

## Длинновременная эволюция фотоиндуцированного поглощения света в пленках $C_{60}$

© А.В. Баженов, А.В. Горбунов, Т.Н. Фурсова

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 29 октября 1996 г.)

Обнаружено, что фотоиндуцированное поглощение (ФИП) в области энергий 0.6–2.1 eV в пленках  $C_{60}$ , выращенных одним методом, может различаться в 100 раз. Это связано с тем, что в результате работы с пленками в течение нескольких месяцев время релаксации электронно-дырочных фотовозбуждений  $\tau$  возрастает в  $10^6$  раз. Установлено, что бимолекулярный механизм рекомбинации фотовозбуждений (триплетных экситонов и поляронов), характерный для свежеприготовленных и частично состарившихся пленок, сменяется в состарившихся пленках термоактивированным туннелированием локализованных фотовозбуждений. Исследование спектров пропускания пленок в спектральном диапазоне 0.2–5.0 eV показало, что длинновременные изменения оптических свойств связаны с уменьшением концентрации дефектов, формирующих мелкие хвосты плотности состояний. В пленках обоих типов обнаружено резкое уменьшение  $\tau$  и ФИП при  $T \geq 80$  К.

Исследование фотоиндуцированного поглощения (ФИП) в области энергий 0.6–2.1 eV в пленках  $C_{60}$  показало [1], что первичными фотовозбуждениями в фуллерите  $C_{60}$  являются синглетные экситоны, часть из которых затем формирует долгоживущие триплетные экситоны и поляроны. Кинетика ФИП, обусловленного синглетными экситонами, изучалась при высоком уровне фотовозбуждения  $P \cong 10^8$  W/cm<sup>2</sup> в ряде работ. Например, в [2] была обнаружена неэкспоненциальная релаксация ФИП, характерная для неупорядоченных систем, подобных аморфному Si–H. При этом фотовозбуждения, локализованные в хвостах плотности состояний, рекомбинируют, по-видимому, путем туннелирования. Спектр ФИП при высоком  $P$  отличается от спектра, измеренного при низком уровне фотовозбуждения,  $P \leq 10$  W/cm<sup>2</sup>, так как в последнем случае ФИП определяется в значительной мере долгоживущими триплетными экситонами и поляронами [1]. Кинетика ФИП при низком уровне возбуждения исследовалась только модуляционным методом [1], с помощью которого не удалось выяснить закон, определяющий релаксацию ФИП.

Мы изучали ФИП 0.6–2.1 eV, а также форму нарастания и спада импульса ФИП при возбуждении пленок фуллерита прямоугольными импульсами лазера низкой интенсивности,  $P \leq 4$  W/cm<sup>2</sup>. При этом было обнаружено, что, несмотря на предпринимаемые предосторожности при работе с пленками, величина ФИП в них возросла в 100 раз за время порядка нескольких месяцев. Оказалось, что увеличение ФИП определяется постепенным ростом времени релаксации фотовозбуждений  $\tau$  при заданном  $P$ . Возрастание  $\tau$  и величины ФИП мы связываем с локализацией фотовозбуждений и с уменьшением концентрации дефектов, формирующих мелкие хвосты плотности состояний, в процессе старения пленок. Об этом свидетельствует и изменение спектров пропускания пленок со временем.

Оказалось, что в свежеприготовленных и частично состарившихся пленках рекомбинация фотовозбуждений определяется бимолекулярным механизмом. В состарившихся пленках при  $T > 20$  К существенным становятся термически активированные перескоки фотовозбуждений, локализованных в хвостах плотности состояний. Во всех исследованных пленках наблюдалось резкое уменьшение величины ФИП при  $T \cong 80$  К.

Обнаружено также, что старение пленок сопровождается увеличением поглощения около  $h\nu \cong 1.8$  eV. Предполагается, что это связано с частичным снятием запрета для оптических переходов в триплетные состояния, либо для переходов, соответствующих возбуждению синглетных экситонов. В молекуле  $C_{60}$  они запрещены в дипольном приближении по симметрии, а переход в триплетные состояния запрещен также и по спину. В ИК-спектрах обнаружены колебательные линии  $C_{60}O_x$  и C–H, появляющиеся при старении пленок. Вероятно, эти дефекты обеспечивают локальное снятие запрета для оптических переходов.

### 1. Методика эксперимента

Исследовались пленки фуллерита толщиной 0.1 и 2.0  $\mu$ m, нанесенные на сапфировые подложки методом вакуумной сублимации порошка  $C_{60}$ . Качество пленок контролировалось с помощью оптического микроскопа и путем измерения ИК-спектров пропускания. При температуре подложки  $\leq 100^\circ$ C получались пленки с зеркальной поверхностью (размер кристаллитов  $\leq 1$   $\mu$ m). В ИК-спектре пропускания пленок доминировали известные линии внутримолекулярных колебаний  $C_{60}$  и наблюдались очень слабые линии  $CO_2$  и органического растворителя.

Спектры ФИП,  $f(\nu) = -\Delta I/I = (I - I_1)/I$ , измерялись в спектральном диапазоне 1.1–3.8 eV с помощью призмного спектрографа и оптического многоканального анализатора, в области 0.08–1.2 eV использовал-

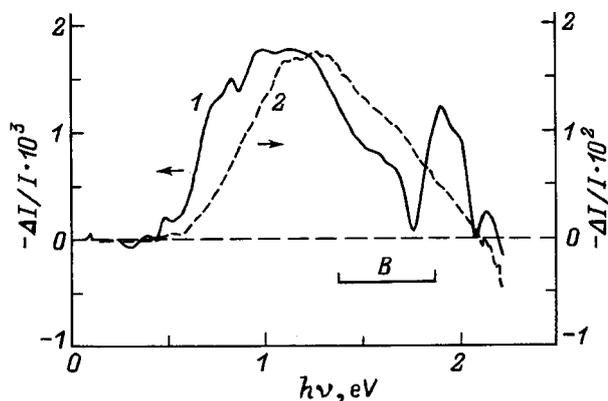
ся Фурьер-спектрометр.  $I_1(\nu)$  и  $I(\nu)$  — интенсивности прошедшего через пленку тестирующего света малой интенсивности соответственно при фотовозбуждении электронно-дырочных пар и без него. Фотовозбуждение с плотностью мощности  $P \leq 4 \text{ W/cm}^2$  осуществлялось непрерывным аргоновым лазером ( $h\nu = 2.54 \text{ eV}$ ). Для устранения влияния дрейфа аппаратуры разностный сигнал  $\Delta I$  накапливался при многократном циклировании измерений спектров  $I_1(\nu)$  и  $I(\nu)$ .

Для измерения кинетики ФИП луч аргонового лазера модулировался механическим прерывателем. С учетом временного разрешения аппаратуры лазерный импульс детектировался как прямоугольный с длительностями фронтов нарастания и спада  $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ . Импульсы ФИП при  $h\nu = 1.2 \text{ eV}$  регистрировались фотоумножителем и накапливались (256 раз) с помощью цифрового осциллографа. Для регистрации кинетики с временами релаксации больше 1 с использовался двухкоординатный самописец.

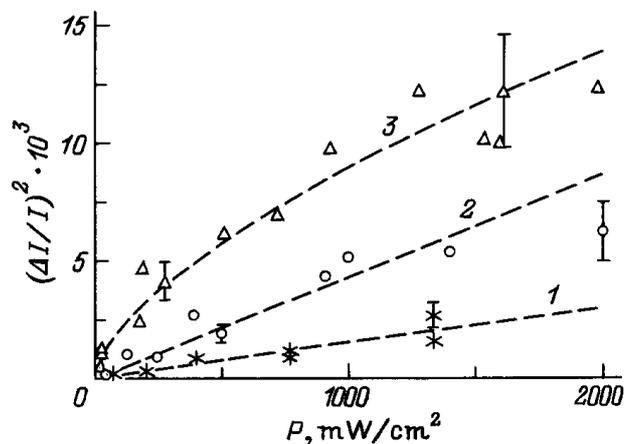
Спектры оптической плотности пленок фуллерита измерялись с помощью лампы накаливания с интегральной интенсивностью,  $P \cong 1 \text{ W/cm}^2$ . Основная часть измерений как спектров пропускания, так и ФИП проводилась на пленках, укрепленных в вакуумной полости гелиевого криостата. Температура варьировалась от 300 до 15 К.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследовались пленки двух типов: 1(a, b) — свежеприготовленные пленки; 2(a, b) — пленки, выращенные тем же методом год назад. Индекс b соответствует спектрам, полученным через время порядка одного месяца после измерений исходных спектров a. При  $T = 15 \text{ K}$  ФИП имеет одинаковое спектральное положение в пленках обоих типов (рис. 1). Некоторое различие наблюдается в тонкой структуре спектров: в спектре



**Рис. 1.** Спектры фотоиндуцированного поглощения в пленках  $C_{60}$  толщиной  $2 \mu\text{m}$  при  $T = 15 \text{ K}$ . 1 — свежеприготовленная пленка 1b, 2 — частично состарившаяся пленка 2a. Фотоиндуцированное поглощение возбуждалось аргоновым лазером ( $h\nu = 2.54 \text{ eV}$ , плотность мощности  $P = 0.5 \text{ W/cm}^2$ ).



**Рис. 2.** Зависимость квадрата фотоиндуцированного поглощения в пленках  $C_{60}$  при  $h\nu = 1.2 \text{ eV}$  от плотности лазерной мощности. 1 — свежеприготовленная пленка 1a, 2 — частично состарившаяся пленка 2a, 3 — состарившаяся пленка 2b.  $T = 15 \text{ K}$ . Зависимости 1 и 2 растянуты по вертикали в 500 и 25 раз соответственно.

пленки 2a, измеренном через несколько месяцев после ее изготовления, отсутствует особенность B, имеющаяся в спектре пленки 1. Основное же отличие этих спектров заключается в величине ФИП, которая при заданном уровне возбуждения в пленке 2a в 10 раз больше, чем в пленке 1. Выяснение причины столь значительного различия величин ФИП представляется интересным для понимания природы ФИП 0.6–2.1 eV в фуллерите.

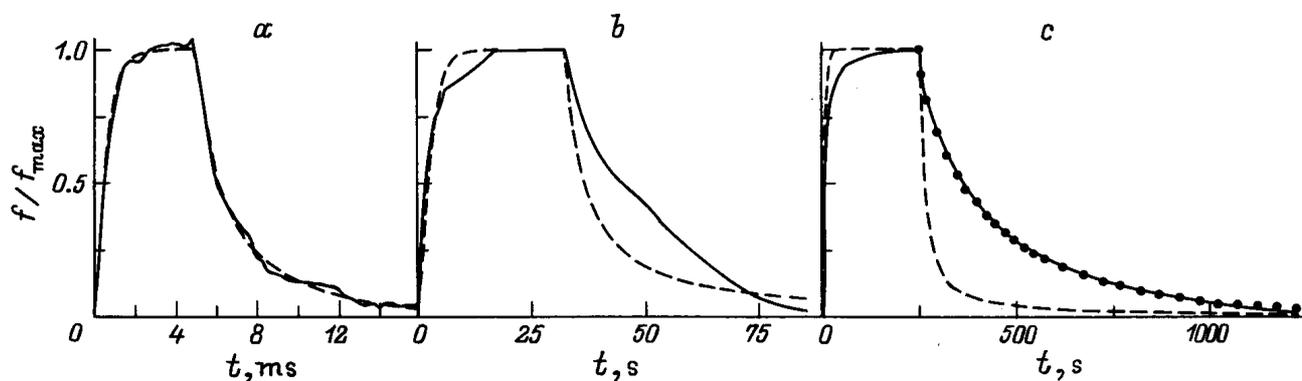
1) Исследование рекомбинационных параметров ФИП. Нами не было обнаружено существенного изменения формы спектра ФИП при варьировании плотности мощности лазера. Поэтому кинетические свойства различных областей широкой линии ФИП можно считать близкими. Оказалось, что в пленках 1a зависимость величины ФИП  $f$  от плотности мощности лазера  $P$  при  $h\nu = 1.2$  и  $1.9 \text{ eV}$  определяется законом  $f \cong P^{0.5}$  (зависимость 1 на рис. 2). Это указывает на бимолекулярный механизм рекомбинации фотовозбуждений, концентрация которых пропорциональна ФИП. Однако для окончательного вывода о механизме рекомбинации нужны кинетические измерения.

Для бимолекулярного механизма рекомбинации известно [3], что при прямоугольных импульсах возбуждения временные зависимости нарастания и спада концентрации фотовозбуждений  $\Delta n$  определяются соответственно соотношениями

$$\Delta n = (1/\tau\gamma) \text{th}(t/\tau), \tag{1}$$

$$\Delta n = (1/\tau\gamma) [1/(1 + t/\tau)], \tag{2}$$

где  $\tau = (\gamma\beta kP)^{-0.5}$ ,  $\gamma$  — коэффициент рекомбинации,  $\beta$  — квантовый выход при  $P$ , измеряемой в количестве квантов в секунду,  $k$  — коэффициент поглощения света,  $t$  — время.



**Рис. 3.** Кинетика фотоиндуцированного поглощения в пленках фуллерита при  $h\nu = 1.2 \text{ eV}$ . *a* — свежеприготовленная пленка *1b*, *b* — частично состарившаяся пленка *2a*, *c* — состарившаяся пленка *2b*.  $T = 15 \text{ K}$ . Возбуждение прямоугольными импульсами аргонового лазера с плотностью мощности  $P = 1.5 \text{ W/cm}^2$ . Кривые сглажены и нормированы на стационарное значение фотоиндуцированного поглощения. Штриховые линии — аппроксимация формулами (1), (2), точки — формулой (3).

Из рис. 3 видно, что как в свежеприготовленных, так и в состарившихся пленках спад импульса ФИП — значительно более медленный процесс по сравнению с нарастанием. Таким образом, кинетика ФИП не может быть описана в приближении линейной рекомбинации: в этом случае обе релаксационные кривые должны описываться одной и той же экспонентой с не зависящей от  $P$  постоянной времени [3].

В случае свежеприготовленных пленок кривые нарастания и спада удается аппроксимировать зависимостями (1) и (2) (штриховые линии на рис. 3, *a*) со среднеквадратичной ошибкой на точку менее 3%. Причем нарастание и спад ФИП могут быть описаны единым  $\tau = 0.7(1 \pm 0.1) \text{ ms}$  при  $P = 1.5 \text{ W/cm}^2$ ,  $T = 15 \text{ K}$ . Это представляется существенным, так как в случае бимолекулярной рекомбинации спад и нарастание импульса ФИП должны происходить с единым  $\tau$  в соответствии с формулами (1), (2). Кроме того, с изменением темпа генерации  $\tau$  должно меняться по закону  $\tau \cong P^{0.5}$ . Контрольные измерения зависимости  $\tau$  от  $P$  при  $P = 0.3, 0.8$  и  $4.0 \text{ W/cm}^2$  подтвердили эту закономерность.

Таким образом, в свежеприготовленных пленках рекомбинация фотовозбуждений, определяющих ФИП  $0.6\text{--}2.1 \text{ eV}$ , описывается бимолекулярным механизмом при плотности мощности лазерного возбуждения  $P \leq 4 \text{ W/cm}^2$ . Из рис. 2 видно, что и в частично состарившихся пленках *2a*, где при заданном  $P$  ФИП в 10 раз больше, зависимость величины ФИП от плотности мощности лазера  $P$  также подчиняется закону  $F \cong P^{0.5}$  (зависимость 2), т. е. в частично состарившихся пленках рекомбинация фотовозбуждений также определяется механизмом, близким к бимолекулярному, по крайней мере при  $P \leq 1.5 \text{ W/cm}^2$ . При  $P > 1.5 \text{ W/cm}^2$  наблюдается отклонение от корневой зависимости. О том, что в частично состарившихся пленках наряду с доминирующим бимолекулярным механизмом появляется новый канал рекомбинации, свидетельствует и заметное отклонение

кривых нарастания и спада от зависимостей (1), (2) (рис. 3, *b*).

Для бимолекулярного механизма в соответствии с (1) и (2) стационарная величина ФИП  $f$  пропорциональна  $1/\tau\gamma = (\beta k P/\gamma)^{0.5}$  и определяется при заданном  $P$  тремя параметрами:  $\beta$ ,  $k$  и  $\gamma$ . Исследование спектров пропускания пленок 1 и 2 показало, что коэффициент поглощения лазерного излучения в них практически одинаков. Если различие в ФИП определяется большей величиной квантового выхода  $\beta$  в пленках *2a*, то это должно привести к более коротким временам релаксации  $\tau = (\gamma\beta k P)^{-0.5}$  в пленках *2a* по сравнению с пленками типа 1. Однако измерение кривых нарастания и спада ФИП с пленках *2a* (рис. 3, *b*) показало существенно более длинные времена релаксации в них (примерно в  $10^3\text{--}10^4$  раз). Из этого следует, что более высокое ФИП в этих пленках определяется меньшей величиной коэффициента рекомбинации  $\gamma$ .

2) Долговременные изменения рекомбинационных параметров ФИП. Исследованные пленки были выращены в одинаковых условиях. Поэтому исходные концентрации дефектов в них были одинаковыми. Нами было установлено, что рекомбинационные параметры пленок медленно меняются со временем. Так, в свежеприготовленной пленке *1a*, находившейся постоянно в вакуумной полости гелиевого криостата, примерно через месяц ФИП  $\tau$  увеличилось в 5 раз при заданном уровне фотовозбуждения. Сравнение импульсов ФИП в пленках типа 2 (рис. 3, *b, c*) показывает, что время спада импульса ФИП возросло в 10 раз после месяца работы с ней. При  $P = 1.5 \text{ W/cm}^2$  время спада импульса ФИП в ней стало равным примерно  $\tau \cong 100 \text{ s}$ , что в  $10^6$  раз превышает  $\tau$  в свежеприготовленных пленках *1a*. При этом стационарная величина ФИП составила 10%, что в  $10^2$  раз больше, чем в свежеприготовленных пленках.

По мере старения пленок наблюдается изменение механизма рекомбинации фотовозбуждений. Как отме-

чалось выше, в частично состарившихся пленках 2a величина ФИП корневым образом зависит от плотности мощности лазера  $P$  (зависимость 2 на рис. 2), что свидетельствует в пользу бимолекулярного механизма. В то же время в частично состарившихся пленках в отличие от свежеприготовленных кривые нарастания и спада импульса ФИП не столь хорошо аппроксимируются соотношениями (1) и (2) (рис. 3, b и a). Штриховая кривая нарастания ФИП (рис. 3, b) — приближение зависимостью (1) с  $\tau = 4$  с. Приближение спада импульса ФИП зависимостью (2) с тем же  $\tau$  существенно отличается от экспериментальной кривой, т.е. асимметрия нарастания и спада более сильная, чем для бимолекулярной рекомбинации.

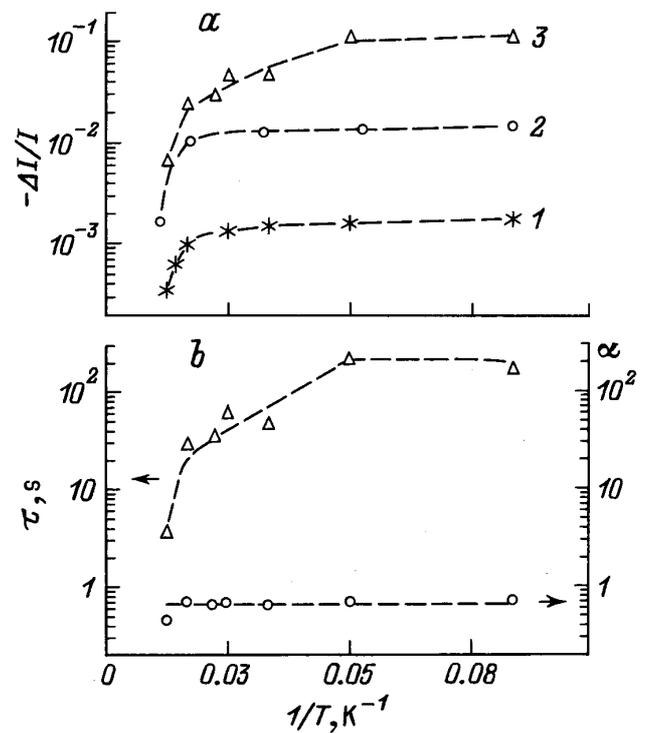
Последняя особенность усиливается в состарившейся пленке 2b (рис. 3, c). Такая асимметрия кривых нарастания и спада качественно согласуется с трехчастичной, "кубической" рекомбинацией. Более того, в состарившейся пленке зависимость стационарной величины ФИП  $f$  от плотности возбуждения  $P$  аппроксимируется законом  $f \cong P^{0.3}$ , что также указывает на трехчастичный механизм рекомбинации. Однако форма спада импульса ФИП не описывается зависимостью  $f(t) \cong (1+t/\tau)^{-0.5}$ , характерной для трехчастичной рекомбинации свободных электронов и дырок в полупроводнике [3]. По нашему мнению, это связано с тем, что фотовозбуждения локализованы в хвостах плотности состояний. На то, что в исследованных пленках имеется высокая концентрация дефектов, формирующих хвосты плотности состояний, указывают результаты измерения спектров оптической плотности пленок в спектральном диапазоне от 0.2 до 5.0 eV, которые будут приведены далее.

Исследования в фуллерите  $C_{60}$  фотопроводимости [4], а также формы спада импульса ФИП при  $h\nu = 2.05$  eV в случае высокой плотности мощности лазерного излучения  $P \cong 10^8$  W/cm<sup>2</sup> [2] показали, что фуллерит следует рассматривать как разупорядоченную систему, подобную аморфному Si:H. Причем отсутствие температурной зависимости рекомбинационных параметров в широком интервале температур от 150 до 400 К позволило авторам [2] заключить, что фотовозбуждения локализованы в хвостах плотности состояний и рекомбинация происходит, по-видимому, путем туннелирования. Как и в случае высокого уровня фотовозбуждения фуллерита, релаксация ФИП в пленке 2b аппроксимируется так называемой Kohlrausch–Williams–Watts-зависимостью [2], наблюдавшейся в разупорядоченных системах,

$$f(t) \cong \exp[-(t/\tau)^\alpha], \quad (3)$$

где  $0 < \alpha < 1$ . Темные точки на рис. 3, c являются приближением результатов эксперимента формулой (3) со среднеквадратичной ошибкой на точку 1% при параметрах  $\tau = 180$  с и  $\alpha = 0.7$ .

Неэкспоненциальный спад (3) может описывать рекомбинацию локализованных фотовозбуждений как путем туннелирования, так и путем многократного захвата фотовозбуждений, термически активированных выше



**Рис. 4.** а) Температурная зависимость фотоиндуцированного поглощения в пленках фуллерита при  $h\nu = 1.2$  eV. 1 — свежеприготовленная пленка 1b, 2 — частично состарившаяся пленка 2a, 3 — состарившаяся пленка 2b. Плотность мощности лазерного возбуждения  $P = 1.5$  W/cm<sup>2</sup>. б) Температурная зависимость параметров  $\tau$  и  $\alpha$ , определяющих спад импульса фотоиндуцированного поглощения, в состарившейся пленке 2b в соответствии с формулой (3).

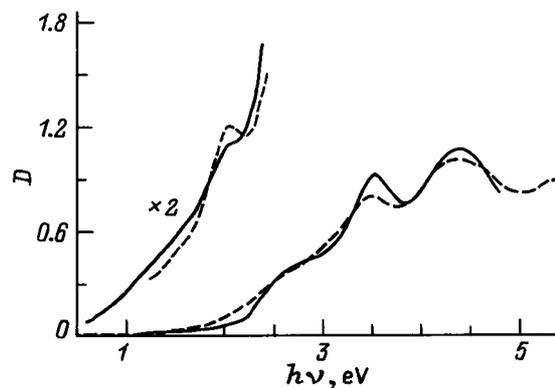
уровня подвижности. В нашем случае температурная зависимость стационарной величины ФИП в свежеприготовленных и частично состарившихся пленках (кривые 1, 2 на рис. 4, a) при варьировании температуры от 10 до 60 К очень слабая. В соответствии с [2] ее можно объяснить туннелированием локализованных фотовозбуждений между потенциальными ямами дефектов, формирующих хвосты плотности состояний. Однако слабая температурная зависимость ФИП может наблюдаться и в случае высокой концентрации дефектов, когда локализованные состояния образуют зону. В состарившейся пленке температурно-независимый участок сужен до интервала 10–20 К. При увеличении температуры от 20 до 60 К ФИП уменьшается примерно по активационному закону с энергией активации 4 meV.

Аналогично температурной зависимости ФИП ведет себя и зависимость  $\ln \tau$  от  $(1/T)$  для состарившейся пленки (рис. 4, b). В соответствии с механизмом многократных захватов фотовозбуждений экспоненциально распределенными состояниями дефектов, формирующих хвосты плотности состояний,  $\tau$  описывается законом Аррениуса, что близко к наблюдаемому нами, но при этом  $\alpha$  должно линейно расти с температурой [5,6].

В нашем же случае  $\alpha$  от температуры практически не зависит (рис. 4, *b*). Поэтому мы полагаем, что в состарившихся пленках фотовозбуждения не активируются теплом выше уровня подвижности. Рекомбинация осуществляется термически активированным туннелированием между ближайшими дефектами.

Представляется интересным выяснить механизм постепенного уменьшения коэффициента рекомбинации  $\gamma$  в случае бимолекулярного механизма в свежеприготовленных и частично состарившихся пленках, а также изучить переход к термически активированному туннелированию между ближайшими дефектами. Рассмотрим локализованные возбуждения в случае, когда их волновые функции перекрываются с соседней потенциальной ямой дефекта лишь своими экспоненциальными хвостами. Тогда вероятность туннелирования фотовозбуждения пропорциональна  $\xi \simeq \exp(-\kappa d)$ , где  $d$  — расстояние между ближайшими потенциальными ямами. В трехмерном случае возможное увеличение концентрации дефектов при старении приведет к некоторому уменьшению  $\gamma$ , несмотря на уменьшение  $d$ . Однако и снижение концентрации дефектов при старении пленок может привести к существенному уменьшению  $\gamma$ , если волновые функции локализованных фотовозбуждений эффективно перекрываются с ближайшей потенциальной ямой, образуя зону электронных состояний в свежеприготовленных пленках. В такой модели обнаруженное нами меньшее значение коэффициента рекомбинации  $\gamma$  в пленках 2а по сравнению с пленками 1 можно объяснить меньшей концентрацией дефектов, формирующих хвосты плотности состояний. При высокой концентрации дефектов волновая функция локализованного фотовозбуждения эффективно перекрывается с ближайшей потенциальной ямой, образуя зону электронных состояний. Подвижность фотовозбуждений в такой зоне высока, что приводит к большим значениям  $\gamma$ . При снижении концентрации дефектов зона постепенно разрушается, что приводит к уменьшению  $\gamma$ . Приведенные далее результаты исследования спектров пропускания указывают на то, что, по-видимому, именно этот вариант реализуется в нашем случае.

Следует отметить, что ФИП во всех исследованных пленках резко уменьшается при  $T \cong 80$  К (рис. 4). В [7] было показано, что в монокристалле C<sub>60</sub> при  $T_g$  от 80 до 90 К (в зависимости от скорости охлаждения кристалла) происходит фазовый переход, соответствующий замораживанию ориентационного беспорядка. Концентрация разориентированных молекул (гексагон, а не пентагон молекулы обращен к двойной C–C-связи соседней молекулы) составляет примерно 18% при  $T < 90$  К и монотонно возрастает с увеличением температуры от 90 до 260 К. Не исключено, что такие дефекты структуры могут влиять на изменение скорости рекомбинации и соответственно стационарной величины ФИП. Против такого объяснения говорит то, что в соответствии с [7] концентрация разориентированных молекул слабо меняется с увеличением температуры. Возможно, уменьше-

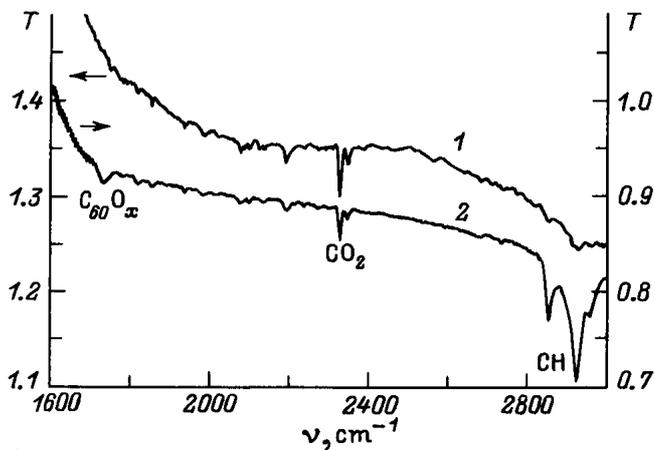


**Рис. 5.** Спектры оптической плотности пленок фуллерита при  $T = 15$  К. Левая и правая сплошные кривые — спектры свежеприготовленных пленок толщиной  $2 \mu\text{m}$  (пленка 1а) и  $0.1 \mu\text{m}$  соответственно. Пунктир — спектр частично состарившейся пленки 1б, штриховая линия — спектр состарившейся пленки толщиной  $0.1 \mu\text{m}$ .

ние ФИП во всех рассмотренных пленках при  $T \cong 80$  К, близкой к  $T_g$ , является случайным совпадением и определяется термоактивацией фотовозбуждений выше уровня подвижности.

3) Спектры поглощения пленок фуллерита. Из спектра оптической плотности свежеприготовленной пленки толщиной  $2 \mu\text{m}$  (рис. 5) видно, что в области энергий, меньших ширины запрещенной зоны  $E_g \cong 1.8$  eV [4], имеется поглощение, монотонно уменьшающееся к  $h\nu \cong 0.6$  eV. Это поглощение свидетельствует о наличии в исследованных нами пленках хвостов плотности состояний. Через месяц в этой пленке время релаксации ФИП увеличилось в 5 раз. При этом изменился и спектр оптической плотности. Пунктирная кривая на рис. 5 показывает, что в диапазоне от 1.2 до 2.4 eV коэффициент поглощения уменьшился везде, кроме усилившейся особенности около 1.8 eV. Это уменьшение поглощения свидетельствует в пользу того, что по мере старения пленок снижается концентрация дефектов, формирующих мелкие хвосты плотности состояний. Поскольку ФИП резко уменьшается при  $T \geq 80$  К, именно эти состояния определяют, по-видимому, рекомбинацию фотовозбуждений. Уменьшение их концентрации при старении пленок свидетельствует в пользу предложенного выше механизма уменьшения параметра рекомбинации  $\gamma$ .

Причина уменьшения концентрации таких дефектов остается невыясненной. Этими дефектами могут быть границы зерен поликристаллической пленки, разориентированные молекулы C<sub>60</sub>, примеси и т. д. Рентгеноструктурные исследования показали наличие текстуры в свежеприготовленной пленке (ось (001) преимущественно перпендикулярна поверхности подложки) в отличие от состарившейся (разориентированный поликристалл). Не исключено, что лазерное освещение может способство-



**Рис. 6.** Спектры пропускания свежеприготовленной (1а) и частично состарившейся (1б) пленок фуллерита (1 и 2 соответственно) при 300 К. Величина пропускания выше 1 связана с тем, что спектр пропускания пленки на сапфировой подложке скорректирован на спектр пропускания подложки без учета отражения на границе фуллерит–сапфир.

вать перестройке структуры границ зерен. Однако этот вопрос требует специальных исследований.

На рис. 6 показаны ИК-спектры пропускания свежеприготовленной (1а) и частично состарившейся (1б) пленок фуллерита. Пленка 1б примерно три месяца находилась в вакуумной полости криостата, и в ней периодически измерялось ФИП. Оказалось, что в ней возросла интенсивность линий, соответствующих колебаниям С–Н (около  $2900\text{ cm}^{-1}$ ), уменьшилась интенсивность линии  $\text{CO}_2$  ( $2350\text{ cm}^{-1}$ ) и появилась линия, которая в [8] приписана валентным колебаниям  $\text{C}_{60}\text{--O}_x$  ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ). В пленках 2а, 2б интенсивности линий  $\text{C}_{60}\text{--O}_x$  и С–Н были существенно больше. Таким образом, в процессе старения адсорбированный пленкой атмосферный газ либо остаточный газ вакуумной полости отогретого до  $T = 300\text{ K}$  гелиевого криостата диффундируют в пленку.

Известно [8], что по крайней мере при комнатной температуре освещение фуллерита приводит к увеличению коэффициента диффузии кислорода примерно в 10 раз и активирует взаимодействие  $\text{C}_{60}$  с кислородом. В результате образуются соединения  $\text{C}_{60}\text{O}_x$ , где  $x$  может принимать значения от единицы до четырех. При фотоокислении  $\text{C}_{60}$  в [8] наблюдалось также уменьшение интенсивностей линий фононов фуллерита. Из этого авторы сделали вывод о том, что появление широких линий поглощения обусловлено не адсорбцией СО и т. д., а взаимодействием молекул  $\text{C}_{60}$  с кислородом. В результате концентрация в фуллерите неискаженных молекул  $\text{C}_{60}$  уменьшается. В спектре электронного поглощения ( $h\nu = 2\text{--}5\text{ eV}$ ) при этом наблюдалось уширение линий, аналогичное обнаруженному нами в состарившейся пленке (рис. 5), а именно размытие запрещенного в молекуле  $\text{C}_{60}$  перехода  $2.7\text{ eV}$  и уширение разрешенных в дипольном приближении переходов  $3.5$  и  $4.5\text{ eV}$ .

В заключение остановимся на особенности  $1.8\text{ eV}$ , которая слабо выражена в свежеприготовленной пленке, а после месяца работы с ней трансформируется в более интенсивную линию шириной около  $0.2\text{ eV}$ . Высокоэнергетическая часть этой особенности ( $h\nu = 1.95\text{--}2.1\text{ eV}$ ), по-видимому, определяется вибранным механизмом [9]. Низкоэнергетическая часть ( $1.6\text{--}1.8\text{ eV}$ ) может быть связана с фотовозбуждением синглетных экситонов, а также с запрещенными в молекуле  $\text{C}_{60}$  переходами в триплетные состояния. В [10] было установлено, что окисление фуллерита приводит к возрастанию сигнала ЭПР. Таким образом, при окислении образуются, в частности, дефекты со свободным спином. В молекуле  $\text{C}_{60}$  оптический переход из верхних заполненных электронами состояний (НОМО) в нижайшие свободные состояния (ЛУМО) запрещен в дипольном приближении по симметрии и по спину. В соответствии с расчетом [11], адекватно отражающим энергетику вышележащих электронных возбуждений, сила осциллятора такого перехода чрезвычайно мала. Образование дефектов структуры со свободным спином позволяет локально снять запрет по спину. Это может привести к увеличению коэффициента поглощения для оптических переходов из полностью симметричных состояний  $1^1A_{1g}$  (НОМО) в нижайшие триплетные состояния  $1^3T_{2g}$ . Однако не исключена иная интерпретация увеличения интенсивности линии  $1.8\text{ eV}$ . Образующиеся дефекты структуры вполне могут обеспечить локальное снятие запрета по симметрии для оптического возбуждения синглетного экситона.

Таким образом, в свежеприготовленных пленках фуллерита  $\text{C}_{60}$  триплетные экситоны и поляроны, определяющие ФИП  $0.6\text{--}2.1\text{ eV}$ , рекомбинируют в соответствии с бимолекулярным механизмом. По мере старения пленок ФИП возрастает до  $10^2$  раз. Кинетические измерения показали, что постепенное возрастание ФИП происходит вследствие уменьшения скорости рекомбинации фотовозбуждений, в результате чего характерные времена их релаксации могут увеличиться в  $10^6$  раз. Для объяснения полученных данных привлекается модель, в соответствии с которой пленки фуллерита относятся к классу разупорядоченных систем, в которых фотовозбуждения локализованы в хвостах плотности состояний. Концентрация дефектов, формирующих мелкие хвосты плотности состояний и определяющих рекомбинационные характеристики фуллерита, уменьшается в результате старения пленок.

Механизм рекомбинации, близкий к бимолекулярному, сохраняется и в частично состарившихся пленках, в которых времена релаксации фотовозбуждений в  $10^3\text{--}10^4$  раз больше, чем в свежеприготовленных пленках. В состарившихся пленках рекомбинация фотовозбуждений происходит иным образом, а именно путем термоактивированного туннелирования локализованных фотовозбуждений.

Установлено, что старение пленок сопровождается образованием дефектов в виде  $\text{C}_{60}\text{O}_x$ ,  $\text{C}_{60}\text{H}$ . Эти дефекты,

по нашему мнению, ответственны за увеличение интенсивности перехода 1.8 eV в результате локального снятия запрета по симметрии для возбуждения синглетного экситона либо за проявление запрещенного в молекуле как по симметрии, так и по спину электронного перехода из полносимметричных состояний  $1^1A_{1g}$  в триплетные состояния  $1^3T_{2g}$ .

Не исключено, что возможность изменения в широких пределах ФИП и времени релаксации фотовозбуждений в фуллерите может представлять интерес и с практической точки зрения.

Авторы выражают благодарность Г. Абросимовой и О. Рыбченко за проведение рентгеноструктурных измерений.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры", проекта № 93193 Госпрограммы по ВТСП и грантов REX000, REX300 Международного научного фонда и российского правительства.

## Список литературы

- [1] D. Dick, X. Wei, S. Jeglinski, R.E. Benner, Z.V. Vardeny, D. Moses, V.I. Srdanov, F. Wudl. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 20, 2760 (1994).
- [2] R.A. Cheville, N.J. Halas. *Phys. Rev.* **B45**, 8, 4548 (1992).
- [3] С.М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М. (1963). 494 с.
- [4] M. Hosoya, K. Ichimura, Z.H. Wang, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Phys. Rev.* **B49**, 7, 4981 (1994).
- [5] J. Kakalios, R.A. Street, W.B. Jackson. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1037 (1987).
- [6] J. Orenstein, M.A. Kastner. *Solid Stat. Commun.* **40**, 1, 85 (1981).
- [7] F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wuehl, M. Haluska, H. Kuzmany. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 26, 3774 (1992).
- [8] A.M. Rao, K.-A. Wang, J.M. Holden, Y. Wang, P. Zhou, P.C. Eklund, C.C. Eloi, J.D. Robertson. *J. Mater. Res.* **8**, 9, 2277 (1993).
- [9] Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Venkateswaran, D. Eastwood, R.L. Lidberg, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev.* **B51**, 7, 4547 (1995).
- [10] M.D. Pace, J. Milliken, J.J. Yin, T.C. Christidis. In: *Fullerenes. Proc. of the Symposium on "Recent Advances in the Chemistry and Related Materials"* / Ed. K.M. Kadish and R.S. Ruoff. San Francisco (May 22–27 1994). P. 1057.
- [11] K. Yabana, G.F. Bertsch. *Chem. Phys. Lett.* **197**, 32 (1992).