

Фотолюминесценция монокристаллов C_{60} , интеркалированных молекулярным водородом

П.В. Зиновьев, В.Н. Зорянский, Н.Б. Силаева

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: zinoviev@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 28 декабря 2007 г., после переработки 22 февраля 2008 г.

С помощью фотолюминесцентных исследований в температурном интервале 10–230 К изучены оптические свойства монокристаллов C_{60} , интеркалированных молекулярным водородом. Интеркаляция осуществлялась при температуре 240 °С и давлении 30 атм в течение 200 ч. Наблюдаемый при температуре 10 К спектр излучения фуллерита с примесью молекул водорода, начало которого смещено в низкоэнергетическую область (1,69 эВ), содержит неоднородно уширенные полосы. Анализ температурных исследований спектров фотолюминесценции позволил впервые обнаружить независимость интегральной интенсивности излучения от температуры в диапазоне 10–150 К. Высказано предположение, что изменения фотолюминесцентных свойств фуллерита связаны с сильным влиянием примесных молекул водорода на формирование состояния ориентационного стекла.

За допомогою фотолюмінесцентних досліджень в температурному інтервалі 10–230 К вивчено оптичні властивості монокристалів C_{60} , інтеркальованих молекулярним воднем. Інтеркаляція здійснювалася при температурі 240 °С і тиску 30 атм протягом 200 г. Спектр випромінювання фулерита із домішкою молекул водню, що спостерігається при температурі 10 К, початок якого зсунутий в низькоенергетичну область (1,69 еВ), містить неоднорідно розширені смуги. Аналіз температурних досліджень спектрів фотолюмінесценції дозволив уперше виявити незалежність інтегральної інтенсивності випромінювання від температури в діапазоні 10–150 К. Висловлено припущення, що зміни фотолюмінесцентних властивостей фулерита пов'язані з сильним впливом домішкових молекул водню на формування стану орієнтаційного скла.

PACS: 33.50.Dq Спектры флюоресценции и фосфоресценции;
61.48.–с Структура фуллеренов и соответствующие полые молекулярные кластеры;
71.35.Aa Экситоны Френкеля и самозахваченные экситоны;
78.55.–m Фотолюминесценция, свойства и материалы.

Ключевые слова: фуллерит C_{60} , интеркаляция H_2 , фотолюминесценция, экситон Френкеля, стекольный переход.

Фуллерит C_{60} как полупроводник с большой запрещенной зоной (≈ 2 эВ) является перспективным материалом для электротехнических приложений (солнечные батареи, полевые транзисторы, светодиоды и др.). Однако в отличие от обычных полупроводников характеристики зарядового транспорта в фуллерите C_{60} зависят от ориентационного упорядочения молекул C_{60} в кристаллической решетке. Фуллерит при комнатной температуре имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку, в которой молекулы C_{60} почти свободно вращаются [1]. В такой структуре на каждую молекулу приходится одна большая меж-

узельная пустота (радиусом 2,1 Å) с октаэдрической симметрией и две меньших пустоты (радиусом 1,1 Å) с тетраэдрической симметрией [2]. Известно, что слабые ван-дер-ваальсовы силы могут обратимо захватывать в ловушки атомы инертных элементов и маленькие простые двух- и трехатомные молекулы (He, H_2 , Ar, Kr, Xe, O_2 , CO и CO_2). Эти атомы (или молекулы) располагаются в пределах кристаллических пустот C_{60} и могут оказывать влияние на состояние ориентационного упорядочения молекул C_{60} в кристаллической решетке [3–12].

Выбор в качестве объектов исследования монокристаллов C_{60} с примесью H_2 не случаен. Для молекул H_2 , имеющих ван-дер-ваальсов радиус $1,2 \text{ \AA}$ [13], возможно парное заполнение октаэдрических пустот [3,9,10]. Присутствие таких короткоживущих димеров (характерное время жизни которых 144 пс для $T = 700 \text{ К}$ [9]) способствует усилению диффузионных процессов, в отличие от других видов атомарной и молекулярной примеси, когда в каждой пустоте октаэдрического и тетраэдрического типа находится единичная частица.

Нарушение ориентационного и трансляционного порядка молекул C_{60} , связанное с присутствием в кристаллической решетке примесной частицы, отражается на оптических свойствах фуллерита. Спектр фотолюминесценции фуллерита C_{60} определяется центрами свечения различной природы, такими как экситоны Френкеля–Давыдова [14,15], экситоны с переносом заряда [16] и так называемыми «глубокими X-ловушками» [14,15,17,18], связанными со структурными дефектами и примесями, внедренными в кристаллическую решетку. В работе [19] впервые было продемонстрировано, что фотолюминесценция «X-ловушек» служит важным инструментом исследования влияния процессов интеркаляции гелия на ориентационное упорядочение молекул C_{60} в кристаллической решетке. Было выяснено воздействие внедренного гелия на процессы димеризации в фуллерите C_{60} , которое описывается как действие нескольких факторов: изменения концентрационного соотношения между пентагональной и гексагональной конфигурациями, формирования связанного состояния гелия в решетке C_{60} и сглаживания фазового перехода при температуре 260 К .

В настоящей работе представлены результаты исследований фотолюминесценции интеркалированных молекулярным водородом монокристаллов C_{60} в температурном интервале $10\text{--}230 \text{ К}$. Изменения спектров люминесценции и интегральной интенсивности излучения объясняются увеличением концентрации центров сечения («глубокие X-ловушки»), связанной с образованием внутренних дефектов в местах расположения H_2 , и влиянием примесных молекул H_2 на ориентационное упорядочение в решетке C_{60} .

Для исследования фотолюминесцентных свойств фуллерита, интеркалированного H_2 , использовались монокристаллы C_{60} размерами $0,5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ мм}$, которые насыщались водородом при $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 30 атм в течение 200 ч . Фотолюминесценция кристаллов C_{60} регистрировалась «на отражение» в спектральной области $1,2\text{--}1,85 \text{ эВ}$ со спектральным разрешением 2 нм . Методика люминесцентных измерений и экспериментальная установка были описаны ранее [19]. Небольшое изменение состоит в использовании

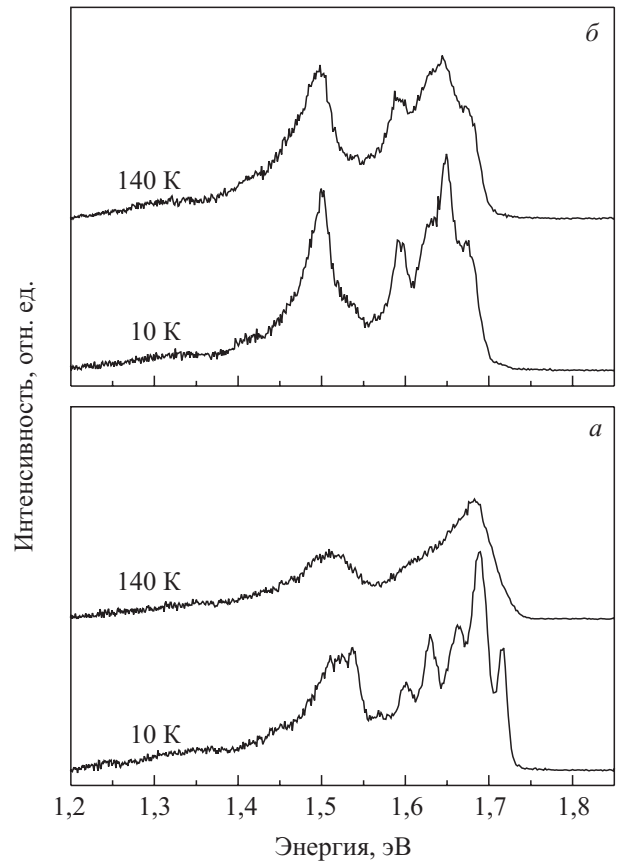


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции монокристаллов C_{60} , нормированные на их интегральную интенсивность, при $T = 10$ и 140 К и при возбуждении светом с энергией $1,96 \text{ эВ}$: чистый фуллерит (а); интеркалированный водородом при $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 30 атм в течение 200 ч (б).

для возбуждения фотолюминесценции He–Ne лазера ($E_{\text{ex}} = 1,96 \text{ эВ}$, $P \leq 1 \text{ мВт/мм}^2$).

На рис. 1 показаны спектры фотолюминесценции при $T = 10$ и 140 К для чистого фуллерита и фуллерита с примесью H_2 . Спектр излучения чистого фуллерита при $T = 10 \text{ К}$ (рис. 1,а) представляет собой узкие структурированные полосы, которые накладываются на широкополосное свечение. Люминесценция кристаллов C_{60} при низких температурах является наложением двух видов люминесценции А и В типов [15]. Люминесценция типа А (начало $1,69 \text{ эВ}$) объясняется как неоднородно уширенные переходы из «глубокой X-ловушки», которая, наиболее вероятно, является «возмущенным экситоном Френкеля» с пониженной симметрией, более или менее делокализованным на двух соседних молекулах, которые расположены вблизи вакансий или рядом с каким-либо другим разупорядочением в решетке кристалла. Люминесценция типа В с началом $1,81 \text{ эВ}$ (узкие структурные полосы) связана с синглетным мономолекулярным экситоном Френкеля с наименьшей энергией. Френкелевский эк-

ситон, вероятнее всего, из-за связи с ян-теллеровскими активными колебательными модами представляет собой самозахваченный полярон малого радиуса с небольшой энергией активации (порядка 4,5 мэВ), что позволяет ему мигрировать по кристаллу. Отметим, что в спектрах люминесценции в высокоэнергетической области (более 1,69 эВ) при гелиевых температурах спектральные линии могут быть сильно подавлены, так как их интенсивность в значительной степени обязана эффекту реабсорбции, обусловленному перекрытием этой области с низкоэнергетической частью спектра оптического поглощения «глубоких X-ловушек» [15]. Спектр излучения фуллерита с примесью H_2 при $T = 10$ К (рис. 1,б) содержит неоднородно уширенные полосы, а его начало смещено в низкоэнергетическую область до величины 1,69 эВ. Это свидетельствует о преобладающем вкладе люминесценции типа А. Как показали теоретические вычисления [9] и исследования неупругого рассеяния нейтронов [3], а также процессов дегазации [10] фуллерита, интеркалированного молекулярным водородом, молекула H_2 в октаэдрической пустоте обладает высокоамплитудными нулевыми колебаниями в основном состоянии. При этом процесс диффузии сопровождается образованием короткоживущих димеров, что приводит к локальной деформации кристаллической решетки в месте расположения молекул H_2 . Это позволяет сделать вывод о том, что внедренные в кристаллическую решетку молекулы H_2 приводят к образованию внутренних дефектов или решеточной неупорядоченности и, как следствие, к увеличению концентрации центров свечения, за которые ответственны «глубокие X-ловушки».

В чистом фуллерите при $T = 260$ К происходит фазовый переход из ГЦК в простую кубическую (ПК) решетку с одновременным переходом в ориентационно упорядоченное состояние (см. [20] и ссылки в ней). В этом состоянии молекулы C_{60} осями третьего порядка ориентированы вдоль четырех пространственных диагоналей ($\langle 111 \rangle$) ПК решетки. При провороте молекул вокруг осей $\langle 111 \rangle$ формируется наиболее энергетически выгодная конфигурация прилегающих поверхностей двух соседних молекул в решетке: глобальная — пентагонная и локальная — гексагонная конфигурации. С понижением температуры уменьшается частота проворотов молекул и изменяется концентрационное соотношение этих двух ориентационных состояний в пользу первого. При $T < 90$ К происходит окончательное замораживание проворотов молекул и формируется состояние ориентационного стекла. Изменение вращательного движения молекул заметно влияет на ход температурных зависимостей ряда физических характеристик (параметров решетки, коэффициента теплового расширения,

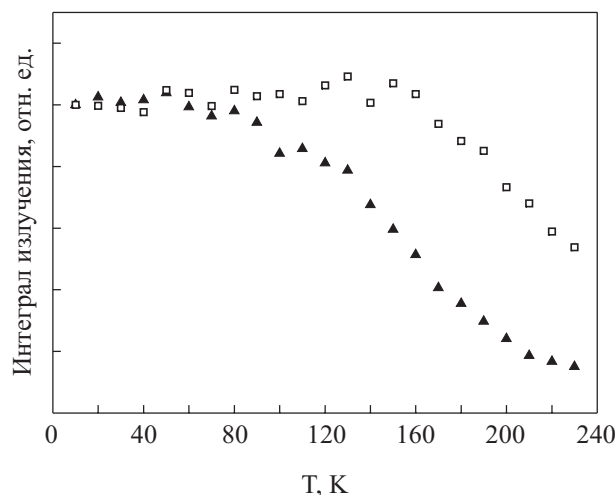


Рис. 2. Температурные зависимости в режиме нагрева нормированных интегральных интенсивностей излучения чистого (▲) и интеркалированного молекулярным водородом (□) фуллерита C_{60} .

оптических свойств и др.). На рис. 2 показаны температурные зависимости интегральных интенсивностей излучений чистого фуллерита C_{60} и интеркалированного молекулами H_2 . Наблюдаемое при $T > 90$ К сильное уменьшение интегральной интенсивности излучения и изменение спектра фотолюминесценции (рис. 1,а, $T = 140$ К) чистого фуллерита C_{60} обусловлено возрастанием вероятности безызлучательных рекомбинаций, связанной с температурным увеличением плотности фонных состояний [14]. Нами обнаружено сильное влияние примесных молекул H_2 на стекольный переход фуллерита. Интегральная интенсивность излучения, как и спектр фотолюминесценции (рис. 1,б), практически независима от температуры вплоть до 150 К. Только при более высоких температурах наблюдается сильное уменьшение интегральной интенсивности, связанное с безызлучательной дезактивацией возбуждения.

Механизм такого поведения интегральной интенсивности излучения и спектра фотолюминесценции может быть следующим. С одной стороны, основной вклад в спектр люминесценции (рис. 1,б) вносят излучательные переходы центров свечения, связанных с «глубокими X-ловушками» (тип А), для которых квантовый выход в области низких температур не зависит от температуры [15]. С другой стороны, молекулы H_2 , находящиеся в октаэдрических пустотах кристаллической решетки, особенно при парном их заполнении, могут оказывать «тормозящее» воздействие на вращательное движение окружающих молекул C_{60} и, как следствие, к сдвигу в высокотемпературную область стекольного перехода.

Таким образом, в настоящей работе на основании фотолюминесцентных исследований впервые показано, что интеркалирование фуллерита C_{60} газообразным водородом приводит к существенному вкладу в спектр излучения при низких температурах люминесценции типа А и изменению хода температурной зависимости интегральной интенсивности излучения. Эти особенности могут быть связаны со значительной локальной деформацией кристаллической решетки в месте расположения внедренных H_2 и «тормозящим» воздействием молекул H_2 на вращательное движение окружающих ее молекул C_{60} .

В заключение авторы выражают благодарность М.А. Стржемечному за высказанные замечания и полезное обсуждение результатов и Ю.Е. Стеценко за предоставленные образцы.

Данная работа выполнена в рамках украинско-австрийского проекта (договор с МОН Украины М/140-2007).

1. A.B. Harris and R. Sachidanandam, *Phys. Rev.* **B46**, 4944 (1992).
2. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego (1996).
3. S.A. FitzGerald, T. Yildirim, L.J. Santodonato, D.A. Neumann, J.R.D. Copley, J.J. Rush, and F. Trouw, *Phys. Rev.* **B60**, 6439 (1999).
4. R. Assink, J.E. Schirber, D.A. Loy, B. Morosin, and G. Carlson, *J. Mater. Res.* **7**, 2136 (1992).
5. C.P. Chen, S. Mehta, L.P. Fu, A. Petrou, F.M. Gasparini, and A. Hebard, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 739 (1993).
6. B. Morosin, J.D. Jorgensen, S. Short, G.H. Kwei, and J.E. Schirber, *Phys. Rev.* **B53**, 1675 (1996).
7. I. Holleman, G. von Helden, E.H.T. Olthof, P.J.M. van Bentum, R. Engeln, G.H. Nachttegaal, A.P.M. Kentgens, B.H. Meier, A. van der Avoird, and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1138 (1997).
8. G.E. Gadd, P.J. Evans, S. Kennedy, M. James, M. Elcombe, D. Cassidy, S. Moricca, J. Holmes, N. Webb, A. Dixon, and P. Prasad, *Fullerene Sci. Technol.* **7**, 1043 (1999).
9. B.P. Uberuaga, A.F. Voter, K.K. Sieber, and D.S. Sholl, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 105901 (2003).
10. S.A. FitzGerald, R. Hannachi, D. Sethna, M. Rinkoski, K.K. Sieber, and D.S. Sholl, *Phys. Rev.* **B71**, 045415 (2005).
11. A.I. Prokhvatilov, N.N. Galtsov, I.V. Legchenkova, M.A. Strzhemechny, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, B. Sundqvist, and N.A. Aksenova, *ФНТ* **31**, 585 (2005).
12. Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Ю.Е. Стеценко, К.А. Яготинцев, М.А. Стржемечный, А.И. Прохвятилов, Ю.А. Осипьян, А.Н. Изотов, Н.С. Сидоров, *ФНТ* **34**, 86 (2008).
13. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).

14. V. Capozzi, M. Santoro, G. Perna, G. Celentano, A. Minafra, and G. Casamassima, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **14**, 3 (2001).
15. I. Akimoto and K. Kan'no, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 630 (2002).
16. S. Kazaoui, N. Minami, Y. Tanabe, H.J. Byrne, A. Eilmel, and P. Petelenz, *Phys. Rev.* **B58**, 7689 (1998).
17. W. Guss, J. Feldmann, E.O. Göbel, C. Taliani, H. Mohn, W. Müller, P. Haussler, and H.-U. ter Meer, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2644 (1994).
18. А.А. Авдеенко, Н.И. Горбенко, В.В. Еременко, П.В. Зиновьев, А.Т. Пугачев, Н.Б. Силаева, Ю.А. Тиунов, Н.П. Чуракова, *ФНТ* **25**, 49 (1999).
19. А.А. Avdeenko, V.V. Eremenko, I.V. Legchenkova, A.I. Prokhvatilov, N.B. Silaeva, Y.E. Stetsenko, M.A. Strzhemechny, K.A. Yagotintsev, P.V. Zinoviev, and V.N. Zoryansky, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies* **3**, 1001 (2005).
20. Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **25**, 964 (1999).

Photoluminescence of C_{60} single crystals intercalated with molecular hydrogen

P.V. Zinoviev, V.N. Zoryansky, and N.B. Silaeva

The optical properties of hydrogen-intercalated C_{60} single crystals at temperatures ranged from 10 to 230 K were studied by using the photoluminescent method. The intercalation was performed for 200 h at a temperature of 240 °C and a pressure up to 30 atm. The photoluminescence spectrum of fullerite with molecular hydrogen impurities observed at 10 K contains inhomogeneously broadened bands. The origin of photoluminescence is shifted towards a low-energy region (1,69 eV). Analysis of the photoluminescence spectra as a function of temperature demonstrates for the first time that the emission integral intensity is independent of temperature in a range of 10 to 150 K. It is suggested that the changes in the photoluminescence properties of fullerite are associated with the pronounced effect of molecular hydrogen impurities on the formation of an orientational glass state.

PACS: 33.50.Dq Fluorescence and phosphorescence spectra;
61.48.-c Structure of fullerenes and related hollow molecular clusters;
 71.35.Aa Frenkel excitons and self-trapped excitons;
78.55.-m Photoluminescence, properties and materials.

Keywords: fullerite C_{60} , H_2 intercalation, photoluminescence, Frenkel exciton, glass transition.