

СВОБОДНЫЕ И ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЭКСИТОНЫ В СПЕКТРЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ C_{60} ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

К.П.Мелетов¹⁾, В.Д.Негрий

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

Поступила в редакцию 30 июня 1998 г.

Изучены спектры люминесценции монокристаллов C_{60} при $T \cong 10$ К и давлении до 4.0 ГПа. Обнаружено, что с ростом давления одна из полос тонкой структуры спектра резко усиливается и доминирует при $P \geq 1.7$ ГПа. Барический сдвиг этой полосы значительно превосходит сдвиг других полос спектра, а его величина коррелирует с зависимостью ширины запрещенной зоны кристалла от давления. Показано, что эта полоса может быть связана с излучательной рекомбинацией свободных экситонов Френкеля.

PACS: 71.35.+z; 78.55.-m; 81.40.Vw

Согласно квантовохимическим расчетам структуры и электронного спектра C_{60} , первое возбужденное синглетное состояние молекулы имеет симметрию ${}^1T_{1g}$ и дипольные оптические переходы для него запрещены [1,2]. Разрешенные переходы отвечают состояниям с симметрией ${}^1T_{1u}$ и расположены заметно выше по энергии. Этим объясняется довольно низкий квантовый выход флуоресценции C_{60} , составляющий $\sim 10^{-5}$ и $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ для растворов и кристаллов, соответственно [3,4]. Флуоресценция растворов C_{60} обусловлена электронно-колебательными переходами с участием неполносимметричных внутримолекулярных колебаний, разрешенных в приближении Герцберга – Теллера [5]. Увеличение квантового выхода люминесценции C_{60} в конденсированном состоянии связано с образованием различного рода дефектов, что приводит к частичному снятию запрета по симметрии на оптические переходы. Спектр низкотемпературной люминесценции монокристаллов C_{60} высокой чистоты и совершенства имеет линейчатую структуру, отдельные полосы которой связываются с излучательной рекомбинацией экситонов, локализованных на ловушках различной глубины [6]. Структура и интенсивность спектра люминесценции существенно зависят от дефектности кристаллов, облучения светом в определенном диапазоне длин волн и термобарической обработки образцов [7,8]. Эксперименты по генерации второй гармоники вблизи молекулярного электронного перехода ${}^1T_{1g}$, в частности данные по ее спектральной и температурной зависимостям, свидетельствуют о наличии экситонов Френкеля в спектре коллективных возбуждений кристалла C_{60} [9]. Некоторые полосы в спектре люминесценции кристаллов C_{60} могут быть связаны с излучательной рекомбинацией свободных экситонов Френкеля, и для их классификации необходимы специальные эксперименты. Как известно, барический сдвиг уровней в молекулярных кристаллах существенно различен для локализованных и протяженных экситонных состояний, что делает возможным их разделение в экспериментах при высоком давлении [10,11].

¹⁾ e-mail: mele@issp.ac.ru

В связи с этим, в настоящей работе измерены спектры низкотемпературной люминесценции совершенных кристаллов C_{60} при высоком давлении. Определен барический сдвиг различных полос тонкой структуры спектра люминесценции, и на основании этих данных выделен вклад свободных и локализованных экситонов в спектр вторичного излучения.

Для измерений спектров люминесценции использовались монокристаллы высокого качества, выращенные в вакуумированной кварцевой трубке из паров порошка C_{60} с чистотой не хуже 99.99% [7]. Измерения спектров проводились на двойном монохроматоре ДФС-12 с охлаждаемым ФЭУ-62 и системой счета фотонов 5С1. Автоматизированная система включала в себя TV-камеру для получения монохроматического изображения образца с увеличением ~ 150 , используемую для прецизионного контроля положения лазерного пятна на образце. Люминесценция возбуждалась гелий-неоновым лазером, мощность которого ограничивалась, чтобы исключить фотохимические процессы [12]. Измерения при высоком давлении в парах жидкого гелия проводились с помощью миниатюрной камеры с алмазными наковальнями типа Меррилла–Бассета, помещенной в гелиевый оптический термостат. Для передачи давления использовалась смесь 4:1 метанол-этанол [13], а его величина определялась по положению R_1 -линии люминесценции рубина с точностью ~ 0.05 ГПа [14]. Измерения проводились на кристаллах с зеркальной поверхностью и размерами $\sim 100 \times 100 \times 40$ мк, близкими к размерам рабочего объема камеры высокого давления.

Спектры люминесценции монокристаллов C_{60} при $T \cong 10$ К и давлении до 3.0 ГПа приведены на рис.1. Начальный спектр люминесценции при нормальном давлении имеет характерную тонкую структуру, идентичную наблюдавшейся ранее [6,7]. Он начинается с полос, отвечающих излучательной рекомбинации экситонов, локализованных на примесных или дефектных центрах, объединенных в работе [6] под общим названием X -ловушки. В соответствии с обозначениями этой работы, начальные полосы спектра отвечают X_2 - и X_3 -ловушкам, а также так называемой C -полосе "объемного испускания". По мере увеличения давления спектр сдвигается в сторону меньших энергий, при этом происходит постепенное перераспределение интенсивности в пользу C -полосы. Начиная с $P \geq 1.7$ ГПа C -полоса заметно превосходит по интенсивности все остальные полосы спектра, а при дальнейшем увеличении давления она доминирует в спектре. Вместе с тем наблюдается ослабление полос, отвечающих X -ловушкам, особенно заметное для X_2 -ловушек уже при начальном давлении. Все изменения обратимы, и при сбросе давления восстанавливается первоначальная картина спектра.

Барическая зависимость спектрального положения основных полос люминесценции приведена на рис.2. На нем светлыми точками и прямоугольниками изображены данные для X_2 -ловушек, аналогичными символами с крестом – для X_3 -ловушек. Черные точки на рисунке отвечают C -полосе, а черные прямоугольники – барической зависимости ширины запрещенной зоны, полученной ранее по спектрам поглощения [15]. Черными ромбиками на рис.2 отмечена спектральная позиция, сдвинутая по отношению к C -полосе в сторону более высоких энергий на частоту $\Omega = 1183 \text{ см}^{-1}$ фона симметрии F_{1u} . Все полосы в спектре люминесценции C_{60} сдвигаются в сторону меньших энергий, что в целом характерно для кристаллов с ван-дер-ваальсовским взаимодействием [11,15]. Темп барического сдвига полос, отвечающих X -ловушкам,

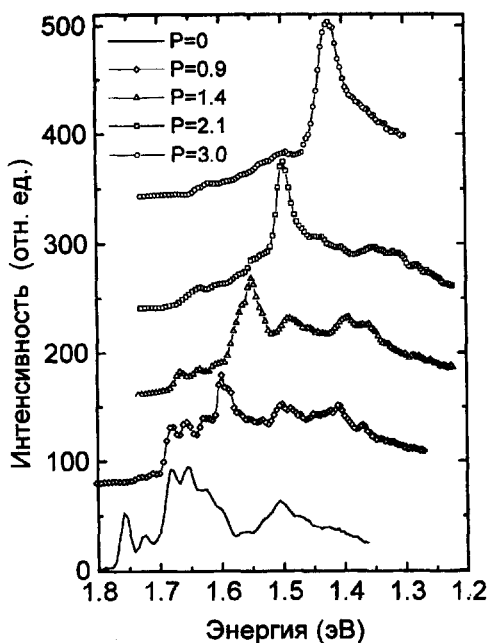


Рис.1. Спектры люминесценции монокристаллов C_{60} при $T \approx 10$ К и давлении до 3.0 ГПа

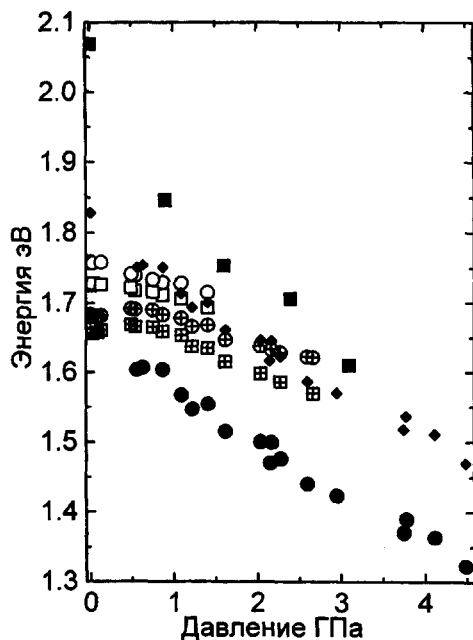


Рис.2. Барическая зависимость спектрального положения полос в спектре низкотемпературной люминесценции кристаллов C_{60}

примерно втрое меньше, чем для C -полосы. В то же время зависимость положения C -полосы от давления близка к барической зависимости ширины запрещенной зоны кристалла. Следует также отметить, что барическая зависимость положения X_3 -ловушек изменяется при ~ 0.5 ГПа со слабо растущей на убывающую. Эта особенность обусловлена фазовым переходом ориентационного упорядочения в кристаллах C_{60} при высоком давлении. Фазовый переход при этом давлении наблюдался в калориметрических исследованиях C_{60} [16], а затем и в экспериментах по комбинационному рассеянию света при высоком давлении [17,18].

Активационный характер температурной зависимости интенсивности полос X -ловушек в спектре люминесценции [6] несомненно указывает на то, что они являются центрами локализации экситонов. Полученные в настоящей работе данные по барической зависимости спектра люминесценции свидетельствуют о различной природе C -полосы и полос X -ловушек. Резкое усиление C -полосы с увеличением давления, высокий темп барического сдвига и его корреляция с барической зависимостью ширины запрещенной зоны свидетельствуют о том, что эта полоса может быть связана с излучательной рекомбинацией свободных экситонов Френкеля. Эксперименты по генерации второй гармоники в кристаллах C_{60} показывают, что энергия нижайшего состояния, отвечающего свободным экситонам симметрии ${}^1T_{1g}$, равна ~ 1.827 эВ. Бесфононные оптические переходы, отвечающие излучательной рекомбинации свободных экситонов из состояния ${}^1T_{1g}$ в основное состояние ${}^1A_{1g}$, запрещены правилами отбора по симметрии. Вместе с тем, электронно-колебательные переходы между этими состояниями возможны: правила отбора по симметрии разрешают участие в них неполносимметричных фононов A_u , H_u и F_{1u} в приближении Герцберга–Теллера

[5]. Спектральное положение и барическая зависимость интенсивности C -полосы говорят о том, что она может быть обусловлена таким переходом. Действительно, если принять во внимание, что ее энергия при нормальном давлении равна ~ 1.68 эВ (данные [7] и настоящей работы), то частота внутримолекулярного фонона, участвующего в этом переходе, должна быть равна ~ 1185 см $^{-1}$. Эта величина практически совпадает с частотой ~ 1183 см $^{-1}$ фонона симметрии F_{1u} , полученной из измерений спектров инфракрасного поглощения пленок C_{60} [19]. Увеличение интенсивности C -полосы с ростом давления может быть связано с изменением заселенности состояния ${}^1T_{1g}$, происходящим в результате значительной перестройки энергетического спектра кристалла при высоком давлении. В то же время, герцберг-теллеровские переходы в молекулярных кристаллах могут усиливаться с ростом давления. Согласно [5], матричный элемент перехода между электронно-колебательными состояниями 00 и nk в приближении Герцберга – Теллера имеет вид

$$M_{0,nk} = M_{0,n}^0 \int \Psi_{00}(R) \Psi_{nk}(R) dR + \sum_s M_{0,s}^0 \int \Psi_{00}(R) \{W_{ns}(R)/(E_s^0 - E_n^0)\} \Psi_{nk}(R) dR. \quad (1)$$

Здесь $M_{0,n}^0$, $M_{0,s}^0$ – матричные элементы нулевого порядка для переходов между основным и возбужденными электронными состояниями 0 и $n...s$; $\Psi_{00}(R)$ и $\Psi_{nk}(R)$ – волновые функции колебаний 00 и nk ; $W_{ns}(R)$ – матричный элемент линейного члена в разложении энергии молекулы в ряд по малым смещениям ядер; E_s^0 и E_n^0 – собственные значения энергий в нулевом порядке, штрих у суммы обозначает суммирование по s -ым электронным состояниям, кроме $s = n$. Первое слагаемое в (1) равно нулю, так как электронный переход ${}^1T_{1g} \Rightarrow {}^1A_{1g}$ дипольно запрещен. Во втором слагаемом под знаком суммы не равны нулю члены, в которые входят матричные элементы дипольно-разрешенных переходов ${}^1T_{1u} \Rightarrow {}^1A_{1g}$, а выражения под интегралом содержат волновые функции фононов симметрии A_u , H_u или F_{1u} . Доминирующий вклад в эту сумму вносит слагаемое, отвечающее нижайшему электронному состоянию симметрии ${}^1T_{1u}$, для которого энергетический знаменатель $(E_s^0 - E_n^0)^{-1}$ максимален. Если учесть, что энергетическая щель $E_s^0 - E_n^0$ между состояниями ${}^1T_{1g}$ и ${}^1T_{1u}$ уменьшается с ростом давления, то следует ожидать увеличения матричного элемента Герцберга – Теллера и усиления перехода. Этот эффект в чистом виде может проявиться в спектре поглощения, когда исключено влияние фактора заселенности электронных состояний на интенсивность переходов.

Таким образом, барическая зависимость спектрального положения и интенсивности C -полосы в спектре низкотемпературной люминесценции кристаллов C_{60} свидетельствует о том, что эта полоса может быть обусловлена процессом излучательной рекомбинации свободных экситонов ${}^1T_{1g}$ с рождением фонона с $\Omega = 1183$ см $^{-1}$ симметрии F_{1u} .

В заключение авторы выражают благодарность Р.К.Николаеву за предоставленные кристаллы C_{60} и В.К.Долганову за полезные обсуждения. Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за частичную финансовую поддержку настоящей работы (проект 96-02-17489), Российской государственной научно-технической программе "Фуллерены и атомные кластеры", а также исследовательскому комитету НАТО за поддержку в рамках программы "Collaboration Research" (NTECH.CRG 972317).

-
1. F.Negri, G.Orlandi, and F.Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.* **144**, 31 (1988).
 2. F.Negri, G.Orlandi, and F.Zerbetto, *J. Chem. Phys.* **97**, 6496 (1992).
 3. Y.Wang, *J. Phys. Chem.* **96**, 764 (1992).
 4. P.A.Lane, L.S.Swanson, Q.-X.Ni et al., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 887 (1992).
 5. G.Herzberg and E.Teller, *Z. Phys. Chem.* **B21**, 410 (1933).
 6. W.Guss, J.Feldman, E.O.Gobel et al., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2644 (1994).
 7. V.D.Negrii, V.V.Kveder, Yu.A.Ossipyan et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **199**, 587 (1997).
 8. I.O.Bashkin, A.N.Izotov, A.P.Moravsky et al., *Chem. Phys. Lett.* **272**, 32 (1997).
 9. A.-M.Janner, R.Eder, B.Koopmans et al., *Phys. Rev.* **B52**, 17158 (1995).
 10. S.I.Gaidai, K.P.Meletov, and M.F.Shanov, *Phys. Stat. Sol.(b)* **141**, 211 (1987).
 11. С.И.Гайдай, К.П.Мелетов, *ФТТ* **34**, 650 (1992).
 12. A.M.Rao, P.Zhou, K.-A.Wang, et al., *Science* **259**, 955 (1993).
 13. A.Jayaraman, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1013 (1986).
 14. D.Barnett, S.Block, and G.J.Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1 (1973).
 15. K.P.Meletov, V.K.Dolganov, O.V.Zharikov et al., *J. de Physique I* **2**, 2097 (1992).
 16. G.A.Samara, J.E.Schirber, B.Morosin et al., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3136 (1991).
 17. N.Chandrabhas, M.N.Shashikala, D.V.S.Muthy et al., *Chem. Phys. Lett.* **197**, 319 (1992).
 18. K.P.Meletov, D.Christofilos, S.Ves et al., *Phys. Rev.* **B52**, 10090 (1995).
 19. D.S.Bethune, G.Meijer, W.C.Tang et al., *Chem. Phys. Lett.* **179**, 181 (1991).