

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ АНТРАЦЕНА  
ПРИ БОЛЬШОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

М. Д. Галанин, Ш. Д. Хан-Магомедова,  
З. А. Чижикова

В связи с обсуждением возможности взаимодействия френкелевских экситонов нами было проведено исследование люминесценции антрацена при температуре 4,2°К и интенсивном возбуждении.

Для возбуждения применялся азотный лазер ( $\lambda = 337$  нм, длительность импульса 15 нсек, частота повторения 10 гц.) Исследовались монокристаллические тонкие пластинки, получавшиеся возгонкой из антрацена, очищенного многократной зонной плавкой. Образцы без подложки погружались в жидкий гелий (в бумажных пакетиках с диафрагмой, закрывающей края). Измерялась зависимость интенсивности люминесценции и спектров от интенсивности возбуждения. Интенсивность возбуждения изменялась калиброванными фильтрами. Свет от лазера фокусировался на кристалл. Люминесценция наблюдалась с передней поверхности кристалла и измерялась через монохроматор (дисперсия около 2 нм/мм) при помощи ФЭУ и осциллографа. Одновременно контролировалась интенсивность возбуждающих импульсов. Спектры записывались на ЭПШ.

Как известно /1/, в антрацене наблюдается "нелинейное" тушение люминесценции, которое объясняется взаимодействием экситонов, имеющим диполь-дипольный характер. В /2/ было показано, что при возбуждении короткими импульсами это тушение в основном обусловлено столкновением синглетных экситонов. Отмечалось, что нелинейное тушение уменьшается при понижении температур.

Нами измерения показали, что и при гелиевой температуре наблюдается тушение, которое существенно ограничивает наибольшую достигаемую плотность экситонов. Наибольшая интенсивность возбуждения ограничивается нагреванием кристалла. Поток, при котором

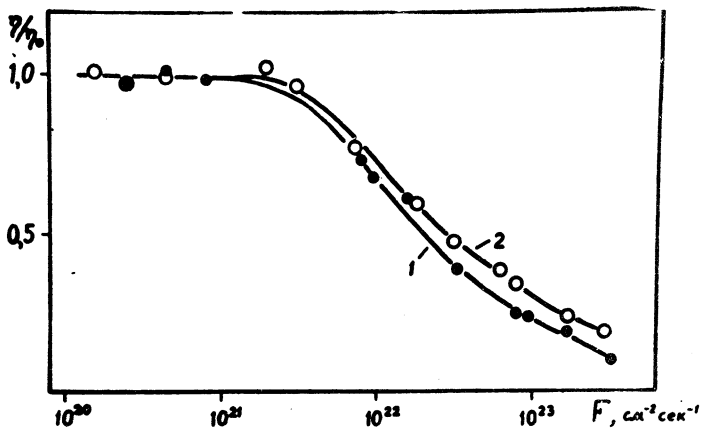
кристалл разрушается, порядка  $5 \cdot 10^{23}$  фотонов/см<sup>2</sup>сек. Принимая во внимание, что показатель поглощения возбуждающего света около  $3 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>, этот поток соответствует выделению энергии 150 дж см<sup>-3</sup>. Теплоемкость антрацена при комнатной температуре 1,6 дж см<sup>-3</sup>. При возбуждении короткими импульсами, по крайней мере при комнатной температуре, теплопроводностью можно пренебречь. Температуропроводность органических кристаллов порядка  $3 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>сек<sup>-1</sup> и, следовательно, за время  $\tau = 15$  нсек перераспределение температуры успевает происходить только на расстояние  $\sim \sqrt{6\chi\tau} = 0,15$  мк. Это расстояние, конечно, значительно меньше, чем размер возбужденного участка кристалла. Теплоемкость падает приблизительно на три порядка при понижении температуры до 4,2°K. Поэтому даже при довольно умеренных потоках порядка  $10^{20}$  фотонов/см<sup>2</sup>сек неизбежно нагревание кристаллов. Экспериментально о нагревании можно судить по расширению полос люминесценции. К сожалению, на данном этапе работы спектры записывались с небольшим разрешением, и по отсутствию расширения линии можно было только установить, пользуясь данными из [3], что нагревание при наибольшем применявшемся возбуждении не превышало 35°. По-видимому, меньшее нагревание объясняется увеличением теплопроводности при понижении температуры.

На рис. I приведена полученная зависимость выхода люминесценции от интенсивности возбуждения. Она подобна той, которая наблюдается при комнатной и азотной температурах [1,2], но тушение происходит при несколько большей интенсивности возбуждения. Достижимую плотность экситонов  $n$  можно оценить так:

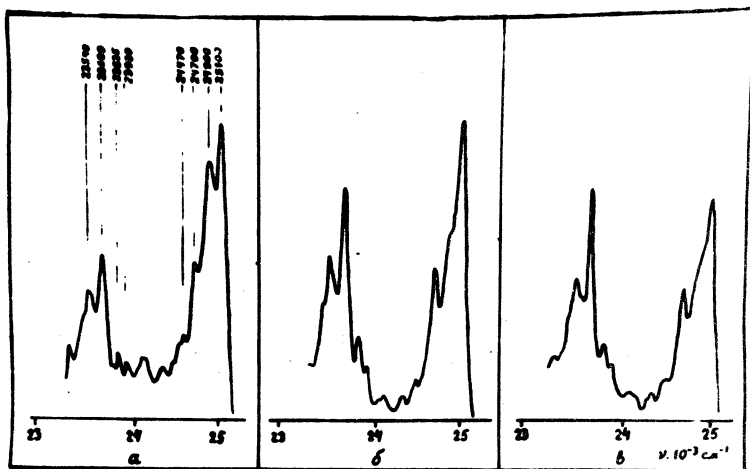
$$n = \eta F \sigma \tau n_0,$$

где  $F$  - поток (фотонов/мм<sup>2</sup>сек),  $\sigma$  - эффективное сечение поглощения возбуждающего света,  $\tau$  - время жизни,  $\eta$  - выход люминесценции,  $n_0$  - число молекул в см<sup>3</sup>. Приняв  $F = 10^{23}$ ,  $\sigma = 10^{17}$  см<sup>2</sup>,  $\tau = 5 \cdot 10^{-9}$  сек,  $\eta = 0,1$  (см. рис. I), получим  $n = 0,5 \cdot 10^{-4}$   $n_0 = 2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

Кривые тушения в разных областях спектра оказались различными, т.е. спектр люминесценции изменяется при увеличении интенсивности возбуждения. В связи с этим мы провели предварительные измерения спектра люминесценции при разных интенсивностях возбуждения. Изменения в спектре несколько варьируют от образ-



Р и с. 1. Относительный выход люминесценции кристаллов антрацена в зависимости от интенсивности возбуждения при  $T = 4,2^{\circ}\text{K}$ .  
 1) Полоса люминесценции около  $25000\text{ см}^{-1}$ , 2) Полоса люминесценции около  $23700\text{ см}^{-1}$ .



Р и с. 2. Спектры люминесценции кристаллов антрацена при  $T = 4,2^{\circ}\text{K}$  (в относительных единицах), в-компонента. а)  $F = 10^{22}$ .  
 б)  $F = 10^{23}$ , в)  $F = 3 \cdot 10^{23}$ .

ца к образцу. На рис. 2 приведен типичный случай. Как видно, относительно возрастает интенсивность электронно-колебательной полосы, соответствующей вибронным переходам  $\nu_{00} - (1200 + 1600) \text{ см}^{-1}$ , и ослабляются полосы (например, 24900, 23930  $\text{см}^{-1}$ ), обычно приписываемые примесями /3,4/. Насыщение примесных полос наблюдалось и ранее /5/. В некоторых случаях мы наблюдали еще более сильное относительное возрастание интенсивности полосы 23690  $\text{см}^{-1}$  (вибронный переход  $\nu_{00} - 1400 \text{ см}^{-1}$ ), которая вообще не испытывала нелинейного тушения. Возможно, это связано с появлением суперфлуоресценции из-за достижения инверсии для этой полосы.

Изменение спектра люминесценции трудно объяснить, если считать, в соответствии с обычной интерпретацией, что излучение происходит при переходах из одного экситонного состояния, или если не предположить, что происходит взаимодействие экситонов, приводящее к изменению в структуре энергетического спектра. Данные в пользу того, что в антрацене имеется два вида возбужденных состояний, которыми могут быть, например, свободные и связанные экситоны, приводились в /6/. В /7/ было обнаружено, что время жизни сильно отличается в разных частях спектра люминесценции, что также не может быть согласовано с переходами из одного состояния. Возможно, что наблюдавшееся нами изменение спектра также связано с существованием двух видов экситонов, которые по-разному тушатся при увеличении интенсивности возбуждения.

Поступила в редакцию  
9 февраля 1972 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Н. А. Толстой, А. П. Абрамов. ФТТ, 9, 340 (1967).
2. S. D. Babenko, V. A. Benderskii, V. J. Goldanskii, A. G. Lavrushko, V. P. Tachinskii. Phys. Stat. solidi, 45, 91 (1971).
3. E. Glockner, H. C. Wolf. Z. Naturforsch., 24a, 943 (1969).
4. М. Т. Шпак, Н. И. Шеремет. Оптика и спектр., 17, 694 (1964).

5. В. Л. Броуде, Т. В. Климушева, В. С. Машкевич, М. И. Онопри-енко, М. С. Соскин, Е. Ф. Шека. Журнал прикл. спектр., I, 352 (1964).
6. Ш. Д. Хан-Магомедова. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1353 (1968); Опт. и спектр., 27, 61 (1969).
7. Л. А. Лимарева, А. С. Черкассы, В. И. Широков. Опт. и спектр., 25, 249 (1968).