

## ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА ПЛЕНКАМИ $C_{60}$ В ДИАПАЗОНЕ 0.08–4.0 ЭВ

*А. В. Баженов, А. В. Горбунов, М. Ю. Максимук, Т. Н. Фурсова*

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

Поступила в редакцию 20 августа 1996 г.

В пленках  $C_{60}$  измерены спектры фотоиндуцированного поглощения при высоком и низком уровнях фотовозбуждения в диапазоне температур от 300 до 15 К. Показано, что наряду с известным объяснением фотоиндуцированного поглощения оптическими переходами в системе фотовозбужденных синглетных экситонов, триплетных экситонов и поляронов необходимо учитывать фотоиндуцированное изменение спектра поглощения основного состояния фуллерита. Для объяснения особенностей фотоиндуцированного поглощения предлагается учитывать эффект кристаллического поля. В спектре фотоиндуцированного поглощения обнаружена особенность аналогичная инвертированному спектру люминесценции, связываемая с частичным снятием запрета на оптическое возбуждение синглетных экситонов в результате межмолекулярного взаимодействия.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Согласно анализу литературных данных [1] кристаллический  $C_{60}$  проявляет себя в ряде экспериментов как близкий к идеальному молекулярный кристалл. В таком кристалле поглощение фотона ведет, как правило, к рождению бестоковых возбуждений электронного типа — экситонов [2]. В настоящее время нет устоявшегося понимания природы наблюдаемой в фуллерите люминесценции в области энергий около 1.7 эВ [1,3,4], однако в том, что она определяется рекомбинацией синглетных экситонов, авторы едины. В то же время есть экспериментальные результаты [1], интерпретируемые в приближении полупроводника в рамках одноэлектронной модели. Исследования спектров фотопроводимости [5–7], долгоживущей фотопроводимости [7, 8], фотовольтаического [9] и ксерографического [10] эффектов показали, что при фотовозбуждении в фуллерите, как и в обычном полупроводнике, появляются свободные носители. В [1] предполагается, что наилучшая модель, по-видимому, представляет собой нечто промежуточное между этими двумя крайними точками зрения.

Фуллерит, легированный щелочными металлами, является высокотемпературным сверхпроводником (ВТСП). Как и полупроводниковые фазы купратных ВТСП, он относится к сильно коррелированным системам [11]. Не исключено, что и в нем проявятся эффекты, наблюдаемые в купратах, где фотоинжекция электронно-дырочных пар или дырочное легирование приводят к радикальной перестройке спектра электронных состояний: уменьшается спектральный вес оптических переходов валентная зона — зона проводимости, а в области малых энергий (0.1–0.5 эВ) появляется поглощение со сложной структурой [12–18].

Метод фотоиндуцированного поглощения, позволяющий исследовать изменения энергетического спектра при введении небольшой концентрации фотовозбуждений од-

нородно по объему кристалла, показал свою эффективность для полупроводниковых фаз купратных ВТСП. В фуллерите методом фотоиндуцированного поглощения при  $T = 300$  К было обнаружено перераспределение спектрального веса в пользу запрещенных в молекуле  $C_{60}$  оптических переходов в области фундаментального поглощения [19], часто называемых переходами НОМО-LUMO (highest occupied molecular orbital — lowest unoccupied molecular orbital). Представляется целесообразным исследовать фотоиндуцированное поглощение в  $C_{60}$  при низкой температуре. Оно может отличаться от наблюдавшегося в [19], так как в фуллерите имеются фазовые переходы при  $T \approx 260$  и 80–90 К [20].

В [21] результаты подобных [19] исследований при высоком уровне возбуждения фемтосекундными лазерными импульсами интерпретировались как оптические переходы в системе фотовозбужденных синглетных экситонов. В то же время в [19] спектр фотоиндуцированного поглощения объяснялся фотоиндуцированным изменением спектра поглощения основного состояния фуллерита. Кроме того, в отличие от случая импульсного фотовозбуждения в спектре фотоиндуцированного поглощения при низком уровне возбуждения непрерывным лазером в области энергий, меньших ширины запрещенной зоны фуллерита, наблюдалась широкая линия с максимумом около 1.1 эВ [22]. Магнитооптическое исследование [21] показало, что в этом случае спектр фотоиндуцированного поглощения в диапазоне 0.5 ÷ 2.5 эВ состоит из линий с энергиями 1.1 и 1.8 эВ, определяемых фотовозбуждениями со спином 1, и линий с энергиями 0.8 и 2.0 эВ, определяемых возбуждениями со спином 1/2. Эти пары линий связывались с переходами соответственно между состояниями триплетных экситонов и поляронов.

Для проверки этой модели, выяснения отмеченного выше противоречия, а также в связи с поиском фотоиндуцированных оптических переходов, указывающих на наличие корреляционного взаимодействия в фуллерите  $C_{60}$ , в данной работе исследовано фотоиндуцированное поглощение как при высоком, так и при низком уровне фотовозбуждения в спектральном диапазоне 0.08–4.0 эВ при температуре от 300 до 15 К.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучались пленки фуллерита толщиной  $\approx 0.1$  и 2.0 мкм, полученные из порошка  $C_{60}$  вакуумной сублимацией и осаждением на сапфировую подложку. Их качество контролировалось по ИК спектрам пропускания и с помощью оптического микроскопа. При температуре подложки около 100 °С поверхность пленок получалась зеркальной (размер кристаллитов  $\leq 1$  мкм). Основные измерения выполнены на пленках с отчетливо выраженной текстурой: по рентгеновским измерениям ось (001) фуллерита нормальна плоскости подложки. В ИК спектрах пленок не обнаружено ни линий  $CO_2$  ( $2350 \text{ см}^{-1}$ ), ни С-Н-колебаний органического растворителя ( $2900 \text{ см}^{-1}$ ). Узкие линии поглощения соответствуют известным внутримолекулярным колебательным модам  $C_{60}$ .

Спектры фотоиндуцированного поглощения в диапазоне энергий 1.1–4.0 эВ измерялись с помощью призмленного спектрографа и оптического многоканального анализатора, а в области 0.08–1.2 эВ — с помощью фурье-спектрометра. Фотовозбуждение осуществлялось либо непрерывным  $Ag^+$ -лазером ( $h\nu = 2.54$  эВ) с плотностью мощности  $P \leq 1 \text{ Вт/см}^2$ , либо эксимерным лазером на  $XeCl$  ( $h\nu = 4.03$  эВ) с длительностью импульса 20 нс и частотой повторения 20 Гц (средняя  $P = 60 \text{ мВт/см}^2$ , пиковая  $P \approx 150 \text{ кВт/см}^2$ ). В обоих случаях измерялся интегральный по времени сигнал фото-

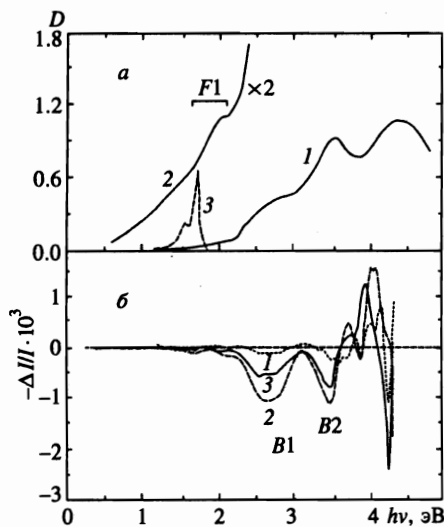


Рис. 1. а) Спектры оптической плотности пленок  $C_{60}$  толщиной 0.1 (кривая 1) и 2.0 мкм (кривая 2) на сапфировых подложках при  $T = 300$  К. Кривая 3 — спектр люминесценции при  $T = 15$  К в относительных единицах. б) Тепловой эффект при нагреве пленки  $C_{60}$  толщиной 0.1 мкм на  $4^\circ\text{C}$  при  $T = 270$  (1), 170 (2) и 90 К (3)

индуцированного поглощения  $-\Delta I/I = (I - I_1)/I$ , где  $I_1(\nu)$  и  $I(\nu)$  — интенсивности прошедшего через пленку тестирующего света соответственно при лазерном фотовозбуждении и без него. Разностный сигнал  $\Delta I$  накапливали многократным циклическим измерением спектров  $I_1(\nu)$  и  $I(\nu)$ . В каждом цикле кроме сигналов пропускания измерялся и вычитался спектр люминесценции (кривая 3 рис. 1а). В результате удалось полностью убрать вклад люминесценции и сильно ослабить рассеянный лазерный свет. Точность измерения  $\Delta I/I$  —  $10^{-5}$  в диапазоне 1.2–4.0 эВ и  $10^{-4}$  в области 0.08–1.2 эВ.

При измерении фотоиндуцированного поглощения неизбежной помехой является тепловой эффект: изменение пропускания света образом из-за лазерного нагрева. В нашем случае влияние теплового эффекта усугублено размещением образца в вакуумной полости гелиевого криостата. Для выяснения спектральных особенностей теплового эффекта было измерено изменение оптического пропускания пленки  $-\Delta I/I = [I(T) - I(T + \delta T)]/I(T)$  при варьировании ее температуры на  $\delta T = 4^\circ\text{C}$  с помощью миниатюрной печки. Из спектра оптической плотности рис. 1а (кривая 1) следует, что лазерное возбуждение при  $h\nu = 4.03$  эВ близко к объемному. Поэтому можно считать, что пленка прогревается однородно и данный способ определения спектральных особенностей теплового эффекта при лазерной подсветке правомочен. Результаты этих измерений для пленки  $C_{60}$  на сапфировой подложке приведены на рис. 1б. Спектральные особенности теплового эффекта при  $T = 300$  К и их связь со спектром фундаментального поглощения (рис. 1а, кривая 1) обсуждались в [19]. С понижением температуры до  $T \approx 170$  К существенно возрастают интенсивности линий B1 и B2, соответствующих ослаблению интенсивностей линий с энергиями 2.7 и 3.5 эВ в спектре фундаментального поглощения. В отличие от теплового эффекта при 300 К при низких температурах заметно уменьшение поглощения и в спектральном диапазоне 1.5–2.3 эВ. Дальнейшее снижение температуры до 90 К ведет к ослаблению теплового эффекта.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектр оптической плотности исследовавшихся пленок фуллерита толщиной 0.1 мкм при  $T = 300$  К (рис. 2а) аналогичен полученным ранее в ряде работ, например [23], и состоит из разрешенных в дипольном приближении в молекуле  $C_{60}$  переходов с энергиями 3.5 и 4.4 эВ и запрещенных переходов  $F1$  и  $F2$  с красными границами около  $h\nu = 1.65$  и 2.25 эВ. Границу  $F1$  сложно определить в тонкой пленке, но в спектре пленки толщиной 2 мкм (кривая 2 рис. 1а) она отчетливо видна на фоне поглощения, монотонно убывающего в низкоэнергетичную сторону вплоть до  $h\nu = 0.6$  эВ. Это поглощение свидетельствует о наличии хвостов плотности состояний. О том, что пленки фуллерита являются неупорядоченной системой, проявляющей свойства, характерные, например, для аморфного Si:H, было установлено ранее в [7, 24].

Спектр фотоиндуцированного поглощения, возбуждаемый при 300 К импульсным лазером с  $h\nu = 4.03$  эВ (рис. 2б), существенно отличается от спектра теплового эффекта. В нем отсутствуют особенности  $B1$  и  $B2$  спектра теплового эффекта (рис. 1б), т. е. при 300 К лазерным нагревом можно пренебречь. В районе перехода  $F1$  в спектре фотоиндуцированного поглощения видна  $S$ -образная особенность: просветление в области 1.6–2.0 эВ и поглощение с максимумом при  $h\nu = 2.2$  эВ. Поглощение в переходе  $F2$  при фотоинжекции электронно-дырочных пар возрастает. Линии поглощения при  $h\nu = 3.5$  эВ в спектре фотоиндуцированного поглощения соответствует  $S$ -образная осо-

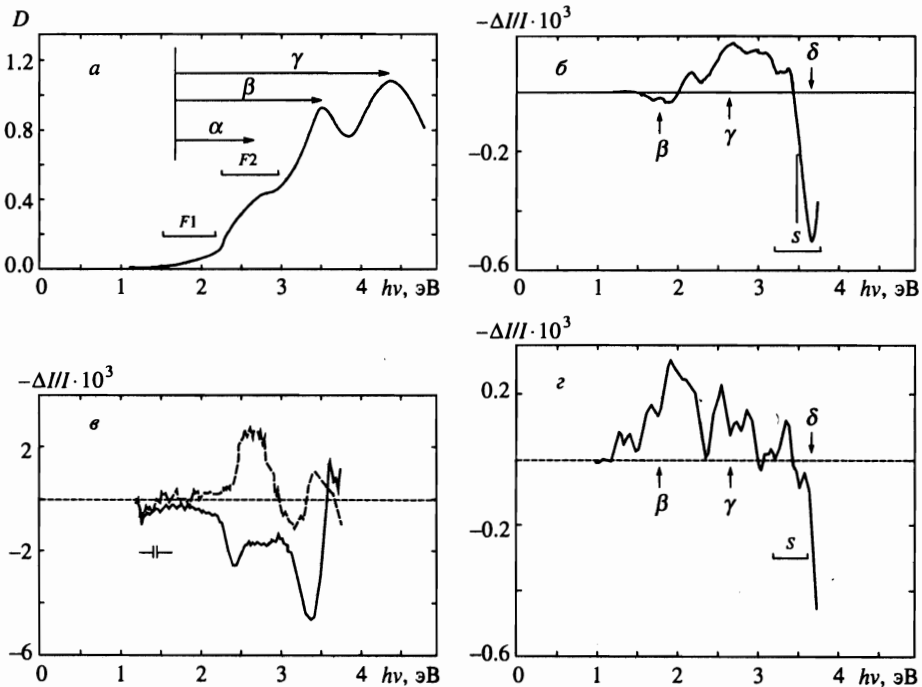


Рис. 2. Спектр оптической плотности (а) и фотоиндуцированного поглощения пленки  $C_{60}$  при возбуждении неравновесных носителей импульсным ХеСл-лазером с  $h\nu = 4.03$  эВ при  $T = 300, 90$  и 15 К (соответственно б, в, г)

бенность с точкой перегиба вблизи максимума поглощения, т. е. при фотовозбуждении линия смещается в длинноволновую сторону. Кроме того, поскольку точка перегиба находится в области отрицательных значений фотоиндуцированного поглощения, значит при фотовозбуждении поглощение в максимуме линии с энергией 3.5 эВ уменьшается.

С понижением температуры до 90 К индуцированное светом поглощение трансформируется в просветление (рис. 2в). Но вряд ли это результат фазового перехода при 260 К. В спектре отчетливо видны особенности  $B_1$  и  $B_2$ , характерные для спектра теплового эффекта (рис. 1б), т. е. измеряется комбинация теплового эффекта и собственно фотоиндуцированного поглощения. Устранить вклад теплового эффекта снижением плотности мощности лазерного возбуждения при 90 К не удалось. На рис. 2в штрихами показан приближенный спектр фотоиндуцированного поглощения, полученный вычитанием спектра теплового эффекта с весом, позволяющим убрать характерные для теплового эффекта линии (соответствует нагреву пленки на 2°C). Качественно он близок к спектру фотоиндуцированного поглощения при  $T = 300$  К, но отличается на порядок большей интенсивностью.

Снижение температуры до 15 К вновь инвертирует эффект (рис. 2г): вид спектра подобен полученному при  $T = 300$  К. Это результат уменьшения теплового эффекта с понижением температуры от 90 до 15 К. Таким образом, при 15 К, как и при 300 К, вкладом теплового эффекта можно пренебречь.

Следует отметить, что при измерении фотоиндуцированного поглощения в  $C_{60}$  увеличение лазерной интенсивности или толщины пленки резко увеличивает вклад теплового эффекта. Этим фуллерит существенно отличается от полупроводниковых фаз купратных ВТСП, что объясняется его низкой теплопроводностью, примерно на порядок меньшей, чем у купратных соединений: 0.4 и 1.2 Вт/м·К соответственно при 300 и 77 К [25]. При понижении температуры положение усугубляется тем, что от 300 до 100 К теплоемкость фуллерита уменьшается в 7 раз [26].

Спектры фотоиндуцированного поглощения при непрерывном фотовозбуждении ( $P \leq 1$  Вт/см<sup>2</sup>) изучались в диапазоне от 0.08 до 2.2 эВ. Оказалось, что при этом пропускание пленки толщиной 0.1 мкм в области 0.08–1.6 эВ не меняется с точностью до  $\Delta I/I = 10^{-4}$ . Поскольку при достаточно большой толщине сигнал фотоиндуцированного поглощения должен быть ей пропорционален, для увеличения чувствительности далее исследовалась пленка толщиной 2 мкм (спектр оптической плотности 2 на рис. 1а). Анализ фотоиндуцированного отражения и пропускания света такой пленкой с помощью соотношений, представленных в [27], показывает, что по крайней мере при  $h\nu \geq 0.6$  эВ фотоотражением можно пренебречь и эффект определяется только изменением оптической плотности.

Как видно из рис. 3а, при  $T = 15$  К возбуждение фуллерита непрерывным  $Ag^+$ -лазером приводит к появлению широкой линии поглощения с максимумом  $E_1 \simeq 1.1$  эВ, особенности  $E_0 \simeq 0.8$  эВ на ее низкоэнергетичном крае и линии поглощения  $E_2 \simeq 1.9$  эВ. Форма особенности  $B$  в области 1.3–1.8 эВ практически идентична инвертированному спектру люминесценции пленки (штриховая кривая на рис. 3а), только максимум линии люминесценции расположен на 0.03 эВ ниже по энергии по сравнению с минимумом  $B$ . Снижение интенсивности фотовозбуждения ведет к синхронному уменьшению особенностей  $E_1$ ,  $E_2$  и  $B$  (рис. 4а). Фотоиндуцированное поглощение при  $h\nu = 1.1$  и 1.9 эВ зависит от плотности мощности как  $P^{1/2}$  (рис. 5).

С повышением температуры форма линий с энергиями 1.1 и 1.9 эВ не меняется (рис. 4б), но выше 40 К фотоиндуцированное поглощение при  $h\nu \simeq 1.7$  эВ и  $h\nu \geq 2.0$  эВ

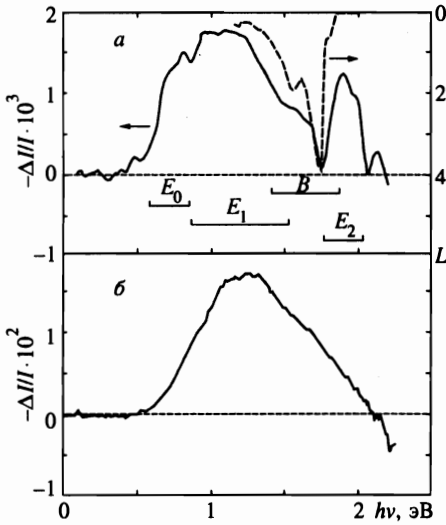


Рис. 3

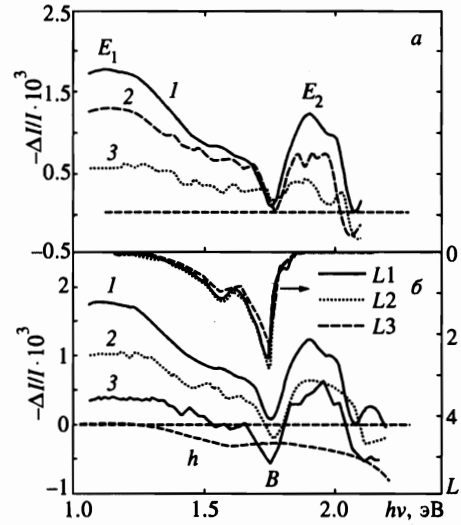


Рис. 4

Рис. 3. Спектр фотоиндуцированного поглощения свежеприготовленной (а) и состарившейся (б) пленки  $C_{60}$  толщиной 2.0 мкм при возбуждении электронно-дырочных пар непрерывным  $Ag^+$ -лазером ( $h\nu = 2.54$  эВ). Плотность мощности  $P = 1$  Вт/см $^2$ ,  $T = 15$  К. Штриховая линия — инвертированный спектр люминесценции  $L$  в относительных единицах

Рис. 4. а) Спектр фотоиндуцированного поглощения пленки  $C_{60}$  толщиной 2.0 мкм при разных плотностях лазерной мощности  $P = 1000, 250$  и  $45$  мВт/см $^2$  (соответственно кривые 1, 2 и 3),  $T = 15$  К; б) спектр фотоиндуцированного поглощения при  $T = 15, 60$  и  $90$  К (соответственно кривые 1, 2 и 3),  $P = 1$  Вт/см $^2$ ; кривые L1–L3 — спектры люминесценции при тех же температурах:  $h$  — спектр теплового эффекта при  $T = 90$  К

становится отрицательным. Это объясняется ростом вклада в измеряемый спектр теплового эффекта. При  $T = 15$  К его доля мала, но при  $T = 90$  К в спектре теплового эффекта имеется заметное уменьшение поглощения при  $h\nu \geq 1.5$  эВ (штриховая линия  $h$  рис. 4б). Поэтому при расчете температурной зависимости высота линии 1.9 эВ измерялась относительно кривой  $h$ . Из рис. 6 видно, что интенсивность линии фотоиндуцированного поглощения с энергией 1.1 эВ слабо зависит от температуры ниже 40 К и резко уменьшается при приближении к 90 К. В то же время величина линии с энергией 1.9 эВ в диапазоне от 15 до 90 К меняется существенно слабее. Ее температурная зависимость и зависимость глубины просветления  $B$  близки к температурному ходу люминесценции  $h\nu = 1.7$  эВ, которая между 15 и 50 К практически постоянна и к 90 К уменьшается лишь в 1.3 раза. По данным [3] такое температурное поведение люминесценции в пленке  $C_{60}$  свидетельствует о малом содержании примеси.

Оказалось, что со временем оптические свойства пленок фуллерита изменяются. В частности, существенно возрастает величина фотоиндуцированного поглощения в области энергий 0.6–2.1 эВ (рис. 3б). При этом спектральное положение фотоиндуцированного поглощения неизменно, но его структура существенно отличается, в частности,

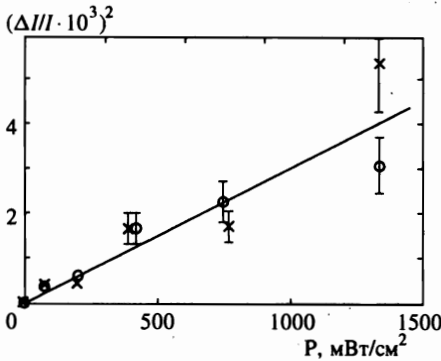


Рис. 5

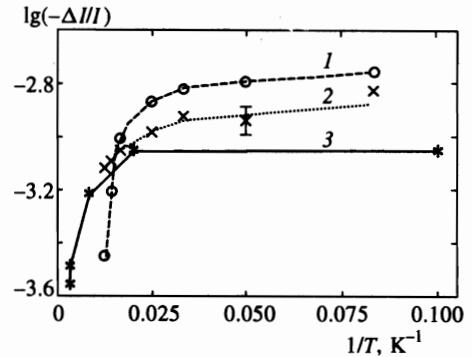


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость квадрата фотоиндуцированного поглощения в пленке фуллерита толщиной 2.0 мкм при  $h\nu = 1.1$  эВ (o) и 1.9 эВ (x) от плотности мощности лазерного возбуждения,  $T = 15$  К

Рис. 6. Температурная зависимость логарифма фотоиндуцированного поглощения при  $h\nu = 1.1$  и 1.9 эВ (соответственно кривые 1 и 2) и интенсивности люминесценции при  $h\nu = 1.7$  эВ (кривая 3) в пленке фуллерита толщиной 2.0 мкм. Плотность мощности  $P = 1$  Вт/см<sup>2</sup>

отсутствует просветление  $B$ . Следует отметить, что и в этой пленке, где эффект больше на порядок, линий фотоиндуцированного поглощения в диапазоне 0.08–0.5 эВ обнаружено не было.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Н и з к и й у р о в е н ь в о з б у ж д е н и я. Близкие формы спектров люминесценции при  $h\nu = 1.7$  эВ и просветления в спектре фотоиндуцированного поглощения в этой же области (рис. 3а, 4б), а также похожие температурные зависимости указывают на то, что эта особенность фотоиндуцированного поглощения связана с фотоиндуцированным уменьшением поглощения света состояниями, определяющими люминесценцию. При низком уровне фотовозбуждения ( $P \approx 1$  Вт/см<sup>2</sup>) уменьшение экситонного поглощения из основного состояния фуллерита возможно лишь при достаточно большом времени жизни синглетного экситона. При  $T = 300$  К и высоком уровне возбуждения фемтосекундными импульсами релаксация люминесценции определяется наносекундными временами в соответствии с законом  $t^{-0.57}$  [21]. Учитывая степенной характер релаксации, можно ожидать, что при низких температуре и уровне возбуждения время жизни синглетного экситона возрастет до микросекундного масштаба и тогда частичное заполнение экситонных состояний обеспечит уменьшение экситонного поглощения. В пользу такого механизма говорит отсутствие особенности при  $h\nu = 1.73$  эВ в спектре фотоиндуцированного поглощения частично состарившихся пленок. Оказалось, что они отличаются от свежеприготовленных наличием в ИК спектре линий комплексов  $C_{60}O_x$  и  $C_{60}H$ . Известно, что окисление фуллерита снижает выход люминесценции при  $h\nu = 1.69$  эВ [3], т. е. уменьшает время жизни экситона.

В настоящее время обсуждается несколько механизмов люминесценции фуллерита: рекомбинация автолокализованных экситонов [3], объемных экситонов и экситонов, локализованных на дефектах (линия с энергией 1.69 эВ и набор прилегающих к ней линий) [4], наконец, рекомбинация синглетных экситонов [1]. Поскольку в дипольном приближении последняя запрещена по симметрии, то для объяснения ее природы привлекалась вибронная модель. В соответствии с ней красная граница экситонного поглощения расположена при  $h\nu = 1.95$  эВ, т. е. сдвинута относительно спектра люминесценции на  $\Delta = 0.26$  эВ в сторону высоких энергий.

В нашем случае  $\Delta = 0.03$  эВ и может быть объяснена релаксацией межатомных связей при фотовозбуждении. О том, что  $\Delta$  заведомо меньше величины, соответствующей вибронному механизму [1], свидетельствует исследование спектра возбуждения люминесценции пленок  $C_{60}$  [28]. В нем действительно имеются линии вибронной природы при 1.92, 2.0 и 2.2 эВ. Однако эффективность возбуждения растет с уменьшением энергии возбуждающих квантов вплоть до 1.8 эВ. Эти результаты не удается объяснить в рамках вибронной модели [1].

В [19] предложена модель смешивания симметричных волновых функций синглетных состояний, определяющих поглощение  $h\nu = 2.7$  эВ, с антисимметричной функцией состояний, формирующих переход  $h\nu = 3.5$  эВ. Смешивание определяется эффектом кристаллического поля и растет как при понижении температуры, так и при фотовозбуждении фуллерита. В соответствии с расчетом [29] линия с энергией 2.7 эВ является запрещенным в дипольном приближении переходом  ${}^1A_g \rightarrow {}^1T_{2g}$ , линия с энергией 3.5 эВ — разрешенным переходом  ${}^1A_g \rightarrow {}^1T_{1u}$ . Изучение спектров гашения люминесценции пленок  $C_{60}$  электрическим полем и спектров фотопроводимости показало [28], что данные переходы связаны с межмолекулярными состояниями с переносом заряда: поглощение фотонов с  $h\nu > 2.3$  эВ ведет к рождению свободных носителей. Примешивание антисимметричной волновой функции к синглетным состояниям с переносом заряда, определяющим поглощение  $h\nu = 2.7$  эВ (красная граница 2.25 эВ), приводит к аналогичному примешиванию и в состояния синглетного экситона. В результате, запрет на дипольные переходы частично снимается не только для состояний с переносом заряда, но и для синглетных экситонов. Поэтому спектральное положение экситонной люминесценции и низшего по энергии экситонного поглощения оказывается близким.

Линии с энергиями 1.1 и 1.9 эВ в спектре фотоиндуцированного поглощения интерпретировались в [21] как поглощение света фотовозбужденными триплетными экситонами. В таком случае их интенсивность должна одинаковым образом зависеть от температуры и плотности мощности возбуждения. Последнее выполняется достаточно хорошо (рис. 5), но температурная зависимость линии с энергией 1.9 эВ существенно слабее, чем линии с энергией 1.1 эВ (рис. 6). Причиной может быть то, что в нашем случае, помимо триплетных экситонов, заметный вклад в спектр фотоиндуцированного поглощения вносит переход  $h\nu = 1.9$  эВ в системе фотовозбужденных синглетных экситонов [21]. О том же свидетельствуют как близкие температурные зависимости интенсивности люминесценции синглетных экситонов с энергией 1.7 эВ и линии фотоиндуцированного поглощения с энергией 1.9 эВ (рис. 6), так и частичное насыщение поглощения синглетными экситонами с энергией около 1.73 эВ.

Высокий уровень возбуждения. Наиболее существенным отличием спектров фотоиндуцированного поглощения при импульсном возбуждении является отсутствие линии 1.1 эВ (ср. рис. 2г и 3). В соответствии с [21] при высоком уровне возбуждения спектр фотоиндуцированного поглощения в пикосекундном вре-



менном диапазоне формируют синглетные экситоны. Наши измерения с импульсным возбуждением относятся к временам 10 нс и более, но спектр при  $T = 15$  К подобен измеренному в [21] в области  $h\nu \leq 2.2$  эВ при  $T = 300$  К, т. е. по крайней мере при низких температурах в  $C_{60}$  в наносекундном диапазоне доминируют синглетные экситоны. Причиной может быть то, что, как отмечено в [21], в пленках фуллерита время конверсии синглетных экситонов в триплетные существенно больше  $\tau = 1.3$  нс, характерного для молекул  $C_{60}$  в растворе. Малая интенсивность линии фотоиндуцированного поглощения с энергией 1.1 эВ (рис. 2), определяемой триплетными экситонами [21], свидетельствует о том, что при фотовозбуждении импульсами длительностью 20 нс заметная концентрация триплетных экситонов еще не достигается.

Из температурного поведения фотоиндуцированного поглощения в спектральном диапазоне энергий от 1.7 до 4.0 эВ следует, что инверсия фотоиндуцированного поглощения при уменьшении  $T$  от 300 К до 90 К и повторная смена знака эффекта от 90 К до 15 К не связаны с изменением электронных свойств фуллерита  $C_{60}$  вследствие фазовых переходов при  $T \simeq 260$  и 90 К. Инверсия фотоиндуцированного поглощения объясняется особенностями изменения теплопроводности и теплоемкости системы пленка — сапфировая подложка с понижением температуры.

В [21] на основании одинаковой четности основного и первого возбужденного состояний молекулы  $C_{60}$  предположено, что при высоком уровне возбуждения спектр фотоиндуцированного поглощения должен быть подобен спектру поглощения из основного состояния фуллерита, но сдвинут на величину энергии первого возбужденного состояния, соответствующего синглетному экситону. По нашим результатам эта энергия равна 1.7 эВ, т. е. разрешенным в дипольном приближении переходам с энергиями 3.5, 4.4 (рис. 2а) и 5.7 эВ [23] из спектра поглощения фуллерита в спектре фотоиндуцированного поглощения должны соответствовать линии  $\beta = 1.8$  эВ,  $\gamma = 2.7$  эВ и  $\delta = 4.0$  эВ (рис. 2а). Последняя линия в нашем случае практически совпадает с энергией возбуждающего лазера и не видна, а положение первых двух действительно близко к наблюдаемым при низкой температуре (рис. 2б). Однако соотношение их интенсивностей обратно имеющемуся в спектре оптической плотности (рис. 2а). При комнатной температуре (рис. 2б) линия  $\beta = 1.8$  эВ много меньше линии  $\gamma = 2.7$  эВ, тогда как в соответствии со спектром поглощения основного состояния фуллерита (рис. 2а) они не должны столь сильно различаться (наблюдаемую в этом спектре линию с энергией 2.2 эВ следует отнести к переходу в системе фотовозбужденных поляронов [21]).

По нашему мнению, нужно учесть, что спектральные положения линий фотоиндуцированного поглощения с энергиями 1.8 и 2.7 эВ совпадают с переходами  $F1$  и  $F2$  в спектре поглощения фуллерита (рис. 2а). Поэтому наряду с поглощением света фотовозбужденными синглетными экситонами существенный вклад в фотоиндуцированное поглощение может давать фотоиндуцированное изменение поглощения из основного состояния. Наиболее вероятен рост поглощения в дипольно-запрещенных в молекуле  $C_{60}$  переходах за счет эффекта кристаллического поля. Его доминирующим влиянием при  $T = 300$  К можно объяснить отсутствие в спектре фотоиндуцированного поглощения линии с энергией 1.8 эВ и наличие интенсивной линии с энергией 2.7 эВ.

В диапазоне  $h\nu = 1.6$ – $2.25$  эВ (переход  $F1$ , рис. 2а) спектр поглощения основного состояния фуллерита определяется рядом факторов. Поглощение, обусловленное хвостами плотности состояний, из рассмотрения можно исключить вследствие существенно различной формы спектра. Высокоэнергетичная часть особенности поглощения при  $h\nu = 1.95 \div 2.1$  эВ (рис. 1а) обусловлена вибранными переходами [1, 30], низкоэнер-

гетичная (1.65 ÷ 1.95 эВ) — частично разрешенными в дипольном приближении переходами, связанными с возбуждением синглетных экситонов. Еще один возможный механизм фотоиндуцированного поглощения в низкоэнергетичной части связан с оптическими переходами типа НОМО-LUMO, запрещенными как по симметрии, так и по спину. В соответствии с расчетом [29] красная граница таких синглет-триплетных переходов  $^1A_g \rightarrow ^3T_{2g}$  расположена при  $h\nu = 1.6$  эВ. Так как сила осциллятора этих переходов примерно в  $10^8$  раз меньше, чем у низшего разрешенного в дипольном приближении перехода с энергией 3.5 эВ [29], то в обычных спектрах пропускания они не проявляются. Однако фотовозбужденные электроны и дырки могут привести к частичному снятию запрета по спину и проявлению перехода  $^1A_g \rightarrow ^3T_{2g}$  в спектре фотоиндуцированного поглощения при низкой температуре: линия 1.9 эВ может стать интенсивней, чем линия с энергией 2.7 эВ (переходы  $\beta$  и  $\gamma$  рис. 2а).

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При фотоинжекции электронно-дырочных пар не обнаружено радикальной перестройки энергетического спектра фуллерита, подобной наблюдавшейся в полупроводниковых соединениях купратных ВТСП. Электронные свойства фуллерита могут быть интерпретированы в приближении «жестких» зон.

Предложенная в [21] модель, объясняющая фотоиндуцированное поглощение в пленках фуллерита  $C_{60}$  оптическими переходами в системе фотовозбужденных синглетных экситонов в случае короткоживущих фотовозбуждений и переходами в системе триплетных экситонов и поляронов для долгоживущих возбуждений, несомненно применима. Однако необходимо принять во внимание и другие механизмы, и наиболее существенным представляется учет эффекта кристаллического поля, приводящего к проявлению в фотоиндуцированном поглощении оптических переходов из основного состояния (НОМО-LUMO), в первую очередь дипольно-запрещенных в молекуле  $C_{60}$ . В кристалле фуллерита запрет частично снимается из-за межмолекулярного взаимодействия, а фотовозбуждение (как и понижение температуры [19]) приводит к усилению этого взаимодействия и, соответственно, росту поглощения в дипольно-запрещенных переходах.

В результате исследования люминесценции и фотоиндуцированного поглощения в пленках  $C_{60}$  установлено, что излучательная рекомбинация синглетных экситонов с энергией 1.70 эВ и обратный процесс поглощения с энергией 1.73 эВ осуществляются не только через вибранный механизм поглощения, но и без участия внутримолекулярных колебательных мод. Это также объясняется эффектом кристаллического поля. Учет эффекта кристаллического поля может объяснить и то, что у  $C_{60}$  в растворе отсутствует в спектре поглощения аналог линии поглощения фуллерита с энергией 2.7 эВ, а квантовый выход люминесценции существенно меньше, чем в фуллерите [28].

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. Авторы выражают благодарность И. Н. Кременской за предоставленный порошок  $C_{60}$ .

## Литература

1. Y. Wang, J. M. Holden, A. M. Rao et al., Phys. Rev. B **51**, 4547 (1995).
2. А. С. Давыдов, *Теория молекулярных экситонов*, Наука, Москва (1968).
3. M. Matus, H. Kuzmany, and E. Sohmen, Phys. Rev. Lett. **68**, 2822 (1992).
4. W. Guss, J. Feldmann, E. O. Gobel et al., Phys. Rev. Lett. **72**, 2644 (1994).
5. J. Mort, R. Ziolo, M. Machonkin et al., Chem. Phys. Lett. **186**, 281 (1991).
6. C. H. Lee, G. Yu, D. Moses et al., Phys. Rev. B **48**, 8506 (1993).
7. M. Hosoya, K. Ichimura, Z. H. Wang, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and P. C. Eklund, Phys. Rev. B **49**, 4981 (1994).
8. A. Hamed, H. Rasmussen, and P. H. Hor, Phys. Rev. B **48**, 14760 (1993).
9. H. Yonehara and C. Pac, Appl. Phys. Lett. **61**, 575 (1992).
10. J. Mort, M. Machonkin, R. Ziolo, and I. Chen, Appl. Phys. Lett. **61**, 1829 (1992).
11. R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **68**, 3924 (1992).
12. J. M. Ginder, M. G. Roe, Y. Song, R. P. McCall, J. R. Gaines, and E. Ehrenfreund, Phys. Rev. B **37**, 7506 (1988).
13. S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima, Phys. Rev. B **43**, 7942 (1991).
14. G. A. Thomas, D. H. Rapkin, S. L. Cooper, S.-W. Cheong, A. S. Cooper, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, Phys. Rev. B **45**, 2474 (1992).
15. A. V. Bazhenov, A. V. Gorbunov, K. B. Rezhnikov, T. N. Fursova, A. A. Zakharov, and M. B. Tsetlin, Physica C **208**, 197 (1993).
16. Y. H. Kim, S.-W. Cheong, Z. Fisk, Phys. Rev. Lett. **67**, 2227 (1991).
17. H. J. Ye, R. P. McCall, W. E. Farneth, E. M. McCarron, and A. J. Epstein, Phys. Rev. B **43**, 10574 (1991).
18. А. В. Баженов, А. В. Горбунов, В. Б. Тимофеев, ЖЭТФ **104**, 3193 (1993).
19. А. В. Баженов, А. В. Горбунов, К. Г. Волкодав, Письма в ЖЭТФ **60**, 326 (1994).
20. F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wuhl, M. Haluska, and H. Kuzmany, Phys. Rev. Lett. **69**, 3774 (1992).
21. D. Dick, X. Wei, S. Jeglinski, R. E. Benner, Z. V. Vardeny, D. Moses, V. I. Srdanov, and F. Wudl, Phys. Rev. Lett. **73**, 2760 (1994).
22. A. V. Bazhenov, A. V. Gorbunov, V. B. Timofeev, in: Proc. of *Anharmonic Properties of High-T<sub>c</sub> Cuprates*, Slovenija, Bled, September (1994), ed. by D. Mihailovic, G. Ruani, E. Kaldis, and K. A. Müller, World Scientific (1994), p. 267.
23. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, Nature **347**, 354 (1990).
24. R. A. Cheville and N. J. Halas, Phys. Rev. B **45**, 4548 (1992).
25. R. C. Yu, N. Tea, M. B. Salamon et al., Phys. Rev. Lett. **68**, 2050 (1992).
26. T. Atake, T. Tanaka, H. Kawaji et al., Physica C **185-189**, 427 (1991).
27. А. В. Баженов, А. В. Горбунов, К. Б. Резчиков, ФТТ **37**, 760 (1995).
28. S. Kazaoui, R. Ross, and N. Minami, Phys. Rev. B **52**, R11665 (1995).
29. K. Yabana and G. F. Bertsch, Chem. Phys. Lett. **197**, 32 (1992).
30. C. Reber, L. Yee, J. McKiernan et al., J. Phys. Chem. **95**, 2127 (1991).