

ЭКСИТОННЫЕ СПЕКТРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ АНТРАЦЕНА НА ГРАНИЦЕ С ДИЭЛЕКТРИКОМ И ПРОВОДЯЩИМ СЛОЕМ

В. В. Бондар и М. В. Курик

Изучение свойств экситонов Френкеля на границе с подложкой является актуальной проблемой в силу ряда причин. Вклад экситонов в процессы, происходящие на границе кристалла с металлом, необходимо учитывать при изучении фотоэлектрических и фотовольтаических явлений в кристаллах. Кроме этого, представляет интерес рассмотрение электронных процессов в различных твердых телах, находящихся в контакте с молекулярным кристаллом с участием экситонов Френкеля [1, 2].

В настоящей работе исследовалось поведение экситонов Френкеля в монокристаллах антрацена, находящихся непосредственно на диэлектрической (плавленый кварц)

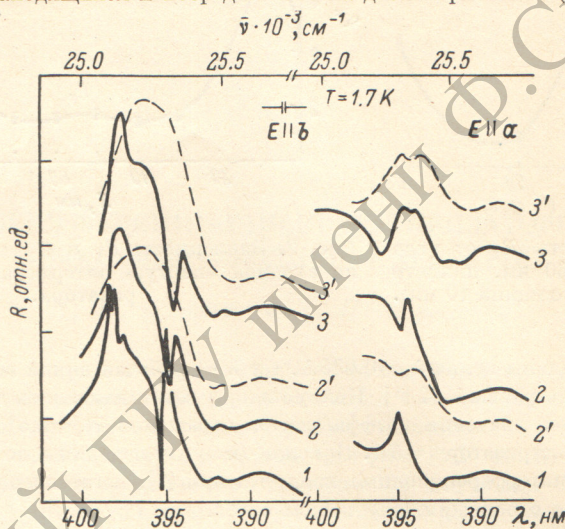


Рис. 1. Спектры отражения монокристаллов антрацена.

1 — свободно закрепленный, 2 и 2' — находящиеся на оптическом контакте с кварцем, 3 и 3' — на проводящем слое In_2O_3 .

и проводящей (слой In_2O_3 на стекле) подложках. Исследуя экситонные спектры отражения и люминесценции со стороны свободной поверхности кристалла и со стороны подложки, сравнивая их между собой и относительно спектров свободно закрепленных монокристаллов антрацена, получены определенные сведения о свойствах экситонов на границе раздела указанных сред.

Использовались тонкие (толщина образцов меньше 1 мкм) монокристаллы антрацена, выращенные сублимацией в инертной атмосфере из зонно-очищенного (~100 зон) вещества. Спектры отражения измерялись в поляризованном свете при почти нормальном падении света (угол падения меньше 10°) на кристалл. Люминесценция возбуждалась с помощью ртутной лампы ДРШ-250 через фильтр УФС-6 без изменения положения образцов относительно входной щели монохроматора как при изучении отражения, так и люминесценции. Запись спектров отражения и излучения проводилась с помощью спектрометра ДФС-12 при температуре образцов 1.7 ± 0.1 К. Спектральная ширина щели составляла 0.1 нм.

На рис. 1 представлены спектры отражения свободного и находящегося на оптическом контакте с кварцем и проводящим слоем In_2O_3 монокристаллов антрацена. Для *b*-полосы в спектре отражения свободного кристалла наблюдается тонкая структура, которая детально изучена в литературе [3]; *a*-полоса этого же кристалла имеет относительно простую форму. Видно, что наличие подложки существенно изменяет спектр отражения: происходит замытие тонкой структуры *b*-полосы и спектр в целом

Смещение максимума экситонной полосы в спектрах отражения (см^{-1})

Наблюдение	Кварц		In_2O_3	
	$\parallel b$	$\parallel a$	$\parallel b$	$\parallel a$
Со стороны кристалла	44 ± 5	35 ± 5	52 ± 5	—
Со стороны подложки	130 ± 5	48 ± 5	142 ± 5	—

смещается в коротковолновую область. Причем наибольшее смещение и размытие структуры наблюдается для b -полосы в спектрах, снятых непосредственно со стороны контакта с подложкой (см. таблицу). Кроме этого, для a -поляризации в спектрах отражения кристалла, находящегося на проводящем слое, наблюдается дополнительная полоса с максимумом при 394.15 нм ($25\,364 \text{ см}^{-1}$), которой нет в спектре отражения монокристалла, находящегося на кварце.

Наблюдаются изменения и в спектрах люминесценции этих же образцов (рис. 2). Из сравнения спектров излучения свободного монокристалла антрацена (кривая 1) и кристалла, находящегося на кварце (кривые 2 и 2'), видно, что происходит незначительное смещение и уширение чисто электронной полосы, а также наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 401.65 нм ($24\,890 \text{ см}^{-1}$), которая имеет деформационную природу [4]. Наличие проводящего слоя из In_2O_3 (кривые 3 и 3') приводит к еще большему уширению и сдвигу в коротковолновую область электронной полосы и практически исчезновению вибронной полосы. Отметим, что отсутствует корреляция между величинами смещений в коротковолновую сторону спектров отражения и люминесценции. Кроме того, электронная полоса излучения кристалла на In_2O_3 , записанная

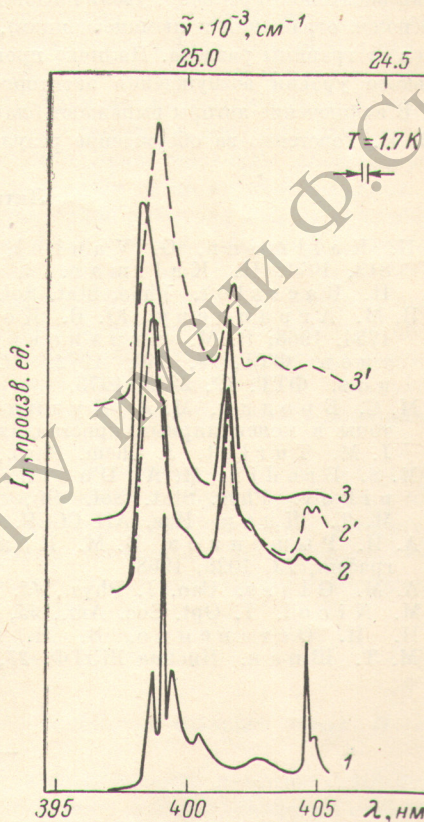


Рис. 2. Спектры люминесценции монокристаллов антрацена.

1 — свободно закрепленный, 2 и 2' — находящиеся на оптическом контакте с кварцем, 3 и 3' — на проводящем слое In_2O_3 .

со стороны свободной поверхности кристалла, смещена больше, чем со стороны подложки, по сравнению со спектром люминесценции свободного монокристалла.

Смещение спектров отражения в коротковолновую область спектра, которое отмечалось и раньше в литературе, имеет деформационную природу. Деформации монокристаллов антрацена возникают при охлаждении из-за различия коэффициентов линейного расширения α кристалла и подложки (для антрацена $\alpha_{\text{кр.}} = 130 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [5], а для кварца: $\alpha_{\text{кв.}} = 8 \cdot 10^{-1} \text{ K}^{-6}$ [6]). Из этих значений следует, что кристалл на подложке подвергнут значительному растяжению, а свободная поверхность его более сжатая. Можно оценить величину неоднородной деформации монокристалла по формуле [6]

$$S = (\alpha_{\text{кр.}} - \alpha_{\text{кв.}}) \Delta T,$$

где ΔT — градиент температур при охлаждении образца. Зная смещение максимума полос при деформации кристалла на контакте с кварцевой подложкой и величину деформации S , можно оценить значение деформационного потенциала для антрацена, которое оказалось равным 0.35 и 0.14 эВ соответственно для b - и a -полос отражения.

Полученные величины по порядку совпадают со значениями деформационных потенциалов, определенных для нафталина [8].

Отсутствие корреляции между величиной смещения в спектрах отражения и люминесценции можно объяснить различным влиянием деформаций на процессы поглощения и излучения, если учесть различие в поляризуемости молекул основного и возбужденного состояний [7].

О природе дополнительной полосы, наблюдаемой в *a*-компоненте спектра отражения кристалла на подложке In_2O_3 , сделать однозначный вывод пока не представляется возможным. Можно лишь предположить, что ее проявление является следствием образования нового уровня возбуждения в результате взаимодействия экситонов с проводящей подложкой.

Таким образом, исследования экситонных спектров отражения и люминесценции монокристаллов антрацена, находящихся на диэлектрической и проводящей подложках показали, что на границе раздела деформации играют существенную роль в поведении экситонов Френкеля, увеличивается их безызлучательная аннигиляция (уширение полос отражения и люминесценции), кроме того, происходит отталкивание экситонов от границы раздела. Наличие проводящего слоя вызывает появление дополнительного уровня возбуждения экситонов, наблюдаемого в *a*-поляризации.

В заключение авторы выражают благодарность В. И. Сугакову, В. А. Лисовенко и В. И. Товстенко за обсуждение результатов работы и полезные замечания.

Литература

- [1] H. Kallmann, G. Vaubel, H. Baessler. Phys. Stat. Sol. (b), 44, 813, 1971; H. Kallman. Z. Naturforsch., 26a, 799, 1971; J. Singh, H. Baessler. Phys. Stat. Sol. (b), 62, 147, 1974.
- [2] В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, М. А. Мехтиев. ФТТ, 10, 1754, 1968; В. М. Агранович, А. Г. Мальшуков, М. А. Мехтиев. ФТТ, 14, 849, 1972; Н. А. Ефремов, А. Г. Мальшуков. ФТТ, 17, 2239, 1975.
- [3] М. С. Бродин, М. А. Дудинский, С. В. Марисова. В сб.: Экситоны в молекулярных кристаллах. 84. Киев, 1973; M. R. Philpott, J. M. Turlet. J. Chem. Phys., 64, 3852, 1976.
- [4] M. S. Brodin, M. A. Dudinskii, S. V. Marisova, E. N. Myasnikov. Phys. Stat. Sol. (b), 74, 453, 1976; В. А. Лисовенко, М. Т. Шпак. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 2226, 1975.
- [5] А. И. Рыженков, В. М. Кожин, Р. М. Мясникова. Кристаллография, 13, 1028, 1968.
- [6] A. M. Glass. Can. J. Phys., 43, 12, 1965.
- [7] M. Nicol. J. Opt. Soc. Am., 55, 1176, 1965.
- [8] Н. И. Остапенко, В. И. Сугаков, М. Н. Черноморец, М. Т. Шпак. Письма ЖЭТФ, 27, 452, 1978.

Поступило в Редакцию 24 августа 1978 г.

УДК 539.196+548.0

О КОЛЕБАТЕЛЬНОМ МАГНИТНО-ОПТИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ В КРИСТАЛЛЕ

А. А. Киселев и И. Р. Ахмедов

Колебательный момент количества движения вводится в рассмотрение при изучении возбужденных колебательных состояний. Он может возникать, если в молекуле возбуждено вырожденное колебание или одновременно возбуждены два невырожденных колебания подходящей симметрии. В простейшем случае дважды вырожденного колебания (например, колебания симметрии *E* в молекуле типа симметричного волчка) *z*-проекция оператора момента количества движения $M_z^{(v)}$ имеет вид

$$M_z^{(v)} = \xi^z (Q_x P_y - Q_y P_x),$$

где Q_j, P_j — операторы колебательных координат и сопряженных им моментов. В полярных координатах ρ, ψ этот оператор принимает вид $(\hbar\partial/\partial\psi)$, его собственные зна-