

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ C₆₀

А.В.Баженов, А.В.Горбунов, К.Г.Волкодав

*Институт физики твердого тела РАН
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 14 июня 1994 г.

После переработки 21 июля 1994 г.

В пленках C₆₀ обнаружено увеличение поглощения в области оптических переходов 1,6 и 2,3эВ, запрещенных в молекуле C₆₀, и длинноволновое смещение разрешенного перехода 3,5эВ при фотоинжекции электронно-дырочных пар. С учетом результатов исследования температурной зависимости фундаментального поглощения фуллерита фотоиндуцированные изменения объясняются в рамках модели гибридных электронных состояний.

Изучение эволюции энергетического спектра диэлектрического C₆₀ при введении в него носителей тока дает информацию, важную для выяснения механизма перехода металл-диэлектрик в фуллерите и свойств носителей в сверхпроводящей фазе. Метод оптического возбуждения позволяет создавать в кристалле малые изменения концентрации носителей однородно по его объему. Этим методом мы изучали перестройку спектра поглощения диэлектрического C₆₀ в области переходов валентная зона - зона проводимости.

Исследовались пленки фуллерита толщиной $\approx 0,1$ мкм, нанесенные на сапфировую подложку методом вакуумной сублимации порошка C₆₀. Качество пленок контролировалось с помощью оптического микроскопа и путем измерения ИК спектров пропускания на фурье-спектрометре. При температуре подложки 100 – 200°С получались пленки с зеркальной поверхностью (размер кристаллитов ≤ 1 мкм). В ИК спектре пленок практически отсутствовали линии органического растворителя, концентрация которого велика в исходном порошке. Узкие линии поглощения соответствовали известным внутримолекулярным фононам C₆₀.

Спектры фотоиндуцированного поглощения (ФП), $-\Delta I/I = (I - I_1)/I$, измерялись в спектральном диапазоне 1,4 – 3,8эВ с помощью призмного спектрографа и оптического многоканального анализатора. $I_1(\nu)$ и $I(\nu)$ – интенсивности прошедшего через пленку света соответственно при фотоинжекции носителей и без нее. Фотоинжекция осуществлялась непрерывным аргоновым лазером ($h\nu = 2,54$ эВ), либо импульсным эксимерным лазером на ХеСl ($h\nu = 4,03$ эВ) с длительностью импульса 20нс и частотой повторения 20 Гц (средняя плотность мощности $P = 60$ мВт/см², пиковая $P \approx 150$ кВт/см²). В обоих случаях измерялся интегральный по времени сигнал. Для устранения влияния дрейфа аппаратуры разностный сигнал ΔI накапливали при многократном циклировании измерений спектров $I_1(\nu)$ и $I(\nu)$. В цикл включалось и измерение, позволяющее устранить вклад люминесценции C₆₀. Образец укреплялся в вакуумной полости гелиевого криостата, температура T варьировалась от 300 до 20 К. Для выяснения спектральных особенностей, обусловленных возможным разогревом образца лазером, измерялся тепловой эффект: изменение оптического пропускания пленки при варьировании ее температуры на 4°.

На рис.1 показаны спектр оптической плотности пленки фуллерита (а), спектр ФП (б) при возбуждении неравновесных носителей импульсным лазером

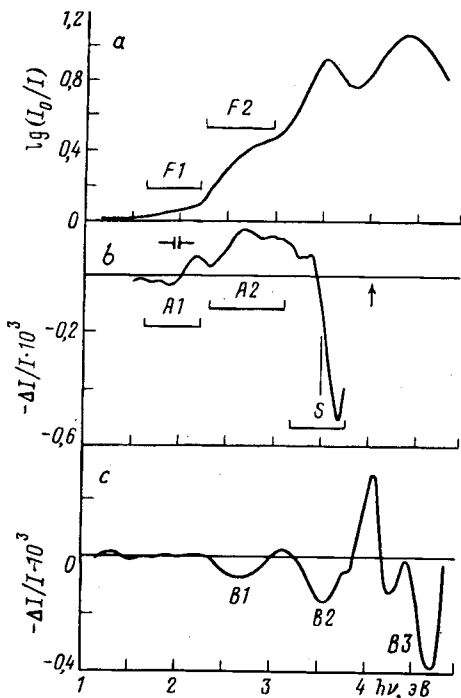


Рис.1

Рис.1. Спектры оптической плотности (а), фотоиндуцированного поглощения (б) и тепловой эффект (с) для пленки C_{60} на сапфировой подложке при возбуждении неравновесных носителей импульсным $XeCl$ лазером с $h\nu = 4,03$ эВ (отмечено стрелкой); $T = 300$ К. Изображенный тепловой эффект соответствует нагреву пленки на 4°

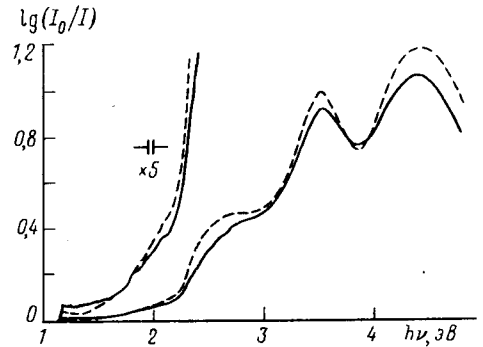


Рис.2. Температурная зависимость спектров оптической плотности пленки фуллерита толщиной 0,1 мкм, нанесенной на сапфировую подложку: штриховая кривая - $T = 20$ К, сплошная кривая - $T = 300$ К

с $h\nu = 4,03$ эВ и тепловой эффект (с), измеренные при 300 К. Спектр а аналогичен полученным ранее в ряде работ и состоит из разрешенных в дипольном приближении в молекуле C_{60} переходов 3,5 и 4,4 эВ и запрещенных в молекуле переходов $F1$ и $F2$ с красными границами около 1,6 и 2,3 эВ [1]. В интересующем нас спектральном диапазоне 1,2–3,8 эВ наиболее сильные изменения при нагреве пленки определяются линиями просветления $B1$ и $B2$. Из сравнения спектров а и с видно, что при 300 К в тепловом эффекте (ТЭ) доминирует уменьшение поглощения, связанного с переходами $F2$ и 3,5 эВ. ФП существенно отличается от ТЭ: вместо линии просветления $B1$ в спектре ФП наблюдается поглощение в диапазоне от 2,0 до 3,4 эВ. Отличаются и спектральные положения линий просветления $B2$ и S . Таким образом, в данном случае можно пренебречь разогревом пленки лазерным возбуждением.

Фотовозбуждение практически не изменяет пропускания тонкой пленки в области от 1,4 до 1,6 эВ. Переходу $F1$ в спектре ФП соответствует особенность $A1$, которая состоит из небольшого просветления в области 1,6–2,0 эВ, переходящего в линию поглощения 2,2 эВ. Интенсивное фотоиндуцированное поглощение $A2$ свидетельствует об увеличении силы осциллятора перехода $F2$. Фотовозбуждение непрерывным лазером с $h\nu = 2,54$ эВ давало тот же отклик при $1,4 < h\nu < 2,53$ эВ. В области перехода 3,5 эВ в спектре ФП наблюдается S -образная особенность. Ее точка перегиба совпадает с максимумом линии

поглощения 3,5эВ в спектре *a*. Из этого следует, что при фотовозбуждении пленки линия 3,5эВ смещается в длинноволновую сторону.

Оказалось, что особенности, проявляющиеся при фотовозбуждении, на качественном уровне аналогичны изменениям, наблюдающимся в обычных спектрах оптической плотности пленки C_{60} при переходе к низким температурам (рис.2). С уменьшением T от 300 до 20К переход 3,5эВ смещается в низкоэнергетичную сторону примерно на 30мэВ. При этом отчетливо видно увеличение силы осциллятора перехода $F2$. Наконец, из спектров, приведенных в увеличенном масштабе, видно, что в области перехода $F1$ спектры оптической плотности, измеренные при 300 и 20К, пересекаются при $h\nu \cong 1,8$ эВ. При этом с понижением T просветляется низкоэнергетичная часть перехода $F1$ и возрастает поглощение в его высокоэнергетичной области, что согласуется с видом фотоиндуцированной особенности $A1$.

В настоящее время для объяснения причины появления в кристаллическом C_{60} запрещенных в молекуле переходов $F1$ и $F2$ привлекается вибронная модель [2,3]. Однако увеличение поглощения, связанного с переходом $F2$, при понижении температуры противоречит фононному механизму. Среди возможных иных моделей вероятной представляется гибридизация симметричных волновых функций состояний, определяющих низкоэнергетичную область фундаментального поглощения фуллерита, с антисимметричной функцией, ответственной за дипольно-разрешенный переход 3,5эВ. При этом степень гибридизации возрастает с увеличением межмолекулярного взаимодействия при оптическом возбуждении электронно-дырочных пар. Увеличение межмолекулярного взаимодействия происходит и в результате уменьшения расстояния между молекулами при понижении температуры. В рамках предложенной модели представляется возможным объяснить рост силы осциллятора перехода $F2$ и низкоэнергетичное смещение разрешенного перехода 3,5эВ как при фотоинжекции электронно-дырочных пар, так и при понижении температуры. Следует отметить, что обсуждаемое усиление межмолекулярного взаимодействия может быть связано с фотополимеризацией C_{60} , приводящей к долгоживущим изменениям свойств фуллерита [4]. Для выяснения временных параметров наблюдавшегося ФП требуются дополнительные исследования.

Итак, при исследовании фундаментального поглощения фуллерита обнаружено, что фотовозбуждение электронно-дырочных пар приводит к увеличению поглощения в области оптических переходов, запрещенных в молекуле C_{60} , и длинноволновому-смещению разрешенного перехода 3,5эВ. Установлено, что аналогичные изменения происходят в спектре фундаментального поглощения фуллерита и при понижении температуры. Предполагается, что обнаруженные особенности можно объяснить гибридизацией волновых функций электронных состояний фуллерита.

Работа выполнена в рамках проекта "Спектр", N 90237, Госпрограммы по ВТСП и гранта REX 000 Международного научного фонда. Авторы выражают благодарность И.Н.Кременской за предоставленный порошок C_{60} и М.Ю.Максимуку за помощь в автоматизации эксперимента.

1. W.Krätschmer, L.D.Lamb, K.Fostropoulos, and D.R.Huffman, Nature **347**, 354 (1990).
2. C.Reber, L.Yee, J.McKiernan et al., J.Phys.Chem. **95**, 2127 (1991).
3. K.Yabana and G.F.Bersch, Chem.Phys.Lett. **197**, 32 (1992).
4. P.Zhou, Z-H.Dong, A.M.Rao, and P.C.Eklund, Chem.Phys.Lett. **211**, 337 (1993).