

АНАЛИЗ ЭКСИТОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В ФЕНАНТРЕНЕ

А. С. Крочук и Е. В. Смишко

Проведено исследование экситон-фононного взаимодействия в фенантрене для первого электронного перехода в температурном интервале 296—77 К. Показано, что экситон-фононная связь в фенантрене слабая. Из анализа экспериментальных результатов определены эффективные частоты фононов, которые принимают участие в формировании длинноволнового крыла О—О-полосы поглощения и в температурном уширении центральной части полосы. Анализируется природа дополнительной структуры на длинноволновом крыле О—О-полосы поглощения. Из анализа спектров люминесценции фенантрена, полученных нами ранее при 4.2 К, и спектров поглощения при 4.2 К высказано предположение, что данная структура связана с наличием неидентифицированной примеси, трудноотделимой современными методами очистки.

Детальное исследование формы экситонных полос поглощения является экспериментальным методом изучения экситон-фононного взаимодействия. Исследование молекулярных кристаллов (антрацен, нафталин, фенантрен и т. д.) позволяет изучить экситон-фононную связь и некоторые параметры полос поглощения френкелевских экситонов.

К настоящему времени наиболее изученным является монокристалл антрацена [1, 2], для которого в широком интервале температур и коэффициентов поглощения выполняется правило Урбаха. Поскольку фенантрен является изомером антрацена и методом сублимации выращиваются качественные монокристаллы с развитой плоскостью ab , он является удобным объектом для таких исследований. К тому же измерить максимальные коэффициенты поглощения ($K \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$) можно на кристаллах толщиной 0.5 мкм. Это значит, что можно избежать нежелательных искажений, возникающих в контактно закрепленных кристаллах при низких температурах, воспользовавшись свободным креплением кристаллов [3].

Некоторые параметры экситонных полос поглощения фенантрена были исследованы нами ранее [4]. Сделан вывод о слабой величине экситон-фононной связи. Экситон-фононное взаимодействие в фенантрене исследовалось в работах [5, 6], и авторы делают противоречивые выводы о величине экситон-фононной связи. К тому же вывод о независимости давидовского расщепления от температуры является сомнительным. Этот результат может быть следствием использования в эксперименте одного поляризатора.

В настоящей работе проведено исследование нижнего синглетного перехода в фенантрене с учетом методических неточностей, содержащихся в упомянутых выше работах. Учтено влияние спектрального распределения коэффициента отражения [7]. Особое внимание обращено на качество исследуемых монокристаллов, чистоту поляризации, свободное крепление кристаллов. Спектр поглощения исследован в температурном интервале 296—77 К. Анализируется возможность использования температурных зависимостей параметра крутизны σ полосы поглощения и ее полуширины H для получения значений энергий фононов, которые принимают

участие в формировании края полосы поглощения и ее центральной части соответственно. Исследована природа дополнительной структуры на длинноволновом крыле O—O-полосы.

А. Методика эксперимента

Для исследований использовался фенантрен, очищенный химическим методом малеиновым ангидридом, а затем зонной плавкой с облучением расплавленной зоны ультрафиолетовым светом. Этот метод, как показано в нашей работе [8], дает возможность избавиться от примеси антрацена в фенантрене. Контроль чистоты проводился по спектрам люминесценции. Для измерения коэффициента поглощения в широком диапазоне изменений K (см^{-1}) использовались монокристаллы толщиной $0.5 \div 50$ мкм. Особое внимание уделялось условию $0.5 < Kd < 3.5$, поскольку от этого зависит точность эксперимента [9]. Кристаллы выращивались методом сублимации в инертной атмосфере (гелий, аргон) при давлении $200 \div 500$ мм рт. ст. Толщина кристаллов до 10 мкм и их качество контролировались на поляризационном микроскопе до и после исследования. Толщины больше 10 мкм измерялись на оптиметре. Спектры поглощения исследовались на спектрографе ДФС-13 с дисперсией $4 \text{ \AA}/\text{мм}$. Регистрация велась фотолетрическим методом с использованием ФЭУ в режиме счета фотонов. В качестве поляризаторов использованы призмы Глана—Томпсона из исландского шпата. Один поляризатор помещался перед кристаллом, а второй перед входной щелью спектрографа. Крепление кристаллов использовалось свободное, для чего кристалл помещался между двумя тонкими бумажными диафрагмами.

В. Результаты эксперимента и их обсуждение

Зависимость коэффициента поглощения от энергии падающих фотонов представлена на рис. 1. Как видно, коэффициент поглощения на длинноволновом крыле подчиняется правилу Урбаха

$$K = K_0 \exp \left[-\frac{\sigma (\hbar\omega_0 - \hbar\omega)}{kT} \right], \quad (1)$$

где K_0 , $\hbar\omega_0$ — постоянные, характеризующие вещество, σ характеризует крутизну края; $\hbar\omega$, k , T — энергия фотонов, постоянная Больцмана, абсолютная температура соответственно. Для исследуемого температурного интервала на длинноволновом крыле мы получаем набор прямых линий, которые сходятся в одну точку с координатами K_0 и $\hbar\omega_0$. Получены следующие значения этих постоянных:

$$E \parallel a, \quad K_0 = 8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad \hbar\omega_0 = 3.549 \text{ эВ},$$

$$E \parallel b, \quad K_0 = 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}, \quad \hbar\omega_0 = 3.562 \text{ эВ}.$$

Используя значения σ , полученные экспериментально для различных температур (рис. 2), проведено сопоставление с теоретической зависимостью $\sigma(T)$ [10]

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_\phi} \text{th} \frac{\hbar\omega_\phi}{2kT}, \quad (2)$$

где $\hbar\omega_\phi$ — параметр, соответствующий эффективной частоте фононов, которые принимают участие в формировании края поглощения. Сопоставляя экспериментальные значения и теоретические, рассчитанные по формуле (2), найдем следующие значения параметров $\hbar\omega_\phi$ и σ_0 :

$$E \parallel a, \quad \hbar\omega_\phi = 235 \text{ см}^{-1}, \quad \sigma_0 = 2.34,$$

$$E \parallel b, \quad \hbar\omega_\phi = 217 \text{ см}^{-1}, \quad \sigma_0 = 1.82.$$

Согласно теоретическим расчетам, Тойозава [11] получил, что параметр крутизны пропорционален обратной величине константы экситон-фононного взаимодействия. Следовательно, связь экситонов с фононами в фенантрене слабая.

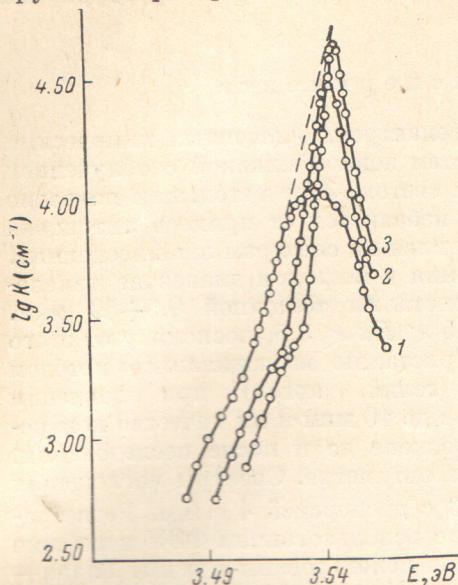


Рис. 1. О—О-полоса поглощения монокристалла фенантрена для Е II а. 1—3 — температуры 296, 127, 77 К соответственно.

температуре T , которые формируют полосу поглощения. В этом приближении полуширина для большого интервала температур запишется в виде

$$H^2(T) = H^2(0) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_{\phi}}{2kT}, \quad (3)$$

где $H(0)$ — полуширина при 0 К, $\hbar\omega_{\phi}$ — параметр, который соответствует частоте наиболее эффективных фононов, принимающих участие в уши-

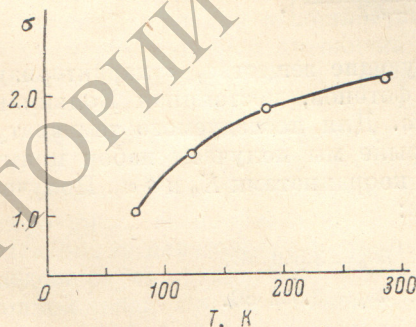


Рис. 2. Зависимость параметра крутизны σ от температуры для Е II а.

рении полосы поглощения. Для фенантрена экспериментальные данные по зависимости полуширины от температуры можно описать зависимостью (3) со следующими параметрами:

$$E \parallel a, H(0) = 28 \text{ см}^{-1}, \hbar\omega_{\phi} = 42 \text{ см}^{-1};$$

$$E \parallel b, H(0) = 48 \text{ см}^{-1}, \hbar\omega_{\phi} = 30 \text{ см}^{-1}.$$

Как видно из рис. 3, в области температур 180—296 К полуширина a -компоненты больше, чем b -компоненты. Это насыщение, которое прояв-

важным параметром является полуширина полосы поглощения и положение ее максимума при различных температурах. Согласно теории Тойозавы [12], в случае сильной экситон-фононной связи полуширина полосы поглощения изменяется пропорционально корню квадратному от температуры. В случае слабой связи полуширина изменяется линейно с изменением температуры. Температурные зависимости полуширины представлены на рис. 3. Как видно, для обеих компонент эти зависимости линейны, что является доказательством слабой величины экситон-фононной связи в фенантрене. В общем случае как для примесных, так и для экситонных полос поглощения [13, 14] при использовании одноосцилляторной модели полуширина определяется энергией и числом фононов при

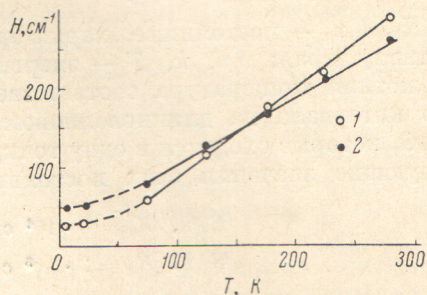


Рис. 3. Зависимость полуширины полосы поглощения монокристалла фенантрена от температуры.

1 — Е II а, 2 — Е II б. В работе [8] получены значения полуширины при 20 и 4.2 К фотографическим методом. На рисунке штриховой линией отмечена зависимость полуширины от температуры в области 4.2—77 К, а аппроксимацией получено значение $H(0)$, используемое в расчетах.

ляется при высоких температурах для b -полосы, можно объяснить межзонным рассеянием. При высоких температурах появляется возможность рассеяния на фонах b -экситона в a -зону. Это явление, согласно [12, 15], должно приводить к насыщению полуширины полосы с повышением температуры и даже к ее уменьшению.

Величина давидовского расщепления при комнатной температуре составляет 50 см^{-1} , достигая при 77 К значения 70 см^{-1} . Если проанализировать зависимости смещения a - и b -полос поглощения от температуры, то можно сделать заключение, что для обеих полос они разные. В результате при дальнейшем понижении температуры расщепление должно уменьшаться. Подтверждением этого вывода есть значение давидовского расщепления, полученного нами при 4.2 К из спектра отражения [7]. Оно равно 50 см^{-1} .

На длинноволновом крыле $O-O$ -полосы поглощения наблюдается перегиб, который отмечается и в работах [6, 16]. При понижении температуры от 77 до 4.2 К это плечо исчезает, а проявляется несколько полос в длинноволновой области от $O-O$ -перехода [16]. Возможность возникновения этого плеча вследствие переходов с колебательных подуровней основного состояния на возбужденный уровень первого синглетного состояния маловероятна, поскольку должно было бы наблюдаться его исчезновение при понижении температуры вследствие уменьшения заселенности колебательных подуровней. Авторы [6] предполагают, что такое поглощение возможно в результате переходов $T \leftarrow S_0$, которые реализуются вследствие смешивания триплетных и синглетных состояний. В то же время неясно, почему такое довольно значительное поглощение $3 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ наблюдается на кристаллах толщиной $2-3 \text{ мкм}$, когда такие переходы запрещены. В настоящей работе для идентификации поглощения на краю мы использовали спектры люминесценции тщательно очищенных монокристаллов фенантрена зонной плавкой с облучением расплавленной зоны ультрафиолетовым светом, которые исследованы нами [8, 17]. Показано, что при азотной температуре в спектре люминесценции монокристалла фенантрена наблюдается интенсивная полоса, резонансно совпадающая с положением максимума поглощения на длинноволновом крыле $O-O$ -полосы. В спектре люминесценции при температуре 4.2 К наблюдается несколько полос, непосредственно примыкающих к $O-O$ -переходу в спектре люминесценции фенантрена. Сопоставление положения полос в спектрах люминесценции и поглощения приведено в таблице.

Сравнение положения полос в спектрах люминесценции и поглощения монокристалла фенантрена при 4.2 К

Спектр люминесценции, данные работы [8], $\nu, \text{см}^{-1}$	Спектр поглощения, данные работы [16], $\nu, \text{см}^{-1}$	Спектр люминесценции, данные работы [8], $\nu, \text{см}^{-1}$	Спектр поглощения, данные работы [16], $\nu, \text{см}^{-1}$
—	28570	—	28414
28545	28553	28400	28406
28520	28534	28380	28380
—	28513	28330	28335
28500	28500	—	28320
28465	28449	—	28290

Как видно из таблицы, наблюдается хорошее совпадение в положении соответствующих полос. Полученные результаты позволяют высказать предположение, что поглощение с длинноволновой стороны от чисто электронного перехода связано с примесями, которые в настоящее время трудноотделимы химическим методом и методом зонной плавки.

Литература

- [1] М. В. Курик, Н. Н. Спендиаров, П. И. Савчинский, Е. И. Фролова. Опт. и спектр., 12, 1443, 1970.

- [2] A. Matsui. J. Phys. Soc. Japan, 21, 2212, 1966.
[3] А. С. Крочук. Автореф. канд. дисс., Львов, 1966.
[4] А. С. Крочук, М. В. Курик, Е. В. Смишко. Опт. и спектр., 30, 442, 1971.
[5] H. Kishi, Y. Ishii, A. Matsui. Sol. Stat. Commun., 10, 784, 1972.
[6] K. Tomioka, H. Amimoto, T. Tomotika, A. Matsui. J. Chem. Phys., 59, 4157, 1973.
[7] Е. В. Смишко. Вестн. ЛОЛГУ, сер. физ., вып. 9, 1974.
[8] А. С. Крочук, Е. В. Смишко. Опт. и спектр., 37, 109, 1974.
[9] М. В. Курик. Опт. и спектр., 19, 964, 1965.
[10] H. Mahr. Phys. Rev., 132, 1880, 1963.
[11] Y. Tojozawa. Techn. Rep. of I. S. S. P. Ser. A., 119, 1964.
[12] Y. Tojozawa. Progr. Theoret. Phys., 20, 53, 1958.
[13] I. I. Markham. Rev. Mod. Phys., 31, 956, 1959.
[14] R. E. Merrifield. Chem. Phys., 48, 3693, 1968.
[15] Y. Tojozawa. Progr. Theoret. Phys., 27, 89, 1962.
[16] D. P. Craig, R. D. Gordon. Proc. Roy. Soc., A288, 69, 1965.
[17] А. С. Крочук, Е. В. Смишко. Вестн. ЛОЛГУ, сер. физ., вып. 8, 1973.

Поступило в Редакцию 21 августа 1974 г.