta$  и  $\Delta_0$ . Измерения контура показали, что уширение, главным образом, обязано появлению значительного длинноволнового крыла у ВП. Еще более рельефно специфическая немонотонная зависимость  $\Delta$  от времени наблюдается тогда, когда с помощью регулировки температуры бани термостата и контроля по спектру тетрацена во всех точках импульса ОН в образце поддерживалась одна и та же температура решетки 25,5К (рис. б)<sup>1)</sup>. Были измерены зависимости от времени амплитуд свечения в максимуме ВП ( $I_{max}$ ) и в одной из точек ее длинноволнового крыла ( $23630 \text{ см}^{-1} - I_w$ ) (рис. б). Из этих измерений видно, что падение интенсивности  $I_{max}$  наступает на 4–5 *нсек* раньше, чем ОН достигает своего максимального значения. С другой стороны, длинноволновое крыло разгорается в спектре лишь вблизи максимума импульса ОН. При этом оказалось, что общее интегральное свечение в этой области спектра практически следит за ходом импульса ОН. В начале импульса и на его конце ВП имеет обычную для  $T = 25,5\text{К}$  форму, в то время как уширенный контур, возникающий в промежуточный период, не может быть сопоставлен ни с каким из спектров равновесно нагретых образцов.

Таким образом, наблюдаемое явление заключается в специфическом перераспределении интенсивности из максимума ВП  $23692 \text{ см}^{-1}$  в ее длинноволновое крыло, приводящем к ее эффективному уширению. Оно достигает своего полного развития приблизительно через 7–8 *нсек* после максимума импульса ОН, а в конце импульса чрезвычайно резко (в течение  $\sim 1 \text{ нсек}$ ) спектр вновь приобретает обычный (равновесный) вид.

Возникновение длинноволнового крыла у ВП  $23692 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей переходу из дна экситонной зоны, вряд ли можно объяснить нарушением распределения зонных экситонов по энергии, поскольку такое явление должно было бы, в основном, сказаться на ее коротковолновом крае. Трудно сопоставить наблюдаемую картину и с уширением спектра в результате экситон-экситонных соударений, так как в этом случае должны деформироваться оба крыла полосы и, особенно коротковолновое, отвечающее встречным соударениям.

Можно было бы думать, что найденные особенности в какой-то степени обязаны накоплению в системе неравновесных решеточных фононов. Однако, при этом приходится предположить накопление высокочастотных фононов ( $50 - 100 \text{ см}^{-1}$ ), относящихся к области высокой плотности фононных состояний [5]. К тому же, накопление неравновесных фононов должно было бы увеличивать и вероятности оптических переходов с участием фононов, приводя к относительному росту обоих крыльев ВП в спектре.

<sup>1)</sup> Напомним, что стробоскопическая методика позволяет независимо измерять отклик в каждой точке импульса ОН.

Таким образом, можно предположить, что найденные особенности обязаны новому, не наблюдавшемуся ранее явлению в системе френкелевских экситонов высокой плотности.

Одним из таких явлений может быть образование новой экситонной фазы повышенной плотности. Она возникает в системе экситонов с некоторой задержкой во времени, связанной с необходимостью ожидания образования зародышей новой фазы<sup>1)</sup>. Этой задержкой и могут объясняться инерционные процессы, которые иллюстрируются рис. 6. Если такая трактовка справедлива, то для энергии связи экситонов в новой фазе следует принять величину в  $50 - 100 \text{ см}^{-1}$ . Из очень резкого спада полуширины  $\Delta$  на хвосте импульса (рис. 6) можно заключить, что время жизни новой экситонной фазы невелико ( $\leq 1 \text{ нсек}$ ).

Авторы благодарят Э.И.Рашба, принимавшего участие в обсуждении результатов работы.

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
30 июля 1975 г.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

### Литература

- [1] В.А.Бендерский, В.Х.Брикенштейн, В.Л.Броуде, А.Г.Лаврушко. Письма в ЖЭТФ, 17, 472, 1973; O.S.Avanesjan, V.A.Benderskii, V.Kh.Brikenstein, V.L.Broude, L.I.Korshunov, A.G.Lavrushko, I.I.Tartakovskii. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 29, 165, 1974.
- [2] V.A.Benderskii, V.Kh. Brikenstein, V.L.Broude, A.G.Lavrushko. Solid St. Comm., 15, 1235, 1974.
- [3] Н.А.Толстой, А.П.Абрамов. ФТТ, 9, 340, 1967.
- [4] E.G.Geockner, H.C.Wolf. Z.Naturfosch., 24a, 943, 1967.
- [5] G.S.Pawley. Phys. Stat. Sol., 20, 347, 1967.
- [6] В.Г.Лысенко, В.И.Ревенко, Т.Г.Тратас, В.Б.Тимофеев. ЖЭТФ, 68, 335, 1975.

---

<sup>1)</sup> Подобное явление, по-видимому, имеет место, например, при возникновении электронно-дырочной плазмы в кристаллах CdS под интенсивной оптической накачкой [6].