

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ СТАДИЙ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПЛЕНКАХ C<sub>60</sub> МЕТОДОМ ВОЗБУЖДЕНИЯ–ЗОНДИРОВАНИЯ 100 фс ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

*С. В. Чекалин\**

*Институт спектроскопии Российской академии наук  
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

*А. П. Ярцев, В. Сундстрем\*\**

*Department of Chemical Physics, Lund University  
S-22100 Lund, Sweden*

Поступила в редакцию 23 марта 2001 г.

Методом фемтосекундного возбуждения–зондирования исследованы первичные стадии фотоиндуцированных процессов в тонких пленках C<sub>60</sub>, возбуждаемых 100 фс лазерным импульсом с энергией кванта выше (длины волн 345 и 367 нм) и ниже (длина волны 645 нм) порога подвижности, при доле возбуждения не более нескольких процентов. При зондировании в спектральном диапазоне 400–1100 нм в разностном спектре наблюдалось несколько областей, для которых кинетики распада имеют существенно различный характер, что обусловлено одновременным присутствием нескольких релаксирующих компонентов. Появление характерных для спектров электроабсорбции полос выцветания на 465 и 500 нм в разностном спектре в момент возбуждения квантами с энергией как выше, так и ниже порога подвижности свидетельствует о возникновении носителей заряда в обоих случаях. Наблюдавшаяся зависимость релаксации от количества кислорода в исследуемом объеме образца позволяет заключить, что в момент возбуждения возникают как заряженные (электроны и дырки), так и нейтральные (возбужденные молекулы) компоненты. При этом доля заряженных компонентов больше при возбуждении в фундаментальной полосе. Возникновение с задержкой  $10^{-13}$ – $10^{-11}$  с полосы поглощения вблизи 500 нм, замедляющееся в присутствии кислорода, интерпретировано как образование возбужденных анионов в процессе захвата электронов молекулами C<sub>60</sub>. Сделано заключение, что при возбуждении квантами с энергией ниже порога подвижности носители возникают не за счет синглет-синглетной аннигиляции, а в результате двухфотонного поглощения. При возбуждении квантами выше порога подвижности первичные носители возникают в результате прямого оптического возбуждения.

PACS: 42.65.Re, 74.70.Wz, 78.30.Jw

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Свойства фуллеренов — молекул, состоящих из атомов углерода, образующих замкнутую сферическую или сфероидальную оболочку, — привлекают в последние годы особое внимание. Молекула C<sub>60</sub>, имеющая симметрию  $I_h$ , является наиболее сферически симметричной из всех известных молекул. Ин-

тенсивные исследования этой молекулы связаны не только с ее геометрическим совершенством, но и с рядом других замечательных свойств. Присущая молекуле делокализация  $\pi$ -электронов из-за большого количества сопряженных связей сильно увеличивает нелинейный оптический отклик фуллеренов, поэтому измерение нелинейной оптической восприимчивости  $\chi^{(3)}$  в растворах и твердом состоянии стало предметом многих исследований [1–6]. Фотоиндуцированное потемнение фуллеренов, наблюдающееся в широком спектральном диапазоне, делает их пер-

\*E-mail: chekalin@isan.troitsk.ru

\*\*V. Sundström

спективным материалом для оптических ограничителей [7, 8]. Еще одним уникальным свойством фуллеренов является их способность поглощать большое количество световых квантов без фрагментации молекулы [8–10]. Чрезвычайно высокая эффективность образования триплетного состояния в растворах (квантовый выход этого процесса близок к единице), приводящая к высокому выходу синглетного кислорода, позволяет рассматривать C60 в качестве потенциального агента для фотодинамической терапии [11]. Открытие сверхпроводимости в C60, допированном щелочными металлами [12], стимулировало развитие нового направления по созданию органических сверхпроводящих материалов. При исследовании тонких пленок полимеров с добавкой C60 обнаружено возникновение фотопроводимости с очень высоким квантовым выходом [13], имеющее большие перспективы для применения в области ксерографии и для световых ячеек.

Увеличение фотопроводимости полимера при добавлении в него C60 непосредственно связано с фотовозбуждением C60 и последующим обменом электроном с близлежащей полимерной цепью. Известно, что в чистом C60 свободных носителей нет, поэтому для появления проводимости необходимо возбуждение молекул, например, фотовозбуждение. Выяснение особенностей переноса заряда в фуллеренсодержащих материалах требует тщательного исследования механизмов фотопроводимости в чистых фуллереновых пленках, поэтому этой теме посвящено достаточно много работ [14–19]. Следует, однако, отметить противоречивость полученных к настоящему времени результатов. Так, например, величина квантового выхода носителей заряда, измеренная в различных работах, имеет разброс от  $10^{-5}$  до 0.55, сильно различаются также и измеренные величины подвижности носителей [18]. Основными причинами наблюдавшегося разброса является высокая чувствительность фотопроводимости к степени кристалличности образца, числу дефектов и особенно к наличию кислорода, который может уменьшить величину фотопроводимости на несколько порядков [15, 17, 18]. Кроме того, существенное воздействие может оказывать фототрансформация фуллерена, происходящая во время измерений, и возникновение долгоживущих локализованных носителей заряда, время жизни которых может достигать недели [18, 19]. И, наконец, одной из существенных причин, влияющих на результат измерений, является то, что в большинстве экспериментов в измерениях использовались металлические электроды и довольно сильные электрические поля, поэтому неизбежно

влияние контактных и электроабсорбционных явлений. Измерение спектральных зависимостей эффективности генерации носителей привело авторов работ [14, 15] к выводу о том, что при возбуждении квантами с энергией выше 2.3 эВ (порог подвижности) носители заряда генерируются за счет прямого оптического возбуждения, а при меньших энергиях кванта — за счет синглет-синглетной аннигиляции возбужденных молекул. Однако временное разрешение в указанных экспериментах лежало в пикосекундном диапазоне времен, что недостаточно для прямого наблюдения первичных фото процессов в твердом теле.

Был выполнен также целый ряд экспериментов по исследованию методом возбуждения–зондирования релаксации фотовозбужденных молекул в пленках C60 с фемтосекундным временным разрешением [1–3, 6, 20–34] (обзор таких экспериментов приведен также в [34]). В большинстве работ сообщалось о неэкспоненциальном распаде фотоиндуцированного поглощения с характерными временными компонентами от субпикосекунд до сотен наносекунд. Значительная доля экспериментов была проведена при возбуждении и зондировании на одной и той же длине волны [1, 3, 6, 20–23], в ряде исследований использовалось гораздо более информативное широкополосное зондирование импульсом суперконтинуума [24–34]. Результаты экспериментов иногда сильно различаются, а зачастую и противоречивы в деталях. Так, в одних экспериментах отмечалась зависимость наблюдаемой релаксации от интенсивности возбуждения [1, 6, 21, 23, 25, 30–34], длины волны возбуждения [1], длины волны зондирования [25, 31–34], температуры [23]. В других экспериментах (соответственно [28, 29], [31], [26, 28, 30], [20, 21]) такие зависимости не наблюдались. Основная причина такого расхождения связана, по-видимому, с различными условиями проведения экспериментов. Во-первых, в экспериментах используются неодинаковые образцы. Так, например, спектральные свойства пленок C60, особенно в диапазоне длин волн более 600 нм, существенно зависят от условий их напыления [35]. Результаты экспериментов зависят также от количества кислорода в пленках и от дозы поглощенного света [24]. Во-вторых, при использовании лазеров с различной частотой повторения результаты экспериментов могут также различаться. При частотах повторения мегагерцового диапазона, которые использовались в [20, 22–24, 27], в ходе эксперимента могут накапливаться долгоживущие продукты, возникающие

при облучении [36]. Это могут быть молекулы в триплетном состоянии [36], фотополимеризованные молекулы [24] или локализованные заряды [30]. Проблемы накопления существенно менее актуальны при частотах повторения менее килогерца и для образцов, содержащих кислород, который очень эффективно «тушит» триплетные молекулы, подавляя фотополимеризацию [11, 37].

Указанные факторы привели к использованию большого числа различных механизмов для объяснения наблюдавшейся в разных экспериментах релаксации в пленках С60 в фемтосекундном диапазоне. Это захват носителей, характерный для неупорядоченных полупроводников [23], прыжковый перенос носителей [20], процессы рассеяния носителей и релаксации решетки [3, 21, 28, 33], дисторсия решетки при самозахвате экситонов, присутствующая сопряженным полимерам [21], процессы внутримолекулярной релаксации [22], взаимодействие и аннигиляция экситонов [1, 6, 25, 26, 27, 29–32, 34]. Существенным моментом интерпретации всех этих экспериментов является предположение, что в момент возбуждения возникает только один компонент, который в ходе своей релаксации может превращаться в другие промежуточные состояния и фотопродукты. Природа первичного компонента в различных работах трактовалась по-разному (френкелевский экситон [27, 29], экситон с переносом заряда [38], молекула в возбужденном состоянии [1, 3, 6, 21, 22, 24–26, 30–32], носители заряда [23, 28, 33] и т.д.), соответственно предлагались и различные механизмы релаксации. С другой стороны, из экспериментов по фотопроводимости следует, что, поскольку квантовый выход генерации носителей всегда меньше единицы, при прямом оптическом возбуждении должны возникать как заряженные, так и нейтральные компоненты, при этом характер их релаксации может существенно различаться. При исследовании релаксации в экспериментах типа возбуждение–зондирование разные компоненты (и их механизмы релаксации) могут проявляться при зондировании в разных областях спектра — и в таком случае характерные особенности этих механизмов могут быть изучены сравнительно просто, даже если релаксация разных компонентов происходит в одном и том же временном масштабе. Однако сильное перекрытие широких спектральных линий возникающих фотопродуктов, типичное для твердых тел, может существенно затруднить исследования. Однокомпонентная трактовка связана, по-видимому, с тем, что в подавляющем большинстве работ зондирование

осуществлялось только на одной длине волны, чаще всего на той же, что и возбуждение. При такой постановке эксперимента в принципе невозможно обнаружить многокомпонентность исследуемой системы возбужденных молекул. В экспериментах с широкополосным зондированием в большинстве случаев (если не во всех) интенсивность возбуждения была такой, что возбуждалось более 10% всех молекул. При такой доле возбужденных молекул основным каналом их релаксации является синглет-синглетная аннигиляция соседних молекул [1, 25, 30–32, 34], что существенно затрудняет исследование других быстрых каналов распада.

В настоящей работе описаны эксперименты типа возбуждение–зондирование с широкополосным зондированием при доле возбужденных молекул не более нескольких процентов, что позволило существенно снизить роль аннигиляционных процессов и наблюдать динамику возникновения и распада первичных фотопродуктов как нейтральных, так и заряженных, при разных уровнях возбуждения. Были проведены отдельные исследования по выяснению влияния кислорода на наблюдаемую релаксацию, а также по выяснению условий, в которых начинают существенно сказываться эффекты накопления фотопродуктов. Релаксация была прослежена от самых ранних стадий до задержек порядка 0.5 нс без изменения условий возбуждения и зондирования, что позволило идентифицировать природу релаксирующих компонентов.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах методом фемтосекундного возбуждения–зондирования исследовалась динамика разностных спектров поглощения пленок С60 толщиной 140–190 нм, напыленных на кварцевые подложки, при возбуждении их 100 фс импульсами на длинах волн 645 нм ( $10^{10}$ – $10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>), 345 нм и на 367 нм ( $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>). Измерялась также энергия, поглощенная образцом.

Типичный спектр оптического поглощения исследованной пленки, представленный на рис. 1, аналогичен спектрам, описанным в более ранних работах. Три сильных полосы поглощения с максимумами на длинах волн 345, 270 и 220 нм (рис. 1) относятся к переходам  $h_g g_g - t_{1u}$ ,  $h_u - h_g$  и  $h_g g_g - t_{2u}$  соответственно (рис. 2) в согласии с обозначениями из предыдущих работ. Группа слабых линий вблизи 600 нм связана с запрещенными молекулярными

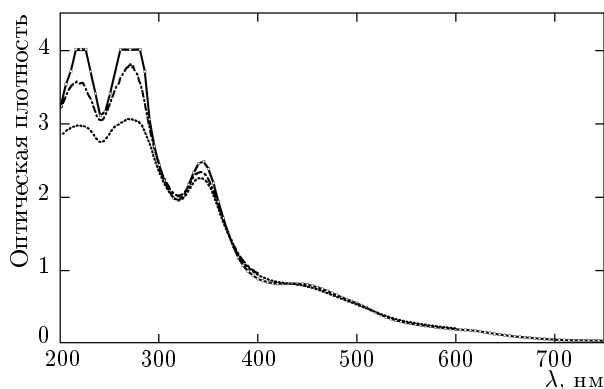


Рис. 1. Спектр линейного поглощения пленки С60 толщиной 140 нм, используемой в эксперименте. Сплошная линия — спектр сразу после напыления, пунктир с точками — спектр после 30 ч, точки — после 50 ч облучения лазерными импульсами

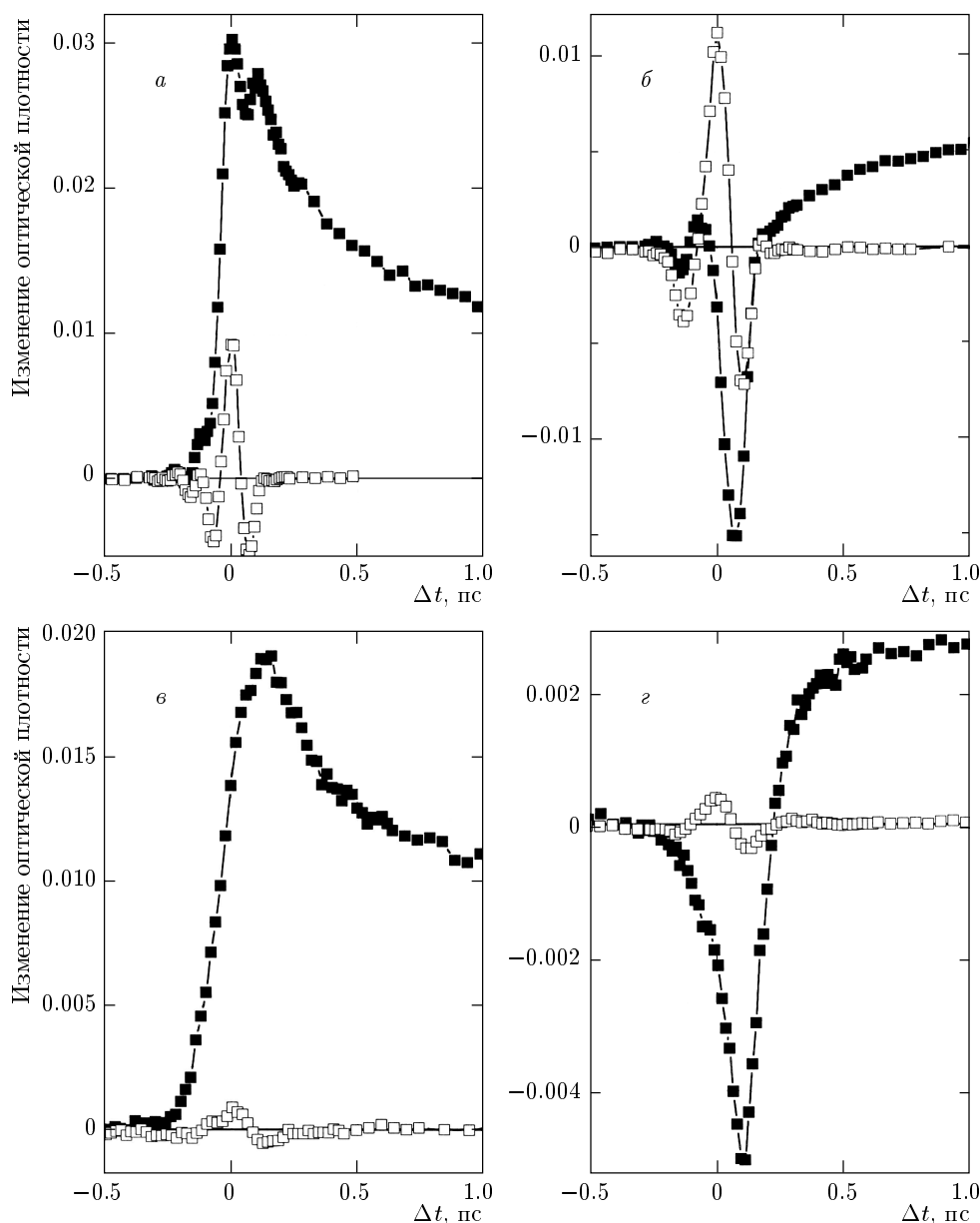
ми переходами  $h_u-t_{1u}$  (НОМО–LUMO), проявляющимися за счет связи Герцберга–Теллера. В [39] было показано, что температурные зависимости интенсивности полос 450 и 600 нм существенно различны. Поэтому полоса на 450 нм, связанная с проявлением эффектов твердого тела [40], отнесена к разрешенному переходу  $h_u-t_{1g}$  в возбужденные состояния, имеющие симметрию  $T_{1u}, T_{2u}, H_u, G_u$ . Дипольно-разрешенный характер этого перехода подтвержден также недавними экспериментами. Длина волны 645 нм соответствует возбуждению  $h_u-t_{1u}$  (ниже порога подвижности), длина волны 367 нм (в ряде экспериментов использовалось также возбуждение на 345 нм) — возбуждению  $h_g g_g-t_{1u}$  (выше порога подвижности).

Зондирование осуществлялось слабыми импульсами фемтосекундного суперконтинуума в спектральном интервале 400–1100 нм в диапазоне задержек от  $-1$  пс до 550 пс. Частота следования лазерных импульсов составляла 5 кГц. Точность измерения разностных спектров, обеспечиваемая системой регистрации, была не хуже  $10^{-4}$  (в единицах оптической плотности) при суммировании 2500 импульсов возбуждения на каждую экспериментальную точку. Ошибки измерений в каждом конкретном эксперименте определялись главным образом степенью однородности исследуемого образца. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

При проведении измерений вблизи нуля задержки регистрируемый от образца сигнал содержит также отклик подложки [25], вклад которого может быть весьма существенным. Поэтому во всех экспериментах сигнал от подложки измерялся отдельно. Рисунок 3 демонстрирует соотношение сигналов от образца и от подложки при возбуждении на 345 и 645 нм. Можно видеть, что в последнем случае (рис. 3а, б) вклад отклика подложки вблизи нуля задержки достаточно велик. Тем не менее точность измерений позволяла учесть этот вклад и провести коррекцию полученных кинетик релаксации и разностных спектров. Все приведенные ниже экспериментальные данные скорректированы с учетом указанного вклада. Кроме того, регистрация сигнала от подложки позволяла определить положение нуля задержки в измеряемых кинетиках релаксации при зондировании на различных длинах волн.

С учетом достаточно высокой частоты повторения возбуждающих импульсов (5 кГц) были проведены специальные измерения по проверке эффектов накопления фотопродуктов в ходе экспериментов [36]. Было обнаружено, что при возбуждении неподвижного образца на 367 и 345 нм вид наблюда-

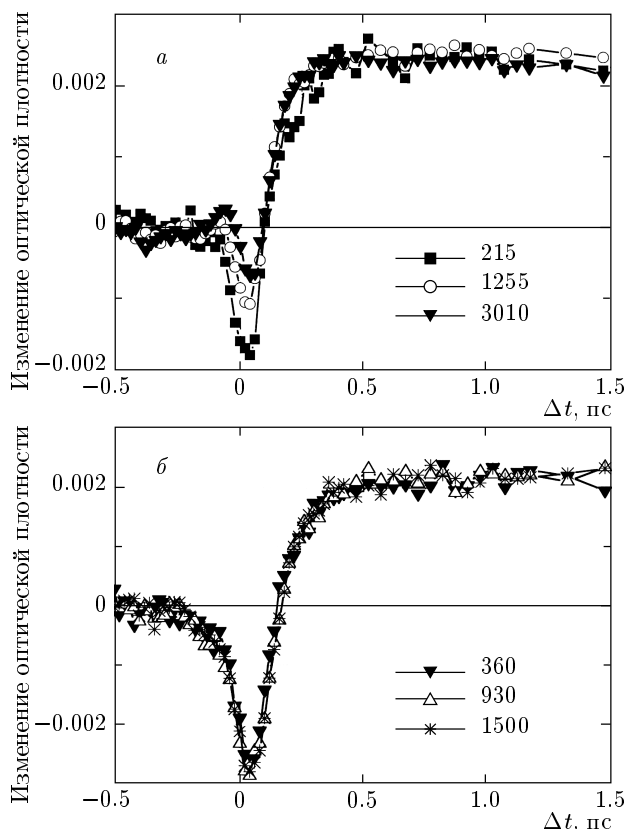
Рис. 2. Схема энергетических уровней С60 в пленке в исследуемой области спектра



**Рис. 3.** Изменение оптической плотности разностного спектра образца (темные квадраты) и чистой подложки (светлые квадраты) вблизи нуля задержки; возбуждение 645 нм, зондирование 550 (а) и 500 нм (б); возбуждение 345 нм, зондирование 550 (в) и 500 нм (г)

емых кинетик релаксации существенно менялся по мере увеличения экспозиции (рис. 4а), причем при облучении пленок со стороны подложки скорость изменения была в несколько раз больше, чем при облучении их со стороны воздушной среды. Очевидно, этот эффект связан с накоплением фотопродуктов при облучении пленок в ходе эксперимента. Поэтому в последующих экспериментах образец постоянно перемещался в направлении, перпендикулярном лазер-

ному лучу. Скорость перемещения подбиралась таким образом, чтобы вид кинетик релаксации и разностных спектров не менялся при увеличении экспозиции (рис. 4б). Кроме того, в ходе эксперимента наблюдалась и более медленная деградация образца под воздействием лазерного излучения, приводящая к изменению спектра линейного поглощения (линейного спектра) (см. рис. 1). Поэтому линейные спектры регулярно контролировались, а деградировав-



**Рис. 4.** Влияние эффектов накопления на динамику релаксации в пленке С60 в полосе 500 нм при неподвижном (верхний рисунок) и движущемся (нижний рисунок) образце. Возбуждение импульсами на длине волны 345 нм со стороны подложки ( $3 \cdot 10^{-4}$  Дж/см<sup>2</sup> в импульсе). Цифрами указано количество импульсов возбуждения (тысяч штук), упавших на образец в процессе регистрации соответствующей зависимости

шие образцы заменялись новыми.

При возбуждении в фундаментальной полосе поглощения (на 345 и 367 нм) в некоторых спектральных диапазонах зондирования наблюдалось значительное отличие кинетик в пленках, облучаемых со стороны подложки и со стороны воздушной среды (рис. 5), что связано, по нашему мнению, с разным содержанием кислорода в исследуемом объеме образца (см. ниже). Образцы содержались в воздухе, поэтому, чтобы уменьшить влияние кислорода, пленки облучались со стороны подложки.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Было обнаружено, что основные полосы, наблюдаемые в разностных спектрах, одни и те же при

разных длинах волн возбуждения. Наиболее интересная с точки зрения исследования динамики носителей заряда часть разностных спектров, полученная при возбуждении пленки толщиной 190 нм импульсами на длине волны 367 нм при нескольких значениях задержек между возбуждающим и зондирующим импульсами, приведена на рис. 6. Сразу после возбуждения наблюдается уменьшение поглощения образца (выцветание) сложной временной формы в области 430–520 нм, затем увеличение поглощения в широкой полосе с максимумом вблизи 550 нм. В более длинноволновой области наблюдалось возникновение бесструктурного поглощения со слабо выраженным максимумом в районе 900 нм. Более подробно динамика возникновения и релаксации спектральных изменений исследовалась на основании наблюдений кинетик релаксации, полученных при зондировании образца с плавным изменением задержки на фиксированных длинах волн. Анализ динамики изменения разностного спектра показал, что в исследованном спектральном диапазоне можно выделить несколько областей, внутри которых кинетики распада одинаковы, а кинетики релаксации, наблюдаемые в разных областях, имеют существенно различный характер (рис. 7). Использование больших временных задержек позволяет видеть это достаточно отчетливо (рис. 7а). Различие релаксаций, наблюдаемых в разных спектральных диапазонах зондирования (400–530 нм, 450–700 нм, 700–1100 нм) при одинаковых условиях возбуждения, свидетельствует о разной природе этих характерных полос (для простоты мы обозначили их соответственно как полосы 500, 600 и 900 нм). Это означает, что одновременно существуют по меньшей мере 3 различных компонента, каждый из которых релаксирует со своей кинетикой. Характерные полосы этих компонентов в разностном спектре сильно перекрываются. Кроме того, характер релаксации в разных полосах по-разному зависит от интенсивности возбуждения и от количества кислорода в исследуемом объеме образца. Обсудим различия, наблюдавшиеся при возбуждении на 367 (345) и 645 нм. Во-первых, это разница в кинетиках релаксации полосы 500 нм в первые несколько пикосекунд (рис. 8). Во-вторых, отношение максимумов оптических плотностей широкой бесструктурной полосы 900 нм и наиболее интенсивной полосы спектра 600 нм примерно втрое меньше в случае возбуждения на 645 нм. Кроме того, в последнем случае скорость релаксации в полосе 600 нм возрастала с интенсивностью возбуждения, но всегда была меньше, чем при возбуждении на 367 нм, где такой зависимости не наблюдалось. В

обоих случаях релаксация в полосе 900 нм ускорялась с ростом интенсивности возбуждения, а в полосе 500 нм практически не зависела от нее. Что касается облучения образца с разных сторон, то это влияло на результат только при возбуждении на 367 и 345 нм. При возбуждении со стороны воздушной среды наблюдалось замедление релаксации полос 500 и 900 нм на начальном этапе и ускорение релаксации при задержках порядка десятков пс (рис. 5а, б). Релаксация в полосе 600 нм не зависела от направления облучения образца во всем диапазоне задержек (рис. 5в).

Одна из наиболее существенных черт разностных спектров, наблюдаемых для всех длин волн возбуждения, — появление во время возбуждающего импульса характерных особенностей в спектральном диапазоне 400–530 нм (рис. 6, «провалы» в поглощении на 465 и 500 нм), которые хорошо видны и при максимальной задержке 550 пс (рис. 6б). Следует отметить, что эти особенности, а также поглощение в полосах 600 и 900 нм появляются с фронтом нарастания, определяемым длительностью возбуждающего импульса. Затем наблюдается эволюция формы разностного спектра в полосе 600 нм: его коротковолновый край сдвигается в сторону меньших длин волн при практически неизменной форме длинноволнового края (рис. 9). На рисунке 10 приведены результаты вычитания разностного спектра с задержкой 0.1 пс из спектров с большими задержками (перед этим все разностные спектры были нормированы на максимальное поглощение вблизи 560 нм). Приведенные данные отчетливо демонстрируют, что наблюдаемые на рис. 9 изменения формы разностного спектра, начиная с задержки 100 фс, связаны с возникновением полосы поглощения вблизи 500 нм. Подробная динамика возникновения этого поглощения, а также более ранних стадий фотоиндуцированных изменений в полосе 500 нм при разных условиях возбуждения представлена на рис. 5а, 7б, 8. Во всех кинетиках релаксации возникшее в начальный момент выцветание быстро сменяется поглощением. При возбуждении на 345 и 367 нм фронт появления выцветания определяется фронтом возбуждающего импульса. Как видно из рис. 5а, кинетика появления поглощения в полосе 500 нм имеет затянутый фронт, причем при облучении со стороны воздушной среды он затянут больше, а величина возникающего поглощения меньше. При возбуждении на 645 нм наблюдался более сложный характер появления выцветания (рис. 8), а динамика появления поглощения не зависела от того, с какой стороны облучался образец.

В экспериментах наблюдалась линейная зависимость поглощенной в пленке энергии от падающей на всех длинах волн возбуждения.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

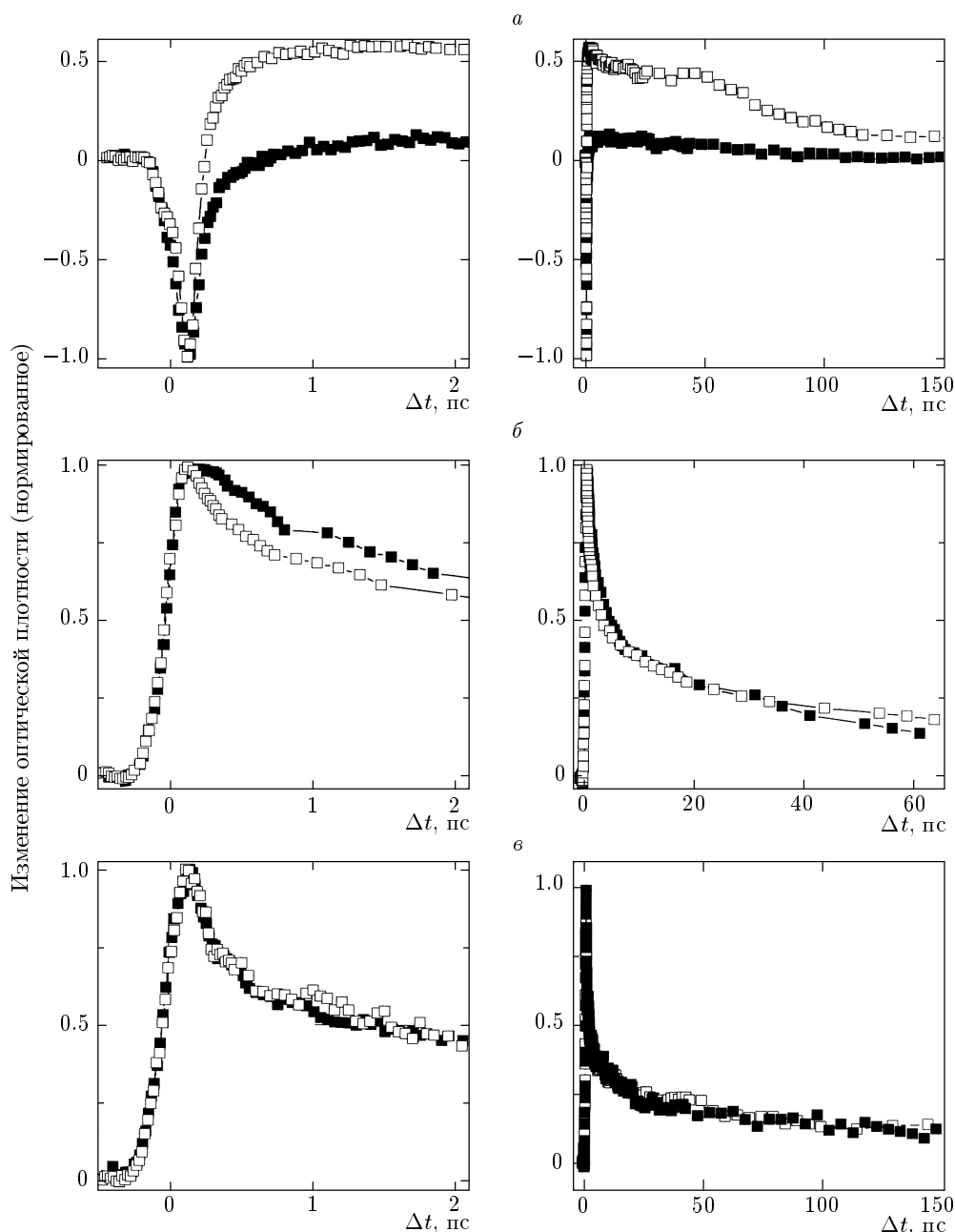
Характерное выцветание с максимумами на 465 и 500 нм в разностном спектре пленок С60 при малых задержках наблюдалась ранее при возбуждении выше порога подвижности (на 530 и 478 нм [33], 419 и 383 нм [38]). Те же спектральные особенности наблюдались в фотомодуляционных экспериментах [41], где было отмечено сходство данной области разностного спектра со спектром электроабсорбции пленок С60 [42], на основании чего их происхождение было связано с электроабсорбционными изменениями спектра молекул в основном состоянии в локальных электрических полях возникающих носителей заряда [43]. Эти изменения  $\Delta D$  пропорциональны квадрату электрического поля и в случае изотропной среды с хаотически ориентированными молекулами имеют вид

$$\Delta D = \frac{1}{2} \frac{\partial D}{\partial E} \Delta p F^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^2 D}{\partial E^2} (\Delta m)^2 F^2, \quad (1)$$

где  $\Delta p$  и  $\Delta m$  — изменение поляризуемости и дипольного момента молекулы в электрическом поле  $F$ , а  $D(E)$  — зависимость оптической плотности от энергии фотона (линейный спектр поглощения).

В экспериментах [38], проведенных при 80 К, наблюдавшееся на 465 и 500 нм выцветание связывается с возбуждением экситона с переносом заряда, а дальнейшая релаксация интерпретируется, как самозахват экситона и переход его в долгоживущее триплетное состояние. Электроабсорбционное происхождение наблюдаемых в нашем эксперименте полос представляется более правдоподобным, так как выцветание полосы 450 нм (см. рис. 1) за счет опустошения основного состояния при возбуждении должно было бы давать гладкую полосу с максимумом на 450 нм в разностном спектре, а не двухполосную структуру, наблюдаемую в эксперименте (рис. 6). Кроме того, недавние исследования [44] показали, что экситону с переносом заряда принадлежит только полоса 500 нм, а полоса 465 нм связана с дипольным переходом френкелевского экситона. В отличие от [38] мы не наблюдали также и долгоживущего (порядка 250 нс) самозахваченного экситона, во всяком случае основная доля релаксации в полосе 500 нм происходит в 100 пс масштабе (рис. 7а).

Электрическое поле возбуждающего лазерного импульса также может приводить к возникновению

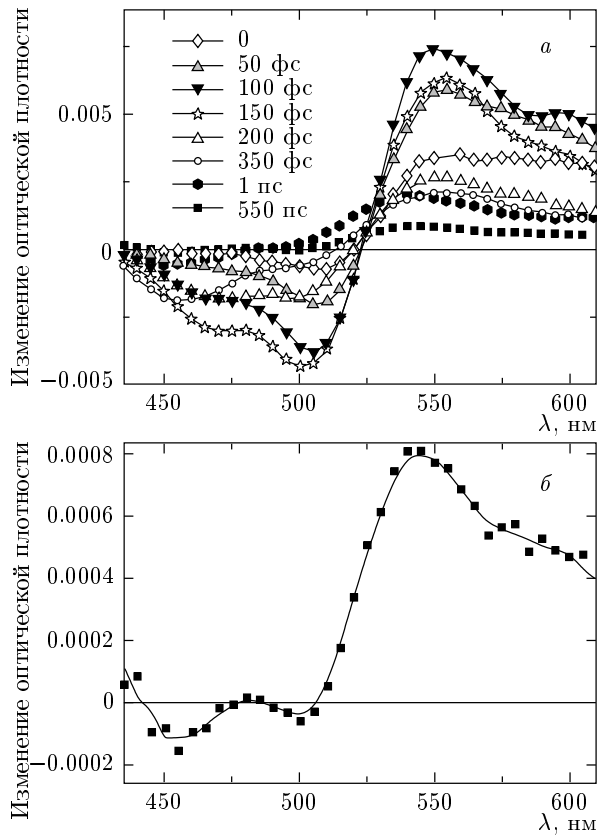


**Рис. 5.** Кинетики релаксации в полосах 500 нм (а), 900 нм (б) и 600 нм (в), полученные при возбуждении импульсом на 367 нм со стороны подложки (светлые квадраты) и со стороны воздушной среды (темные квадраты). Все зависимости нормированы на максимальные значения сигнала

электроабсорбционных изменений, пропорциональных квадрату поля (см. формулу (1)), однако в условиях наших экспериментов этот вклад незначителен. Это было установлено в специально проведенных экспериментах, в которых при возбуждении тех же пленок С60 на 800 и 1280 нм не наблюдалось регистрируемого сигнала в разностном спектре в обла-

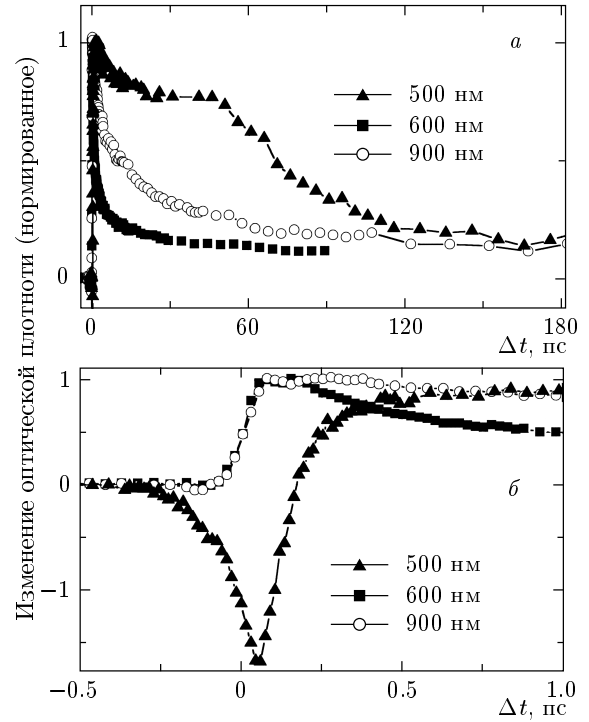
сти 500 нм. На основании вышеизложенного можно заключить, что появление в разностном спектре особенностей, характерных для спектра электроабсорбции пленок С60 [42], которые не исчезают вплоть до максимальных задержек (рис. 6), свидетельствует о возникновении локальных электрических полей в образце при генерации носителей электриче-



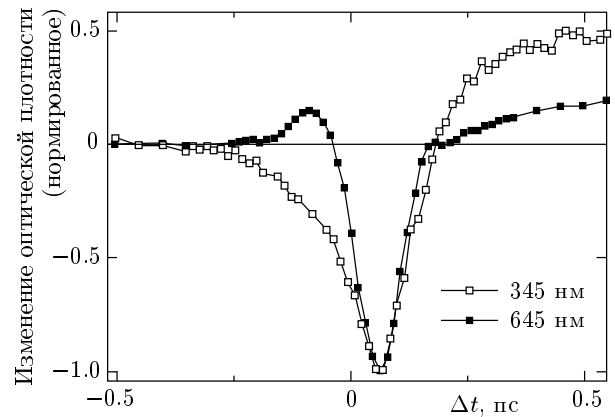


**Рис. 6.** Разностные спектры, наблюдавшиеся при возбуждении пленки С60 толщиной 190 нм импульсом длительностью 100 фс на 367 нм ( $3 \cdot 10^{-4}$  Дж/см<sup>2</sup>) при разных задержках. Величины задержек указаны на рисунке (а). Разностный спектр для максимальной задержки 550 пс в увеличенном масштабе (б)

ских зарядов за счет оптического возбуждения как на 367 и 345 нм, так и на 645 нм. Из разностных спектров рис. 6 можно видеть, что динамика установления электроабсорбционных изменений вблизи нуля задержки довольно сложная: выцветание на 500 нм опережает выцветание на 465 нм, достигая при этом больших максимальных значений (задержка 150 фс), после чего наблюдается также более быстрый спад этого выцветания. Такое поведение разностного спектра может быть связано с динамикой изменения поляризуемости и дипольного момента молекул в основном состоянии при появлении электрического поля. Другое возможное объяснение — возникновение короткоживущего экситона с переносом заряда, приводящее к дополнительному выцветанию полосы 500 нм. В любом случае для выяснения физических процессов в этом временном интервале необходимы эксперименты с лучшим времен-



**Рис. 7.** Типичные кинетики релаксации, наблюдавшиеся в полосах 500, 600 и 900 нм при больших (а) и малых (б) задержках. Все зависимости нормированы на максимальные значения поглощения



**Рис. 8.** Кинетики релаксации в полосе 500 нм вблизи нуля задержки при возбуждении на 645 и 345 нм. Зависимости нормированы на максимальные значения сигнала

ным разрешением.

Основными носителями заряда в пленках С60 являются электроны проводимости [17, 18]. Естественно ожидать, что при возбуждении молекул С60 электроны должны появляться вместе с катионами (дыр-

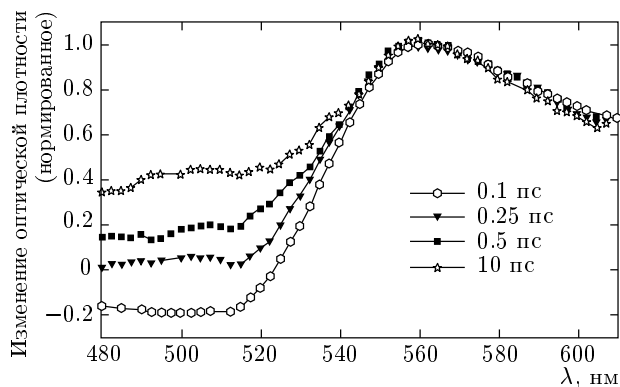


Рис. 9. Форма разностных спектров при разных задержках. Все спектры нормированы на максимальные значения сигнала

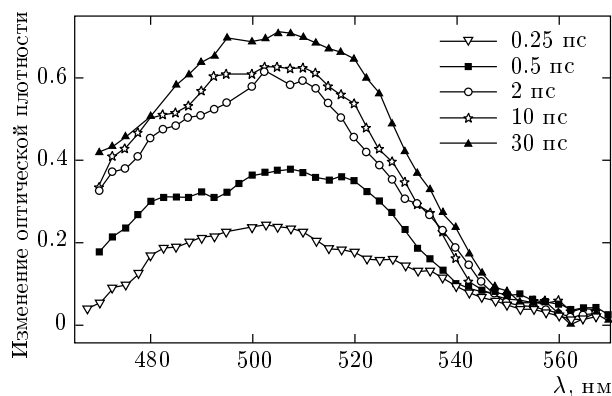


Рис. 10. Динамика возникновения полосы поглощения 500 нм в разностном спектре при задержках больше 100 фс (соответствующие задержки указаны на рисунке)

ками). Электрическое поле возникших зарядов приводит к электроабсорбционным изменениям спектра невозбужденных молекул (рис. 6) за счет изменения их поляризуемости и дипольного момента (формула (1) [43]). Кроме того, в момент возбуждения должны появляться и нейтральные молекулы в возбужденном состоянии, поскольку квантовый выход носителей заряда меньше единицы. К сожалению, в литературе практически отсутствуют данные по спектрам катионов и анионов С60 в пленках. В растворах оба иона поглощают во всем видимом и ближнем ИК диапазоне и имеют сходную спектральную структуру с максимумами поглощения в ближнем ИК диапазоне. При этом сечение поглощения катиона меньше, а его характерные полосы лежат в более коротковолновой части спектра (в районе 800 и 1000 нм по

сравнению с 950 и 1100 нм для аниона) [45]. Разумно предположить, что за счет эффектов твердого тела в пленках характерные полосы поглощения носителей заряда сдвинуты в длинноволновую сторону по сравнению с растворами так же, как это имеет место для нейтральных молекул [39]. Однако величина этих сдвигов не известна, поэтому в данной работе для идентификации полос в разностном спектре использовалось то обстоятельство, что заряженные и нейтральные компоненты по-разному взаимодействуют с кислородом. Хорошо известно, что наличие кислорода кардинально влияет на фотопроводимость, благодаря тому что он создает в С60 очень эффективные глубокие ловушки для носителей заряда [15, 17, 18]. Так как кислород в обычных условиях накапливается в свежеприготовленных пленках С60 на глубине порядка 20 нм от границы раздела пленка–воздух [46], его влияние может быть обнаружено в экспериментах с коротковолновым возбуждением, для которого глубина поглощения существенно меньше толщины пленки (для 367 нм это около 40 нм). Таким образом, сравнивая данные, полученные при возбуждении пленки на 367 и 345 нм со стороны воздушной среды и со стороны подложки, можно сделать выводы о влиянии кислорода на динамику рассматриваемых процессов. В результате таких исследований обнаружено влияние кислорода на кинетику релаксации полосы 500 нм (рис. 5а), в несколько меньшей степени — на кинетику релаксации полосы 900 нм (рис. 5б) и не обнаружено практически никакого влияния на кинетику релаксации полосы 600 нм (рис. 5в). Из этого можно заключить, что первые две кинетики отражают релаксацию заряженных компонентов, а последняя — нейтральных, т. е. возбужденных молекул С60\*. Возникновение полос 600 и 900 нм, а также электроабсорбционных изменений в спектре происходит с фронтом нарастания, определяемым длительностью импульса (рис. 7б). Поэтому полоса 900 нм приписана катиону С60<sup>+</sup>, появляющемуся одновременно с электроном проводимости.

Быстрый спад выцветания в кинетике 500 нм (рис. 5а, 7б, 8) интерпретирован в [33] как уменьшение влияния локальных полей (и, следовательно, исчезновение вызванных ими электроабсорбционных изменений) из-за их экранировки при возрастании плотности носителей во время возбуждающего импульса. В наших экспериментах наблюдалось возрастание величины выцветания с ростом интенсивности возбуждения, что противоречит концепции экранировки. Кроме того, как уже отмечалось, электроабсорбционные изменения наблюдаются в разност-

ных спектрах вплоть до самых больших задержек (рис. 6). Поэтому мы связываем эту часть кинетики не с релаксацией выцветания, а с возникновением на 500 нм дополнительного поглощения с сильно затянутым по времени фронтом (см. выше). Как видно из рис. 5а, длительность этого фронта сильно зависит от наличия кислорода, который сам по себе имеет малую подвижность. Из этого можно заключить, что в быстром возникновении поглощения принимает участие носитель заряда с высокой подвижностью, т. е. электрон проводимости  $e^-$ , подвижность которого на несколько порядков выше подвижности дырки  $C60^+$  [17, 18]. Мы связываем рост поглощения в полосе 500 нм, наблюдавшийся при задержках 0.1–10 пс (рис. 10), с захватом  $e^-$  невозбужденными молекулами с образованием возбужденного аниона  $C60^-$ , имеющего достаточно сильное поглощение в этой полосе. Эффективность такого процесса обусловлена высоким значением сродства к электрону для  $C60$  (2.65 эВ [18]). В присутствии кислорода  $e^-$  эффективно захватывается глубокими ловушками, поэтому скорость образования и выхода аниона падает (рис. 5а). Одновременно с процессом образования возбужденных анионов при захвате электронов идет релаксация анионов и гораздо более медленная рекомбинация анионов и катионов, что приводит к спаду поглощения в кинетике релаксации, наблюдаемой в полосе 500 нм. Наблюдавшееся в эксперименте «затягивание» спада поглощения в этой кинетике (рис. 7а) может быть связано с постепенно замедляющимся (вследствие уменьшения концентрации электронов проводимости) образованием возбужденных анионов.

Различия, наблюдавшиеся при возбуждении на разных длинах волн, обусловлены, по-видимому, разными механизмами генерации носителей заряда. При возбуждении на 367 и 345 нм, т. е. выше порога подвижности, носители возникают в течение всего импульса, при этом электроабсорбционное выцветание превосходит поглощение возбужденных молекул на переходе  $t_{1u}-h_g$ . Для генерации свободных носителей при возбуждении на 645 нм молекула  $C60$  должна поглотить более одного кванта. Предполагая, что коэффициент двухфотонного поглощения на 645 нм близок к значениям, измеренным на 620 нм [5], можно заключить, что в том диапазоне энергий, где измерялись кинетики и разностные спектры, сечение двухфотонного поглощения того же порядка или несколько превосходит сечение линейного поглощения, измеренное на спектрофотометре. Поэтому при возбуждении на 645 нм носители генерируются за счет двухфотонного по-

глощения главным образом в наиболее интенсивной части возбуждающего импульса. Об этом свидетельствует и более сложная форма кинетики релаксации 500 нм в этом случае (рис. 8). На переднем фронте возбуждающего импульса двухфотонное поглощение меньше однофотонного, поэтому носителей заряда мало, основная часть возбужденных молекул находится в состоянии  $t_{1u}$ , поглощение которого на длине волны 500 нм больше, чем из основного состояния (разрешенный переход  $t_{1u}-h_g$ ), поэтому в разностном спектре наблюдается поглощение. С приближением интенсивности облучения к максимуму возбуждающего импульса двухфотонное поглощение становится преобладающим, при этом возникают носители заряда, приводящие к электроабсорбционному выцветанию полосы 500 нм. В случае возбуждения на 367 и 345 нм носители и вызванное ими выцветание возникают уже на переднем фронте. Очевидно, что квантовый выход генерации носителей на длине волны 645 нм должен быть существенно меньше. Это подтверждается меньшим отношением интенсивностей полос 900 и 600 нм, наблюдавшимся в настоящем эксперименте, по сравнению со случаем возбуждения на 345 и 467 нм, и согласуется с данными работ по фотопроводимости [14–17]. О преобладании двухфотонного поглощения при возбуждении на 645 нм в условиях нашего эксперимента говорит также и тот факт, что в разностном спектре не наблюдалась интенсивная полоса с максимумом вблизи 680 нм, приписываемая поглощению на разрешенном переходе  $h_g g_g - h_u$ , возникающем при появлении вакансий на уровне  $h_u$  за счет возбуждения с этого уровня [33]. Это означает, что большая часть молекул возбуждается не при переходе с уровня  $h_u$ , а при двухфотонном переходе  $h_g g_g - t_{1g}$ . При этом кинетическая энергия возникающих электронов проводимости выше, чем при возбуждении на 367 и 345 нм (переход  $h_g g_g - t_{1u}$ ), что приводит к более быстрому образованию аниона при возбуждении на 645 нм (ср. кинетику релаксации 500 нм, рис. 8), наблюдавшегося в наших экспериментах. Релаксация незаряженных возбужденных молекул (полоса 600 нм) может быть связана с тушением экситонов носителями заряда за счет диполь-дипольного взаимодействия [47] или с испусканием фононов [28].

Исходя из вышесказанной картины можно прокомментировать наблюдавшиеся при возбуждении на 367 нм особенности эффектов накопления фотопродуктов (рис. 4а). Мы связываем их с фотополимеризацией  $C60$  в пленке при достаточно длительном облучении [37]. В пользу этого предположения

говорит тот факт, что процесс накопления значительно замедляется в присутствии кислорода, что связано с эффективным тушением кислородом молекул  $C_{60}$  в триплетном состоянии, участвующих в фотополимеризации [37]. Кроме того, доза излучения, при которой наблюдаются изменения в кинетике релаксации неподвижных образцов, соответствует поглощению более  $10^4$  квантов на молекулу, что хорошо согласуется с данными по фотополимеризации [36, 37, 46]. Наблюдаемое в процессе накопления увеличение скорости образования возбужденного аниона (и соответствующее уменьшение амплитуды выцветания в кинетике релаксации 500 нм, см. рис. 4а) может быть связано с увеличением подвижности свободных электронов из-за увеличения фотопроводимости  $C_{60}$  при фотополимеризации [48].

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что при возбуждении пленок  $C_{60}$  100 фс импульсами на длинах волн 645 нм ( $10^{10}$ – $10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>) и 367 (345) нм ( $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>) за время импульса образуются как первичные носители заряда — электроны проводимости и локализованные катионы, приводящие к возникновению локальных электрических полей в образце, — так и нейтральные молекулы в возбужденном состоянии. Самые быстрые релаксационные процессы происходят с участием наиболее мобильных компонентов — электронов проводимости. Это захват электронов молекулами  $C_{60}$  с образованием возбужденных анионов, рекомбинация электронов и катионов, захват электронов глубокими ловушками (при наличии кислорода). Локализованные катионы и анионы рекомбинируют и захватываются глубокими ловушками существенно медленнее. При возбуждении на 367 и 345 нм первичные носители заряда возникают в результате прямого оптического возбуждения, а при возбуждении на 645 нм — за счет двухфотонного поглощения, поэтому в последнем случае квантовый выход значительно ниже. Заметного проявления синглет-синглетной аннигиляции не наблюдалось в обоих случаях, поэтому аннигиляционные процессы не играют существенной роли в генерации носителей заряда.

Авторы признательны Г. Тринкунасу за ценные обсуждения, а также Н. Ф. Стародубцеву за помощь в изготовлении образцов.

Работа выполнена при поддержке Российско-

го фонда фундаментальных исследований (проект 00-02-16660), Шведского института и Шведской королевской академии наук.

### ЛИТЕРАТУРА

1. S. R. Flom, R. Pong, F. J. Bartoli, and Z. H. Kafafi, *Phys. Rev. B* **46**, 12598 (1992).
2. G. B. Talaparta, N. Manickam, M. Samoc et al., *J. Phys. Chem.* **96**, 5206 (1992).
3. M. J. Rosker, H. O. Marcy, T. Y. Chang et al., *Chem. Phys. Lett.* **196**, 427 (1992).
4. W. Ji, S. H. Tang, G. Q. Xu et al., *J. Appl. Phys.* **74**, 3669 (1993).
5. I. V. Bezel, S. V. Chekalin, Yu. A. Matveets et al., *Chem. Phys. Lett.* **218**, 475 (1994).
6. S. R. Flom, F. J. Bartoli, H. Sarkas et al., *Phys. Rev. B* **51**, 11376 (1995).
7. L. Tutt and A. Kost, *Nature* **356**, 225 (1992).
8. J. Wray, K. Liu, C. Chen et al., *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2785 (1994).
9. P. Wurz, K. Lykke et al., *J. Phys. Chem.* **96**, 10129 (1992).
10. D. Palit, A. Sapre, J. Mittal, and C. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **195**, 1 (1992).
11. J. Arbogast, A. Darmanyan, C. Foote et al., *J. Phys. Chem.* **95**, 11 (1991).
12. A. Hebard, M. Rosseinsky, R. Haddon et al., *Nature* **350**, 600 (1991).
13. K. A. Wang, *Nature* **356**, 585 (1992).
14. C. H. Lee, G. Yu, D. Moses et al., *Phys. Rev. B* **48**, 8506 (1993).
15. D. Moses, C. H. Lee, B. Kraabel et al., *Synth. Metals* **70**, 1419 (1995).
16. S. Kazaoui, R. Ross, and N. Minami, *Phys. Rev. B* **52**, 11665 (1995).
17. S. Priebe, B. Pietzak, and R. Konnenkamp, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2160 (1997).
18. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, in: *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York (1996).
19. E. A. Katz, V. Lyubin, D. Faiman et al., *Sol. St. Comm.* **100**, 781 (1996).

20. R. A. Cheville and N. J. Halas, *Phys. Rev. B* **45**, 4548 (1992).
21. S. D. Brorson, M. K. Kelly, U. Wenschuh et al., *Phys. Rev. B* **46**, 7329 (1992).
22. S. B. Fleischer, E. P. Ippen, G. Dresselhaus et al., *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3241 (1993).
23. T. Juhasz, X. H. Hu, C. Suarez et al., *Phys. Rev. B* **48**, 4929 (1993).
24. S. B. Fleisher, V. Pevzner, D. J. Dougherty et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 296 (1996).
25. С. В. Чекалин, Е. Окессон, В. Сандстрем, В. М. Фарзтдинов, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 296 (1993).
26. T. N. Thomas, R. A. Taylor, J. F. Ryan et al., *Europhys. Lett.* **25**, 403 (1994).
27. D. Dick, X. Wei, S. Jeglinski et al., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2760 (1994).
28. V. M. Farztdinov, Yu. E. Lozovik, Yu. A. Matveets et al., *J. Phys. Chem.* **98**, 3290 (1994).
29. T. W. Ebbesen, Y. Mochizuki, K. Tanigaki, and H. Hiura, *Europhys. Lett.* **25**, 503 (1994).
30. S. L. Dexheimer, W. A. Vareka, D. Mittlemen et al., *Chem. Phys. Lett.* **235**, 552 (1995).
31. S. V. Chekalin, in *Fast Elementary Processes in Chemical and Biological System*, ed. by A. Tramer, AIP Conference Proc. 364, Woodbury, New York (1996), p. 162.
32. S. V. Chekalin, in *Femtochemistry. Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems*, ed. by M. Chergui, World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong (1996), p. 649.
33. V. M. Farztdinov, A. L. Dobryakov, N. R. Ernsting et al., *Phys. Rev. B* **56**, 4176 (1997).
34. D. Boucher, S. V. Chekalin, S. A. Kovalenko et al., *SPIE Proc.* **3239**, 302 (1997).
35. V. Capozzi, G. Casamassima, G. F. Lorusso et al., *Sol. St. Comm.* **98**, 853 (1996).
36. S. V. Chekalin, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1276 (1997).
37. P. Zhou, A. M. Rao, K. A. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2871 (1992).
38. M. Ichida, A. Nakamura, H. Shinohara et al., *Chem. Phys. Lett.* **289**, 579 (1998).
39. J. Hora, P. Panek, K. Navratil et al., *Phys. Rev. B* **54**, 5106 (1996).
40. K. Sinha, J. Menendez, R. C. Hanson et al., *Chem. Phys. Lett.* **186**, 287 (1991).
41. X. Wei, Z. V. Vardeny, D. Moses et al., *Synth. Metals* **49-50**, 549 (1992).
42. B. C. Hess, D. V. Bowersox, S. H. Mardirosian et al., *Chem. Phys. Lett.* **248**, 141 (1996).
43. L. Sebastian, G. Weiser, and H. Bassler, *Chem. Phys.* **61**, 125 (1981).
44. M. Knupfer and J. Fink, *Phys. Rev. B* **60**, 10731 (1999).
45. C. A. Reed and R. D. Bolskar, *Chem. Rev.* **100**, 1075 (2000).
46. C. C. Eloi, J. D. Robertson, A. M. Rao et al., *J. Mater. Res.* **8**, 3085 (1993).
47. M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon Press, Oxford, Oxford University Press, New York (1982).
48. Е. И. Теруков, В. Ю. Давыдов, О. И. Коньков, *Письма в ЖТФ* **22**, 71 (1996).