

СВЕРХЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ АНТРАЦЕНА

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

При интенсивном возбуждении кристаллов антрацена азотным лазером ($\lambda = 337 \text{ нм}$) при температуре $4,2^\circ\text{К}$ обнаружено сильное возрастание линии люминесценции, вибронного перехода на колебательный уровень 1400 см^{-1} . Это возрастание объясняется своеобразной сверхлюминесценцией, происходящей в тонком ($\sim \lambda$) возбужденном слое вблизи поверхности кристалла.

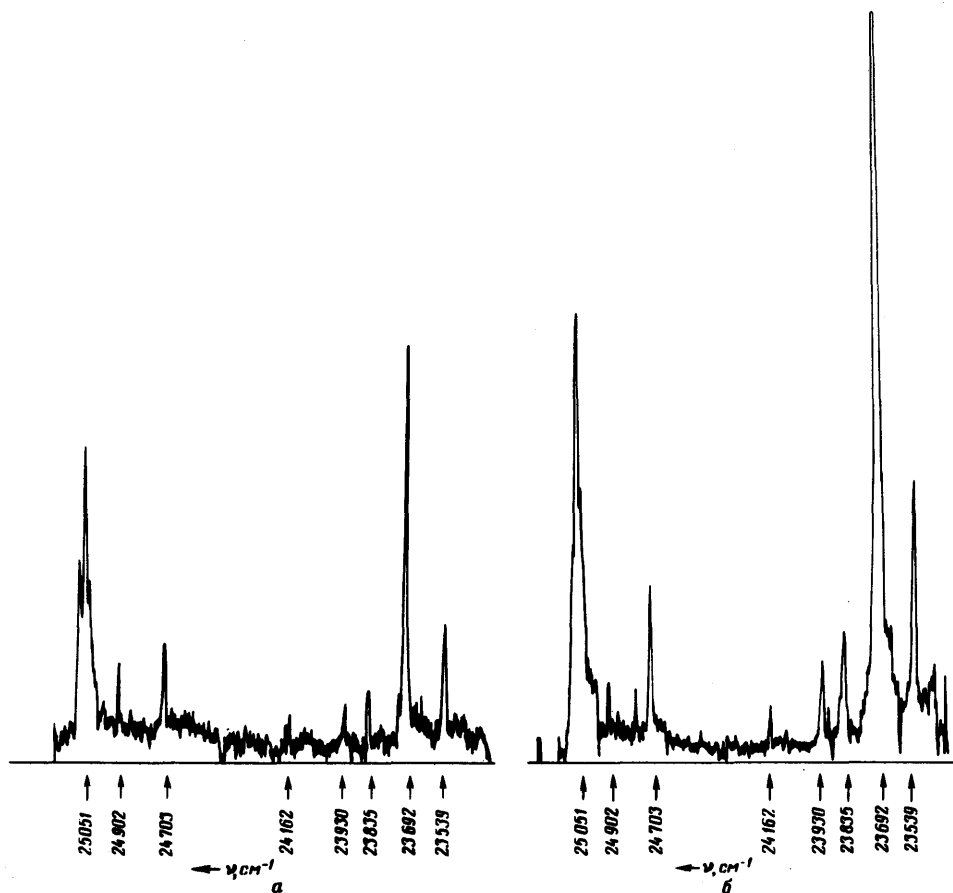


Рис. 1. Спектр люминесценции кристалла антрацена при $4,2^\circ\text{К}$ при интенсивности возбуждения: а – $1,4 \cdot 10^{22} \text{ фотон} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, б – $1 \cdot 10^{23} \text{ фотон} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$

Спектр люминесценции кристалла антрацена при гелиевой температуре состоит из узких ($\sim 5 \div 10 \text{ см}^{-1}$) полос, соответствующих вибронным переходам из экситонного состояния, и фона, связанного, по-видимому, с наложением фоновых крыльев [1,2]. Отмечается также ряд узких линий, принадлежащих неконтролируемым примесям [1].

Плотность экситонов, достигаемая при интенсивном возбуждении сильно ограничивается "нелинейным" тушением, которое вызвано (в случае коротких возбуждающих импульсов) диполь-дипольной передачей энергии при взаимодействии синглетных экситонов [3]. Как отмечено нами в [4] при возбуждающем потоке $\sim 10^{23}$ фотонов $см^{-2}сек^{-1}$ плотность экситонов достигает $2 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$, т. е. оказываются возбужденными около $5 \cdot 10^{-4}$ всех молекул. Повышение интенсивности возбуждения еще в несколько раз уже вызывает разрушение кристаллов.

Для возбуждения использовался азотный лазер с длительностью импульсов 15 $нсек$, частотой повторения 10 $гц$ (мощность в импульсе 1,8 $квт$).

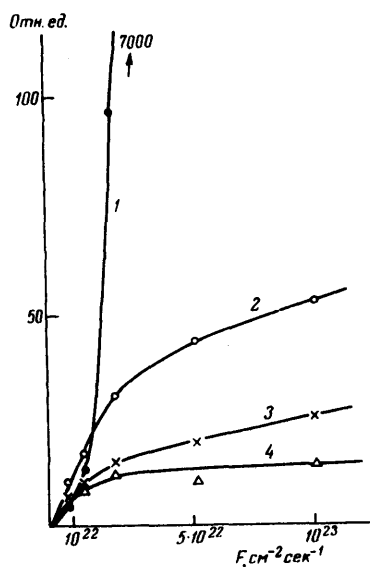


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции кристалла антрацена от интенсивности возбуждения: 1 — линия 23692 $см^{-1}$ (вибронный переход на колебательный уровень 1400 $см^{-1}$), 2 — основная линия 25051 $см^{-1}$ вблизи $0-0$ перехода, 3 — линия 24703 $см^{-1}$ (вибронный переход на колебательный уровень 400 $см^{-1}$), 4 — примесная линия 24902 $см^{-1}$

Исследованные нами кристаллы представляли собой тонкие (~ 1 $мкм$) пластинки, полученные возгонкой из антрацена, очищенного зонной плавкой и крепившиеся "свободно", т. е. без подложки. Кристаллы погружались в жидкий гелий и возбуждающий свет фокусировался в пятно площадью менее $0,1$ $мм^2$. Свет люминесценции выходил по направлению близкому к нормали к поверхности пластинки и собирался линзой на шель монохроматора ДФС-12. Импульсы с фотоумножителя, стоявшего у выходной щели монохроматора усиливались и через накопительную схему сигнал поступал на самописец. Ширина щели ($0,03$ до $0,1$ $мм$) давала возможность использовать разрешающую способность монохроматора и определять ширину линий.

На рис. 1 приведены записи участков спектров люминесценции в области $25000 - 23500$ $см^{-1}$ при возбуждении соответственно около $1,4 \cdot 10^{22}$ и 10^{23} $см^{-2}сек^{-1}$. При увеличении интенсивности возбуждения видны два эффекта: 1) очень сильное возрастание вибронной линии 23692 $см^{-1}$ ¹⁾ (которая выходит за шкалу прибора); 2) отно-

¹⁾ Точная калибровка по длинам волн не проводилась и волновые числа линий даны по [1, 2].

сительное уменьшение примесной линии 24902 см^{-1} . В области частот меньших 23500 см^{-1} изменение спектра с увеличением интенсивности возбуждения не наблюдалось. На рис. 2 показано изменение интенсивности линий с интенсивностью возбуждения. Начальные линейные участки соответствуют постоянству выхода люминесценции. Затем для полос около 25051 см^{-1} , 24703 см^{-1} , а также для ряда других вибронных полос наступает тушение, а примесная линия 24902 см^{-1} вообще перестает расти с интенсивностью возбуждения (насыщение примесных полос отмечалось ранее в [5]).

Очень сильно сверхлинейно возрастает линия 23692 см^{-1} . Измерение ширины линий показало, что эта линия при увеличении интенсивности возбуждения до $10^{23} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ сужается с 5 см^{-1} по крайней мере до 2 см^{-1} . В то же время другие линии немного расширяются, что очевидно, вызвано нагреванием кристалла. Если принять во внимание данные, приведенные в [2], это расширение линий соответствует нагреванию всего на несколько градусов. Указанные эффекты несколько изменяются количественно для разных образцов, но их общий характер сохраняется.

Естественно предположить, что возрастание и сужение линии 23692 см^{-1} обусловлено вынужденным испусканием. Роль вынужденного испускания в люминесценции кристалла антрацена при больших интенсивностях возбуждения обсуждалась в [6]. Оценка возможного показателя усиления может быть сделана по известной формуле:

$$k = \frac{1}{\tau_0} \frac{N}{8\pi c \tilde{\nu}^2 \Delta\tilde{\nu} n^2} \beta,$$

где τ_0 — излучательное время жизни, N — концентрация возбужденных молекул (населенность нижнего уровня, отстоящего на 1400 см^{-1} от основного, конечно, пренебрежимо мала), $\tilde{\nu}$ и $\Delta\tilde{\nu}$ — частота и ширина линии в волновых числах, n — показатель преломления, β — коэффициент, учитывающий какую долю составляет данная линия во всем спектре.

Приняв $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$; $N = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; $\Delta\nu = 5 \text{ см}^{-1}$; $\beta = 0,02 \div 0,05$ (по грубой оценке из экспериментального спектра), получим $k = 1000 \div 2500 \text{ см}^{-1}$. Несмотря на такую большую величину возможного показателя усиления, он все же мал, чтобы обеспечить усиление поперек возбужденного слоя и объяснить наблюдаемое возрастание линии на 2 порядка. Действительно, толщина возбужденного слоя определяется показателем поглощения возбуждающего света ($k_B = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$), т. е. равна $0,3 \text{ мкм}$. Диффузия экситонов едва ли сильно увеличивает эту величину и, во всяком случае, она ограничена толщиной кристалла ($\sim 1 \text{ мкм}$). Однако вдоль возбужденного слоя усиление может быть очень значительным. Поперечные размеры пятна возбуждения порядка $0,1 \text{ мм}$, что дает $k_x \sim 10 \div 25$ или $e^{kx} \sim 10^4 \div 10^{10}$. Таким образом вдоль поверхности кристалла может возникать сверхлюминесценция или даже генерация, так как обратная связь может быть обеспечена даже небольшим рассеянием.

Малая толщина активного слоя и большая величина коэффициента усиления должны приводить к своеобразным явлениям: довольно зна-

чительному изменению показателя преломления в слое и диффракции света на большие углы. Этим, по-видимому, нужно объяснить усиление при наблюдении по нормали поверхности пластинки. (Мы не заметили существенного различия в наблюдавшихся эффектах при наблюдении с поверхности или с торца пластинки).

В заключение можно отметить, что усиление во всех исследованных кристаллах наблюдалось на одной и той же линии 23692 см^{-1} , хотя у многих кристаллов более интенсивной линией при слабом возбуждении была головная линия 25051 см^{-1} . Возможно, что это объясняется большей прозрачностью кристалла в области вибронной линии или большей скоростью релаксации с соответствующего нижнего уровня.

Авторы благодарят А.И. Блажевича за советы по технике эксперимента.

Физический институт
им. П.Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
23 июня 1972 г.

Литература

- [1] М.Т.Шпак, Н.И.Шеремет. Оптика и спектроскопия, 17, 694, 1964.
- [2] E.Glockner H.C.Wolf. Z.Naturforsch. 34a, 943, 1969.
- [3] Н.А.Толстой, А.П.Абрамов. ФТТ, 9, 340, 1967. S.D.Babenko, V.A.Benderskii, V.I.Goldanskii, A.G.Lavrushko, V.P.Tychinskii. Phys. stat. Solidi. (ФИАН), №5, 34, 1972.
- [4] М.Д.Галанин, Ш.Д.Хан-Магомедова, З.А.Чижикова, Краткие сообщения по физике, №5, 34, 1972.
- [5] В.Л.Броуде, Т.В.Климушева, В.С.Машкевич, М.И.Онопrienко, М.С.Соскин, Е.Ф.Шека. Журнал приклад. спектр., 1, 352, 1964.
- [6] В.Л.Броуде, Е.Ф.Шека. Сб. Квантовая электроника, Киев, 1966, стр. 188.