

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛА ФЕНАНТРЕНА
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. С. Крочук и Е. В. Смишко

В работе предпринята попытка очистки фенантрена методом зонной плавки с облучением расплавленной зоны ультрафиолетовым светом. Исследованы спектры люминесценции монокристаллов фенантрена различной степени чистоты. Выяснено, что антрацен эффективно удаляется зонной очисткой при облучении расплавленной зоны ультрафиолетовым светом. При гелиевой температуре исследован спектр люминесценции монокристалла фенантрена, свободного от антрацена. Дается анализ полученных результатов.

Люминесценция фенантрена исследовалась в работах [1-5]. Проводились исследования системы фенантрен—антрацен [6]. Мак Клюр делает вывод [4], что люминесценция в фенантрене происходит с дефектов решетки, поскольку наблюдается энергетический зазор между свободным экситонным уровнем в поглощении и началом люминесценции. К настоящему времени только авторам работы [7] удалось избавиться от эмиссии основной примеси—антрацена. Сделав предположение, что О—О-переход в люминесценции находится при $\nu=28\,587\text{ см}^{-1}$, авторы сделали удовлетворительный анализ спектра, используя вибрационные частоты фенантрена. В работе [8] авторам не удалось исключить полностью эмиссию антрацена, но была зарегистрирована слабая полоса с максимумом при $\nu=28\,590\text{ см}^{-1}$. Она идентифицируется как чисто экситонная. Данные подтверждаются сравнением с положением О—О-полосы в поглощении.

В данной работе в результате химической и зонной очистки получен фенантрен, который не обнаружил эмиссии антрацена. При низких температурах исследована люминесценция фенантрена, свободного от основной примеси —антрацена.

Фенантрен марки «ч» очищался химическим методом с последующей зонной очисткой. Антрацен является наиболее трудноотделимой примесью в фенантрене, поэтому зонная очистка проводилась с облучением расплавленной зоны ультрафиолетовым светом от лампы ПРК-2. Антрацен в процессе зонной очистки с облучением разлагается на производные, которые легче выводятся из расплавленной зоны. В результате был получен фенантрен, свободный от эмиссии антрацена. Монокристаллы для исследования выращивались сублимацией на воздухе и в инертной атмосфере. Контроль толщины и качества кристаллов проводился на поляризационном микроскопе МИН-10. Исследовались монокристаллы толщиной $1 \div 10\text{ мкм}$, толщина каждого кристалла была однородной. В интервале температур $300 \div 77^\circ\text{ К}$ исследования проведены на спектрофотометре СФ-4А с фотоэлектрической регистрацией. Все спектры исправлены на спектральную чувствительность установки. При гелиевой температуре спектр снят фотографически на спектрографе ДФС-13 с дисперсией 4 Å/мм . Люминесценция возбуждалась ртутной лампой ДРШ-500. Фильтрами выделялись линии возбуждения 313 и 334 нм. Возбуждение и регистрация люминесценции велась с передней грани монокристалла.

В процессе химической и зонной очистки, зонной очистки с облучением расплавленной зоны ультрафиолетовым светом исследована люминесценция монокристаллов фенантрена различной степени чистоты. Для неочищенных монокристаллов наблюдается эмиссия в области $26\,200 \div 21\,000\text{ см}^{-1}$ ($380 \div 460\text{ нм}$). Для более чистых монокристаллов наблюдается эмиссия в области $28\,600 \div 27\,800\text{ см}^{-1}$ ($350 \div 380\text{ нм}$), которая непосредственно примыкает к поглощению фенантрена. На рис. 1 представлен спектр люминесценции монокристалла фенантрена, выращенного из вещества, которое в процессе очистки прошло сто зон. В работе [9] была исследована система нафталин—антрацен. Сопоставив спектр антрацена в нафталине и спектр люминесценции фенантрена, можно сделать вывод, что эмиссия в области $26\,200 \div 21\,000\text{ см}^{-1}$ принадлежит антрацену. В работе [8] исследована система фенантрен—антрацен с концентрацией антрацена $1.7 \cdot 10^{-3} \div 1.7 \cdot 10^{-4}$ моля/моль. Выводы о том, что

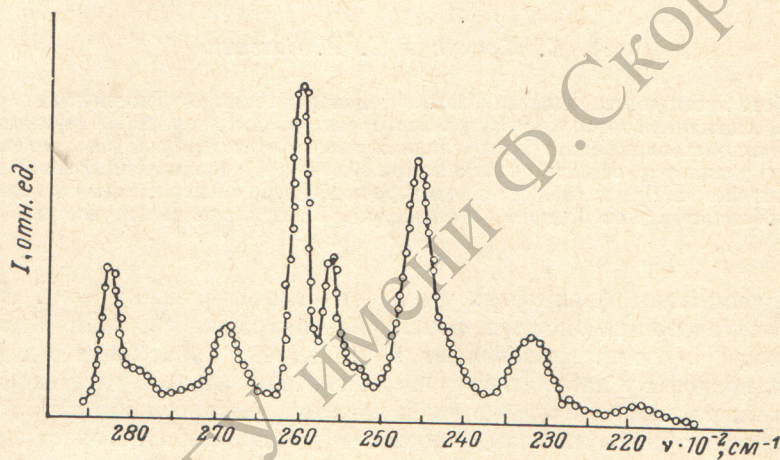


Рис. 1. Спектр люминесценции монокристалла фенантрена при 77° К .
В процессе очистки вещество прошло 100 зон.

примесью является антрацен, подтверждаются. О—О-зона для антрацена находится при $\nu = 26\,020\text{ см}^{-1}$, в нашем случае в спектре присутствует полоса при $\nu = 26\,050\text{ см}^{-1}$. Смещение полосы в более высокочастотную область можно объяснить меньшей концентрацией антрацена в фенантрена. С целью быстрого устранения антрацена в процессе зонной очистки расплавленная зона облучалась. Очистка в этом случае проводилась в кварцевой ампуле. На рис. 2 представлен спектр люминесценции монокристалла фенантрена, полученного из вещества, которое в процессе очистки прошло 200 зон с облучением. Этот спектр существенно отличается от спектра, приведенного на рис. 1. Эмиссия антрацена отсутствует. Эмиссия, которая примыкает к поглощению фенантрена, значительно увеличилась.

Спектр люминесценции монокристалла фенантрена при 4.2° К приведен на рис. 3. Результаты, полученные нами, согласуются с результатами работ [7, 8]. Кроме того, получено вещество, которое не обнаруживает эмиссии антрацена и зарегистрирована чисто экситонная люминесценция. Слабую линию в спектре с максимумом при $\nu = 28\,580\text{ см}^{-1}$ мы идентифицируем как электронный переход в спектре люминесценции фенантрена. Для подтверждения, что линия с максимумом при $\nu = 28\,580\text{ см}^{-1}$ является О—О-переходом в спектре люминесценции, нами был снят спектр отражения фенантрена при 4.2° К для того же кристалла. В спектре присутствует сильная полоса отражения с максимумом при $\nu = 28\,586\text{ см}^{-1}$. На рис. 3 на оси относительных интенсивностей представлен качественный ход коэффициента отражения для монокристалла фенантрена (отражение снималось в поляризованном свете). Эти данные

подтверждаются и положением О—О-зоны в спектре поглощения, которые имеются в литературе и получены нами [10].

В работе [7] выполнен анализ спектра люминесценции монокристалла фенантрена при 4.2° К. Использованы наиболее интенсивные вибрационные частоты фенантрена. Сделано предположение, что спектр есть наложение трех спектров. Первый с началом при $\nu=28\ 587\text{ см}^{-1}$ — эмиссия

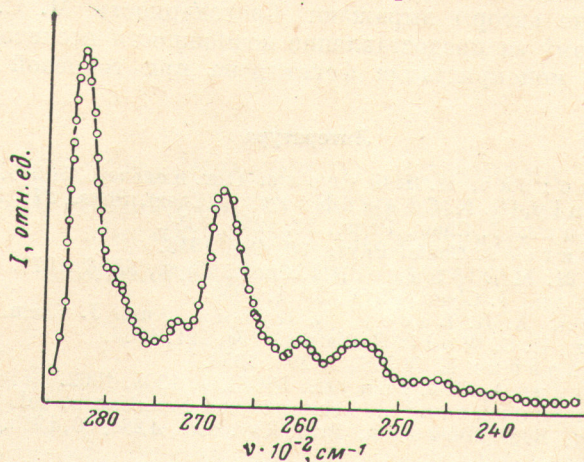


Рис. 2. Спектр люминесценции монокристалла фенантрена при 77° К.

В процесс очистки вещество прошло 200 зон с облучением расплавленной зоны ультрафиолетовым светом.

фенантрена, а спектры с началом при $\nu=28\ 385$ и $28\ 279\text{ см}^{-1}$ — эмиссия с дефектом. Для такой интерпретации предполагается, что вибрационные частоты в обоих случаях одинаковы.

Следует отметить, что удовлетворительный анализ можно провести, используя не только наиболее интенсивные вибрационные частоты фе-

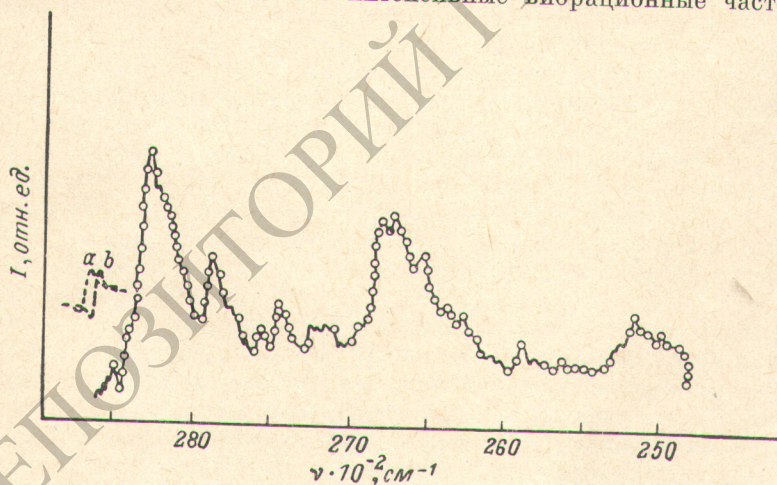


Рис. 3. Спектр люминесценции свободного от антрацена монокристалла при температуре 4.2° К.

нантрена, которые имеются в литературе [11]. В этом случае нет необходимости прибегать к суперпозиции трех спектров. Из рассмотрения выпадают только полосы 28 545, 28 520, 28 500, 28 465 и 28 400 см^{-1} , которые непосредственно примыкают к О—О-переходу в люминесценции фенантрена. Авторы работы [12] зарегистрировали поглощение и люминесценцию при $\nu=28\ 553\text{ см}^{-1}$, что соответствует в нашем случае полосе люминесценции при $\nu=28\ 545\text{ см}^{-1}$. Кроме того, полосы поглощения 28 406

и $28\,513\text{ см}^{-1}$ наблюдались ими одинаково хорошо как в примесных, так и в очищенных монокристаллах. В нашем случае наблюдаются полосы при $\nu=28\,400$ и $28\,520\text{ см}^{-1}$. Возможно, что это люминесценция с дефектов или с мелких уровней трудноотделимой примеси. Природа дефектов в фенантрене в данное время выяснена не полностью и поэтому нуждается в дальнейшем исследовании.

В заключение авторы выражают благодарность М. С. Бродину и М. А. Дудинскому за предоставление возможности исследовать спектры люминесценции монокристалла фенантрена при гелиевой температуре.

Литература

- [1] А. Ф. Прихотько, И. Я. Фуголь. *Опт. и спектр.*, **5**, 583, 1958.
- [2] S. C. Ganguly, N. K. Choudhury. *J. Chem. Phys.*, **21**, 554, 1953.
- [3] D. S. McClure. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1256, 1954.
- [4] D. S. McClure. *J. Chem. Phys.*, **25**, 481, 1956.
- [5] E. M. Yee, M. A. El-Sayed. *J. Chem. Phys.*, **52**, 6, 1970.
- [6] J. W. Sidman. *J. Chem. Phys.*, **25**, 1, 1956.
- [7] T. N. Misra, A. R. Lacey, L. Lyons. *Aust. J. Chem.*, **19**, 415, 1966.
- [8] K. W. Benz, H. C. Wolf. *Z. Naturf.*, **19a**, 181, 1964.
- [9] В. Н. Вишневский. *УФЖ*, **1**, 294, 1956.
- [10] М. С. Бродин, А. С. Рочук. *УФЖ*, **7**, 1205, 1962.
- [11] Landolt-Bornstein. *Zahlwerte und Funktionen*, vol. 1. Pt. 2. p. 515.
- [12] D. P. Craig, R. D. Gordon. *Proc. Roy. Soc.*, **A288**, 69, 1965.

Поступило в Редакцию 7 сентября 1973 г.