

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР ім. Б. І. ВЕРКІНА

КАРАЧЕВЦЕВ Віктор Олексійович

МІГРАЦІЯ ЕКСИТОНІВ В КВАЗІОДНОВИМІРНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ ТА  
АНТИФЕРОМАГНІТНИХ КРИСТАЛАХ.

01.04.07 - Фізика твердого тіла

Автореферат  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Харків - 1997

Дисертація є рукопис.



Робота виконана у Фізико-технічному інституті ім. Б. І. Веркіна НАН України  
00742846 (V)

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор М. Ф. Харченко

доктор фізико-математичних наук,  
професор В. К. Мілославський

доктор фізико-математичних наук,  
професор В. М. Локтєв

Провідна організація: Інститут фізики НАН України,  
м. Київ.

Захист відбудеться "1 липня" 1997 р. о 15.00 на  
засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 02.35.02 при ФТІНТ  
НАН України за адресою : 310164, м. Харків, пр. Леніна 47.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Фізико-  
технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН  
України

Автореферат розіслано " 29 " Травня 1997 р.

Вчений секретар

Спеціалізованої вченої ради Д 02.35.02  
доктор фізико-математичних наук

О. С. Ковальов

Актуальність. Міграція екситонів ось вже більш понад 30 років викликає пильний інтерес досліджувачів. Ця увага зумовлена в першу чергу практичним використанням екситонних процесів в реальних об'єктах. Знання міграційних властивостей екситонів дозволяє зрозуміти механізми люмінесценції, її підсилення та гасіння, причини перерозподілу інтенсивності світіння в різних спектральних областях, керувати цими процесами, а також здійснювати передачу енергії на значні відстані без суттєвих витрат з послідовним спектральним перетворенням. Одновимірні (1-D) і квазіодновимірні (q-1-D) системи з цієї точки зору становлять безумовний інтерес, оскільки в цих об'єктах перенесення енергії здійснюється в обраному напрямку.

Останнім часом для дослідження процесів міграції екситонів характерний перехід на якісно нову, більш високу ступінь, яка дозволяє аналізувати явища, що спостерігаються, на мікроскопічному рівні. Крім того, значно розширюються типи досліджуваних об'єктів, які завдяки своїм особливостям доповнюють і розвивають фізику конденсованого стану. Так, якщо раніше міграція екситонів малого радіусу в основному вивчалася в молекулярних кристалах, то останнім часом діапазон об'єктів, на яких проводяться дослідження, простягається від полімерів і біологічних систем до антиферомагнітних (АФМ) кристалів.

Важливу роль в процесі переносу енергії відіграють різноманітні локальні порушення, викликані або залишковими домішками (що завжди присутні в кристалах), або структурними спотвореннями, які утворюються при рості кристалів. Ці спотворення часто виконують функцію центра гасіння, котрий, маючи більш низькоенергетичний рівень, ніж екситонний, здійснює захоплення збуджень (уловлювачі екситонів).

Теоретичний розгляд процесу міграції збуджень в системах при наявності уловлювачів показав, що в низьковимірних об'єктах швидкість захоплення збуджень є функцією часу. Це призводить до того, що кінетика згасання світіння 1-D екситонів відхиляється від моноекспоненційного вигляду, який характерний для екситонів з ізотропним характером міграції. Аналізуючи форму кривих згасання екситонного світіння q-1-D кристалів, в які цілеспрямовано вводяться домішки (уловлю-

вачі), вдається визначати мікроскопічні параметри екситонного транспорту. Перші теоретичні роботи, що показали таку можливість визначення параметрів 1-D екситонного руху, з'явилися ще в середині 60-х років, і до цього часу багато задач міграції збуджень по 1-D ланцюгу з уловлювачами докладно розглянуто і точно розв'язано. Однак, незважаючи на значну кількість теоретичних робіт, експериментальних досліджень небагато, оскільки реальні об'єкти виявились складнішими за моделі, які розглядалися. Так наприклад, на транспорт  $q$ -1-D екситонів сильний вплив мають крім уловлювачів і локальні спотворення, що мають енергетичні рівні вище екситонних. Екситон розсіюється на таких домішках, а при низьких температурах в  $q$ -1-D кристалах екситонна міграція може блокуватися бар'єрами на відрізці ланцюгу, в "клітці". Такі процеси майже не розглядалися в теоретичних моделях. Таким чином, створення відповідних модельних систем є ключовим моментом для подібного роду досліджень.

Відзначимо, що в більшості теоретичних робіт в цій галузі розглядається стрибковий механізм руху збуджень між найближчими сусідами. Цій моделі руху відповідають триплетні екситони в молекулярних кристалах при відносно високих температурах.

На початку 80-х років увагу досліджувачів привернули комплекси з перенесенням заряду (КПЗ), які мали сильно анізотропну кристалічну структуру, що дозволяло припустити квазіодновимірну екситонну міграцію в цих системах. Однак люмінесцентні дослідження кристалів КПЗ мали фрагментарний характер.

Десятиріччя тому було почато дослідження транспорту електронних збуджень в ряді  $q$ -1-D антиферромагнетиків. Вибір об'єктів виявився дуже вдалим. Екситонне світіння в цих кристалах спостерігається практично від гелієвих до кімнатних температур. Досить слабка обмінна взаємодія між найближчими сусідами, що забезпечує міграцію екситонів, давала підставу розглядати рух цих збуджень при  $T > 50-70$  К як некогерентний. Якщо врахувати, що екситонна люмінесценція зумовлена в основному забороненим по спіну переходом із збудженого стану в основний, то електронні збудження в цих кристалах за своїми властивостями нагадують триплетні

екситони в молекулярних кристалах. Це дозволяло при вивченні міграції екситонів в АФМ вживати весь багаж знань, одержаний в результаті проведених раніше досліджень триплетних екситонів. При вивченні міграційних властивостей екситонів в цих об'єктах при низьких температурах слід було чекати деяких ускладнень, зумовлених необхідністю урахування АФМ упорядкування спінів у ланцюгу, що забороняє рух збуджень між сусідніми іонами з протилежно спрямованими спінами.

Інтерес до 1-D міграції екситонів настільки великий, що останнім часом використовуються різні мікропори для наповнення їх речовиною, що люмінесує. В порах через геометричні обмеження екситони змушені рухатися вздовж заданого напрямку і виявляти властивості одновимірних мігруючих збуджень. Завдяки цьому можливо визначення міграційних параметрів екситонів з аналізу кінетики згасання світіння в об'єктах, які первісно мали ізотропний характер руху збуджень. За допомогою таких систем також здійснюється спрямована передача збуджень (світла) в локальне місце молекулярних розмірів (молекулярний мікроскоп).

Основною метою даної роботи було вивчення люмінесцентними методами особливостей екситонної міграції в q-1-D молекулярних і антиферомагнітних кристалах. З цією метою проводилися:

1. Дослідження в q-1-D кристалах процесів захоплення і розсіяння екситонів різними домішками.
2. Вивчення q-1-D екситон-екситонної анігіляції.
3. Вивчення впливу магнітної підсистеми на екситонний транспорт в q-1-D АФМ.
4. Дослідження впливу температури на екситонну рухливість в кристалах КПЗ та АФМ.
5. Вивчення механізмів висвічування люмінесценції в кристалах слабких КПЗ та АФМ, а також з'ясування причин її підсилення і гасіння.

Об'єкти та методи дослідження. Об'єктами дослідження були обрані молекулярні кристали слабких КПЗ нафталін-тетрахлорфталевого ангідрида ( $C_{10}H_8 - C_8Cl_4O_3$ ; Н-ТХФА) і антиферомагнетик  $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$  (СМС). В цих кристалах спостерігається сильна анізотропія (майже одновимірна) фізичних параметрів, в тому числі і обмінної взаємодії (завдяки якій

здійснюється екситонна міграція в цих об'єктах). Крім чистих кристалів вивчалися також домішкові: в Н-ТХФА вводилася домішка дейтеронафталін-ТХФА (Ндв-ТХФА), а також кристали Ндв-ТХФА, які допувалися молекулами Н-ТХФА; вирощувалися кристали СМС, які містили іони міді в різній концентрації.

При дослідженні процесів перенесення енергії в кристалах питання одержання точної кількісної інформації щодо транспортних властивостей екситонів набуває першорядного значення. Серед досить обмеженого числа експериментальних методів, що дозволяють виконати цю задачу, люмінесцентний метод з часовим розрізненням відзначається своєю універсальністю, оскільки дозволяє вивчати міграцію екситонів в різних типах об'єктів. В цьому методі основним предметом аналізу є кінетика згасання світіння мігруючих збуджень, яка містить інформацію щодо їх транспортних властивостей, а також про розсіюючі і гасячі центри.

Для отримання більш повної уяви про екситонні процеси в досліджуваних об'єктах використовувалися різні спектральні методи, за допомогою яких були одержані спектри поглинання і збудження кристалів КПЗ і АФМ, а також люмінесценції, розрізнені за часом. Спектрально-кінетичні вимірювання в основному проводилися при низьких температурах, що вимагало використання відповідних низькотемпературних методик.

Для визначення величини переносу заряду і кінетичних параметрів в триплетному стані КПЗ Н-ТХФА застосовувався метод оптично детектування магнітного резонансу (ОДМР).

Важливою умовою здійснення досліджень була можливість вирощування як чистих, так і домішкових кристалів Н-ТХФА і СМС, що здійснювалася з використанням різних засобів очистки і вирощування.

Для обробки експериментальних даних використовувалися крім теоретичних моделей результати комп'ютерного моделювання екситонної міграції в q-1-D системах. Моделювання (методом Монте-Карло) дозволило врахувати квазіодновимірність екситонної міграції в кристалах.

Наукова новизна роботи обумовлюється тією обставиною, що практично всі результати, які складають основу дисертації, отримані вперше.

Спектрально-кінетичні дослідження екситонної люмінесце-

нції в Н-ТХФА є новими, оскільки раніше це світіння в кристалах слабких КПЗ не спостерігалось. Вперше запропоновано і експериментально доведено утворення "кліток" для екситонів в цих кристалах. Вперше для кристалів КПЗ вивчено вплив на екситонну міграцію розсіюючих центрів, які при низьких температурах суттєво знижують рухливість екситонів, і як наслідок, зменшується можливість їх захоплення уловлювачами і взаємної анігіляції.

Вперше для АФМ в кристалі СМС від кімнатних до гелієвих температур визначені стрибкові швидкості екситонів і швидкості їх захоплення уловлювачами. Для пояснення температурних залежностей цих швидкостей вперше для АФМ запропонована модель міграції екситонів, яка враховує при низьких температурах тунелювання екситонів крізь енергетичні бар'єри. Зростання відносного квантового виходу екситонної люмінесценції в чистих кристалах СМС, що спостерігалось при підвищенні температури від 6 до 30 К, було пояснено за допомогою додаткового механізму світіння - "гарячого" парного екситон-магнетонного процесу, який експериментально спостерігається вперше.

На захист вносяться такі основні результати роботи:

1. Перше спостереження і дослідження в кристалах слабких КПЗ (Н-ТХФА) екситонної фосфоресценції.

2. Дослідження температурної залежності відносного квантового виходу люмінесценції екситонів та уловлювачів, а також кінетики згасання цих світінь в кристалах КПЗ Н-ТХФА в області температур 1.4-4.2 К, в результаті якого були визначені концентрації локальних центрів різного типу і оцінена ширина зони триплетних екситонів.

3. Спектрально-кінетичні дослідження фосфоресценції екситонів та уловлювачів в чистих і домішкових кристалах Н-ТХФА, які показали, що при гелієвих температурах екситонна міграція в цих об'єктах є квазіодновимірною.

4. Результати досліджень кінетики згасання екситонного світіння і відносного квантового виходу екситонної і уловлювальної люмінесценції при інтенсивному оптичному накачуванні, наслідком якого була анігіляція екситон-екситон та екситон-уловлювач в чистих і домішкових кристалах Н-ТХФА.

5. Визначення за допомогою методу магнітного резонансу

з оптичним детектуванням величини переносу заряду від донора до акцептора в збудженому триплетному стані КПЗ Н-ТХФА і кінетичних параметрів спінових підрівней цього стану.

6. Визначення мікроскопічних параметрів екситонної міграції (стрибкових швидкостей екситонів і швидкостей їх захоплення іонами міді) в антиферромагнітному кристалі СМС.

7. Дослідження в кристалах СМС в інтервалі 300-4.2 К температурних залежностей стрибкової швидкості і швидкості захоплення екситонів іонами міді, які були пояснені за допомогою моделі тунелювання екситонів крізь потенційний бар'єр при низьких температурах і надбар'єрних перескоках в високо-температурному діапазоні.

8. Експериментальне виявлення аномального зростання відносного квантового виходу (30 %) і швидкості висвічування (15 %) екситонної люмінесценції в q-1-D антиферромагнетиків СМС з підвищенням температури від 6 до 30 К.

9. Результати комп'ютерного моделювання екситонної міграції в кристалі СМС, що дозволили врахувати квазіодновимірний характер цього процесу.

Науково-практичне значення дисертаційної роботи зумовлено тим, що одержані в ній результати дозволили поглибити знання про міграцію екситонів в q-1-D системах. Експериментальні дослідження, виконані в даній роботі, стали підставою для побудови ряду нових теоретичних моделей міграції екситонів, в яких вже враховувалися, наприклад, вплив розсіюючих центрів на низькотемпературний q-1-D екситонний транспорт, можливість для екситонів протунелювати крізь енергетичні бар'єри, створені в кристалах домішками або екситон-фононної взаємодією.

Виконаний цикл фундаментальних досліджень має важливе прикладне застосування: метод люмінесцентно-часового аналізу може бути використаний для визначення концентрації дефектів структури різних об'єктів (в тому числі і біологічних, наприклад ДНК); при створенні скануючих нанопристроїв, в основу яких покладено використання 1-D транспорту для передачі збуджень об'єктам молекулярних розмірів. Такі пристрої можуть бути створені при заповненні люмінесцентною речовиною мікро і нанопор, нанотрубок, а також при вирощуванні люмінесцентних надтонких ниток.

Проведені дослідження мають важливе методичне значення, тому що дозволяють проводити тестування за допомогою люмінесцентного аналізу екситонів (а втім і будь-яких інших мобільних частинок) на можливість їх квазіодновимірної міграції в об'єктах після проникнення домішки, збуджений стан якої є бар'єром для екситонів. В разі q-1-D транспорту очікується сильне зростання інтенсивності екситонного світіння в спектрі люмінесценції при низьких температурах за рахунок блокування домішкою руху екситонів до уловлювачів. З іншого боку, при q-1-D характері руху електронного збудження в об'єктах, допованих домішками, які є уловлювачами цих збуджень, з аналізу кінетики згасання світіння вдається визначити швидкість міграції екситонів і концентрацію залишкової домішки. Експериментально виміряти ці величини іншими методами часто неможливо.

Особистий внесок автора. Подана дисертація вміщує майже двадцятирічний підсумок роботи автора в галузі міграції екситонів в квазіодновимірних кристалах. Всі наведені в дисертації результати одержані автором самостійно, або в рамках співробітництва, в якому він грав ключову роль в формулюванні задач, постановці і проведенні експериментів, а також в обробці і трактовці результатів.

Апробація роботи. Результати роботи були апробовані на Всесоюзних нарадах з люмінесценції (Харків 1982, Кокчетав 1989), Всесоюзному семінарі "Екситони в кристалах" (Рига 1982, Київ 1986, Черногोलівка 1988), Міжнародних конференціях і школах з магнітооптики (Київ 1993, Харків 1994), Міжнародних конференціях з фізики магнітних матеріалів (Пекін, Китай, 1992), динамічних процесів в твердих тілах (DPC'93, Бостон, США), Міжнародних конференціях з магнетизму (Intermag - MMM'94, Нью-Мехіко, США, 1994); ICM'94, Варшава, Польща, 1994); Міжнародній конференції з люмінесценції (Москва, Росія 1995), 6-й Європейській конференції з магнітних матеріалів (Відень, Австрія 1995); 14-й Міжнародній конференції з фізики конденсованих станів (GCCMD-14, Мадрид, Іспанія, 1994, GCCMD-15, Бавено-Стресса, Італія, 1996). Міжнародній конференції з люмінесценції (ICL'96, Прага, Чехія, 1996) та інших.

Дисертація складається з вступу, п'яти глав, додатку,

заключної частини і списку цитованої літератури. Повний обсяг роботи становить 349 сторінок, в тому числі 93 рисунки і 6 таблиць. Список цитованої літератури містить 272 найменування.

### ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

В першій главі розглянуті особливості екситонної міграції в 1-D та q-1-D системах, що є спільними як для молекулярних, так і для антиферомагнітних кристалів. В основному ці особливості пов'язані з транспортом збуджень в системах з домішками. На початку першої глави (§ 1.1) розглянуті різні теоретичні моделі, що описують когерентні і некогерентні екситони, а також температурні залежності коефіцієнту дифузії цих збуджень.

В § 1.2 в докладно проаналізована кінетика захоплення екситонів уловлявачами як в рамках феноменологічного опису, так і мікроскопічних теоретичних уявлень. При феноменологічному розгляді змін заселеності енергетичних рівнів екситонів та пасток з часом слідує, що час висвічування екситонів скорочується (за рахунок захоплення уловлявачами), а кінетика світіння уловлявачів містить учасок розгоряння люмінесценції, що корелює з часом життя екситонів, і наступне спадання інтенсивності світіння зі швидкістю висвічування уловлявачних станів. Вивчено режим встановлення термодинамічної рівноваги заселеності екситонної зони і уловлявачних станів. Використовуючи теоретичний опис цього процесу, було виконано апроксимацію температурної залежності інтенсивності світіння уловлявачів в кристалі Н-ТХФА, розташованих по шкалі енергій нижче екситонної зони на  $34 \text{ см}^{-1}$  (рис.1а). В результаті було визначено

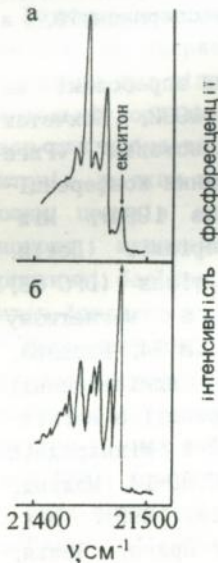


Рис.1. Спектри флуоресценції (до коливальних повторень) при 1.4 К: а - чистого кристала Н-ТХФА, б - кристалів Н-ТХФА з 6% домішкою  $\text{Nva-TXFA}$ .

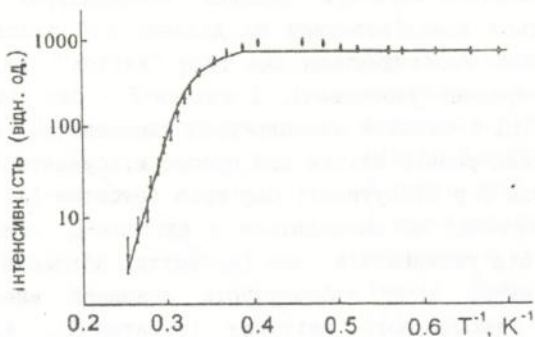


Рис. 2. Температурна залежність інтенсивності світіння вловлявача-2 ( $\nu=21436 \text{ см}^{-1}$ ) в Н-ТХФА. З апроксимації цієї температурної залежності отримано концентрацію уловлювачів ( $6 \cdot 10^{-4}$ ) і ширину зони триплетних екситонів ( $2 \text{ см}^{-1}$ ).

концентрацію уловлювачів ( $6 \cdot 10^{-4}$  моль/моль) і оцінено ширину зони триплетних екситонів в Н-ТХФА ( $2 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 2).

В цьому параграфі проведено аналіз теретичних моделей, що описують 1-D міграцію некогерентних екситонів і їх захоплення уловлювачами з точки зору ефективності цього процесу.

В § 1.3 проаналізована роль домішок, найнижчий збуджений стан котрих розташований вище за енергією, ніж екситонний рівень, і через те являє собою бар'єр для екситонів. Показано, що міграція екситонів в q-1-D системах при низьких температурах може бути обмежена двома стопорами в "клітці". Внаслідок цього екситони стають заблокованими від уловлювачів, що призводить до зростання інтенсивності екситонного світіння і характерного вигляду кінетики згасання екситонного світіння. Низькотемпературні дослідження спектрів і кінетики згасання флуоресценції кристалів КПЗ Н-ТХФА виявили особливості цього світіння: спостерігається значне зменшення інтенсивності екситонного світіння при підвищенні температури від 1.4 до 4.2 К, відсутня кореляція між кінетикою згасання екситонів і нагостанням в кінетиці світіння уловлювачів при низьких температурах. Для пояснення цих особливостей вперше для КПЗ було застосовано модель "кліток", в якій

припускається, що q-1-D рух триплетних екситонів обмежено бар'єрами, внаслідок чого при низьких температурах екситони виявляються локалізованими на ділянці 1-D ланцюга між двома бар'єрами. Розглядається два типу "кліток": клітки-1, що містять усередині уловлювачі, і клітки-2 - без таких порушень. В клітці-1 екситон захоплюється уловлювачем, причому через обмежений розмір клітки цей процес відбувається швидше, ніж це було б у відсутності бар'єрів (екситон-1). З цієї ж причини екситони, що знаходяться в клітках-2, опиняються ізольованими від уловлювачів, час їх життя збільшується, і внаслідок цього вони забезпечують основний внесок до інтенсивності екситонного світіння (екситон-2). Кінетика згасання світіння екситонів в таких системах має характерний вигляд: швидкий спад інтенсивності на початку і більш повільне висвічування в наступній частині кривої згасання. У випадку швидкої міграції і ефективного захоплення уловлювачами початковий етап не завжди вдається експериментально зареєструвати, як, однак, і ділянку розгоряння світіння в кінетиці світіння уловлювачів (як це має місце в Н-ТХФА). Застосування моделі "кліток" для слабких КПЗ було підтверджено дослідженням флюоресценції кристалів Н-ТХФА з 6 % домішкових молекул Нав-ТХФА, триплетний стан котрих є енергетичним бар'єром ( $100 \text{ см}^{-1}$ ) для екситонів. В домішкових кристалах відносна інтенсивність екситонного світіння (по відношенню до інтенсивності світіння уловлювачів) суттєво зростає (більш, ніж в 10 разів) (рис.1б) в порівнянні з цією величиною для чистих кристалів (рис.1а).

В цьому параграфі розглянуті результати застосування різних теоретичних 1-D моделей міграції екситонів та їх захоплення уловлювачами в кристалах КПЗ і АФМ. Кінетика згасання екситонного світіння кристалів Н-ТХФА з 6 % Нав-ТХФА при 1.4 К добре апроксимується кривою, розрахованою з використанням 1-D моделі Балагурова, Вакса [1] (рис.3). В результаті була визначена середня швидкість подолання бар'єра (Нав-ТХФА) екситоном при цій температури ( $6 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ).

В АФМ кристалах СМС з 0.01, 0.1, 1 і 3 % домішкових іонів  $\text{Cu}^{2+}$  визначені стрибкові швидкості екситонів (W) і швидкості їх захоплення (U) уловлювачами ( $\text{Cu}^{2+}$ ) від гелієвих до кімнатних температур.

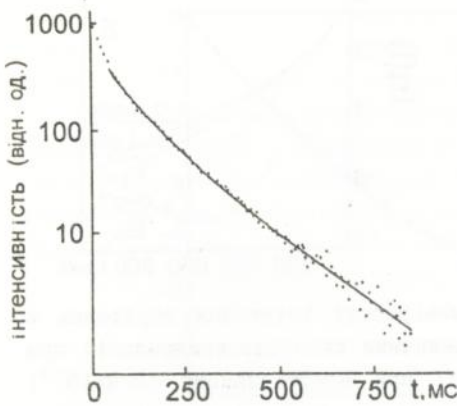


Рис. 3. Кінетика згасання екситонної фосфоресценції кристалів Н-ТХФА с 6% домішкою Нав-ТХФА при 1.4 К. В результаті апроксимації (апроксимаційна крива отримана з допомогою 1-D теорії Балагурова, Вакса [1]) одержана швидкість подолання екситоном бар'єру (Нав-ТХФА).

Для апроксимації експериментальних кінетик згасання були використані теоретичні моделі Оніпко, Малишевої, Зозуленко (ОМЗ) [2] і Кенкре [3], що розглядають захоплення екситонів уловлювачами з довільною ефективністю цього процесу. Захоплення екситонів в СМС іонами  $\text{Cu}^{2+}$  виявилось неефективним ( $U/W \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ ).

В § 1.4 описується комп'ютерне моделювання методом Монте Карло екситонної міграції в кристалі СМС. На відміну від 1-D теоретичних моделей при моделюванні був врахований квазіодновимірний характер руху екситонів в кристалі. Були одержані модельні криві згасання екситонів (рис. 4) при різних співвідношеннях швидкостей міграції вздовж ланцюга і між ланцюгами ( $W_{off}$ ), а також при різній ефективності захоплення екситонів уловлювачами ( $U/W$ ). Показано, що необхідність урахування квазіодновимірності ( $Q=W_{off}/W$ ) екситонного транспорту зростає по мірі зменшення ефективності захоплення збуджень. Однак при характерному для СМС значенні параметра  $Q=10^{-5}$  і ефективності захоплення екситонів уловлювачами рівній  $10^{-3}$  кінетика згасання екситонного світіння досить добре описується в рамках 1-D теоретичних моделей, отже при апроксимації кривих згасання екситонної люмінесценції в цьому кристалі з достатньою достовірністю можуть бути використані аналітичні вирази (теорії ОМЗ і Кенкре). Для домішкових кристалів СМС в діапазоні 4.2-300 К визначені швидкості  $W$  і  $U$  (рис. 5), застосовуючи для апроксимації мо-

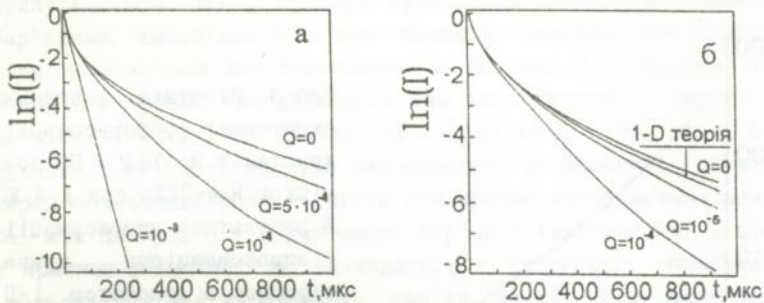


Рис. 4. Часова залежність ймовірності виживання збуджень в 1-D і q-1-D ланцюгах ( $Q$  - величина квазіодновимірності) при (а) ефективному ( $U=W$ ) і (б) при неефективному ( $U/W=10^{-3}$ ) захопленні уловлювачами.

дельні криві згасання екситонного світіння. Хоча врахування квазіодновимірності екситонного транспорту в СМС і призвело до зменшення похибки при апроксимації експериментальних кривих згасання у порівнянні з 1-D теоріями, однак величини  $W$  і  $U$  при цьому суттєво не змінилися.

В § 1.5 розглядається ще один прояв екситонного транспорту - взаємна анігіляція екситонів. Показано, що при низьковимірному екситонному русі швидкість анігіляції ( $\gamma$ ) має часову залежність (для 1-D систем  $\gamma \sim t^{-1/2}$ ). Експериментально цей процес спостерігається в кристалах КПЗ Н-ТХФА при інтенсивній оптичній накачці. З аналізу кінетики згасання екситонів були визначені швидкості взаємної анігіляції екситонів як в чистому кристалі, так і в домішковому, який містить 6 % молекул Нав-ТХФА. В допованих кристалах спостерігається зменшення швидкості анігіляції екситонів більш ніж в 400 раз за рахунок обмеження екситонної міграції бар'єрами. В чистих кристалах Н-ТХФА з підвищенням температури від 1.4 до 4.2 К ефективність взаємної анігіляції екситонів падає, оскільки із підвищенням температури зростає роль процесів захоплення, які конкурують з анігіляцією.

В другій главі докладно розглянута міграція триплетних екситонів в q-1-D кристалах слабких КПЗ Н-ТХФА.

В § 2.1 наведені основні літературні дані про кристали КПЗ, необхідні для вивчення екситонного транспорту в цих

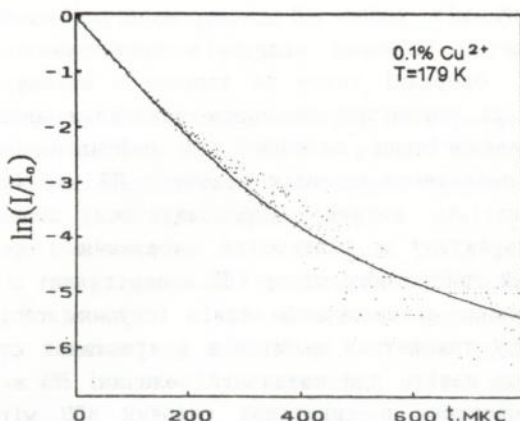


Рис. 5. Кінетика згасання люмінесценції домішкового кристала СМС (1 % іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $T=145 \text{ K}$ ,  $W=4 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ ,  $U=2 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ ). Апроксимаційна крива одержана з допомогою комп'ютерного моделювання.

об'єктах. Показано, що від величини переносу заряду (ПЗ) між донором (Д) і акцептором (А) суттєво залежать фізичні властивості цих кристалів. Так наприклад, взаємодія з ПЗ обумовлює характерну структуру комплексу, яка являє собою q-1-D стопки з молекулами Д і А, що чергуються.

В § 2.2 описується засіб визначення величини ПЗ від Д до А в основному і збудженому триплетному станах КПЗ Н-ТХФА. Розрахунок цієї величини в основному стані проводився шляхом порівняння розташування енергетичних термів КПЗ і Д (нафталіна). Для Н-ТХФА ця величина становить 1.2 % від повного ПЗ. В збудженому триплетному стані величина ПЗ визначалася з співставлення параметрів розщеплення триплетного стану (D і E) молекули Н-ТХФА, що входить як домішок у кристал  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ТХФА, з аналогічними величинами молекули донора. Ці параметри для Н-ТХФА були одержані за допомогою метода ОДМР ( $D=0.0976 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E=0.0145 \text{ cm}^{-1}$ ). Використовуючи одержані значення D та E і літературні дані для молекули нафталіна, була визначена величина ПЗ (3 %). Слід відзначити, що в основному і триплетному станах Н-ТХФА величина ПЗ невелика.

тому спектри і кінетика згасання флюоресценції кристалів КПЗ і Д подібні між собою. В цьому параграфі наведені кінетичні параметри спинових підрівнів триплетного стану молекули Н-ТХФА, одержані також за допомогою методу ОДМР. Для КПЗ Н-ТХФА ці параметри за своїм значенням виявилися близькими до аналогічних величин для нафталіна. Однак відзначено, що незважаючи на малу величину ПЗ вже починає виявлятися вплив А, котрий супроводжується зменшенням анізотропного характеру в швидкостях заселення і розпаду окремих підрівней триплетного стану КПЗ в порівнянні з Д.

В § 2.3 виконано літературний аналіз існуючих теоретичних моделей опису триплетних екситонів в кристалах слабких КПЗ. Показано, що навіть при незначній величині ПЗ в триплетному стані екситони в кристалах слабких КПЗ мігрують вздовж осі стопки молекул, що побудована з Д та А. На формування спектрів люмінесценції кристалів слабких КПЗ сильний вплив має величина електрон-фононої взаємодії. В локальних (спотворених) центрах може зменшуватися відстань між Д і А, що призведе до зростання електрон-фононої взаємодії. Внаслідок цього в спектрі флюоресценції кристалів КПЗ можуть з'являтися широкі смуги, розташовані в більш низькоенергетичній області в порівнянні з екситонним рівнем, які характеризуються більшою величиною ПЗ. Ця особливість кристалів КПЗ в повній мірі проявляється в спектрах флюоресценції кристалів Н-ТХФА, в яких нами були виявлені: вузькі лінії, що розташовані поруч з екситонною лінією (рис.1), лінія з широким електрон-фононним крилом в області 470 нм, а також широкосмугове безструктурне світіння (500-550 нм). Нами було встановлено, що світіння в області 470 нм, описане також і в літературі [4], проявляється тільки в спектрі флюоресценції кристалів, одержаних з розплаву, і не виявляється в спектрах кристалів, приготовлених з розчину Н-ТХФА в бензолі або методом вакуумної сублимації. Оскільки в кристалах, вирощених з розплаву, міститься найбільша кількість структурних дефектів, то було зроблено висновок, що лінія в спектрі флюоресценції в області 470 нм зумовлена світінням із уловлювачних центрів, пов'язаних зі структурними спотвореннями. Відзначимо, що величина ПЗ в цих центрах становить 45 % [4].

В спектрах флюоресценції кристалів Н-ТХФА вперше для

слабких КПЗ виявлена і досліджена екситонна люмінесценція ( $\nu=21470 \text{ см}^{-1}$ ). Показано, що ця лінія з точністю  $\pm 0.5 \text{ см}^{-1}$  співпадає з початковою смугою спектри синглет-триплетного поглинання.

Детальному дослідженню спектрів флюоресценції і кінетики згасання світіння КПЗ Н-ТХФА в різних спектральних областях, а також їхніх змін з температурою присвячений § 2.4. Ці вимірювання дозволили ідентифікувати лінії, які розташовані нижче за енергією на 16 і 34  $\text{см}^{-1}$  від екситонної лінії (рис. 1а), як уловлювачі (уловлювач-1 і уловлювач-2 відповідно). Оскільки ці лінії мали екситонноподібну коливальну структуру (аналогічну нафталіну), то вони були віднесені до світіння так званих Х-уловлювачів, тобто дещо спотворених молекул основи (Н-ТХФА). Кінетика згасання світіння уловлювача-2 при 1.4 К добре описується двоекспоненційною залежністю (зі швидкостями  $K_1=2.4 \text{ с}^{-1}$ ,  $K_2=0.3 \text{ с}^{-1}$ ). Така кінетика згасання обумовлена тим, що спінові підрівні триплетного стану при цій температурі висвітлюють незалежно, кожний зі своєю швидкістю. При 1.4 К одержані значення виявилися близькими до швидкостей висвічування молекул Н-ТХФА, що використовуються як домішок в кристалі Н<sub>2</sub>в-ТХФА, що також підтверджує їх походження (Х-уловлювачі).

Світіння, яке спостерігається в спектрі флюоресценції в області 500-550 нм, також зобов'язано уловлювачним станом. Кінетика згасання світіння цих уловлювачів при 1.4 К також має двоекспоненційний характер ( $K_1=1.6 \text{ с}^{-1}$  і  $K_2=0.125 \text{ с}^{-1}$ ). Близькість величин швидкостей згасання флюоресценції мілких і глибоких уловлювачів, що спостерігається, дає можливість припустити, що і глибокі уловлювачі є деформованими молекулами Н-ТХФА. Захоплення екситонів цими уловлювачами зростає з підвищенням температури. Цей висновок було зроблено на тій підставі, що зменшення інтенсивності екситонної флюоресценції з підвищенням температури від 1.4 до 4.2 К супроводжується збільшенням інтенсивності висвічування глибоких уловлювачів. Відзначимо, що при співставленні температурних залежностей інтенсивності світіння екситонів і мілких Х-уловлювачів такої кореляції не спостерігається. Так наприклад, при підвищенні температури від 1.4 до 2 К відносний квантовий вихід ( $\eta$ ) екситонного світіння зменшується на 20 %

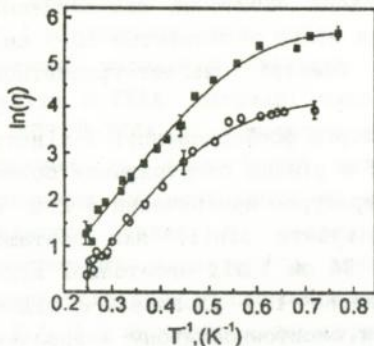


Рис. 6. Температурні залежності: відносного квантового виходу екситонного світіння чистих кристалів Н-ТХФА (○) і з ізотопічною домішкою (6 %) NaBr-ТХФА (■).

(рис. 6), а інтенсивність світіння уловлявача-2 при цьому не змінюється (рис. 2). З цього слідує, що екситони (екситони-2) вибірково захоплюються тільки глибокими уловлявачами. Така ситуація може реалізовуватися в q-1-D кристалі при наявності "кліток" різного типу, якщо припустити, що глибокий уловлявач виконує і роль бар'єра (уловлявачі з бар'єрами). В такому випадку одержане в § 1.2 значення концентрації уловлявачів ( $6 \cdot 10^{-1}$ ), що відповідає середній довжині "клітки" (1700 молекул), є концентрацією глибоких уловлявачів.

Відхилення експериментальних значень інтенсивності світіння уловлявача-2 від розрахункової кривої в області 2 - 2.5 K (рис. 2) зумовлено внеском до їхньої інтенсивності світіння кліток, що містять два уловлявачі (уловлявач-1 і 2). При  $T > 1.4$  K, має місце термічна дезактивація збуджень, захоплених уловлявачем-1, в екситонну зону та їх послідовне перезахоплення уловлявачем-2. В припущенні, що розподіл уловлявачів в кристалі описується нормальним законом, з величини відхилення експериментальних значень інтенсивності від апроксимуваної кривої (6 %) було одержано співвідношення кліток різного типу, що дозволило, знаючи середню довжину клітки, визначити концентрації уловлявачів-1 ( $7 \cdot 10^{-5}$  моль/моль) і уловлявачів-2 ( $9 \cdot 10^{-5}$  моль/моль).

Особливості анігіляції вільних і захоплених триплетних збуджень в Н-ТХФА, а також сповільнена флуоресценція (СФЛ), як слідство цього нелінійного процесу, розглянуті в § 2.5. При інтенсивній оптичній накачці в кристалі Н-ТХФА спостерігається не тільки екситон-екситонна анігіляція, а й анігіля-

ція екситонів з захопленими (уловлювачами-1 і 2) триплетними збудженнями (екситон-уловлювачна). Для визначення можливого нагріву зразку при збудженні використовувався "фізичний термометр", у ролі якого виступав уловлювач-1, інтенсивність і кінетика згасання світіння якого сильно залежать від температури. Було показано, що нагрів зразка при використаних інтенсивностях оптичної накачки можна не враховувати.

Наслідком анігіляції триплетних збуджень в Н-ТХФА є сповільнена флуоресценція, яка спостерігається в кристалах в широкому температурному діапазоні. В спектрі це широко-смугове світіння починається в області 400 нм і простягається в довгохвильову область, перекриваючись з фосфоресценцією. Спостерігається нелінійна залежність інтенсивності СФЛ ( $I_{sf}$ ) від інтенсивності збуджуючого світла ( $I_{ex}$ ). Так, при 1.4 К ця залежність має вигляд  $I_{sf} \sim I_{ex}^{1.5}$ , вказуючи на те, що СФЛ є наслідком не тільки взаємної анігіляції екситонів, а й екситон-уловлювальної анігіляції. При підвищенні температури від 1.4 до 4.2 К має місце зменшення інтенсивності СФЛ, що відповідає гасінню при підвищенні температури світіння екситонів. Проте, якщо інтенсивність фосфоресценції екситонів в цьому температурному діапазоні падає в 12 разів і при  $T > 4.2$  К світіння практично не спостерігається, то інтенсивність СФЛ зменшується тільки на 30 %. Скорочується з підвищенням температури і час висвічування СФЛ. Подальший зріст температури від 4.2 до 77 К призводить до повільного спаду інтенсивності СФЛ. При  $T > 4.2$  К в Н-ТХФА було одержано залежність  $I_{sf} \sim I_{ex}$ . Це дає підстави вважати, що СФЛ зумовлена взаємною анігіляцією триплетних екситонів. Час життя цих екситонів, оцінений з кінетики згасання ЗФЛ, становить близько 50 мкс.

Складний характер температурної залежності інтенсивності СФЛ пояснений наявністю в кристалі Н-ТХФА ділянок ланцюга, довжина яких переважає середню довжину "клітки" в кристалі (1700 молекул). Ці простягнуті ділянки ланцюгів, які не містять уловлювачів, грають важливу роль в процесі анігіляції екситонів, адже при збудженні ймовірність народження кількох екситонів в одному такому ланцюгу зростає.

В § 2.6 докладно описані спектрально-кінетичні дослідження кристалів Н-ТХФА, допованих  $N_{av}$ -ТХФА (6 %). Експе-

риментально зареєстровано зменшення відносного квантового виходу ( $\eta$ ) домішкових кристалів Н-ТХФА при підвищенні температури від 1.4 до 4.2 К (рис. 6). Апроксимацію цієї залежності, а також  $\eta(T)$  для чистих кристалів Н-ТХФА, було виконано в рамках термоактиваційного процесу, що описується законом Арреніуса. В результаті були одержані величини енергетичних бар'єрів для чистих ( $\Delta=8 \text{ см}^{-1}$ ) і домішкових ( $\Delta=12 \text{ см}^{-1}$ ) кристалів Н-ТХФА (рис. 6). Суттєва відміна одержаного значення для домішкових кристалів від реальної величини бар'єру ( $100 \text{ см}^{-1}$ ) пов'язана з тунелюванням екситонів. За допомогою теорії ОМЗ [2] проаналізовано залежність  $\eta(T)$  і визначені швидкості подолання екситонами бар'єрів (Нзв-ТХФА) від 1.4 до 4.2 К. Ці бар'єри, хоч і обмежують q-1-D екситонну міграцію в кристалі Н-ТХФА, однак не виявляються неподоланими перешкодами для екситонів навіть при 1.4-2.2 К. Для Н-ТХФА запропонована і описана в квазікласичному наближенні модель тунелювання екситонів крізь бар'єр. Використовуючи запропоновану модель, було виконано апроксимацію температурної залежності швидкості подолання бар'єрів в домішковому кристалі Н-ТХФА. Виявилось, що тунельний процес стає ефективним в Н-ТХФА при гелієвих температурах за рахунок участі в ньому низькочастотних фононів. Одержані приблизні оцінки енергії цих фононів -  $23-25 \text{ см}^{-1}$ , які виявилися близькими за величиною до найнижкоенергетичнішої моди в кристалі Н-ТХФА. Таким чином, сильне температурне гасіння екситонної флюоресценції в КПЗ Н-ТХФА, допованому Нзв-ТХФА, відображає термоактивований процес заселення фононів з енергією  $25 \text{ см}^{-1}$ . Ці фонони активують екситонне тунелювання, яке й призводить до послідовного захоплення екситонів уловлювачами.

В третій главі описуються особливості екситонного транспорту в квазіодновимірних антиферомагнітних кристалах, обумовленні впливом низькотемпературного АФМ упорядкування.

На початку глави (§ 3.1) наведені основні теоретичні положення, що розглядають екситони і магнони в АФМ, а також процеси з їх взаємодією.

В § 3.2 наведені структурні і магнітні характеристики кристала СМС, в якому при  $T < T_N$  ( $T_N$  - температура Неєля, в СМС  $T_N = 4.89 \text{ К}$ ) спостерігається сильна анізотропія магнітної сприйнятливості. Встановлено, що в СМС співвідношення інтег-

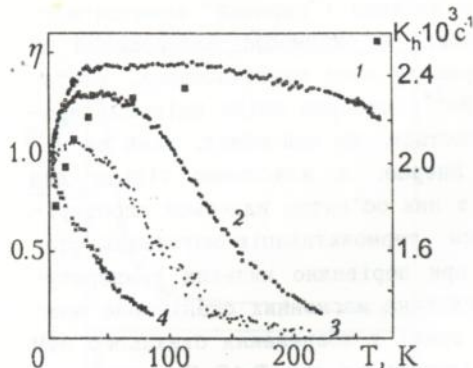


Рис. 7. Температурні залежності: відносних квантових виходів ( $\eta$ ) чистих (1) і домішкових кристалів СМС (2 - 0.1%, 3 - 1 %, 4 - 3 % іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ); швидкості висвічення екситонів ( $K_h$ ) у чистому кристалі СМС.

ралів АФМ обмінної взаємодії для іонів марганцю вздовж кристалографічних вісей  $a$  ( $J=3-3.5$  К),  $b$  і  $c$  має вигляд  $1:3 \cdot 10^{-2}; 3 \cdot 10^{-4}$  [5].

В спектрі люмінесценції кристала СМС [6,7] при 1.8 К спостерігається слабоінтенсивна екситонна лінія з  $\nu=17064$   $\text{cm}^{-1}$  (перехід  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ), магнонний супутник з  $\nu=17040$   $\text{cm}^{-1}$  і широка, безструктурна смуга фононного крила з  $\nu_{\text{max}}=15870$   $\text{cm}^{-1}$ . При  $T=1.8$  К інтенсивність цієї смуги в максимумі на два порядки переважає пікову інтенсивність світіння екситонного переходу. Починаючи з температури  $T \sim 5$  К, тонка структура спектра люмінесценції на фоні екситон-фононного крила не спостерігається. Відзначається, що при 2 К світіння обумовлено одноіонними переходами і двочастковими процесами, пов'язаними з висвічуванням екситона і народженням магнона на сусідньому іоні ("холодний" екситон-магнонний процес).

Опису впливу спин-хвильової підсистеми на люмінесценцію СМС присвячений § 3.3. В цьому кристалі спостерігається незвичайне зростання відносного квантового виходу екситонного світіння ( $\eta$ ) при підвищенні температури від 6 до 30 К (рис. 7). Зростання  $\eta$  (30 %) в цьому інтервалі температур супроводжується не зменшенням, а збільшенням (15 %) швидкості висвічування ( $K_h$ ), що однозначно вказує на участь в люмінесценції додаткового випромінювального процесу. Зростання  $\eta$  і  $K_h$  в СМС обумовлено термоактивованими парними екситон-магнонними переходами. При такому процесі має місце

одночасний перехід із збуджених станів в основний як екситона, так і термоактивованого магнона ("гарячий" екситон-магنونний процес). Кожний перехід в окремість заборонений за спіном, однак внаслідок переходу двох квазічастинок, розташованих на сусідніх іонах  $Mn^{2+}$ , сумарна зміна спінових проєкцій зберігається. Відзначається, що цей ефект, який експериментально спостерігався вперше, є властивим тільки для q-1-D АФМ, оскільки тільки в цих об'єктах вдається спостерігати два конкуруючих процеси: термоактивацію магنونних станів (яка відбувається вже при порівняно низьких температурах, оскільки в q-1-D АФМ густина магنونних станів має максимуми поблизу дна і стелі зони) і збереження ближнього АФМ порядку в ланцюзі вище  $T_N$  (наприклад при  $T=15$  К в кристалі СМС вздовж осі  $b$  корелює приблизно 25 спінів) [8]. В 3-D АФМ висока густина магنونних станів досягається поблизу стелі магنونної зони, тому заселення спінових рівней відбувається при температурах, близьких до температури зникнення магнітного порядку в кристалі. В результаті ці два процеси звичайно компенсують один одного. Проведені оцінки ефективності вкладу "гарячого" екситон-магنونного механізму висвічування в загальну інтенсивність люмінесценції кристала СМС.

В § 3.4 розглядається вплив різних домішок на спектри і кінетику згасання люмінесценції q-1-D антиферромагнетиків.

Нами були проведені дослідження спектрів, відносного квантового виходу ( $\eta$ ) та кінетики згасання люмінесценції кристалів СМС, допованих  $Cu^{2+}$  (0.01, 0.1, 1 і 3 %), в діапазоні температур 4.2 - 300 К (рис.7). При підвищенні температури спостерігається гасіння світіння, причому цей процес тим значніший, чим вище концентрація домішки. Так наприклад, в кристалах СМС, допованих 3 %  $Cu^{2+}$ , має місце зменшення  $\eta$  вже при гелієвих температурах. Гасіння таке, що практично не вдається помітити зростання з температурою  $\eta$  за рахунок парних екситон-магنونних процесів.

Швидкості згасання світіння домішкових кристалів СМС з підвищенням температури збільшуються. Більш швидкий спад кінетики згасання вказує на зростаючу з підвищенням температури рухливість екситонів, внаслідок якої екситон знаходить домішок і захоплюється за все більш малий інтервал часу. В цьому параграфі наведені таблиці, що містять значення стриб-

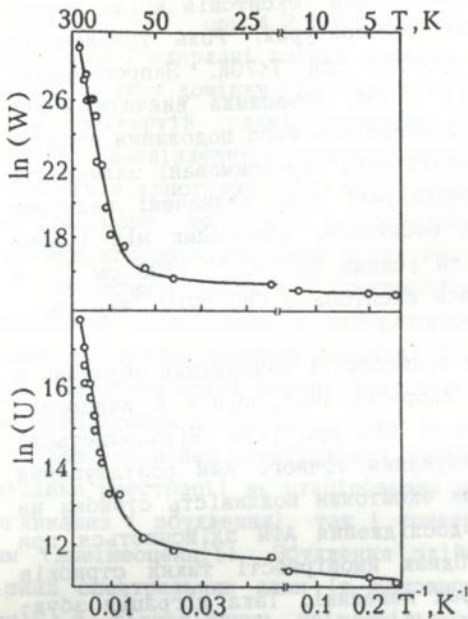


Рис. 8. Температурні залежності стрибкової швидкості  $W$  екситонів і швидкості їх захоплення  $U$  іонами  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалах СМС. Апроксимаційна крива одержана при урахуванні як термоактивованих надбар'єрних стрибків в високотемпературній області так і тунелювання екситонів крізь потенційний бар'єр при низьких температурах.

кових швидкостей екситонів (при  $300 \text{ K } W \sim 10^{12} \text{ c}^{-1}$ ), а також основні фізичні параметри найбільш вивчених  $q$ -1-D АФМ. Проводиться порівняльний аналіз параметрів рухливості екситонів в цих об'єктах.

Для екситонів в кристалах СМС досліджені залежності  $W(T)$  та  $U(T)$  в інтервалі  $300$ - $4.2 \text{ K}$  (§ 3.5). Для АФМ ці залежності одержано вперше. Із зниженням температури в СМС спостерігається зменшення швидкості міграції екситонів (рис.8), що знаходиться у відповідності з теорією некогерентних екситонів і спостерігається у ряді кристалів. Однак, наприклад, в молекулярних кристалах поблизу гелієвих температур рухливість екситонів зростає, оскільки відбувається зміна стрибкового руху на когерентний. В СМС такого зростання не спостерігається. Ослаблення рухливості екситонів в кристалі СМС обумовлено достатньо сильною екситон-фононою взаємодією, а також тим, що при  $T < 30 \text{ K}$  починає проявлятися спінова заборона на міграцію екситонів вздовж АФМ ланцюга. Загальний хід температурної залежності швидкості міграції пояснено за

допомогою термоактивованих надбар'єрних стрибків в високо-температурній області і тунелювання екситонів крізь потенційний бар'єр при низьких температурах. Роль тунелюючого процесу в СМС суттєво зростає при  $T < 70\text{K}$ . Запропонована модель екситонної міграції в СМС дозволила вивчити вплив профілю і висоти бар'єра на швидкість його подолання екситонами. За допомогою цієї моделі були апроксимовані залежності  $W(T)$  і  $U(T)$  (рис. 8). В результаті були визначені величини енергетичних бар'єрів для екситонів, утворених між іонами  $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$  ( $1300 \text{ см}^{-1}$ ) та іонами  $\text{Mn}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$  ( $800 \text{ см}^{-1}$ ), а також оцінена ефективна маса екситона в СМС  $m \approx 10^{-4} m_e$  ( $m_e$  - маса вільного електрона).

В § 3.6 обговорюється транспорт і захоплення збуджень в умовах антиферомагнітного впорядкування спінів в ланцюгах, що спостерігається в кристали СМС при  $T < T_M$ . Відзначається, що існує температурне руйнування точного АФМ розташування спінів в ланцюзі, котре дає екситонам можливість стрибка на сусідній вузол, оскільки дослідження АФМ здійснюється при ненульових температурах. Однак ймовірності таких стрибків при цих низьких температурах невеликі. Така міграція збуджень по  $q-1-D$  ланцюгам і їх захоплення уловлювачами розглянута в першій главі і одержані параметри руху екситонів, які не порушують загальну температурну залежність  $W$  і  $U$ . В цьому ж параграфі пропонується альтернативна модель для захоплення екситонів уловлювачами при гелієвих температурах. Припускається, що домішка збурює коло себе магнітну підгратку і знімає тим самим спінову заборону на стрибки між сусідніми іонами  $\text{Mn}^{2+}$ , розташованими в оточенні іона  $\text{Cu}^{2+}$ . Оптичні збудження, які виникають далеко від уловлювачів і, відповідно, від ділянок магнітних спотворень, менш мобільні і тому їх захоплення уловлювачами більш повільне, а час життя цих екситонів стає близьким до власного. Таке захоплення екситонів не повинно залежати від концентрації уловлювачів, проте його експериментальне виявлення можливе як раз при збільшенні концентрації домішки.

Руйнування АФМ впорядження призводить до неоднорідності в просторовому розподілу стрибкової швидкості екситона. Цей процес в СМС був промодельований методом Монте Карло. Кінетика згасання екситонного світіння кристала СМС, допованого

3 % іонами  $\text{Cu}^{2+}$ , при 4.2 К апроксимована модельними кривими. В результаті одержані оцінки довжини ділянок магнітних спотворень поблизу домішки (12-14 іонів  $\text{Mn}^{2+}$ ).

В четвертій главі наведено опис експериментальних методів дослідження спектрально-кінетичних властивостей екситонів в кристалах. Оскільки головним джерелом інформації про транспорт екситонів в молекулярних і АФМ кристалах є кінетика згасання світіння після імпульсу збудження, то для її експериментального спостереження використовувалася спеціально виготовлена в лабораторних умовах високочутлива (режим рахування окремих фотонів) і широкодіапазонна апаратура (багатоканальні часові аналізатори), яка працює з часовим розділенням до  $10^{-8}$  с.

Для виконання спектральних досліджень використовувались методики реєстрації як стаціонарних спектрів (люмінесценції, поглинання і збудження), так і спектрів з часовим розділенням (люмінесценції). Збудження здійснювалося за допомогою різних спектральних ламп (в основному ртутних та ксенонових), з відповідними світлофільтрами, а також лазерами імпульсної та безперервної дії (азотний, мідний і гелій-кадмієвий).

В цій главі розглянута методика реєстрації сигналів ОДМР, застосована для визначення величини переносу заряду та кінетичних параметрів в триплетному стані КПЗ Н-ТХФА.

Оскільки спектрально-кінетичні вимірювання в основному проводилися при низьких температурах, наводиться опис використаної для цієї мети відповідної низькотемпературної апаратури.

У п'ятій главі описані методи очищення вихідних матеріалів і вирощування чистих і домішкових кристалів Н-ТХФА і СМС.

В додатку описується зворотне Лаплас-перетворення для кінетики згасання екситонного світіння, отриманої в 1-D моделі Кенкре.

На закінчення сформулюємо основні висновки дисертаційної роботи:

1. Експериментальні дослідження екситонної міграції в кристалах Н-ТХФА дають підстави вважати, що транспорт

триплетних екситонів в слабких КПЗ при низьких температурах є квазіодновимірним.

2. Експериментально показано, що з зниженням температури від кімнатної до гелієвої в кристалах q-1-D АФМ спостерігається зменшення швидкості міграції екситонів. Таке зменшення рухливості екситонів зумовлене достатньо сильною екситон-фононою взаємодією в кристалах, а в області гелієвих температур також і спіноюю заборону на міграцію екситонів вздовж АФМ ланцюга.

3. При низьких температурах екситонна міграція в q-1-D АФМ здійснюється завдяки тунелюванню збуджень між сусідніми іонами крізь потенційний бар'єр, створений екситон-фононою взаємодією, і частковому зняттю спінової заборони на стрибок між сусідніми іонами в ланцюгу. З підвищенням температури (при  $T > 100$  К) в цих об'єктах екситонний транспорт являє собою термоактивовані надбар'єрні стрибки.

4. Зростання відносного квантового виходу люмінесценції і швидкості висвічування в кристалі СМС при підвищенні температури від 6 до 30 К зумовлюється додатковим вкладом в світіння парних екситон-магнонних переходів, що активуються завдяки температурі. Ефективність цього механізму зумовлена квазіодновимірністю магнітної структури кристалу.

5. Енергетичні бар'єри на шляху руху мігруючих q-1-D екситонів в кристалах слабких КПЗ при низьких температурах можуть долатися тунельним засобом. Показано, що цей процес стає ефективним завдяки участі в ньому низькочастотних фононів.

6. В кристалах слабких КПЗ спостерігаються різні типи анігіляції триплетних збуджень: екситон-екситонна та екситон-уловлювачна. Важливу роль в цих процесах відіграють подовжені ділянки ланцюгів без уловлювачів. При допуванні кристалів з q-1-D екситонною міграцією домішками, що є бар'єрами для екситонів, спостерігається істотне зменшення швидкостей екситон-екситонної анігіляції.

7. Експериментальні дослідження кристалів Н-ТХФА показали, що відсутність при низьких температурах екситонного світіння в спектрі фосфоресценції ряду кристалів слабких КПЗ і одночасне спостерігання явищ, зв'язаних з мігруючими екситонами в цих об'єктах, зумовлено гасінням екситонної люмі-

несценції за рахунок ефективного захоплення цих збуджень уловлювачами.

8. Захоплення екситонів в кристалах q-1-D АФМ іонами міді виявилось неефективним. Швидкість захоплення екситонів цієї домішкою в середньому на 3-4 порядки нижче стрибкової швидкості екситонів.

9. Експериментально виявлено, що за допомогою люмінесцентного аналізу вдається здійснити тестування квазіодновимірної екситонної міграції в об'єктах шляхом вводу домішки, збуджений стан якої стає бар'єром для екситонів.

10. Комп'ютерне моделювання екситонної міграції дозволяє врахувати можливість стрибків збудження між сусідніми ланцюгами і показує, в яких випадках можливо використовувати для аналізу кінетики згасання екситонного світіння більш зручні, ніж комп'ютерні, аналітичні методи, що враховують точно одновимірну міграцію збуджень. Комп'ютерне моделювання також дає можливість врахувати неоднорідність в просторовому розподілі стрибкової швидкості екситона, яка може утворитися в кристалі поблизу домішки.

#### Список цитованої літератури.

1. Балагуров Б. Я., Вакс В. Г. О случайных блужданиях частицы по решетке с ловушками. ЖЭТФ, 63, N11, с.1939-1946 (1973).
2. Onipko A. I., Malysheva L. I., Zozulenko I. V. Diffusive excitation energy transport in quasi-one-dimensional crystals with traps in related systems. Chem. Phys. 121, p.99-107 (1988).
3. Kenkre V. M. The Master Equation Approach: Coherence, Energy Transfer, Annihilation and Relaxation. In: Exciton Dynamics in Molecular Crystals and Aggregates, ed. by Hogler G., Berlin: Springer, 1982, p.1-108.
4. Haarer D. Zero-phonon lines and electron-phonon coupling of charge transfer triplet states: naphthalene-TCPA. J.luminescence, 18/19, part 1, p.453-456 (1979).
5. Smith T., Friedberg S. A. Linear chain antiferromagnetism in  $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Phys.Rev., 176, 2, p. 660-665 (1968).
6. Weiyi Jia, Strauss E., Yen W. M. Pure exciton- and magnon-assisted optical transitions in the one-dimensional antiferromagnet  $\text{CsMnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (CMC). Phys. Rev. B 23, p. 6075-

6084 (1981).

7. Брон Р. Я., Еременко В. В., Матюшкин Э. В. Локализация электронного возбуждения в квазиодномерном антиферромагнетике  $\text{CsMnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . ФНТ, 5, N 6, с. 659-663 (1979).
8. Андерс А. Г., Волоцкий С. В. Низкотемпературная спиновая динамика квазиодномерных систем. ФНТ, 13, N 5, с. 530-537 (1987).

Основні результати дисертації опубліковані в наступних роботах:

1. Авдеенко А. А., Карачевцев В. А., Набойкин Ю. В., Пакулов С. Н. Температурная зависимость спин-решеточной релаксации в возбужденном триплетном состоянии кристаллического бензила. ФНТ, 6, N 5, с. 656-660 (1980).
2. Авдеенко А. А., Карачевцев В. А., Набойкин Ю. В. Фосфоресценция кристаллов комплекса с переносом заряда нафталин-тетрахлорфталевого ангидрида при низких температурах. ЖПС, 37, вып. 4, с. 666-668 (1982).
3. Авдеенко А. А., Карачевцев В. А., Набойкин Ю. В. Спектрально-кинетические исследования низкотемпературной фосфоресценции кристаллов комплекса с переносом заряда нафталин-тетрахлорфталевого ангидрида. УФЖ, 29, N 12, с. 1873-1875 (1984).
4. Карачевцев В. А. Триплетные экситоны в квазиодномерном кристалле комплекса с переносом заряда нафталин-тетрахлорфталевого ангидрида. ФТТ, 28, N 5, с. 1400-1407 (1986).
5. Avdeenko A. A., Karachevtsev V. A. and Naboikin Yu. V. Peculiarities of electronic excitation energy transfer in quasi-one-dimensional naphthalene-tetrachlorophthalic anhydride crystal at low temperatures. Potsdame Forschung, 47B, p. 39-41 (1986).
6. Авдеенко А. А., Карачевцев В. А., Набойкин Ю. В. Температурная зависимость фосфоресценции кристаллов комплекса с переносом заряда нафталин-тетрахлорфталевого ангидрида. ЖПС, 46, вып. 4, с. 593-598 (1987).
7. Авдеенко А. А., Еременко В. В., Карачевцев В. А. Особенности миграции триплетных экситонов в квазиодномерных кристаллах слабых комплексов с переносом заряда: нафталин-тетрахлорфталевого ангидрида. ЖЭТФ, 94, N 8, с. 261-290 (1988).

8. Авдеенко А. А., Карачевцев В. А. Люминесценция квазиодномерных триплетных экситонов в кристаллах слабого КПЗ нафталин-тетрахлорфталевый ангидрид. Изв. АН СССР, Сер. Физ., 53, N 3, с. 434-438 (1990).
9. Казачков А. Р., Карачевцев В. А., Пересада А. В., Славин В. В. Многоканальная система регистрации кинетики затухания люминесценции субмикросекундного диапазона. Флуоресцентные методы исследования и клинической диагностики, Вып. 4, Ч. 2, с. 1 (1992).
10. Еременко В. В., Карачевцев В. А., Заика А. С., Славин В. В. Широкодиапазонная установка для регистрации кинетики затухания свечения. ЖПС, 58, N 5-6, с. 572-578 (1993).
11. Еременко В. В., Карачевцев В. А., Казачков А. Р., Славин В. В. Квазиодномерные экситоны в антиферромагнетике  $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . ФНТ, 19, N 3, с. 344-347 (1993).
12. Еременко В. В., Карачевцев В. А., А. Р., Славин В. В., Шапиро В. В. Туннелирование некогерентных экситонов в квазиодномерных антиферромагнетиках. ФНТ, 19, N 11, с. 1277-1279 (1993).
13. Eremenko V.V., Karachevtsev V.A., Kazachkov A.R., Shapiro V.V., Slavin V.V. Unusual Behaviour of the Luminescence in Quasi-One-Dimensional Antiferromagnetic Crystal  $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  at Low Temperature. Sol. St. Commun., 87, N 11, p. 1027-1029 (1993).
14. Eremenko V.V., Karachevtsev V.A., Kazachkov A.R., Shapiro V.V., Slavin V.V. Exciton Migration in Quasi-One-Dimensional Crystals: Antiferromagnetic  $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Phys. Rev. B. 49, p. 11799-11807 (1994).
15. Karachevtsev V.A., Levitsky I.A and Slavin V.V. Monte Carlo simulation of exciton trapping in quasi-one-dimensional antiferromagnetic  $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . J. Chem. Phys., v. 103, pp. 2656-2660 (1995).
16. Карачевцев В. А., Славин В. В., Шапиро В. В. Влияние искажений магнитной структуры, индуцируемых примесями  $\text{Cu}^{2+}$  на транспортные свойства экситонов в квазиодномерном антиферромагнетике  $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . ФНТ, 21, N 3, с. 278-281 (1995).
17. Eremenko V.V., Karachevtsev V.A., Shapiro V.V., Slavin V.V., Low temperature quasi-one-dimensional exciton

- transport in antiferromagnetic crystals  $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  doped with 3%  $\text{Cu}^{2+}$ . Phys.Rev.B 54, N 1, p.447-455 (1996).
18. Eremenko V.V., Karachevtsev V.A., Slavin V.V. Phonon thermoactivated exciton tunneling in q-1-D crystals of weak CT complex N-TCPA doped with  $\text{Na}_8\text{-TCPA}$ . Chem. Phys., 216, N 1-2, p.1-6 (1997).
  19. Авдеенко А. А., Карачевцев В. А., Набойкин Ю. В., Пакулов С. Н. Использование многоканального амплитудного анализатора АИ-256-6 для спектрально-кинетических исследований флюоресценции. В кн. "Люминесцентный анализ в медико-биологических исследованиях" - Рига: РМИ, с.109-113 (1986).
  20. Авдеенко А. А., Карачевцев В. А., Еременко В. В. Кинетика затухания экситонной флюоресценции в квазиодномерных кристаллах слабых комплексов с переносом заряда: нафталин-тетрахлорфталевый ангидрид. В кн. "Динамика триплетных возбуждений в молекулярных кристаллах" - Киев: Наук. думка, с. 76-83 (1989).
  21. Авдеенко А. А., Карачевцев В. А., Пакулов С. Н. Использование многоканального амплитудного анализатора АИ-256-6 для спектрально-кинетических исследований флюоресценции. В сб. Влияние магнитного поля на спин-селективные процессы в возбужденных триплетных состояниях органических кристаллов. Труды 1-го Респ. семинара. ФТИНТ АН УССР, Харьков, 1985, с. 58 - 77 (Рукопись деп. в ВИНТИ 15.05.1985, N3299-85 Деп. ).
  22. Авдеенко А. А., Карачевцев В. А. Особенности миграции триплетных экситонов в кристаллах комплекса с переносом заряда нафталин-тетрахлорфталевый ангидрид, В сб. Триплетные возбуждения в молекулярных кристаллах. Труды 2-го Респ. семинара. ФТИНТ АН УССР, Харьков, 1986, с. 142-176 (Рукопись деп. в ВИНТИ 11.09.1986, N6590 В-86).
  23. Eremenko V.V., Karachevtsev V.A., Shapiro V.V., Slavin V.V. Tunneling processes in Quasi-One-Dimensional Transport of Magnetic Excitons. In: 15-th General Conference of the Condensed Matter Division of EPS, Baveno-Stresa, Italy, p.129 (1996).
  24. Karachevtsev V.A., Slavin V.V. Low-temperature exciton luminescence in q-1-D crystals of weak CT complex N-TCPA doped with  $\text{Na}_8\text{-TCPA}$ . Proceeding of the International

Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, Prague, p13-92 (1996).

В. А. Карачевцев. Миграция экситонов в квазиодномерных молекулярных и антиферромагнитных кристаллах// На правах рукописи. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Харьков - 1997.

К защите представлено 24 научные работы, которые содержат экспериментальное исследование миграции экситонов в квазиодномерных (q-1-D) кристаллах слабых комплексов с переносом заряда и антиферромагнетиках. Выполнен спектрально-кинетический анализ поглощения и люминесценции этих кристаллов (чистых и примесных) от комнатных до гелиевых температур, который позволил выяснить механизмы высвечивания, определить параметры экситонной миграции и концентрации локальных центров, являющихся ловушками экситонов. Отмечено, что температура и примесные добавки различного типа приводят к особенностям в q-1-D экситонной миграции. Показано, что при низких температурах в q-1-D кристаллах при переносе энергии экситонами важную роль играет процесс туннелирования этих возбуждений через энергетические барьеры, которые могут образовываться в кристалле примесями или благодаря экситон-фононному взаимодействию.

Ключевые слова: экситон, миграция экситонів, перенос енергії, комплекс з переносом заряду, антиферромагнетик.

V.V.Karachevtsev. Exciton migration in quasi-one-dimensional molecular and antiferromagnetic crystals//Doctors degree in physics and mathematics manuscript. B.I.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering National Academy of Science of Ukraine. Kharkov, 1997.

The 24 scientific works containing the experimental investigation of exciton migration in quasi-one-dimensional (q-1-D) weak charge transfer complexes and antiferromagnetic crystals. The spectral-kinetic analysis of of pure and doped crystals luminescence enabled to understand emission mechanisms, to determine the parameters of exciton migration and

432965

to estimate the concentration of local centres acting as traps. The specific influence of temperature and different dopants on the q-1-D excitonic transport was observed experimentally. It was shown that at low temperatures the process of exciton tunneling through the energy barriers formed in the crystals by the dopants or due to the exciton-phonon interaction plays an important role in energy transfer by electronic excitations in q-1-D crystals.

**Відповідальний за випуск доктор фіз. мат. В. В. Шапіро**

---

Подписано к печати 16.05.1997  
Физ. п. л. 2. Уч. - изд. п. л. 2  
Тираж 100. Зак. 14-97. Бесплатно.

---

Ротапринт ФТИНТ НАН Украины,  
310164 Харьков, пр. Ленина, 47