

СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛАХ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА И «СЛОЖЕНИЕ» ЭКСИТОННОЙ ЗОНЫ

А. И. Гутман, А. В. Селькин

Полидиациетилены (PDA) — новые перспективные синтетические материалы, представляющие значительный интерес как с точки зрения фундаментальных вопросов физики квазиодномерных систем, так и в связи с многообещающими перспективами их практического применения (см., например, [1, 2]). Уникальной для органических полимеров является возможность получения PDA в виде весьма совершенных монокристаллов (длина бездефектного участка полимерной цепи может достигать ~ 1 мм).

Характерным мотивом кристаллической структуры PDA является система параллельных сопряженных полимерных цепей, разделенных боковыми группами (БГ). Межцепочечное электронное взаимодействие в PDA является слабым: отношение интегралов переноса вдоль и поперек полимерных цепей составляет $\sim 10^6$ [3]. Коэффициент отражения света R_{\perp} в поляризации $E \perp b$ (b — направление полимерных цепей) слабо зависит от частоты ω и составляет $\sim 4 \div 5$ %. В поляризации света $E \parallel b$ наблюдается сильная спектральная зависимость коэффициента отражения $R_{\parallel}(\omega)$. Спектр $R_{\parallel}(\omega)$ характеризуется серией интенсивных полос в видимой области и состоит из основного экситонного пика и вибронных повторений с коротковолновой от него стороны.

Классическим примером PDA является PDA—TS (далее PTS), где TS — это БГ вида $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OCH}_3$. Спектр $R_{\parallel}(\omega)$ для PTS при 300 К представлен на рис. 1, *a* (кривая 2). Основному экситонному пику отражения соответствует энергия 1.98 эВ, серия вибронных спутников расположена в области 2.1—2.6 эВ. При понижении температуры T все спектральные полосы PTS расщепляются (кривая 1, $T=2$ К), величина дублетного расщепления основного пика составляет 35 мэВ.

В настоящей работе предлагается механизм расщепления экситонных полос в PTS, объясняющий спектральное поведение компонент основного дублета и величину наблюдаемого расщепления.

Среди кристаллов PDA расщепление такого рода характерно лишь для PTS. Действительно, даже в случае близкого аналога PTS — асимметрично замещенного PDA—TS (далее APTS) ¹ — мы не обнаружили соответствующей дублетной структуры. Спектр $R_{\parallel}(\omega)$ для APTS приведен на рис. 1, *b* (кривая 1, $T=80$ К; кривая 2, $T=300$ К). Видно, что при понижении температуры наблюдается лишь незначительное смещение основного пика отражения в длинноволновую область спектра. На рис. 1, *a* представлены измеренные нами спектры $R_{\parallel}(\omega)$ еще одного PDA — DCHD, БГ которого имеет вид — CH_2NO_2 . Видно, что при понижении температуры кристалла от 300 (кривая 2) до 2 К (кривая 1) спектральные особенности становятся более четкими, но положение основного экситонного пика в спектре не меняется.

Возвращаясь к спектрам PTS, отметим, что коротковолновая (более интенсивная) компонента основного дублета при $T=2$ К практически совпадает по своему спектральному положению с экситонным пиком PTS при 300 К (рис. 1, *a*), коррелируя с температурным поведением основных экситонных пиков в кристаллах APTS и DCHD (рис. 1, *b*, *в*).

¹ БГ имеют вид $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OCH}_3$ [4].

В настоящее время не вызывает сомнений, что расщепление спектральных полос в PTS при понижении температуры кристалла связано со структурным фазовым переходом при $T \approx 190$ К [5]. В высокотемпературной фазе элементарная ячейка PTS содержит две молекулы (полимерные цепи) [6]. При понижении температуры кристалла БГ на соседних молекулах приобретают различные ориентации, в результате чего в элементарную ячейку низкотемпературной фазы PTS входят уже четыре молекулы: параметр c кристаллической решетки удваивается [5]. При таком изменении кристаллической структуры должна также происходить перестройка структуры экситонных зон, связанная с удвоением объема элементарной ячейки.

Структура экситонных зон в PTS рассчитана в [9] в приближении экситонов Френкеля для трех направлений волнового вектора K экситона: $K \parallel b$, $K \parallel a$, $K \parallel c$. Для $K \parallel b$ расчет дает широкую экситонную зону: ширина зоны $(\Delta E)_{\parallel} \approx 0.8$ эВ, эффективная масса экситона $m_{\parallel}^* = \hbar^2 / ((\Delta E)_{\parallel} b^2) \approx 0.8 m_e$, где m_e — масса свободного электрона. Для $K \parallel a$ и $K \parallel c$ экситонные зоны узкие, ширины

узкие, ширины

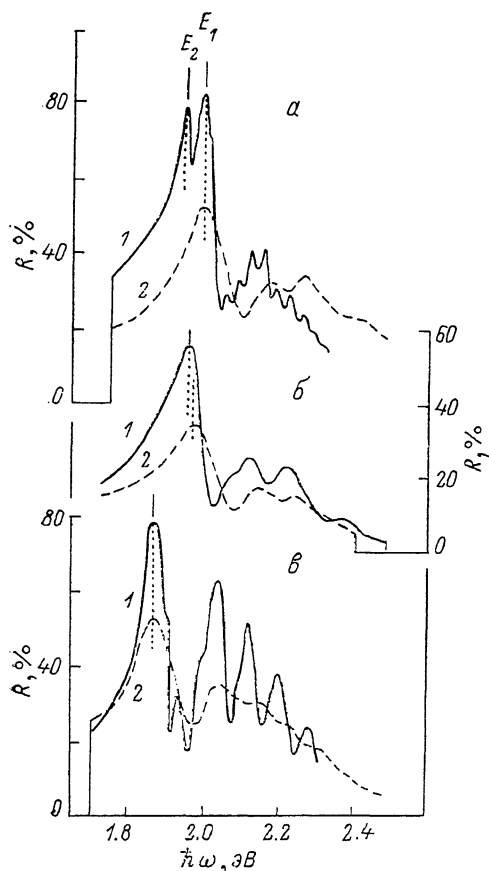


Рис. 1. Спектры зеркального отражения света $R_{\parallel}(\omega)$ от кристаллов полидиациетиленов при разных температурах.

a — PTS. 1 — $T=2$, 2 — 300 К; $б$ — APTS. 1 — $T=80$, 2 — 300 К; $в$ — DCHD. 1 — $T=2$, 2 — 300 К.

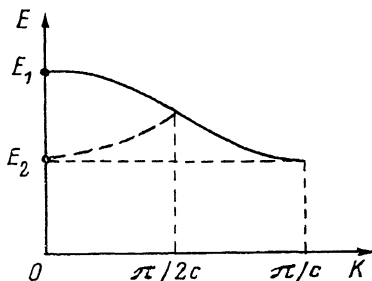


Рис. 2. «Сложение» экситонной зоны в кристаллах PTS.

зон порядка нескольких мэВ, при этом зоны характеризуются отрицательным наклоном (эффективные массы $m_a^* < 0$, $m_c^* < 0$). Существование узких зон подтверждается экспериментами по спектроскопии характеристических потерь в PDA [7].

Удвоение элементарной ячейки вдоль кристаллографического направления c должно приводить к «сложению» экситонной зоны для $K \parallel c$, схематически показанному на рис. 2. В результате такого «сложения» (при отрицательной эффективной массе экситона) появляется новая, низкоэнергетическая, экситонная зона, что объясняет возникновение длинноволновой компоненты дублета в низкотемпературной фазе PTS.

Величина спектрального расщепления, определяемая экспериментально, является в картине «сложения» экситонных зон (рис. 2) мерой ширины экситон-

ной зоны в направлении $\mathbf{K} \parallel \mathbf{c}$, т. е. $(\Delta E)_{\perp} \approx 35$ мэВ, что хорошо соответствует расчетным ширинам [3]. Из соотношения $m_{\perp}^*/m_{\parallel}^* \sim (\Delta E)_{\parallel}/(\Delta E)_{\perp} \approx 24$ имеем оценку $m_{\perp}^* \approx 19m_0$.

Следует отметить, что зоны для направления $\mathbf{K} \parallel \mathbf{b}$ расположены значительно выше для зон для $\mathbf{K} \perp \mathbf{b}$ и отстоят от них на величину продольно-поперечного расщепления 130 мэВ [3]. Такая структура в случае невырожденного дипольно-активного экситонного состояния должна приводить к двумерному характеру миграции экситонов [8]. в плоскости $\mathbf{K} \perp \mathbf{b}$. Наличие довольно узких зон в этой плоскости является дополнительным фактором, определяющим двумерность движения экситонов.

Следствием «плоского» движения экситонов может являться высокая оптическая нелинейность [9], наблюдаемая для PTS в экситонной области спектра. Действительно, сколь угодно малое взаимодействие в системе двумерных экситонов может приводить к значительному экситон-экситонному рассеянию и появлению связанных состояний (бизекситонов).

Авторы выражают благодарность В. М. Мисину за предоставление кристаллов PTS и APTS, а также Г. А. Виноградову за предоставление кристаллов DCHD для исследований.

Список литературы

- [1] Wegner G. *Molecular metals* / Ed. W. E. Hatfield. Plenum Press, New York, 1979.
- [2] *Advances in polymer science*. V. 63. Polydiacetylenes / Ed. H.-J. Cantow. Springer, Berlin, 1984.
- [3] Гутман А. И., Власова Р. М., Ярцев В. М., Агроскин Л. С., Раутиан Л. П., Мисин В. М., Оськина О. Ю., Черкашин М. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1446—1449.
- [4] Овчинников Ю. Э., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Оськина О. Ю., Мисин В. М., Черкашин М. И. // ДАН СССР. 1987. Т. 295, № 4. С. 914—918.
- [5] Enkelmann V. // *Acta Cryst.* B. 1977. V. 33. P. 2842—2846.
- [6] Von Kobelt D., Paulus E. F. // *Acta Cryst.* B. 1974. V. 30. P. 232—234.
- [7] Ritsko J. J., Crecelius G., Fink J. // *Phys. Rev. B*. 1983. V. 27. N 8. P. 4902—4908.
- [8] Агранович В. М. Теория экситонов. М.: Наука, 1968. Г. 2. § 9.
- [9] Green B. I., Orenstein J., Millard R. R., Williams L. R. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. N 26. P. 2750—2753.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
22 июля 1991 г.