

Низкотемпературная люминесценция тонких пленок C_{60} различной структуры

А. А. Авдеенко, Н. И. Горбенко^{*}, В. В. Еременко, П. В. Зиновьев,
А. Т. Пугачев^{*}, Н. Б. Силаева, Ю. А. Тиунов, Н. П. Чуракова^{*}

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: avdeenko@ilt.kharkov.ua*

^{} Харьковский государственный политехнический университет,
Украина, 310002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21*

Статья поступила в редакцию 23 июля 1998 г.

Представлены результаты исследований низкотемпературной (5 К) фотолюминесценции тонких пленок фуллерита C_{60} различной структуры, полученных испарением в вакууме при температурах подложки (монокристалл NaCl) в интервале 290–400 К. В зависимости от условий нанесения пленок их структура, которая контролировалась электронографическим методом, изменялась от разориентированной до ориентированной с различными средними размерами микрокристаллов. Обнаруженное влияние структуры пленок на полосу спектра фотолюминесценции фуллерита, связанную с излучением структурных дефектов (X-ловушек), объясняется особенностями транспорта и захвата когерентных синглетных экситонов в микрокристаллах различных размеров.

Подано результати досліджень низькотемпературної (5 К) фотолюмінесценції тонких плівок фулерита C_{60} різної структури, одержаних випаровуванням у вакуумі при температурах підкладки (монокристал NaCl) в інтервалі 290–400 К. В залежності від умов нанесення плівок їх структура, яка контролювалася електронографічним методом, змінювалася від розорієнтованої до орієнтованої з різними середніми розмірами монокристалів. Виявлений вплив структури плівок на смугу спектра фотолюмінесценції фулерита, пов'язану з випромінюванням структурних дефектів (X-уловлювачів), пояснюється особливостями транспорту та захопленням когерентних синглетних екситонів у мікрокристалах різних розмірів.

PACS: 78.55.Kz, 79.60.Eq, 33.50.Dq, **33.70.-w**, **61.46.+w**

В ряду интенсивных исследований физико-химических свойств фуллеренов (см. обзоры [1–3]) исследования фотофизических свойств фуллерита C_{60} представляют особый интерес, который обусловлен прежде всего уникальной симметрией молекулы C_{60} и, как следствие этого, спецификой спектра возбужденных состояний. Излучательные диполь-дипольные переходы из наинизших возбужденных состояний в основном запрещены по симметрии, именно поэтому обсуждению механизмов, ответственных за люминесценцию молекул и кристаллов C_{60} , уделено в литературе особое внимание [4–11]. Полученные результаты позволили предположить, что в формировании спектров фотолюминесценции (ФЛ) участвуют синглетные и триплетные экситоны различного типа [4–9], эксимеры [9,12] и так называемые

X-ловушки, природа которых связана со структурными дефектами и остаточными примесями [8,13–16]. Фотолюминесценция X-ловушек служит важным инструментом исследования динамики экситонов [14,15,17].

Недавно опубликованы результаты исследования влияния структуры тонких пленок C_{60} на ФЛ [9,18,19]. Выбор конденсированных тонких пленок в качестве объектов исследований неслучаен, так как при изменении условий конденсации и соответствующем материале подложки можно получить пленки с существенно различной структурой [14,15].

В настоящей работе представлены результаты исследований низкотемпературной ФЛ тонких пленок C_{60} различной структуры, которая контролировалась электронографически. Изменения

спектров люминесценции этих пленок объясняются особенностями транспорта и захвата экситонов в микрокристаллах разного размера.

Слои фуллерита C_{60} получены испарением и конденсацией исходного материала чистотой не хуже 99,9% на скол (001) монокристалла NaCl, находящегося при выбранных температурах в интервале 290–400 К в вакууме порядка 10^{-3} Па. Толщина слоев определялась при помощи кварцевого вибратора. Скорость осаждения была приблизительно $0,1 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$. По данным электронографических и электронномикроскопических исследований, пленки C_{60} толщиной 35 нм, полученные при температуре подложки $T_{\text{sub}} \approx 370 \text{ К}$, были сплошными и имели ГЦК решетку с периодом, близким к периоду массивного фуллерита.

Электронограммы содержали рефлексы типа (220) и (422), указывая на то, что плоскость (111) пленки C_{60} параллельна плоскости (001) NaCl. Размер микрокристаллов в таких пленках порядка 40–50 нм.

Электронограммы пленок толщиной 25 нм, полученных при $T_{\text{sub}} \approx 290 \text{ К}$, имели широкие гаубобразные кольца (рис. 1). Предварительный анализ показал, что кольца в таких неориентированных пленках могут быть проиндцированы в ГЦК структуре. Средний размер микрокристаллов в пленках составлял 4–5 нм. Таким образом, в зависимости от условий осаждения пленки C_{60} могут иметь как сильно разориентированную структуру с предельной степенью дисперсности, так и хорошо ориентированную структуру, обус-

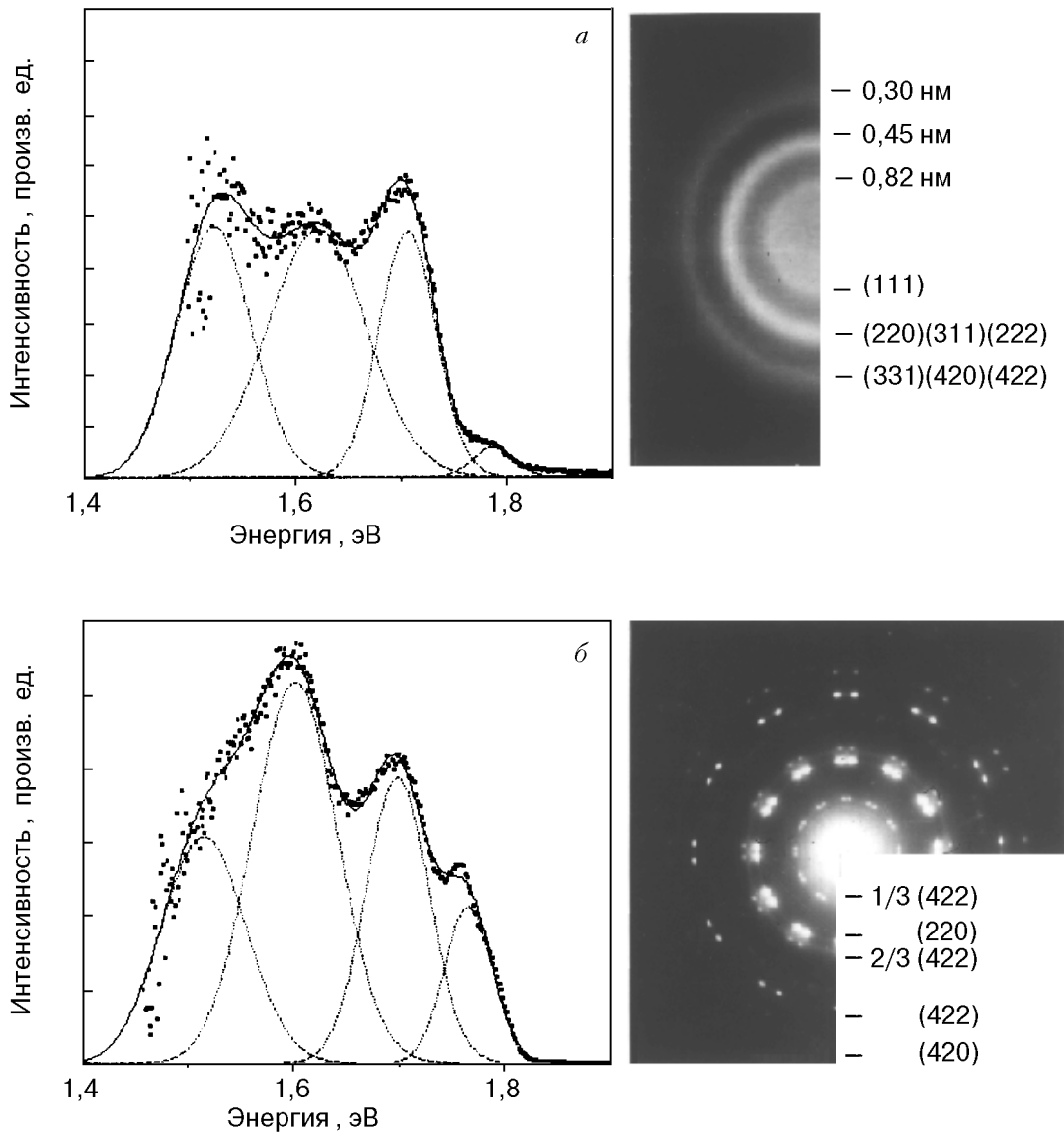


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции и электронограммы неориентированной высокодисперсной (размер зерна ~5 нм) (а) и ориентированной эпитаксиальной (размер зерна ~40 нм) (б) пленок фуллерита C_{60} .

ловленную эпитаксиальным ростом на монокристаллической подложке.

При исследовании ФЛ пленок C_{60} в качестве источника возбуждения использовалась ртутная лампа высокого давления ДРШ-500. С помощью соответствующих светофильтров и монохроматора SPM-2 выделялась линия ртутного спектра 2,84 эВ. Фотолюминесценция регистрировалась на отражение под углом 45° к направлению падающего излучения. Для регистрации спектров использовались сканирующий монохроматор МДР-3 и фотоумножитель ФЭУ-79, работающий в режиме счета фотонов. Накопление сигнала, его обработка, считывание, а также контроль за экспериментом осуществлялись с помощью компьютера. Спектры люминесценции корректировались на спектральную чувствительность регистрирующей аппаратуры. Спектральная ширина щели была ~ 5 нм. Образец находился в газообразном гелии, конструкция криостата и крепление образца обеспечивали охлаждение пленки до температуры ~ 5 К.

На рис. 1 приведены спектры ФЛ и электронограммы пленок фуллерита C_{60} двух типов на подложке NaCl при 5 К. Поскольку структура спектров слабо выражена, было проведено их компьютерное разложение на соответствующие полосы гауссовой формы. Подробно процедура разложения спектров ФЛ описана ранее [20]. В спектре ФЛ после разложения явно выражены четыре полосы с максимумами при 1,78; 1,71; 1,6 и 1,52 эВ (рис. 1).

Как видно на рис. 1, интенсивность полосы люминесценции с максимумом 1,78 эВ сильно зависит от структуры пленки. Для того чтобы определить причины такого поведения указанной полосы, рассмотрим современные версии природы возбужденных состояний фуллерита C_{60} .

Как показывают эксперименты [6] и расчеты [7], ширина зоны синглетных экситонов в фуллерите C_{60} необычно велика (20–40 мэВ), если учесть, что излучательные экситонные 0–0 переходы запрещены в дипольном приближении. Объяснить этот факт можно, предположив, что наименьшее состояние экситона Френкеля модифицируется благодаря вкладу взаимодействий с переносом заряда [7,11,12,21], т.е. при фотовозбуждении происходит частичный или полный перенос заряда на соседнюю молекулу, и, как следствие этого, новому состоянию отвечает более широкая экситонная зона [22]. Экситонный 0–0 переход наблюдался экспериментально в двухфотонном поглощении (1,846 эВ) [6].

Основная полоса ФЛ фуллерита C_{60} (с максимумом вблизи 1,69 эВ) обычно связывается с автолокализованным синглетным экситоном [23,24] с вероятным вкладом состояний с переносом заряда [9,11, 21,23,25]. Мы предполагаем, что полоса ФЛ, наблюдаемая нами, с максимумом вблизи 1,71 эВ имеет ту же природу, иными словами, это эксимерное состояние.

Ранее было показано, что структурно-чувствительная полоса с максимумом 1,78 эВ отвечает излучательным переходам из возбужденных X-ловушек [16]. Эти ловушки, на наш взгляд, эксимерного типа, что, по-видимому, и объясняет их достаточно большую глубину относительно экситонной зоны. Атомная концентрация таких X-ловушек относительно невелика и обычно в молекулярных кристаллах не превышает 10^{-3} – 10^{-4} [8,14]. Большой вклад в ФЛ свечения X-ловушек (рис. 1,б) свидетельствует о том, что синглетные экситоны, которые захватываются этими ловушками, достаточно подвижны.

Вследствие того, что дебаевская температура в фуллерите C_{60} невелика (порядка 75 К [26,27]), ширина зоны синглетных экситонов (20–40 мэВ [6,7]) значительно превышает дебаевскую энергию. Как следствие этого, транспорт синглетных экситонов при низких температурах должен быть когерентным [28].

Транспорт и захват когерентных экситонов в условиях рассеяния на границах микрокристаллов рассмотрен в [29]. Воспользовавшись представлениями, развитыми в [29], можно показать, что при уменьшении размера микрокристалла до длины свободного пробега экситона вероятность захвата на ловушки уменьшается. Таким образом, влияние структуры тонких пленок фуллерита C_{60} на характер спектра ФЛ мы связываем с размерным эффектом, при котором длина свободного пробега синглетного когерентного экситона становится сравнимой с размерами микрокристаллов.

Авторы выражают благодарность М. А. Стржеменному за полезное обсуждение результатов.

1. *The Fullerenes*, H. W. Kroto, J. E. Fisher, and D. E. Cox (eds.), Pergamon Press, Oxford (1993).
2. J. H. Weaver and D. M. Poirier, in: *Solid State Phys.*, H. Ehrenreich and F. Spaepen (eds.), Academic Press, Cambridge **48**, 1 (1994).
3. P. R. Birkett, *Fullerene Chemistry Ann. Reports Progr. Chem.* **A93**, 611 (1997).
4. M. Matsushita, A. M. Frens, E. J. J. Groenen, O. G. Poluektov, J. Schmidt, G. Meijer, and M. A. Verheijen, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 349 (1993).
5. T. W. Ebbesen, Y. Mochizuki, K. Tanigaki, and H. Hiura, *Europhys. Lett.* **25**, 503 (1994).

6. M. Muccini, R. Danieli, R. Zamboni, C. Taliani, H. Mohn, W. Müller, and H.-U. ter Meer, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 107 (1995).
7. E. L. Shirley, L. X. Beenedict, and S. G. Louie, *Phys. Rev.* **B54**, 10970 (1996).
8. В. В. Кведер, В. Д. Негрий, Э. А. Штейнман, А. Н. Изотов, Ю. А. Осипьян, Р. К. Николаев, *ЖЭТФ* **113**, 734 (1998).
9. P. P. Pippenger, R. D. Averitt, V. O. Papanyan, J. P. Nordlander, and N. J. Halas, *J. Phys. Chem.* **100**, 2854 (1996).
10. D. J. van den Heuvel, G. J. B. van den Berg, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, I. Holleman, and G. Meijer, *J. Phys. Chem.* **99**, 11644 (1995).
11. A. Nakamura, M. Ichida, M. Sakai, and T. Yajima, in: *Springer Series in Excited State Sciences*, K. Nasu (ed.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1997), Vol. 124, p. 267.
12. V. M. Farztdinov, A. L. Dobryakov, V. S. Letokhov, Yu. E. Lozovik, and Yu. A. Matveets, *Phys. Rev.* **B56**, 4176 (1997).
13. K. W. Benz, W. Hacker, and Y. C. Wolf, *Z. Naturforsch.* **A25**, 657 (1970).
14. H. Baessler, *Phys. Status Solidi* **B107**, 9 (1981).
15. *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах*, Э. А. Силиньша (ред.), Рига, Зинатне (1992), гл. 4.
16. W. Guss, J. Feldmann, E. O. Göbel, C. Taliani, H. Mohn, W. Müller, P. Häussler, and H.-U. ter Meer, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2644 (1994).
17. D. J. van den Heuvel, I. Y. Chan, E. J. J. Groenen, M. Matsushita, J. Schmidt, and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 284 (1995).
18. K. Kaneto, K. Rikitake, T. Akiyama, and H. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 910 (1997).
19. V. Capozzi, G. F. Lorusso, T. Trovato, B. Viguier, and A. Minafra, *J. Lumin.* **72-74**, 473 (1997).
20. А. А. Авдеенко, В. В. Еременко, Н. И. Горбенко, П. В. Зиновьев, Д. А. Нерух, А. Т. Пугачев, Н. Б. Силаева, Ю. А. Тиунов, Н. П. Чуракова, *Сверхтвердые материалы*, № 3 (107), 56 (1997).
21. S. Kazaoui and S. Minami, *Synth. Metals.* **86**, 2345 (1997).
22. P. Petelenz and V. H. Smith Jr., *Chem. Phys. Lett.* **82**, 430 (1981).
23. T. Zoo, J. Liu, Y. Li, and D. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1028 (1992).
24. M. Matus, H. Kuzmany, and E. Sohmen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2822 (1992).
25. М. А. Тerekhin, Н. Ю. Svechnikov, А. А. Kolmakov, V. G. Stankevich, V. A. Stepanov, V. N. Bezmelnitsin, M. Kamada, S. Tanaka, K. Kan'no, M. Achida, and T. Matsumoto, *ФНТ* **21**, 773 (1995).
26. W. P. Beyerman, M. F. Handley, and J. D. Thomson, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2046 (1992).
27. R. C. Yu, M. V. Salamon, D. Lorents, and R. Malhotra, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2050 (1992).
28. *Криокристаллы*, Б. И. Беркин, А. Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983), гл. 25.
29. В. М. Агранович, М. Д. Галанин, *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах*, Наука, Москва (1978).

Low temperature luminescence of thin C₆₀ films of different structures

А. А. Авдеенко, Н. И. Горбенко, В. В. Еременко,
П. В. Зиновьев, А. Т. Пугачев, Н. Б. Силаева,
Ю. А. Тиунов, and Н. П. Чуракова

The results are presented on low temperature (5 K) photoluminescence of thin fullerite C₆₀ films of different structure which were prepared by vacuum deposition at various temperatures of the NaCl single crystal substrate. The structure of the films analyzed by the standard transmission high energy electron spectroscopy (THEED) depends on the deposition conditions. Both nonoriented and oriented films varying in the average sizes of microcrystals could be prepared. The revealed influence of the film structure on the fullerite C₆₀ photoluminescence band due to radiation from the excited structural defects (X-traps) is attributed to the peculiarities of the coherent singlet exciton transport and capture in microcrystals of various sizes.