

ДОЛГОЖИВУЩИЕ ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ И СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

*В. В. Кведер**, *В. Д. Негрии*, *Э. А. Штейнман*,
А. Н. Изотов, *Ю. А. Осипьян*, *Р. К. Николаев*

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

Поступила в редакцию 4 августа 1997 г.

Фотолюминесценция, спектры оптического поглощения и спектры возбуждения фотолюминесценции были измерены на больших (2–3 мм) и очень чистых кристаллах фуллерена C₆₀ при 5 К. Показано, что основной вклад в фотолюминесценцию этих кристаллов дают синглетные и триплетные экситоны, захваченные на кристаллические дефекты. Концентрация этих дефектов не превышает 10¹⁸ см⁻³, время жизни триплетных экситонов на этих дефектах порядка 3 мс. Показано, что искажение симметрии молекул C₆₀ в дефектах достаточно велико и приводит к тому, что сила осциллятора безвибронных оптических переходов сравнима с наиболее интенсивными оптическими переходами с участием внутримолекулярных колебаний.

1. ВВЕДЕНИЕ

Фотолюминесценция изолированной молекулы C₆₀ определяется оптическими переходами между низшими пустыми (LUMO) и высшими заполненными (НОМО) электронными уровнями (орбиталями) молекулы. Согласно теоретическим расчетам (см., например, [1–3]), имеются три низших (LUMO) уровня синглетных электронных возбуждений молекулы C₆₀, симметрия которых соответствует неприводимым представлениям T_{1g} , T_{2g} и G_g точечной группы симметрии I_h . Все они лежат примерно на 2 эВ выше основного (НОМО) состояния A_g . Расчетное энергетическое положение T_{1g} , T_{2g} и G_g LUMO-уровней столь близко, что теория не позволяет однозначно определить порядок их следования. Например, вычисления по программе ARGUS (см. [4]) дают для этих уровней энергии 1.86, 1.90 и 1.93 эВ, вычисления [5] дают 2.10, 2.17 и 2.23 эВ, а в работе [1] методом CNDO/S получены значения 2.33, 2.29 и 2.34 эВ. Кроме синглетных возбужденных состояний имеются уровни триплетных электронных возбужденных состояний, из которых низшими являются соответственно $^3T_{1g}$ и $^3T_{2g}$. Триплетные уровни лежат несколько ниже синглетных (примерно на 0.2 эВ). В силу одинаковой четности основного A_g и низших возбужденных состояний T_{1g} , T_{2g} и G_g однофотонные переходы между ними дипольно запрещены. Поэтому оптические переходы между НОМО- и LUMO-уровнями в изолированной молекуле возможны лишь с возбуждением внутримолекулярных колебательных мод молекулы C₆₀ нечетной симметрии [1, 6, 7], причем переходы $^1A_g-^1T_{1g}$ разрешены с участием a_{0-} , t_{1u} - и h_u -колебаний, а переходы $^1A_g-^1T_{2g}$

* E-mail: kveder@issp.ac.ru

с участием g_u - и h_u -колебаний. Таким образом, для изолированной молекулы спектры фотолюминесценции представляют собой серию линий с энергиями $E_{0-0} - \hbar\omega_{vibr}$, а спектры поглощения (и спектры возбуждения фотолюминесценции) представляют собой серию линий с энергиями $E_{0-0} + \hbar\omega_{vibr}$, где ω_{vibr} — частоты соответствующих внутримолекулярных колебательных мод, а E_{0-0} — разница энергий НОМО- и LUMO-орбиталей (см., например, [8]).

Электронный спектр кристаллического C_{60} должен отличаться от спектра изолированной молекулы в силу межмолекулярных взаимодействий. В стандартном одноэлектронном приближении из основного 1A_g НОМО-уровня должна сформироваться полностью заполненная валентная зона, а из незаполненных молекулярных LUMO-орбиталей должны сформироваться зоны синглетных и триплетных экситонов и зона проводимости. Дно зоны проводимости должно, естественно, лежать выше дна зоны синглетных экситонов на величину энергии связи экситона, которая по грубым оценкам составляет 0.3–0.4 эВ. Перекрытие электронных волновых функций соседних молекул в кристалле невелико, и зоны разрешенных энергий довольно узкие (порядка 0.5 эВ). Это означает, что электрон-электронные корреляции и поляронные эффекты могут оказывать очень существенное влияние на электронный спектр и электронные свойства кристаллов C_{60} . Таким образом, пока до конца неясно, в какой степени кристаллический C_{60} можно рассматривать как «обычный» полупроводник с одноэлектронными энергетическими зонами. Неясно также, в какой мере искажение симметрии молекул за счет межмолекулярных взаимодействий делает разрешенными безвибронные оптические 0–0-переходы в реальном кристалле.

Экспериментально в спектрах фотолюминесценции кристаллов C_{60} наблюдается богатый набор линий в интервале энергий от 1.9 до 1 эВ. В работах [4, 7] линии фотолюминесценции были приписаны рекомбинации свободных синглетных экситонов Френкеля с участием различных внутримолекулярных колебательных мод (см. таблицу). В [9] было обнаружено что интенсивность ряда линий в спектрах фотолюминесценции кристаллов C_{60} меняется от образца к образцу и даже от места к месту в одном образце. На этом основании часть линий фотолюминесценции была приписана экситонам Френкеля, локализованным на кристаллических дефектах [9, 10]. При этом предполагалось, что, как и для свободных молекул, вероятность 0–0-переходов пренебрежимо мала и наблюдаемые линии фотолюминесценции смещены по энергии от электронных 0–0-переходов на энергии внутримолекулярных колебаний h_u и t_{1u} . С другой стороны, в [11] было показано, что часть линий фотолюминесценции можно интерпретировать в терминах безвибронных 0–0-переходов, соответствующих рекомбинации синглетных экситонов на глубоких ловушках.

В области энергий ниже 1.6 эВ можно ожидать наличие линий фотолюминесценции, связанных с рекомбинацией триплетных экситонов. Измерения оптического поглощения на триплетных экситонах и эксперименты по ЭПР дают относительно короткое время жизни этих экситонов — от 40 мкс до нескольких сотен мкс [12,13], что говорит о высокой эффективности безызлучательных процессов. В связи с этим возможность наблюдения люминесценции триплетных экситонов кажется весьма проблематичной. Однако искажение симметрии молекул может привести (как и в случае синглетных экситонов) к сильному увеличению вероятности излучательной рекомбинации триплетных экситонов. Действительно, в [14] было обнаружено, что триплетная фосфоресценция очень слаба в растворе C_{60} в метилциклогексане, но резко усиливается в растворе C_{60} в $N'N$ -диэтиланилине. Насколько нам известно, первое успешное наблю-

**Энергетические положения некоторых линий фотолюминесценции
в кристаллах C_{60} и их интерпретация согласно [4, 9]**

| № | Энергия, эВ наши данные | Энергия, эВ данные [9] | Энергия, эВ данные [4] |
|----------------|----------------------------|------------------------------|--|
| 1 | 1.815 | $1.815 = X1 - t_{1u}(0.178)$ | |
| 2 | | | $1.804 = {}^1T_{2g} - h_u(0.090)$ |
| 3 | | $1.784 = X1 - h_u(0.204)$ | |
| 4 | 1.762 | $1.762 = X2 - t_{1u}(0.178)$ | $1.763 = {}^1T_{2g} - g_u(0.125)$ |
| 5 | 1.728 | $1.726 = X2 - h_u(0.204)$ | $1.717 = {}^1T_{1g} - t_{1u}(0.150)$ |
| 6 | | | $1.697 = {}^1T_{1g} - t_{1u}(0.178)$ |
| 7 | 1.688 | $1.693 = C - t_{1u}(0.178)$ | $1.689 = {}^1T_{2g} - h_u(0.204)$ |
| 8 | 1.654 | $1.659 = C - h_u(0.204)$ | |
| 9 | | $1.661 = X3 - t_{1u}(0.178)$ | $1.664 = {}^1T_{1g} - h_u(0.204)$ |
| 10 | 1.636 | $1.638 = X4 - t_{1u}(0.178)$ | $1.635 = {}^1T_{1g} - h_u(0.066) - a_g(0.179)$ |
| 11 | 1.623 | | |
| 12 | 1.607 | $1.603 = X5 - t_{1u}(0.178)$ | $1.598 = {}^1T_{1g} - h_u(0.090) - a_g(0.179)$ |
| 13 | 1.590 | | |
| 14 | 1.571 | $1.570 = X5 - h_u(0.178)$ | |
| 15 | 1.549 | | $1.541 = {}^1T_{1g} - t_{1u}(0.150) - a_g(0.179)$ |
| 16 | 1.528 | | |
| 17 | 1.507 | | $1.510 = {}^1T_{2g} - h_u(0.204) - a_g(0.179)$ |
| 18 | 1.482 | | |
| 19 | 1.463 | | |
| 20 | 1.445 | | |
| 21 | 1.472 | | |
| 22 | 1.427 | | |
| 23 | 1.402 | | $1.414 = {}^1T_{1g} - h_u(0.090) - 2a_g(0.179)$ |
| 24 | 1.379 | | |
| 25 | 1.352 | | |
| 26 | 1.330 | | $1.337 = {}^1T_{1g} - t_{1u}(0.178) - 2a_g(0.179)$ |
| 27 | 1.305 | | |
| O ₂ | 0.964 | | |

дение фотолюминесценции триплетных экситонов в кристаллах C_{60} было выполнено в работе [15], где были обнаружены линии с энергиями 1.501; 1.467; 1.450; 1.439 и 1.406 эВ. Эти линии были приписаны рекомбинации триплетных экситонов на двух типах ловушек, причем, линии 1.439 и 1.406 эВ были приписаны рекомбинации на глубоких ловушках, образованных парами (димерами) молекул C_{60} .

В настоящей работе с целью дальнейшего продвижения к пониманию электронных свойств кристаллов C_{60} проведены экспериментальные исследования временных характеристик спектров фотолюминесценции, а также измерены спектры возбуждения отдельных линий фотолюминесценции и спектры оптического поглощения в больших высокочистых кристаллах C_{60} .

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы C_{60} были выращены в ИФТТ РАН методом физического парового транспорта (сублимации) в вакуумированной ампуле при температуре порядка $500^\circ C$. Исходный материал C_{60} после очистки методом хроматографии и удаления следов растворителя многократной пересублимацией в вакууме имел чистоту не хуже 99.95%.

Спектры фотolumинесценции кристаллов регистрировались при помощи охлаждаемого фотоумножителя ФЭУ-62 или охлаждаемого германиевого фотоспротивления. Сквозная спектральная чувствительность установки была прокалибрована путем записи спектра вольфрамовой лампы накаливания. Спектры фотolumинесценции затем нормировались с помощью калибровочной кривой. Таким образом, приведенные в работе спектры соответствуют плотности излучения в энергетической шкале: $dN_{ph}(E)/dE$, где $N_{ph}(E)$ — число излучаемых фотонов с энергией E .

Для возбуждения фотolumинесценции использовался He-Ne-лазер ($E_{exc} = 1.959$ эВ) мощностью 3 мВт, который ослаблялся до нужной мощности поворотным поляризатором. Для записи спектров возбуждения фотolumинесценции она регистрировалась на фиксированной длине волны излучения, а ее возбуждение обеспечивалось излучением галогенной лампы, пропущенным через светосильный монохроматор. Спектры возбуждения фотolumинесценции нормировались на спектральную плотность возбуждающего света, прокалиброванную при помощи термисторного измерителя мощности.

Для измерения времен релаксации фотolumинесценции возбуждающее излучение лазера модулировалось с частотой F при помощи электрооптического модулятора на основе ниобата лития, и спектры фотolumинесценции записывались на этой частоте при помощи lock-in усилителя. Время релаксации, соответствующее конкретным линиям в спектре фотolumинесценции, вычислялось из зависимости интенсивности этих линий от частоты модуляции. Этот метод определения времени жизни возбужденных состояний отличается от традиционного метода, основанного на прямом наблюдении кинетики убывания фотolumинесценции после импульса лазера, гораздо большей чувствительностью.

Измерения фотolumинесценции проводились при температуре 5 К. Для того чтобы избежать нежелательных эффектов, связанных с фотостимулированной полимеризацией (димеризацией) и другими необратимыми фотостимулированными процессами в исследуемых образцах, все измерения проводились при плотности лазерного возбуждения не более 2.5 мВт/мм². При этом спектры фотolumинесценции образцов не изменялись в процессе измерений и хорошо воспроизводились от измерения к измерению.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны спектры фотolumинесценции одного из образцов, записанные при плотности накачки 0.25 мВт/мм² на двух частотах модуляции $F = 17$ Гц и 306 Гц. Видно, что спектр фотolumинесценции содержит большое число линий, полуширина которых составляет от 7 до 12 мэВ. Энергетические положения наиболее разрешенных линий приведены в таблице. Следует отметить, что положение и даже ширина линий фотolumинесценции в разных образцах с хорошей точностью воспроизводятся, однако относительная интенсивность различных линий фотolumинесценции может замет-

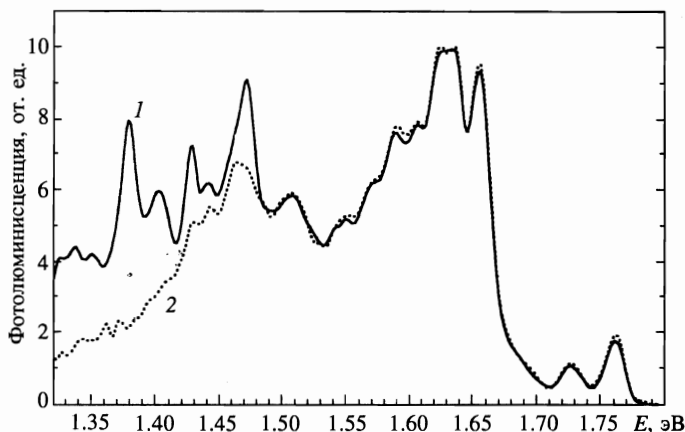


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции кристалла R15, записанные при 5 К и мощности $P = 0.25$ мВт/мм² He-Ne-лазера (632.8 нм) на двух частотах модуляции: 17 Гц (непрерывная кривая 1) и 306 Гц (пунктирная кривая 2)

но варьироваться от одной партии кристаллов к другой. Особенно сильно варьируются амплитуды наиболее высокоэнергетических линий фотолуминесценции (1.815, 1.762, 1.728 и 1.688 эВ).

Наблюдаемые линии фотолуминесценции можно разделить на две категории: линии, амплитуда которых не зависит от F в использованном нами диапазоне частот (от 10 Гц до 10 кГц) и линии, интенсивность которых резко убывает уже при частотах модуляции порядка 300 Гц. Первая группа линий соответствует короткоживущим возбужденным состояниям (с временами жизни τ заведомо короче 10^{-5} с), тогда как вторая соответствует состояниям с удивительно большим временем жизни (больше 10^{-3} с). Линии, соответствующие долгоживущим состояниям, выделены в таблице жирным шрифтом.

Спектры фотолуминесценции, записанные при частотах модуляции $F > 500$ Гц, соответствуют только короткоживущим состояниям, а спектры фотолуминесценции долгоживущих состояний могут быть получены вычитанием спектров фотолуминесценции, записанных на низкой ($F < 20$ Гц) и высокой ($F > 500$ Гц) частотах модуляции. На рис. 2 приведены такие разностные спектры, измеренные при нескольких плотностях лазерного возбуждения. Интенсивность спектров отнормирована на плотность возбуждения. В отличие от линий фотолуминесценции короткоживущих состояний, которые практически не насыщаются в исследованном нами диапазоне мощности возбуждения (от 0.05 до 3 мВт/мм²), линии фотолуминесценции долгоживущих состояний быстро насыщаются, и при больших мощностях возбуждения их относительный вклад в спектр фотолуминесценции мал. На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости интенсивности некоторых долгоживущих линий фотолуминесценции от мощности возбуждения P . Интенсивности отнормированы на мощность возбуждения и приведены к единице при $P = 0.1$ мВт/мм² для удобства сравнения. Для сравнения на рис. 3 приведены также данные для короткоживущих линий (точки 3), которые показывают отсутствие насыщения в пределах точности измерения.

Непрерывные кривые на рис. 3 рассчитаны в простейшей модели, предполагающей, что время жизни возбужденного состояния τ не зависит от интенсивности возбуждения

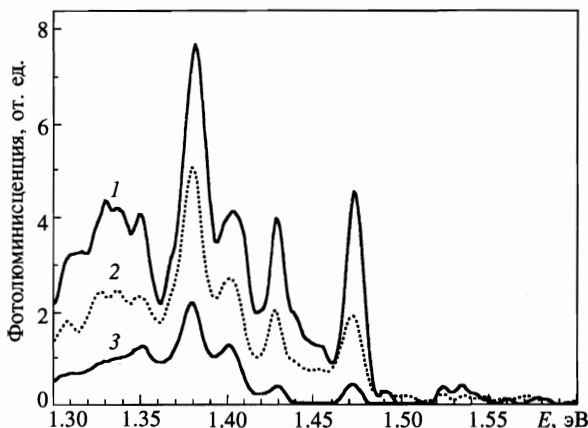


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции долгоживущих состояний кристалла R15, полученные вычитанием спектров, записанных при $F = 17$ Гц и 570 Гц; $T = 5$ К, возбуждение He-Ne-лазером, спектр 1 соответствует $P = 0.1$ мВт/мм², 2 — $P = 0.4$ мВт/мм², 3 — $P = 2.3$ мВт/мм²

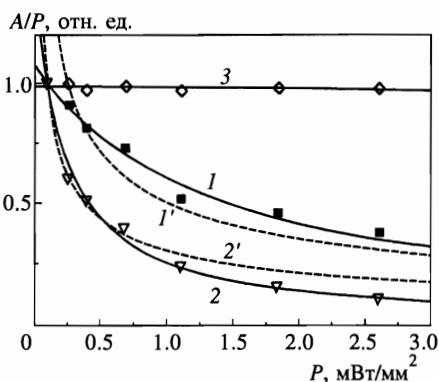


Рис. 3. Зависимости интегральной интенсивности A линий фотолуминесценции, деленной на мощность возбуждения P , от мощности возбуждения He-Ne-лазером при $T = 5$ К; 1 — долгоживущие линии 1.402 и 1.379 эВ, 2 — долгоживущие линии 1.472 и 1.427 эВ, 3 — короткоживущие линии. Точки — экспериментальные данные, непрерывные кривые — расчет в тау-приближении, штриховые кривые (1' и 2') — расчет для двухчастичной реакции

(тау-приближение). В этом случае число возбужденных молекул N_{PL} , дающих вклад в данную линию фотолуминесценции, описывается простым кинетическим уравнением

$$\partial N_{PL}/\partial t = G(1 - N_{PL}/N_0) - N_{PL}/\tau, \quad (1)$$

где N_0 — полное число молекул C_{60} , могущих дать вклад в данную линию фотолуминесценции, τ — время жизни возбужденного состояния, G — темп генерации, пропорциональный мощности P лазерного излучения $G = aP$. Уравнение (1) имеет простое решение:

$$N_{PL}(t) = G/(G/N_0 + 1/\tau) + (N_{PL}(t=0) - G/(G/N_0 + 1/\tau)) \exp(-(G/N_0 + 1/\tau)t). \quad (2)$$

Интенсивность фотолуминесценции пропорциональна $N_{PL}T/\tau_R$, где τ_R — время излучательной рекомбинации возбужденного состояния. Для того чтобы вычислить экспериментально измеряемый сигнал A на выходе lock-in усилителя при данной частоте

модуляции F , выражение (2) подставлялось в интегральное выражение, соответствующее передаточной функции lock-in усилителя:

$$A \propto \int_0^{1/2F} N_{PL}(t, G = G_0) dt - \int_{1/2F}^{1/F} N_{PL}(t, G = 0) dt, \quad (3)$$

и самосогласованно вычислялось стационарное значение амплитуды A при повторении циклов модуляции. При этом подгоночными параметрами, определяющими вычисляемые зависимости A от P и от F , были величины τ и a/N_0 .

Как видно из рис. 3, теоретические кривые, рассчитанные в тау-приближении, хорошо согласуются с экспериментальными данными. В этой модели насыщение сигнала фотолюминесценции обусловлено приближением коэффициента заполнения возбужденных состояний $f = N_{PL}/N_0$ к единице при $G > N_0/\tau$. Это возможно лишь в том случае, если речь идет о фотолюминесценции экситонов, захваченных на дефекты кристаллической решетки, т. е. когда число N_0 много меньше полного числа молекул в кристалле. В случае свободных экситонов N_0 почти соответствует полному числу молекул в кристалле и $N_{PL} \ll N_0$. В этом случае насыщение фотолюминесценции можно было бы объяснить в предположении, что с ростом N_{PL} увеличивается вероятность безызлучательной рекомбинации за счет каких-то двухчастичных процессов:

$$\partial N_{PL}/\partial t = G - N_{PL}/\tau_0 - \alpha N_{PL}^2. \quad (4)$$

Теоретические кривые, рассчитанные с помощью уравнения (4), приведены на рис. 3 штриховыми линиями. Видно, что они описывают экспериментальные зависимости значительно хуже, чем тау-приближение.

На рис. 4 показана зависимость интенсивности фотолюминесценции долгоживущих состояний от частоты модуляции F . Теоретическая кривая, рассчитанная в тау-приближении, хорошо описывает экспериментальную зависимость при значении подгоночного параметра τ около 3 мс.

Для получения дополнительной информации о природе фотолюминесценции мы измерили спектры возбуждения для отдельных линий фотолюминесценции. Результаты приведены на рис. 5. Кривая 3 соответствует спектру фотолюминесценции, записанному при возбуждении He-Ne-лазером ($E = 1.959$ эВ), а кривые 1, 2, 4 и 5 — спектрам возбуждения линий фотолюминесценции с энергиями соответственно 1.688, 1.654, 1.626 и 1.379 эВ. Для удобства сравнения спектры возбуждения приведены к единице при энергии возбуждения $E = 1.959$ эВ, соответствующей He-Ne-лазеру.

На рис. 6 приведен спектр поглощения этого же кристалла (кривая А). Для сравнения на рис. 6 приведены также спектры возбуждения фотолюминесценции линий с энергиями 1.688 и 1.626 эВ. Как видно, край достаточно сильного поглощения (больше 200 см^{-1}) соответствует $E = 1.82$ эВ. Эта энергия почти совпадает со ступенькой в спектре возбуждения линии фотолюминесценции 1.688 эВ. Однако ниже этого края также наблюдается некоторое поглощение (на уровне порядка $10\text{--}30 \text{ см}^{-1}$), которое имеет хорошо выраженную структуру в виде перекрывающихся линий, положение которых совпадает с положением линий в спектрах возбуждения фотолюминесценции. Следует отметить, что указанные особенности наблюдаются во всех исследованных кристаллах, однако величина поглощения в области $E < 1.82$ эВ варьируется от образца к образцу.

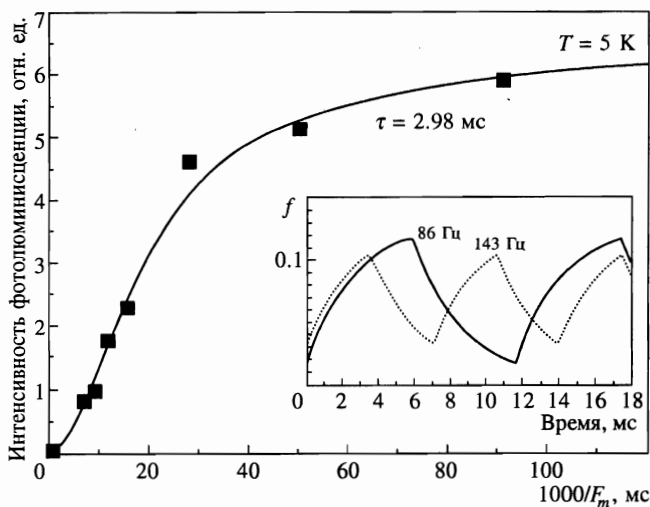


Рис. 4. Зависимости интегральной интенсивности долгоживущих линий фотолюминесценции с энергиями 1.402 и 1.379 эВ от частоты модуляции F при $T = 5$ К. Точки — экспериментальные данные, непрерывная кривая — расчет для $\tau = 2.98$ мс. На вставке показаны расчетные зависимости интенсивности фотолюминесценции от времени при двух частотах модуляции

На рис. 7 показаны спектры поглощения кристалла C_{60} при различных температурах. В интервале температур от 5 до 80 К изменения спектров поглощения незначительны. При температурах выше 90 К наблюдается заметное понижение энергии, соответствующей краю сильного поглощения, тогда как линии слабого поглощения (в области 1.65–1.76 эВ) почти не сдвигаются, а лишь несколько уширяются.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящее время не вызывает сомнения, что короткоживущая фотолюминесценция кристаллов C_{60} обусловлена синглетными экситонами Френкеля. Многие исследователи полагают, что в кристаллическом C_{60} правила отбора для оптических переходов те же, что и в изолированной молекуле, т. е. оптические переходы между электронными НОМО- и LUMO-состояниями возможны лишь с возбуждением соответствующих внутримолекулярных колебаний. В таблице приведены интерпретации некоторых линий фотолюминесценции в кристаллах C_{60} согласно данным [4, 9]. В этих работах предполагается, что энергия свободного синглетного ${}^1T_{1g}$ экситона E_{0-0} равна 1.871 эВ, а все наблюдаемые линии фотолюминесценции соответствуют переходам с участием колебательных молекулярных мод. В работе [4] все линии фотолюминесценции приписываются свободным экситонам, тогда как в работе [9] часть линий приписывается экситонам, связанным на мелких экситонных ловушках. Следуя этой интерпретации, можно ожидать, что, даже если пренебречь поляронными эффектами, спектр возбуждения фотолюминесценции свободных экситонов должен начинаться с энергии порядка $1.871 + \hbar\omega_{vibr}$ (т. е. примерно с энергии 1.96 эВ для одной из самых мягких активных

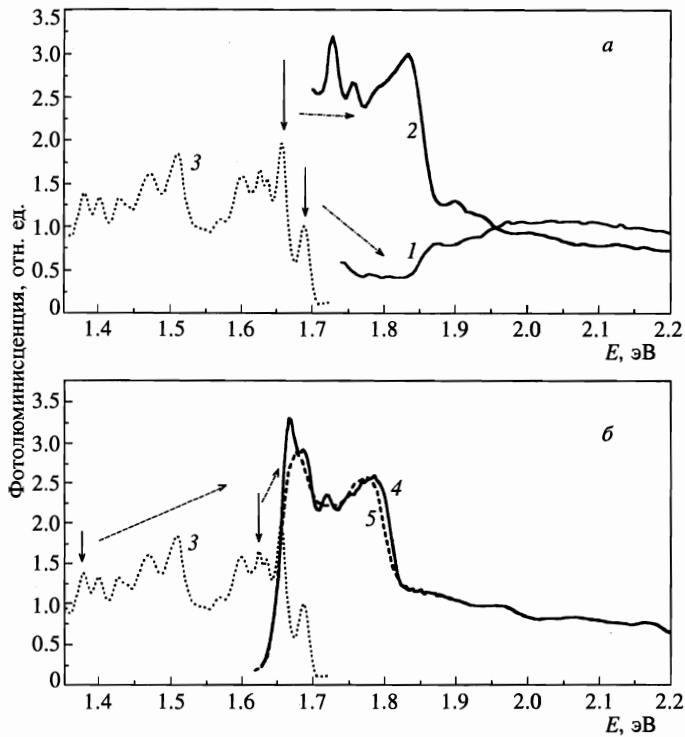


Рис. 5. Спектры возбуждения фотолуминесценции, измеренные для различных линий фотолуминесценции в кристалле R5 при $T = 10$ К. Пунктирная кривая 3 — спектр фотолуминесценции при возбуждении He-Ne-лазером ($E = 1.959$ эВ), кривые 1, 2, 4 и 5 — спектры возбуждения для линий фотолуминесценции с энергиями соответственно 1.688 эВ, 1.654 эВ, 1.626 эВ и 1.379 эВ (см. стрелки на спектрах фотолуминесценции). Спектры возбуждения приведены к единице при $E = 1.959$ эВ

мод h_u (0.09 эВ)).

Как видно из рис. 5, для линии фотолуминесценции 1.688 эВ действительно имеется существенная разница (порядка 150 мэВ) между ступенькой при $E = 1.84$ эВ в спектре возбуждения фотолуминесценции и положением линии. При этом ступенька спектра возбуждения этой линии практически совпадает с краем «сильного» оптического поглощения кристаллов (см. рис. 6).

Мы полагаем, что край «сильного» поглощения соответствует возбуждению свободных синглетных экситонов в кристалле. Разницу в 150 мэВ между линией фотолуминесценции 1.688 эВ и ступенькой в ее спектре возбуждения можно было бы приписать возбуждению соответствующих вибронных мод, если считать, что линия с энергией 1.688 эВ тоже соответствует свободным синглетным экситонам. Эта означало бы, что для «идеального» (бездефектного) кристалла безвибронные переходы по-прежнему запрещены.

Однако возможно, что линия с энергией 1.688 эВ соответствует не свободным экситонам, а экситонам на мелких ловушках. Тогда не исключено, что указанная разница в энергиях (150 мэВ) может быть списана на энергию связи экситона с этими ловуш-

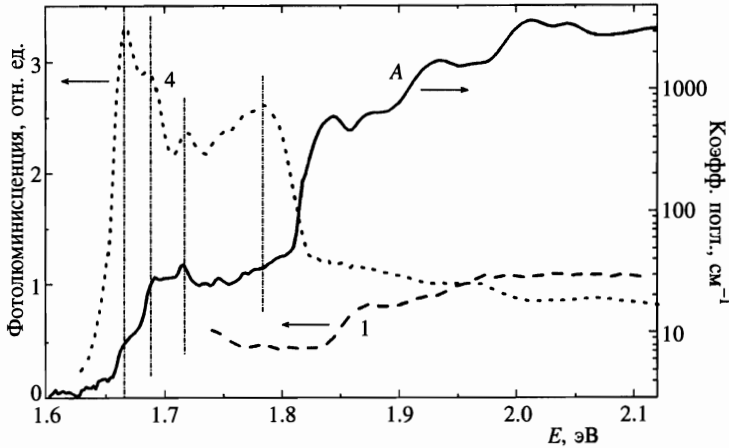


Рис. 6. Спектр поглощения кристалла R5 при $T = 10$ К (непрерывная кривая A). Кривые 1 и 4 — спектры возбуждения фотолуминесценции линий с энергиями 1.688 и 1.626 эВ — приведены для сравнения

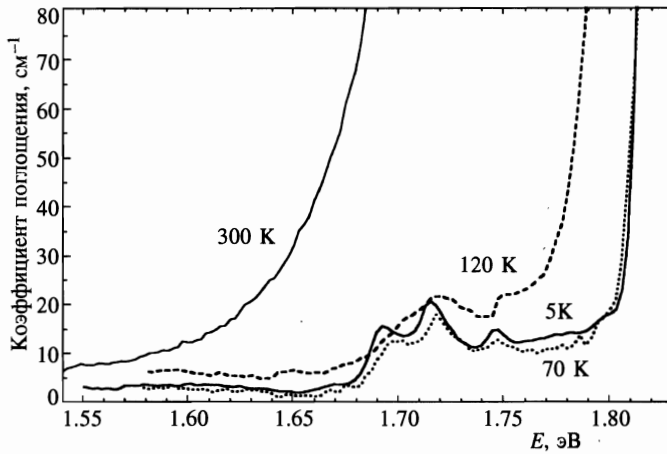


Рис. 7. Спектры поглощения кристалла R14, измеренные при $T = 5, 70, 120$ и 300 К

ками и на поляронный эффект (т. е. снижение энергии за счет деформации молекулы или кристаллической решетки, вызванной экситоном). Таким образом, мы не можем исключить, что и линия с энергией 1.688 эВ и край «сильного» поглощения соответствуют безвибронным оптическим переходам (при этом не исключается участие обычных кристаллических фононов, которые в кристаллах C_{60} очень мягкие). В этом случае, линии «сильного» поглощения с энергиями 1.841 и 1.876 эВ (см. рис. 6) можно приписать безвибронным оптическим переходам из основного 1A_g -состояния в состояния $k \approx 0$ зон синглетных экситонов, образованных из ${}^1T_{1g}$ - и ${}^1T_{2g}$ -уровней (разница порядка 35 мэВ между ними коррелирует с расчетами [1, 4, 5]). Тогда линии поглощения с энергиями 1.932 и 1.966 эВ могут соответствовать вибронному повторению первых двух

линий с участием моды h_u (0.09 эВ), а линии 2.010 и 2.047 эВ — вибронному повторению с участием других мод с энергией порядка 170 мэВ (например, t_{1u} (0.178 эВ) или h_u (0.157 эВ)).

Спектры возбуждения линий фотолюминесценции, начиная с энергии 1.65 эВ и ниже, очень похожи друг на друга и резко отличаются от спектров возбуждения линий фотолюминесценции с большей энергией (см. рис. 5). Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что эти линии соответствуют экситонам на глубоких экситонных ловушках, обусловленных дефектами кристаллической решетки. При этом все короткоживущие состояния соответствуют, очевидно, синглетным экситонам. Очень маленькая разница между краем спектра возбуждения и положением линий фотолюминесценции, 1.65 эВ и 1.63 эВ, означает, что по крайней мере эти линии соответствуют безвибронным переходам, т. е. деформация молекул C_{60} в этих дефектах за счет межмолекулярных взаимодействий достаточно велика. Тогда группа короткоживущих линий фотолюминесценции в области энергий ниже 1.55 эВ может рассматриваться как вибронное повторение линий в области с энергией 1.7–1.6 эВ с участием колебательной моды с энергией порядка 0.18 эВ. Эти выводы коррелируют с выводами Работы [16], где также было показано, что глубокие экситонные ловушки могут давать большой вклад в фотолюминесценцию кристаллов C_{60} и что для этих ловушек может быть велика вероятность безвибронных переходов.

Следуя [15], мы полагаем, что долгоживущие возбуждения, наблюдаемые нами в фотолюминесценции, соответствуют триплетным экситонам, локализованным на дефектах кристаллической решетки. Спектры фотолюминесценции триплетных экситонов в наших кристаллах отличаются от наблюдаемых в [15]. Времена жизни этих возбуждений также сильно отличаются от [15]: в нашем случае $\tau \approx 3$ мс, тогда как в [15] $\tau \approx 0.4$ мс. Это означает, что дефекты, доминирующие в наших образцах, несколько отличаются от наблюдаемых в [15]. Исходя из данных по насыщению долгоживущей фотолюминесценции, можно оценить верхнюю границу для концентрации этих дефектов в наших образцах. В тау-приближении насыщение фотолюминесценции соответствует ситуации, когда концентрация триплетных экситонов, захваченных на те дефекты, которые обладают большим отношением τ/τ_R , становится сравнимой с концентрацией этих дефектов. Учитывая, что это происходит при мощности лазера порядка 1 мВт/мм², а глубина проникновения излучения He-Ne-лазера порядка 10 мкм, получаем, что концентрация дефектов не превышает $3 \cdot 10^{18}$ см⁻³, даже если предположить, что все рождаемые лазерным излучением экситоны захватываются только на указанные дефекты.

Таким образом, концентрация обсуждаемых глубоких ловушек не превышает 10^{-3} – 10^{-4} от общего числа молекул C_{60} . В этой связи требует обсуждения факт, почему при столь небольшой концентрации дефектов они практически полностью определяют спектр фотолюминесценции исследуемых кристаллов. Действительно, фотолюминесценция от глубоких экситонных ловушек доминирует в наших кристаллах не только при возбуждении He-Ne-лазером ($E = 1.96$ эВ), но и при возбуждении аргоновым лазером с энергией $E = 2.41$ эВ. Как следует из спектров поглощения, в обоих случаях (особенно в случае аргонового лазера) доля фотонов, поглощаемых непосредственно дефектами, очень мала. Поэтому единственным разумным объяснением этого факта является предположение о том, что свободные экситоны в кристаллах C_{60} очень подвижны и обладают достаточно большим коэффициентом диффузии даже при температуре 5 К. В этом случае подавляющее большинство свободных экситонов в течение времени их жизни

успевают захватиться на глубокие ловушки, и поэтому в спектре фотолюминесценции доминируют экситоны на дефектах.

Если же не предполагать высокой подвижности экситонов, то придется предположить, что квантовый выход люминесценции на дефектах на 3 порядка превышает квантовый выход от молекул C_{60} , находящихся в идеальном кристаллическом окружении. Разумеется, можно ожидать повышенный квантовый выход на дефектах в силу снятия запрета на безвибронные переходы, однако трудно предположить, что при этом возможно увеличение квантового выхода на 3 порядка.

С учетом того что исследуемые в работе кристаллы были изготовлены из очень чистого сырья, подвергнутого многократной пересублимации в вакууме, мы полагаем, что обсуждаемые дефекты являются собственными дефектами кристалла и не связаны с примесями. Не исключено, что эти дефекты появляются в результате пластической деформации кристаллов в процессе роста под действием собственного веса, поскольку при температуре роста (около 450–470 °С) кристаллы C_{60} очень пластичны.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы сравнительно большие (размером 2–3 мм) чистые кристаллы C_{60} , выращенные пересублимацией в вакууме. Показано, что в таких кристаллах C_{60} спектры фотолюминесценции соответствуют, в основном, экситонам, захваченным на глубокие ловушки, обусловленные дефектами кристаллической решетки. Атомная концентрация дефектов не превышает 10^{-3} – 10^{-4} и тот факт, что они доминируют в фотолюминесценции, означает большую подвижность свободных экситонов даже при 5 К. При малой плотности возбуждения очень большой вклад в фотолюминесценцию дают долгоживущие возбуждения с временем жизни порядка 3 мс, которые, вероятно, соответствуют триплетным экситонам, захваченным на кристаллические дефекты. Сравнение спектров фотолюминесценции и их спектров возбуждения показывает, что по крайней мере в случае кристаллических дефектов искажение симметрии молекул C_{60} за счет межмолекулярных взаимодействий снимает запрет на безвибронные оптические переходы.

Работа выполнена в рамках направления «Фуллерены и атомные кластеры» федеральной программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред», финансируемой Министерством науки России.

Литература

1. F. Negri, G. Orlandi, and F. Zerbetto, *J. Chem. Phys.* **97**, 6496 (1992).
2. I. Laszlo and L. Udvardi, *Chem. Phys. Lett.* **136**, 418 (1987).
3. K. Yabana and G. F. Bertsch, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 32 (1992).
4. M. Diehl, J. Degen, and H.-H. Schmidtke, *J. Phys. Chem.* **99**, 10092 (1995).
5. R. D. Bendale, J. F. Stanton, and M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.* **194**, 467 (1992).
6. F. Negri, G. Orlandi, and F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.* **144**, 31 (1988).
7. Y. Wang et al., *Phys. Rev. B* **51**, 4547 (1995).
8. A. Sassara, G. Zerra, and M. Chergui, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 4997 (1996).

9. W. Guss, J. Feldmann, E. O. Goebel, C. Taliani, H. Mohn, W. Muller, P. Haussler, and H.-U. ter Meer, *Phys. Rev. Lett.* **72**(16), 2644 (1994).
10. V. D. Negrii, V. V. Kveder, Yu. A. Ossipyan, I. N. Kremenskaya, and R. K. Nikolaev, *Phys. Stat. Sol. (b)* **199**, 587 (1997).
11. D. J. van den Heuvel et al., *J. Phys. Chem.* **99**, 11644 (1995).
12. M. R. Wasilewski, M. P. O'Neil, K. R. Lykke, M. J. Pellin, and D. M. Gruen, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2774 (1991).
13. J. M. Arbogast et al., *J. Phys. Chem.* **95**, 11 (1991).
14. Y. Wang, *J. Phys. Chem.* **96**, 764 (1992).
15. D. J. van den Heuvel, I. Y. Chan, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **231**, 111 (1994).
16. 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).