

СВЕРХБЫСТРЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА И ЭНЕРГИИ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ ФУЛЛЕРЕН – МЕТАЛЛ

*С. В. Чекалин**

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

Поступила в редакцию 3 мая 2006 г.

Методом фемтосекундного возбуждения–зондирования исследованы первичные стадии фотоиндуцированных процессов в пленках C_{60} , легированных оловом, при возбуждении лазерным излучением ($\lambda = 400$ нм) с длительностью импульса 150 фс и зондировании отражения и пропускания в диапазоне 1100–1700 нм. Обнаружена сильная зависимость наблюдавшейся релаксации не только от соотношения количеств металла и фуллерена, но и от их взаимной упаковки в образцах. Наблюдаемая динамика связана с особенностями генерации носителей заряда, а также процессов переноса энергии между молекулами фуллерена и заряда от металла к фуллерену и обратно.

PACS: 42.62.Fi, 78.47.+p, 73.63.-b, 73.40.-c

1. ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнология является в настоящее время наиболее перспективным направлением создания новых материалов. Это направление естественным образом включает в себя два взаимосвязанных ключевых момента: изготовление материалов и изучение их свойств. Второй момент включает изучение как фундаментальных свойств отдельных компонентов («кирпичиков»), входящих в состав наноструктурированного вещества, так и их взаимодействия. Наиболее мощными инструментами для таких исследований являются неразрушающие оптические методы, позволяющие сохранить в ходе исследования все функциональные свойства исследуемого материала. Очевидно, что пространственное распределение компонентов наноструктур, а также их взаимная упаковка в наноструктурированном материале играют определяющую роль в свойствах материала в целом. Информацию об этом можно получить, в частности, исследуя релаксационные свойства вещества. Нанометровые размеры компонентов предполагают, что самые малые времена релаксации воз-

буждений лежат в фемтосекундном диапазоне. Поэтому фемтосекундная спектроскопия может явиться одним из наиболее адекватных методов исследования и сертификации наноструктурированных материалов. Метод фемтосекундной спектроскопии позволяет исследовать динамику колебательных мод в фотовозбужденных нано- и микрообъектах, помещенных в различные матрицы (например, затухание когерентных фононов в металлических или полупроводниковых наночастицах), что является очень чувствительным способом диагностики гетерофазной поверхности. В работах [1–5] был предложен и осуществлен подход к исследованию наноструктур фуллерен–металл методом фемтосекундной лазерной спектроскопии в широком спектральном диапазоне и показано, что динамика сверхбыстрых фотоиндуцированных процессов в таких средах чрезвычайно чувствительна к количественному соотношению и пространственной упаковке компонентов.

Композитные фуллереносодержащие материалы активно изучаются в последние годы в связи с проблемой создания высокоэффективных преобразователей солнечной энергии, материалов нелинейной оптики и оптических компьютеров. При исследовании тонких пленок полимеров с добавкой C_{60} обна-

*E-mail: chekalin@isan.troitsk.ru, marina@ttk.ru

ружено возникновение фотопроводимости с очень высоким квантовым выходом [6], что открывает большие перспективы для применения в ксерографии и для световых ячеек. Открытие сверхпроводимости в C_{60} , допированном щелочными металлами [7], стимулировало развитие нового направления по созданию органических сверхпроводящих материалов.

Настоящая работа посвящена исследованию сверхбыстрых процессов релаксации возбуждения (переноса энергии и заряда) в гетерофазных наноструктурах фуллерен–металл. Исследование процессов переноса заряда в образцах C_{60} , допированных металлом, предпочтительно проводить с монослоями фуллерена, так как, во-первых, только первый слой примыкающих к металлу молекул испытывает значительные изменения электронной структуры из-за взаимодействия с металлом, а во-вторых, именно этот слой очень чувствителен к формированию смешанной фазы [8]. Исследование гетерофазных процессов, в частности происходящих на поверхности металлов в монослоях и субмонослоях адсорбированных молекул, требует высокого вакуума (10^{-11} – 10^{-10} мбар) и достаточно чувствительной регистрирующей аппаратуры. Альтернативным подходом может служить использование многослойных структур или наноструктур металл–адсорбат, приготовленных в виде достаточно толстых пленок. При этом требования к вакууму существенно снижаются, кроме того, изготовленные таким образом гетерофазные структуры защищены от проникновения летучих примесей внутрь пленки и могут быть исследованы без применения дорогостоящей вакуумной техники. Сравнительно большая толщина таких образцов позволяет использовать для их исследования оптические методы (например, комбинационное рассеяние), которые весьма непросто (если вообще возможно) применять в случае одиночных моно- и субмонослоев. Одним из возможных путей создания многослойных образцов является вакуумное напыление с использованием нескольких источников. Именно такой подход использовался в данной работе.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Эксперименты по фемтосекундной спектроскопии пленок чистого C_{60} с широкополосным зондированием в видимой области спектра [9–11] показали, что за время возбуждающего импульса возникают как заряженные, так и нейтральные компонен-

ты. Сопоставление динамики изменения разностных спектров в пленках C_{60} на разных длинах волн позволило провести идентификацию фотоиндуцированных полос и выявить последовательность происходящих после возбуждения процессов. В работах [1, 2] исследовались пленки C_{60} , легированные оловом и титаном. Было обнаружено, что при легировании оловом, в отличие от титана, существенно меняется характер наблюдаемой релаксации. Это стимулировало исследования в фемтосекундном временном масштабе динамики релаксации фотовозбуждения в пленках C_{60} , легированных оловом, с различными пространственной структурой и соотношением количеств фуллерена и металла. Спектральная область зондирования была также существенно расширена по сравнению с предыдущими экспериментами, что дало возможность обнаружить сильную зависимость наблюдаемой релаксации от количественного соотношения и пространственного распределения фуллерена и металла. Первичные стадии релаксации интерпретированы как мгновенный перенос заряда с атома металла на ковалентно-связанную молекулу фуллерена в полимерных цепях и как обмен электроном и перенос энергии возбуждения в системе, состоящей из нанокристаллита металла и аниона C_{60} . Эти процессы сопровождаются релаксацией возбужденной электронной подсистемы металла [3–5].

Настоящая работа посвящена более подробно исследованию процессов релаксации в фотовозбужденных системах C_{60} –Sn разных типов, сформированных в виде тонких пленок на кварцевых подложках. При этом возбуждение осуществлялось на длине волны 400 нм лазерным импульсом длительностью 150 фс, а зондирование фотоиндуцированного пропускания и отражения проводилось в ближнем ИК-диапазоне (1100–1700 нм). Такой выбор спектрального диапазона зондирования обусловлен, во-первых, тем, что здесь находятся полосы поглощения носителей заряда фуллерена, а нейтральные молекулы C_{60} , находящиеся как в основном, так и в возбужденном состоянии, не поглощают. Во-вторых, для длин волн более 550 нм не проявляется электроабсорбционная модификация спектра невозбужденных молекул C_{60} за счет изменения поляризуемости и дипольного момента молекул в электрическом поле возникших зарядов [12], наблюдаемая в более коротковолновом диапазоне. Это существенно упрощает интерпретацию исследуемой динамики разностных спектров. Кроме того, большая оптическая плотность некоторых образцов в видимом диапазоне (см. ниже рис. 3) не позволяет провести

исследование их фотоиндуцированного пропускания в этой области спектра.

3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1. Изготовление и сертификация образцов

Гетерофазные наноструктуры C_{60} -Sn формировались в пленках толщиной 50–150 нм на тонких кварцевых подложках методом вакуумного напыления из двух отдельных источников для металла и фуллерена. Давление в рабочей камере составляло 10^{-5} мм рт. ст. Порошок фуллерена C_{60} (99.9%) испарялся с помощью резистивного нагревателя. Подложка поддерживалась при комнатной температуре. Для формирования потока Sn (99%) применялся метод электронно-лучевого испарения. Стабилизация тока эмиссии электронного пучка обеспечивала постоянную скорость испарения в процессе напыления. Расстояние между источниками фуллерена и металла составляло 42 см. Легирование фуллереновых пленок проводилось как путем одновременного испарения фуллерена и металла из двух испарителей, так и посредством периодического открывания заслонок для паров металла или фуллерена. При напылении образцов подложки располагались вдоль дуги окружности в точках с различным расстоянием до источников (рис. 1), что позволяло в одном процессе получать пленки с различным соотношением количеств металла и фуллерена. Среднее число η атомов олова, приходящихся на одну молекулу фуллерена, менялось от 5 до 3000 для различных условий напыления и позиций образцов. Скорость напыления металла во всех процессах была одинаковой ($1-4 \text{ \AA}/\text{с}$ в зависимости от положения подложки). Диагностика приготовленных таким способом образцов с помощью рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, оптических и КР-спектров показала, что, меняя режим напыления, можно получить пленки, состоящие из полимеров фуллерена, ориентированных кристаллитов олова или аморфных структур. Были получены следующие типы образцов.

1. Полимерные образцы. При одновременном напылении металла и фуллерена (скорость напыления фуллерена от 2.5 до $5 \text{ \AA}/\text{с}$, время напыления 170 с) основным компонентом пленок были полимерные цепочки, упакованные нерегулярным образом.

2. Слоистые образцы. При последовательном поочередном напылении (скорость напыления фуллерена $1.5-3 \text{ \AA}/\text{с}$, 8 пар слоев, время напыления каждого слоя 30 с) образовывались слоистые структуры,

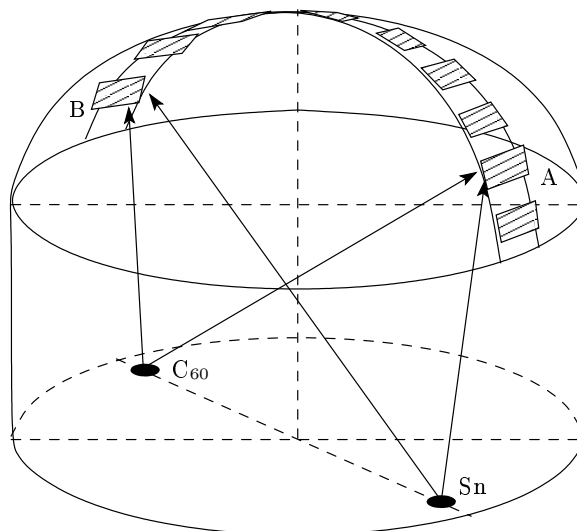


Рис. 1. Схема напыления образцов

в которых нерегулярные аморфные или фрактальные слои металла толщиной 3–12 нм перемежались со слоями молекул фуллерена толщиной 4–8 нм.

3. ПЗ-образцы (образцы с переносом заряда). При поочередном напылении (10 пар слоев, время напыления слоя 30 с) с уменьшенным потоком фуллерена (не более $0.5 \text{ \AA}/\text{с}$) образовывались пленки из ориентированных нано- и микрокристаллитов металла размерами 10–500 нм, покрытых, по-видимому, субмонослоем молекул фуллерена, большая часть которых находилась в ионизованном состоянии из-за переноса электрона с металла. При увеличении количества металла происходил переход от островковых пленок к пленкам с практически сплошным металлическим покрытием.

Рентгеноструктурное исследование пленок, напыленных в различных режимах, показало, что кристаллиты олова образуются только при достаточно малых потоках фуллерена (ПЗ-образцы). Дифрактограммы таких образцов, записанные в режиме $(\theta-2\theta)$ -сканирования с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2, содержали серии рефлексов от кристаллической структуры белого олова. При этом для образца, напыленного в положении А (42 см от источника Sn, 48 см от источника C_{60} , см. рис. 1), наблюдалась ярко выраженная текстура с преимущественной ориентацией (100) кристаллитов перпендикулярно поверхности подложки. Для пленки, напыленной в положении В (58 см от источника Sn, 35 см от источника C_{60}), в дифрактограмме наблюдалось уширение пиков олова, соответствующее размерам нанокристаллитов порядка

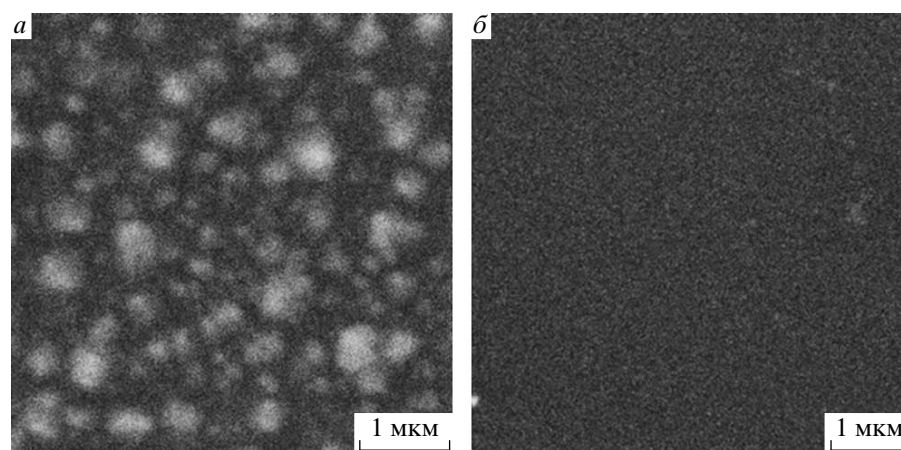


Рис. 2. Электронограммы ПЗ-образцов типа А при $\eta = 1000$ (а) и В при $\eta = 100$ (б)

10 нм. Никаких рефлексов от фуллерена для этих образцов не наблюдалось. Для краткости будем в дальнейшем относить пленки, напыленные в позициях А или В, соответственно к типу А или В. Распределение олова между молекулами C_{60} исследовалось с помощью электронного растрового микроскопа JEOL-840 в режиме вторичных электронов. Для снятия наведенного электронным зондом заряда на поверхность испытуемых образцов предварительно напылялся слой золота толщиной около 10 нм. На электронограмме ПЗ-образца типа А (рис. 2а) отчетливо видны металлические частицы с характерными размерами 50–500 нм, заполняющие большую часть объема пленки. Сделать точную оценку затруднительно из-за размытости границ микрокристаллитов на электронограмме. Размытость границ металлических зерен свидетельствует о том, что на их поверхности находятся заряженные частицы. Такой эффект наблюдался в работе [13] для слоистых структур C_{60} -Sn из-за образования анионов C_{60} за счет переноса электрона от металла к фуллерену. Для ПЗ-образцов типа В с металлическими зернами малых размеров размытие приводит к полному отсутствию изображения нанокристаллитов олова на электронограмме (рис. 2б).

Оптические спектры пропускания ПЗ-образцов не содержат характерных полос C_{60} в видимой области (рис. 3, кривая 2). В спектрах пропускания полимерных и слоистых пленок (рис. 3, кривые 3 и 4) характерные полосы C_{60} (рис. 3, кривая 1) хорошо видны. При этом для полимерных образцов характерные полосы C_{60} имели коротковолновый сдвиг и уширение (рис. 3, кривая 3), типичные для полимеризованного фуллерена [14]. Свидетельством по-

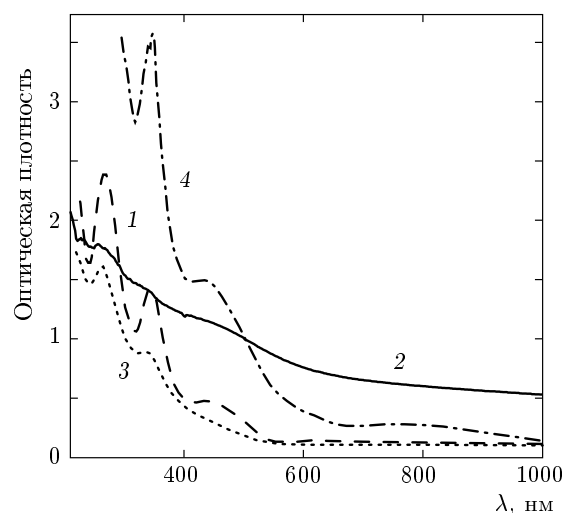


Рис. 3. Линейные спектры пропускания образцов: 1 — чистый C_{60} ; 2 — ПЗ-образец; 3 — полимерный образец; 4 — слоистый образец

лимеризации в этих образцах является также длинноволновый сдвиг примерно на 8 см^{-1} и уширение полосы пентагональной тангенциальной моды $A_g(2)$ (1468 см^{-1}) молекулы C_{60} в КР-спектре (рис. 4). Рентгеновские дифрактограммы полимерных и слоистых образцов не обнаружили в них кристаллических структур олова — наблюдались только один или два дифракционных максимума фуллерена, что свидетельствует об аморфности этих пленок.

Из совокупности данных по измерению толщины образцов, их оптической плотности, а также рентгеновских измерений были оценены соотношение объемов металла и фуллерена и значение коэффициен-

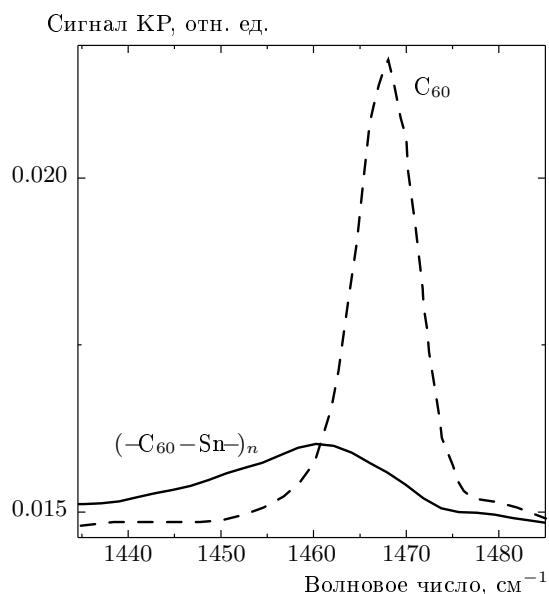


Рис. 4. КР-спектр полимерного образца (для сравнения штрихами изображен спектр пленки чистого C_{60})

та η в разных образцах. Принимая во внимание размытость изображения микрокристаллитов олова на рис. 2а, можно заключить, что объемная доля металла в ПЗ-образце типа В составляет не менее 80%. Как следует из рентгеновских дифрактограмм, атомы олова при этом плотно упакованы в микрокристаллитах. Отношение количеств металла в пленках типа А и В равно примерно 4,5, а отношение количеств фуллерена в пленках типа В и А составляет около 2,2. Отсюда следует, что отношение коэффициентов η в образцах типа А и В равно примерно 10. Полагая средний размер микрокристаллита равным 270 нм для типа А и 10 нм для типа В, получим отношение площадей поверхности металла равное примерно 6. Это означает, что в ПЗ-образце типа В в контакте с металлом может находиться в 60 раз больше молекул фуллерена, чем в образце типа А. При оцененном из электронограммы соотношении объемов металла и фуллерена в случае их плотной упаковки величина η должна составлять 130–150 для типа А и 13–15 для типа В. Эти значения η являются минимально возможными. На самом деле, из данных рентгеновской дифрактометрии следует, что молекулы фуллерена в этих образцах упакованы более «рыхло» (не наблюдается кристаллической структуры C_{60}). Кроме того, объем аниона должен быть больше объема нейтральной молекулы. Поэтому величины η , полученные из данных по

измерению оптической плотности образцов и скоростей напыления, составляют для ПЗ-образцов типа А и В соответственно около 1000 и 100. Для полимерных и слоистых образцов величины η меньше примерно на порядок, поскольку они напылялись при больших потоках фуллерена.

3.2. Метод исследования

Первичные стадии фотоиндуцированных процессов в пленках C_{60} -Sn исследовались методом фемтосекундного возбуждения-зондирования. Метод возбуждения и зондирования в различных его модификациях является основным инструментом изучения фемтосекундной динамики быстрых процессов. Информация получается в виде набора разностных спектров пропускания и/или отражения образца, снятых с фемтосекундной экспозицией в различные моменты времени до и после возбуждения образца фемтосекундным импульсом. В наших экспериментах регистрировалась динамика разностных спектров пропускания и отражения пленок при возбуждении их лазерным излучением на длине волны 400 нм (плотность мощности примерно 10^9 Вт/см²) с длительностью импульсов 150 фс, получаемым преобразованием усиленных импульсов титан-сапфирового лазера во вторую гармонику. Частота следования лазерных импульсов составляла 5 кГц. Излучение разделялось на два канала с помощью светоделительной пластинки. В один из каналов помещалась оптическая линия задержки, управляемая компьютером, позволяющая плавно изменять задержку Δt зондирующего импульса относительно возбуждающего от -1 пс до 600 пс с минимальным шагом 5 фс. Импульсы этого канала использовались в качестве возбуждающих. Для зондирования использовалось излучение другого канала, преобразованное с помощью параметрического усилителя «Топаз» в импульсы ближнего ИК-диапазона (1100–1700 нм) существенно меньшей интенсивности. Зондирующее излучение делилось на два одинаковых пучка (пробный, попадающий внутрь области возбуждения образца, и опорный, падающий на образец вне области возбуждения). Оба зондирующих пучка фокусировались в пятна диаметром меньше области возбуждения на образце. После прохождения через образец (или отражения от него) исследуемая часть спектра вырезалась решеточным монохроматором и регистрировалась двумя быстродействующими фотодиодами. Для получения разностных спектров возбуждающее излучение модулировалось прерывателем с частотой

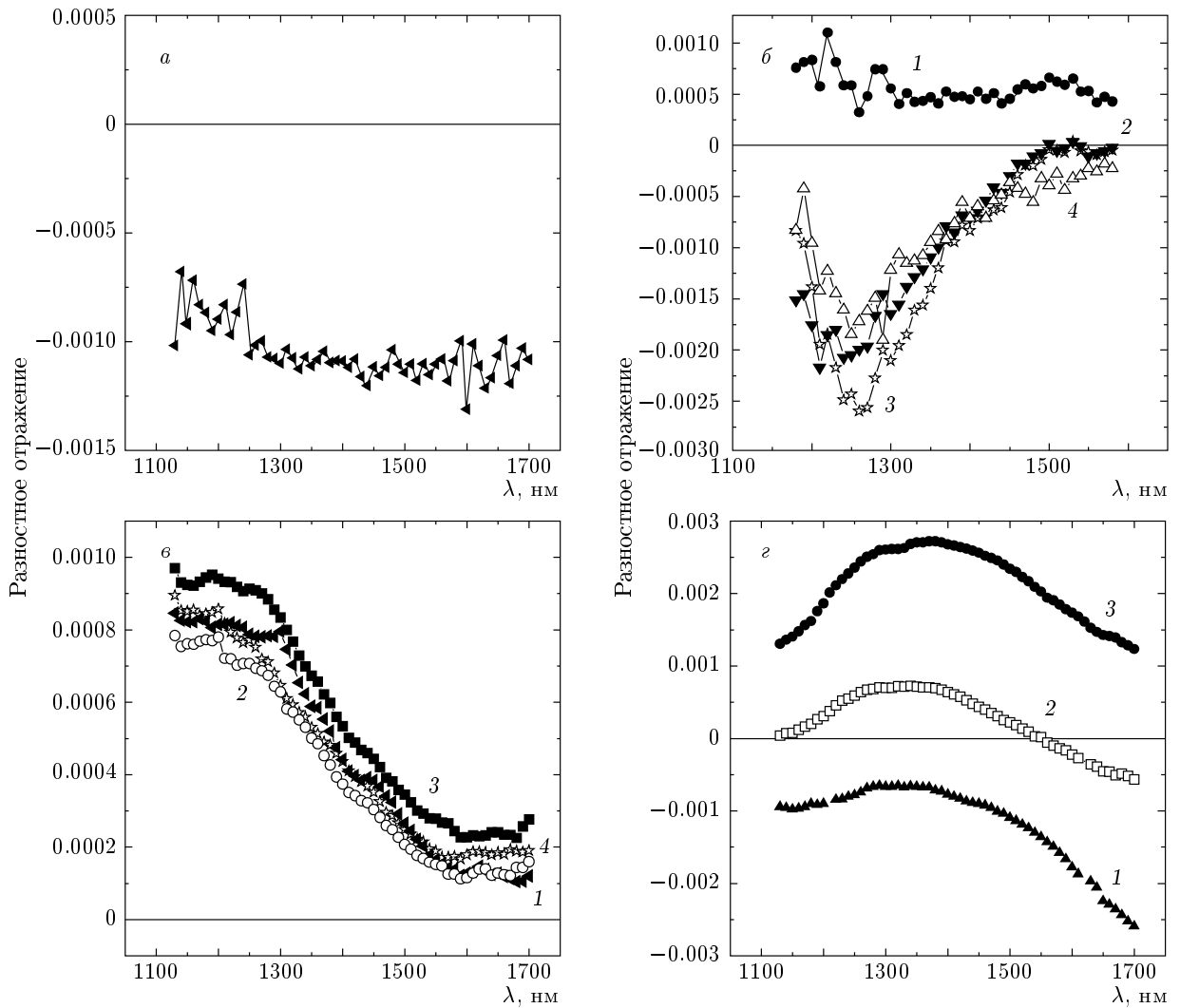


Рис. 5. Разностные спектры фотоиндуцированного отражения (в единицах оптической плотности), полученные при фиксированных задержках зондирующего импульса для различных образцов: *a* — полимерный образец ($\eta = 100$), $\Delta t = 15$ пс; *б* — слоистый образец ($\eta = 100$), $\Delta t = 0.2$ пс (1), 1.5 пс (2), 5 пс (3), 30 пс (4); *в* — ПЗ-образец типа А ($\eta = 1000$), $\Delta t = 0.3$ пс (1), 1 пс (2), 5 пс (3), 30 пс (4); *г* — ПЗ-образец типа В ($\eta = 100$), $\Delta t = 0.25$ пс (1), 0.75 пс (2), 15 пс (3)

той 500 Гц. Изменение оптической плотности ΔA для каждой длины волны определяется по формуле

$$\Delta A = -\lg \left[\left(\frac{I_{pr}}{I'_{pr}} \right) \left(\frac{I'_{ref}}{I_{ref}} \right) \right], \quad (1)$$

где I_{pr} и I_{ref} — сигналы от пробного и опорного импульсов, штрих обозначает те же сигналы в отсутствие возбуждающего импульса.

При усреднении данных по 2500 лазерным вспышкам для каждой точки измеряемых разностных спектров точность измерения оптической плотности была не хуже 10^{-4} . Отражение от поли-

мерных, слоистых и ПЗ-образцов, измеренное для возбуждающего излучения на длине волны 400 нм для различных геометрий напыления, составило соответственно 18–20 %, 19–21 % и 30–63 %, а поглощение — 28–37 %, 55–70 % и 35–46 %. При этом для полимерных и ПЗ-образцов поглощение росло с увеличением количества фуллерена, а для слоистых образцов — с увеличением количества металла.

Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Образцы содержались в воздухе.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Спектры и динамика фотоиндуцированного отражения

На рис. 5 представлены разностные спектры отражения образцов различных типов, полученные для нескольких фиксированных задержек Δt . На них отчетливо видно различие как характерных спектральных полос, так и знака изменения отражения для пленок с одинаковым процентным содержанием фуллерена и металла, напыленных в разных режимах (рис. 5а,б,г), а также для образцов, полученных в одном и том же процессе напыления при разных позициях подложек относительно источников (рис. 5в,г). Более того, динамика изменения фотоиндуцированного отражения, наблюдавшаяся в разных типах образцов на одной и той же длине волны 1250 нм (рис. 6), также сильно различается. Наблюдение особенностей, обусловленных различием зарядового состояния, взаимной упаковки и количественного соотношения металла и фуллерена в образцах, подтверждает потенциал использованного метода для сертификации наноструктур.

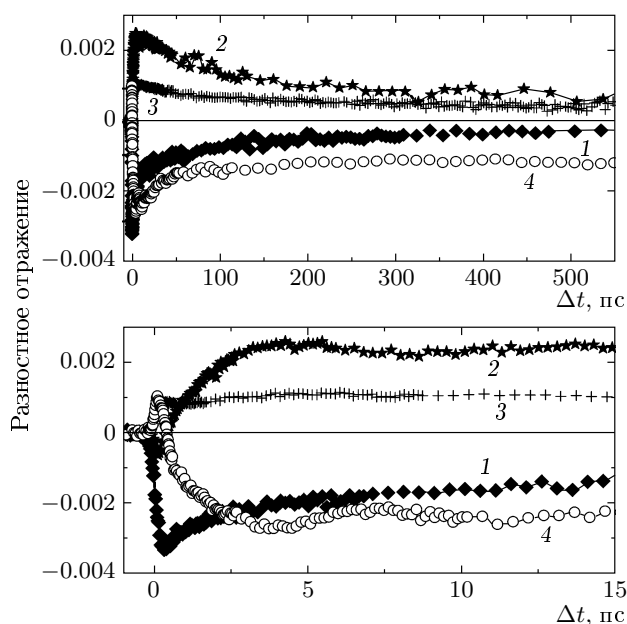


Рис. 6. Динамика разностного отражения (в единицах оптической плотности) на длине волны 1250 нм для разных образцов: 1 — полимерный образец ($\eta = 100$); 2 — ПЗ-образец типа В ($\eta = 100$); 3 — ПЗ-образец типа А ($\eta = 1000$); 4 — слоистый образец ($\eta = 100$). Внизу приведены начальные участки кривых в укрупненном масштабе

4.2. Идентификация спектральных полос

Точная идентификация спектральных полос в ИК-диапазоне затруднена ввиду сильного перекрытия этих широких полос. По нашим сведениям, в литературе нет спектров ни аниона, ни катиона C_{60} в пленках. В растворах оба иона имеют широкие бесструктурные полосы поглощения в видимом диапазоне (450–600 нм) и более сильные и четко выраженные полосы в ближнем ИК-диапазоне (800 и 1000 нм для катиона и 950 и 1100 нм для аниона [15]). При этом поглощение аниона почти на порядок выше. Разумно предположить, что характерные полосы поглощения ионов в пленке сдвинуты в длинноволновую сторону по сравнению с раствором подобно тому, что имеет место для нейтральных молекул [16]. Величина такого сдвига была теоретически оценена в работе [17] и составила 0.2 эВ.

При возбуждении пленок чистого фуллерена C_{60} возникают возбужденные нейтральные молекулы C_{60}^* , не имеющие поглощения в ИК-диапазоне, а также катионы и возбужденные анионы $(C_{60}^-)^*$ [9–11]. Симметрия молекулы C_{60} при превращении ее в однократно заряженный анион изменяется вследствие эффекта Яна–Теллера от I_h в D_{3d} [14]. При этом небольшая дисторсия молекулы, захватившей электрон, снижает ее энергию на 0.76 эВ, делая анион стабильным компонентом в кристаллической структуре. Релаксация возбужденных анионов происходит в основном за счет их рекомбинации с малоподвижными катионами. Катионы помимо этого канала релаксации имеют еще более быстрые каналы распада за счет рекомбинации с электронами и анионами в основном состоянии. Исследованная нами динамика разностного пропускания пленок чистого C_{60} при широкополосном зондировании в спектральном диапазоне 900–1600 нм (рис. 7) показывает, что во всем этом диапазоне релаксация при малых задержках идет быстрее (кривые 2, 3), чем в области 1200–1300 нм (кривая 1). Предполагая, что область 1200–1300 нм попадает в минимум между полосами катиона, вследствие чего вклад катиона в наблюдаемую релаксацию здесь минимален, мы отнесли эту область к полосе поглощения возбужденного аниона $(C_{60}^-)^*$ (переход $t_{1g}-t_{2u}$). При этом упоминавшийся выше длинноволновый сдвиг полос поглощения катиона в пленке составляет около 0.4 эВ. Как следует из приведенных экспериментальных данных (см. ниже рис. 9, кривая 2 и рис. 10, кривая 3) по наблюдению «выцветания» полосы поглощения основного состояния аниона C_{60}^- (переход $t_{1u}-t_{1g}$), эта широкая полоса имеет максимум вблизи 1450 нм.

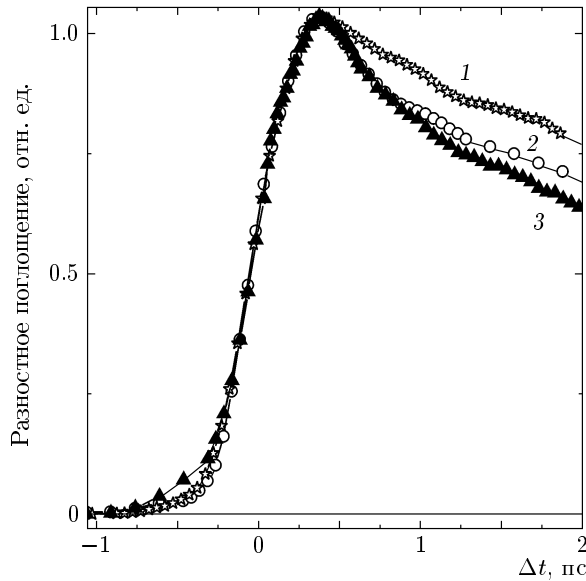


Рис. 7. Динамика разностного поглощения (нормированного) для пленки чистого C_{60} в ИК-области. Видно замедление релаксации вблизи 1200 нм (кривая 1) по сравнению с 900 нм (кривая 2) и 1500 нм (кривая 3)

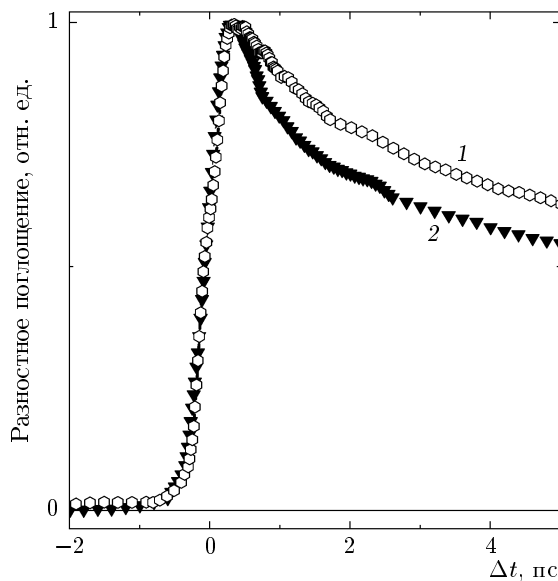


Рис. 8. Динамика разностного поглощения (нормированного) на длине волны 1250 нм в полимерных образцах: 1 — $\eta = 40$; 2 — $\eta = 100$. Видно ускорение релаксации с ростом η

4.3. Релаксация в полимерных образцах

Мы полагаем, что эти образцы содержат главным образом ковалентно-связанные полимерные цепочки $(-C_{60}-Sn)_n$, подобные наблюдавшимся в ра-

боте [18] для палладия. В отличие от ПЗ-образцов, в цепочках нет переноса заряда от металла к фуллерену, так как для такого процесса вместо работы выхода необходимо преодолеть потенциал ионизации металла, который существенно выше. В экспериментах с зондированием в видимом диапазоне [1–3] наблюдалось очень существенное изменение динамики разностного пропускания в полосе 500 нм при изменении количества металла в образце. Наблюдаемая в ИК-диапазоне динамика разностных спектров полимерных образцов мало отличается от таковой для пленок чистого фуллерена (ср. рис. 7 и 8). Главной особенностью является ускорение релаксации на начальном ее этапе с увеличением количества металла (и, соответственно, количества полимеров) в образце (рис. 8). Качественная интерпретация динамики разностных спектров видимого диапазона в полимерных образцах была дана в работе [2]. Измерения в видимом диапазоне [2] обнаружили замедление релаксации в полосе 550 нм, принадлежащей возбужденным нейтральным молекулам C_{60}^* [9], и ускорение возникновения и распада полосы 500 нм, отнесенной в работе [9] к возбужденному аниону $(C_{60}^-)^*$, с ростом η . Однако такая идентификация полосы 500 нм, весьма существенная для интерпретации данных эксперимента, плохо согласуется с результатами более поздних исследований, в том числе и проведенных в настоящей работе. Измеренная для пленок чистого фуллерена релаксация в ИК-диапазоне (см. рис. 7), где находятся наиболее интенсивные полосы поглощения носителей заряда, существенно быстрее наблюдаемой в полосе 500 нм [9–11]. Поэтому вопрос об идентификации полосы 500 нм требует дополнительных исследований. Данные всех измерений можно согласовать, предположив, что наблюдаемая в ИК-области релаксация определяется главным образом рекомбинацией носителей заряда, более быстрой в полимерах. Возбужденные нейтральные молекулы C_{60}^* , возникающие в результате рекомбинации носителей, дают вклад в наблюдаемое замедление релаксации в полосе 550 нм. Обычно большая часть возбужденных молекул, возникших в процессе рекомбинации, находится в триплетном состоянии [19], поэтому разумно идентифицировать долгоживущие фотопродукты с полосой поглощения 500 нм как триплеты. Однако окончательное выяснение этого вопроса требует дополнительных экспериментов.

4.4. Релаксация в ПЗ-образцах

Для ПЗ-образцов типа А, содержащих кристаллиты олова размерами 100–500 нм, наблюдаемая

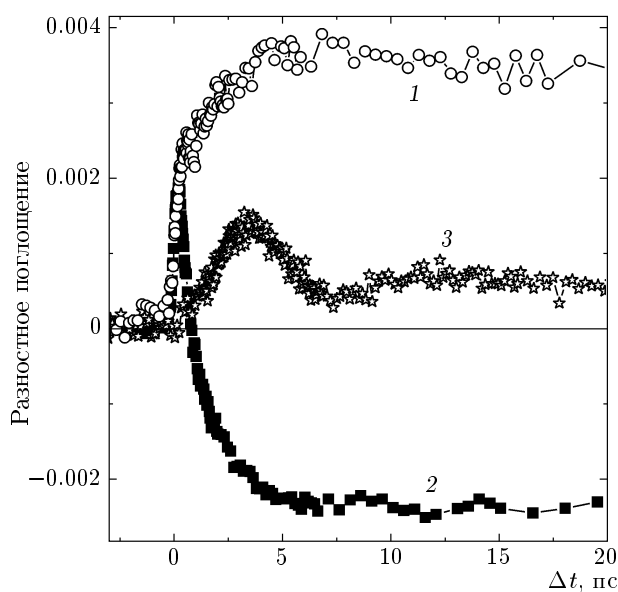


Рис. 9. Динамика разностного поглощения (в единицах оптической плотности) в ПЗ-образцах типа А на 1250 нм (1); типа В на 1570 нм (2) и типа В на 550 нм (3)

релаксация (кривая 3 на рис. 6) типична для металла и практически не отличается от наблюдающейся в чисто металлических пленках без фуллерена. В динамике разностного поглощения (кривая 1 на рис. 9), полученной вычитанием кинетической кривой отражения из кинетической кривой пропускания, мгновенное (с фронтом, определяемым длительностью импульса) увеличение поглощения сменяется более медленным экспоненциальным ростом с характерным временем 5 пс, затем наблюдается медленный неэкспоненциальный спад, который можно описать двумя характерными временами, 150 пс и примерно 1 нс. Естественно связать измеренные времена с возбуждением неравновесных электронов в металле (быстрый фронт), электрон-фононной релаксацией (5 пс) и существенно более медленным остыванием решетки. Вклад этих процессов наблюдается и в релаксации образцов типа В с кристаллитами меньшего размера, особенно при достаточно больших Δt (верхняя часть рис. 6). При малых Δt в ПЗ-образцах типа В картина совершенно другая (нижняя часть рис. 6, кривая 2): начальный быстрый скачок отражения имеет противоположный знак (уменьшение отражения), затем разностное отражение быстро возрастает до положительных значений и в диапазоне 4 пс $< \Delta t < 14$ пс ведет себя немонотонным образом. Дальнейшая релаксация идет с теми же характерными временами

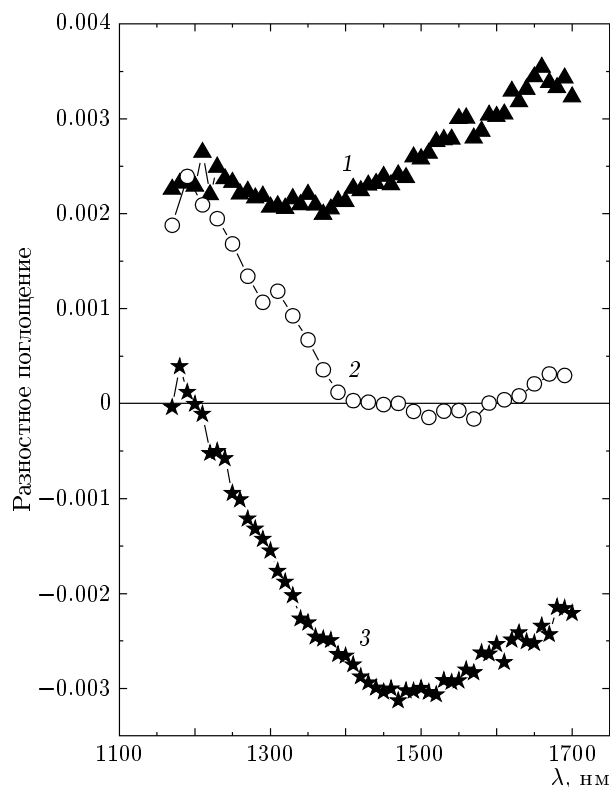


Рис. 10. Разностные спектры поглощения (в единицах оптической плотности) ПЗ-образца типа В при $\Delta t = 0.2$ пс (1), 1.5 пс (2), 20 пс (3)

150 пс и 1 нс, как и в чисто металлических пленках.

Наблюдаемое уменьшение отражения связано с возбуждением анионов фуллерена на поверхности металла. Возникающие поверхностные экситоны на металле уменьшают отражение в спектральной области вблизи их полосы поглощения [20]. Кроме того, поскольку металл распределен по всей толщине пленки, в наблюдаемое уменьшение отражения дает вклад поглощение возбужденных анионов. Спектр разностного поглощения вблизи $\Delta t = 0$ имеет широкий максимум вблизи 1700 нм (рис. 10, кривая 1), быстро релаксирует в спектр с максимумом вблизи 1250 нм (рис. 10, кривая 2) и затем в выцветание с максимумом вблизи 1450 нм (рис. 10, кривая 3). Динамика разностного поглощения вблизи 1700 нм (кривая 2 на рис. 9) в начальный момент имеет быстрый скачок поглощения, релаксирующий со сменной знака с характерными временами 1 пс и 2.5 пс.

Основной вклад в наблюдаемую в ближнем ИК-диапазоне релаксацию в ПЗ-образцах с нанокристаллитами металла размером 10 нм дают анионы фуллерена, изначально присутствующие на поверхности нанокристаллитов благодаря переносу

су электрона от металла. Свидетельства переноса электрона от металла к фуллерену в пленках C_{60} -Sn, содержащих металлические частицы размером 10–30 нм, были получены в работе [13], а оценки [1–3] показали, что такой перенос действительно выгоден энергетически. Поверхность наносферы олова диаметром $d = 10$ нм может находиться в прямом контакте примерно с 550 молекулами C_{60} , часть из которых — анионы. Оценку числа N ионов на наносфере можно получить из выражения [2]

$$N = \frac{1}{2} E^{CT} \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 \frac{d_0}{e^2}, \quad (2)$$

где $d_0 = 0.714$ (диаметр молекулы фуллерена), а величина E^{CT} , которая для эффективного переноса заряда должна быть отрицательной, определяется из формулы

$$E^{CT} = A - EA - p - p_m + C, \quad (3)$$

где A — работа выхода металла, EA — сродство к электрону для C_{60} (2.65 эВ), p — электростатическая составляющая свободной энергии электрона в фуллерене (0.844 эВ [17]), $p_m = (e^2/d)(1 - 1/\epsilon)$ — соответствующая величина для заряженного металла (ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость C_{60}), C — энергия взаимодействия металлической частицы и C_{60}^- . Для $\epsilon = 4.5$ и $A = 4.38$ эВ в работах [1–3] получена оценка $C \approx -1$ эВ. Грубые оценки среднего числа электронов, перенесенных на одну молекулу C_{60} с металла, дают величину порядка 0.1 [1–3]. Однако эта оценка представляется существенно заниженной, если учесть, что результаты фотоэлектронных измерений для монослоя фуллерена на подложках из меди и золота, имеющих заметно большую работу выхода, чем олово (соответственно 4.65 эВ и 5.1 эВ в сравнении с 4.38 эВ), дают величины 1.7 и 1 [8].

Подставив $p_m = 0$ ($d = \infty$ для плоской поверхности), $A = 5.1$ эВ в выражение (3), получим, что величина C должна составлять не менее 1.6 эВ, чтобы был возможен перенос электрона с золота на C_{60} . Отсюда сразу следует, что для сферических частиц металлического олова размером 10 нм, внедренных в C_{60} , значение E^{CT} должно быть меньше -0.75 эВ. С учетом этого выражение (2) дает $N > 40$.

Учитывая, что размер иона больше размера нейтральной молекулы, можно предположить, что в таком образце большая часть фуллерена содержится в виде анионов. Подтверждением этому служит отсутствие характерных полос нейтрального фуллерена в оптических спектрах (см. рис. 3, кривая 2) и со-

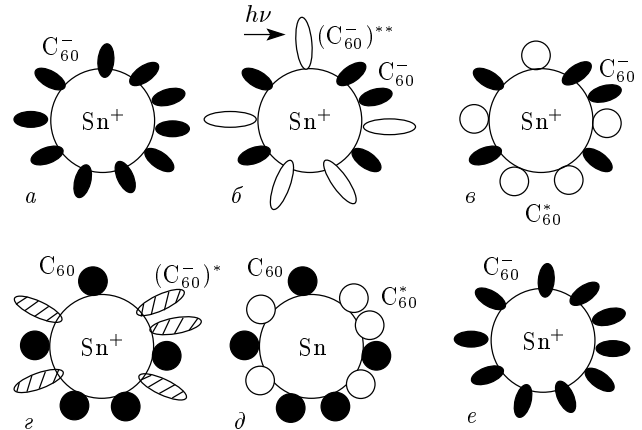


Рис. 11. Упрощенная картина процессов переноса заряда и энергии между кристаллитом олова размером 10 нм и находящимися на нем анионами и молекулами фуллерена в процессе релаксации фотовозбужденного ПЗ-образца типа В (ионы и молекулы фуллерена в основном состоянии окрашены черным цветом, в возбужденных состояниях не окрашены или заштрихованы): *a* — исходное состояние (до возбуждения, положительно заряженный нанокристаллит Sn с анионами C_{60}^- на поверхности); *b* — $\Delta t = 0$, момент возбуждения части анионов в высоколежащее короткоживущее состояние $(C_{60}^-)^{**}$ (не окрашены); *c* — $\Delta t = 3$ пс, анионы $(C_{60}^-)^{**}$ после передачи электрона металлу срелаксировали в C_{60}^* ; *d* — $\Delta t = 7$ пс, молекулы C_{60}^* передали энергию анионам C_{60}^- (тушение носителями зарядами), в результате чего оказались в основном состоянии, а анионы — в возбужденном $(C_{60}^-)^*$ (заштрихованы); *e* — $\Delta t = 13$ пс, анионы $(C_{60}^-)^*$ после передачи электрона металлу срелаксировали в C_{60}^- , металл не заряжен; *e* — $\Delta t = 1000$ пс, все вернулось к исходному состоянию

ответствующих рефлексов в рентгеновских дифрактограммах. Еще одним экспериментальным доказательством такого предположения является тот факт, что в момент возбуждения образца ($\Delta t = 0$) в разностном спектре поглощения отсутствует сигнал в полосе 550 нм, принадлежащей возбужденным нейтральным молекулам C_{60}^* [9]. В этом случае вместо наблюдаемого в пленках чистого C_{60} резкого фронта увеличения поглощения, определяемого длительностью возбуждающего импульса [9–11], кинетическая кривая имеет сильно затянутый фронт (рис. 9, кривая 3). Это означает, что молекулы C_{60}^* появляются со значительной задержкой после момента возбуждения.

В противоположность этому на кинетических

кривых в ИК-области в момент возбуждения наблюдался резкий фронт как для отражения (рис. 6, кривая 2), так и для поглощения (рис. 9, кривая 2). Мы связываем этот ИК-сигнал (с максимумом 1700 нм, рис. 10, кривая 1) с поглощением анионами $(C_{60}^-)^{**}$, возбужденными в высоколежащее короткоживущее состояние. Выцветание ИК-полосы поглощения C_{60}^- в этот момент не наблюдается из-за того, что высоковозбужденный анион $(C_{60}^-)^{**}$ имеет большее сечение поглощения, чем анион в основном состоянии C_{60}^- . Дальнейшая релаксация с характерным временем 1 пс связана с переходом электрона с аниона $(C_{60}^-)^{**}$ на металлические частицы. Для анионов в основном состоянии такой процесс энергетически невозможен [1–3]. После передачи электрона металлу анион $(C_{60}^-)^{**}$ превращается в C_{60}^* , что демонстрируется появлением поглощения в полосе 550 нм с характерным временем 1 пс (кривая 3 на рис. 9, $0 < \Delta t < 3$ пс). Поскольку нейтральные молекулы C_{60}^* не поглощают в ИК-диапазоне, с их появлением наблюдается выцветание полосы поглощения C_{60}^- (рис. 9, кривая 2, рис. 10, кривая 3). Спад поглощения в полосе 550 нм с характерным временем 2.5 пс ($3 \text{ пс} < \Delta t < 7 \text{ пс}$, рис. 9, кривая 3) может быть связан с «тушением» экситонов носителями заряда C_{60}^- , оставшимися в начальный момент невозбужденными, из-за диполь-дипольного взаимодействия [19]. Обменное взаимодействие, по-видимому, тоже играет значительную роль, так как имеется контакт с металлической частицей. Происходящий при этом перенос энергии от C_{60}^* к C_{60}^- приводит к появлению дополнительных анионов в возбужденном состоянии $(C_{60}^-)^*$ и, следовательно, к дополнительному выцветанию полосы поглощения C_{60}^- , которое и наблюдается в эксперименте ($3 \text{ пс} < \Delta t < 7 \text{ пс}$, рис. 9, кривая 2). Частичное восстановление поглощения на 550 нм после спада в течение 2.5 пс, наблюдаемое в диапазоне задержек $7 \text{ пс} < \Delta t < 14 \text{ пс}$ (рис. 9, кривая 3), может происходить за счет повторения процесса переноса электрона от $(C_{60}^-)^*$ к металлу с образованием C_{60}^* . Несколько более долгое время этого процесса по сравнению с первым шагом объясняется меньшим избытком энергии аниона $(C_{60}^-)^*$ по сравнению с $(C_{60}^-)^{**}$ и увеличением отрицательного заряда металла. Дальнейшая релаксация в этом образце включает остывание решетки металла и исчезновение выцветания полосы поглощения аниона C_{60}^- при его появлении в основном состоянии за счет переноса электрона от металла к нейтральным молекулам C_{60} .

Упрощенную качественную картину процессов, происходящих на наносфере олова диаметром 10 нм

при возбуждении половины «сидящих» на ней анионов фуллерена, иллюстрируется рис. 11 для наиболее характерных моментов времени. Отметим происходящее за единицы пикосекунд изменение формы молекул фуллерена (изменение симметрии от I_h в D_{3d} и обратно) при переносе заряда с металла на фуллерен и обратно.

Моделирование изложенной качественной картины релаксации возбуждения в системе, состоящей из нанокристаллита металла и анионов фуллерена, встречает значительные трудности. Некоторые оценки, проведенные с помощью выведенных Курдоглыном в работах [1–3] выражений, могут дать указание на относительные скорости различных стадий наблюдавшейся релаксации. Максимальное число электронов, которое может перейти от возбужденных анионов на металлическую частицу в предположении, что обратный переход от частицы к фуллерену не имеет места, можно оценить из энергетических соображений, считая, что до возбуждения электрохимические потенциалы металлической частицы и анионов в основном состоянии равны. Тогда для числа n_0 электронов, перешедших на металл, определяемого равенством электрохимических потенциалов металла и возбужденного аниона, имеем

$$n_0 = \frac{1}{2} \Delta E \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 \frac{d_0}{e^2} \approx 133, \quad (4)$$

где $\Delta E = 3$ эВ — энергия возбуждения аниона.

Из выражения (4) можно заключить, что скорость переноса электрона должна замедляться с уменьшением ΔE , что согласуется с нашими экспериментальными данными. Оценки по формулам (3) и (4) дают для условий наших экспериментов величину n_0 , существенно превышающую N . Это может означать, что переходы электрона с возбужденного аниона на металл происходят быстрее, чем переходы с металла на молекулу C_{60} , приводящие к возникновению аниона C_{60}^- в основном состоянии. Это тоже согласуется с результатами эксперимента.

4.5. Релаксация в слоистых образцах

Сходство динамики фотоиндуцированного отражения, наблюдаемой на длине волны 1250 нм для слоистых и ПЗ-образцов типа В с разницей лишь в знаке сигнала (рис. 6, кривые 4 и 2), позволяет утверждать, что для слоистых образцов картина происходящих процессов также связана с переносом энергии и заряда между металлом и фуллереном. Наблюдаемую для слоистых образцов релаксацию можно интерпретировать следующим образом.

В исходном состоянии в образце содержатся чистый фуллерен в слоях толщиной 6 нм и аморфный (и, по-видимому, фрактальный) металл в слоях толщиной 10 нм. Судя по результатам экспериментов (выцветание полосы поглощения C_{60}^- и возникновение фотоиндуцированного короткоживущего поглощения $(C_{60}^-)^*$ вблизи 1700 нм не наблюдаются), в этом образце, в отличие от ПЗ-образцов, изначально анионов фуллерена нет. Это означает, что в отсутствие внешних воздействий не происходит переноса заряда с металла на молекулы фуллерена, возможно, из-за увеличения работы выхода фрактального металла по сравнению с кристаллическим. При воздействии возбуждающего импульса в слое фуллерена происходят процессы, аналогичные изученным для пленок C_{60} в работах [9–11], а именно, появление возбужденных нейтральных молекул C_{60}^* , катионов и возбужденных анионов $(C_{60}^-)^*$. Как уже упоминалось, в исследуемой области спектра регистрируются в основном анионы $(C_{60}^-)^*$ с максимумом поглощения вблизи 1250 нм. В этой же области находится максимум разностного отражения микро- и нанокристаллитов олова (рис. 5в). Однако, как видно из разностных спектров отражения (рис. 5б, кривая 1), в момент возбуждения наблюдается увеличение отражения, связанное с возбуждением неравновесных электронов в металле. Это означает, что при $\Delta t \approx 0$ сигнал от металла больше сигнала от $(C_{60}^-)^*$, имеющего противоположный знак.

Быструю релаксацию сигнала отражения со сменой знака (рис. 6, кривая 4, $0.5 \text{ пс} < \Delta t < 4 \text{ пс}$) мы связываем с надбарьерным переносом неравновесных сильновозбужденных электронов из металла на соседние молекулы фуллерена с образованием как возбужденных, так и невозбужденных (в зависимости от кинетической энергии электрона) анионов на поверхности металлического слоя. Наблюдаемое уменьшение отражения может иметь три причины: уменьшение плотности электронов в металле, возникновение поверхностных экситонов [20] и возникновение поглощения образовавшихся анионов.

В динамике разностных спектров отражения и поглощения (рис. 6, кривая 4 и рис. 12) резкое первоначальное уменьшение отражения (увеличение поглощения) при $\Delta t \approx 0$ затем замедляется с характерным временем электрон-фононной релаксации, что связано с уменьшением энергии неравновесных электронов. В результате при $\Delta t \approx 4 \text{ пс}$ начинается обратный процесс — уже упоминавшийся для ПЗ-образцов перенос электронов с возбужденных анионов в металл ($4 \text{ пс} < \Delta t < 7 \text{ пс}$). При этом поглощение на 1250 нм (максимум полосы возбужденного

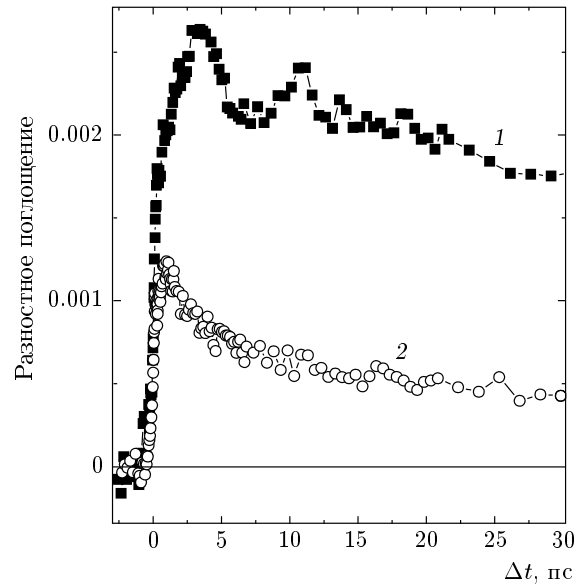


Рис. 12. Динамика изменения разностного поглощения (в единицах оптической плотности) в слоистых образцах ($\eta = 100$) на длинах волн 1250 нм (1) и 1570 нм (2)

аниона $(C_{60}^-)^*$ падает (рис. 12, кривая 1), а отражение растёт (рис. 6, кривая 4). Второй подъём поглощения и уменьшение отражения ($7 \text{ пс} < \Delta t < 11 \text{ пс}$, рис. 6, кривая 4 и рис. 12, кривая 1) мы связываем с приближением нейтральных молекул C_{60}^* , возникших в слое фуллерена в момент возбуждения, к металлу в процессе их диффузии. Если взять типичное значение коэффициента диффузии для экситона Френкеля, $D = 0.005 \text{ см}^2/\text{с}$ [21], то можно оценить время диффузии на расстояние L (половина толщины слоя фуллерена):

$$\tau = L^2/D = \frac{9 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2}{5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}} = 18 \text{ пс},$$

что достаточно хорошо соответствует наблюдаемому в эксперименте (около 11 пс). Вблизи поверхности металла молекулы C_{60}^* эффективно тушатся находящимися там анионами фуллерена, переводя их в возбужденное состояние, что приводит к наблюдаемому при $7 \text{ пс} < \Delta t < 11 \text{ пс}$ росту поглощения и уменьшению отражения на 1250 нм. Последующие спад поглощения (рис. 12, кривая 1) и увеличение отражения (рис. 6, кривая 4) связаны с повторением процесса передачи электронов от возбужденных анионов металлу. Монотонный спад в динамике разностного поглощения основного состояния анионов (кривая 2 на рис. 12) подтверждает, что в соответствии с изложенной картиной анионы в основном со-

стоянии в процессе релаксации не возникают. Дальнейшая релаксация связана главным образом с рекомбинацией носителей заряда.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрирована возможность применения метода фемтосекундной спектроскопии для исследования и сертификации наноструктурированных материалов. Фемтосекундные исследования динамики разностных спектров при фотовозбуждении композитных материалов из C_{60} и олова обнаружили сильную зависимость наблюдаемой релаксации от соотношения и пространственного распределения фуллерена и металла.

Динамика релаксации полимерных образцов в ИК-диапазоне отличается от наблюдавшейся в пленках C_{60} ускорением релаксации на начальном ее этапе с увеличением количества металла в образце, что можно связать с ростом эффективности рекомбинации носителей заряда в полимерах. Существенно более быстрый распад в ИК-полосах, чем наблюдавшийся в полосе 500 нм в работах [1–4], ставит под сомнение принадлежность этой полосы возбужденному аниону (C_{60}^-)*. Возможная идентификация долгоживущих фотопродуктов с полосой поглощения 500 нм как триплетов требует дополнительных экспериментов.

Более сложная динамика в слоистых образцах связана с возникновением как неравновесных электронов в металле, так и C_{60}^* в слое фуллерена в момент возбуждения. В результате надбарьерного переноса неравновесных сильновозбужденных электронов из металла на соседние молекулы фуллерена на поверхности металлического слоя образуются анионы, степень возбуждения которых определяется кинетической энергией электрона. Максимальное значение этой энергии быстро уменьшается из-за электрон-электронной и затем электрон-фононной релаксации. В результате начинается обратный процесс — перенос электронов с возбужденных анионов на металл. В это же время нейтральные молекулы C_{60}^* , возникшие в слое фуллерена в момент возбуждения, диффундируют к металлу и эффективно «тушатся» находящимися там анионами фуллерена, переводя их в возбужденное состояние, после чего процесс передачи электронов от возбужденных анионов металлу повторяется.

В ПЗ-образцах изначально присутствуют анионы C_{60}^- и положительно заряженные кристаллиты металла. При достаточно больших размерах металлических частиц образцы практически не

отличаются от чисто металлических пленок и релаксация в них типична для металлов. При нанометровых размерах кристаллитов металла основной вклад в наблюдаемую динамику релаксации дают анионы C_{60}^- , покрывающие металл субмонослоем. Осциллирующий характер релаксации в этих образцах связан с возбуждением анионов, последующей передачей заряда на металл с образованием возбужденных нейтральных молекул, переносом энергии возбуждения на анионы в основном состоянии с последующим повторением переноса заряда с возбужденных анионов на металл. Отметим, что осцилляции в сигналах разностного отражения, наблюдавшиеся в экспериментах с нанокристаллитами олова размером 10 нм, не могут быть связаны с когерентными акустическими волнами, возбуждаемыми в нанокристаллитах олова фемтосекундным импульсом, так как в этом случае амплитуда и период наблюдаемых осцилляций увеличиваются с размером наночастиц [22], чего не наблюдалось в наших экспериментах. Такие наноструктуры с разделенными зарядами, в которых возбуждающий импульс инициирует перенос заряда от металла к фуллерену и обратно за времена порядка пикосекунды, приводя к появлению и исчезновению локальных электрических полей, могут быть использованы в сверхбыстрых оптических нанопереклutchателях, а также как нанолокализованные источники сверхкоротких импульсов терагерцевого диапазона.

Автор благодарен Н. Ф. Стародубцеву за изготовление образцов, В. П. Мартовицкому за тестирование образцов на рентгеновском дифрактометре, В. О. Компанцу и А. П. Ярцеву за помощь в проведении экспериментов, М. С. Курдогяну и Ю. Е. Лозовику за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 03-02-16736, 06-02-16186, 05-02-17338).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. V. Chekalin, M. S. Kurdoglyan, A. N. Oraevsky et al., Proc. SPIE **4605**, 13 (2001).
2. С. В. Чекалин, М. С. Курдогян, А. Н. Ораевский и др., Изв. РАН, сер. физ. **66**, 305 (2002).
3. S. V. Chekalin, V. O. Kompanets, M. S. Kurdoglyan et al., Synth. Met. **139**, 799 (2003).
4. S. V. Chekalin, V. O. Kompanets, N. F. Starodubtsev et al., in *Femtochemistry and Femtobiology, Ultrafast Events in Molecular Science*, ed. by M. Martin and

- J. T. Hynes, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (2004), p. 553.
5. S. V. Chekalin, V. O. Kompanets, and N. F. Starodubtsev, Proc. SPIE **6181**, 282 (2005).
 6. K. A. Wang, Nature **356**, 585 (1992).
 7. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon et al., Nature **350**, 600 (1991).
 8. B. Hoogenboom, R. Hesper, L. Tjeng et al., Phys. Rev. B **58**, 11939 (1998).
 9. С. В. Чекалин, А. П. Ярцев, В. Сундстрем, ЖЭТФ **120**, 810 (2001).
 10. S. V. Chekalin, A. P. Yartsev, and V. Sundstroem, Proc. SPIE **4752**, 103 (2002).
 11. S. V. Chekalin, A. P. Yartsev, and V. Sundstroem, in *Recent Advances in Ultrafast Spectroscopy*, Proc. of the XII UPS Conf., Okt. 28–Nov. 1, 2001, ed. by S. Califano, P. Foggi, and R. Righini, Florence (2003), p. 37.
 12. L. Sebastian, G. Weiser, and H. Bassler, Chem. Phys. **61**, 125 (1981).
 13. W. Zhao, K. Luo, J. Shen et al., Sol. St. Comm. **83**, 853 (1992).
 14. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Acad. Press, New York (1996).
 15. C. A. Reed and R. D. Bolskar, Chem. Rev. **100**, 1075 (2000).
 16. J. Hora, P. Panek, K. Navratil et al., Phys. Rev. B **54**, 5106 (1996).
 17. В. Рас, Р. Петеленз, А. Еилрнес, and Р. Мунн, J. Chem. Phys. **109**, 7923 (1998).
 18. H. Nagashima, A. Nakaoka, Y. Saito et al., J. Chem. Soc., Chem. Comm. 377 (1992).
 19. М. Поуп, Ч. Свенберг, *Электронные процессы в органических кристаллах*, Мир, Москва (1985).
 20. В. А. Кизель, *Отражение света*, Наука, Москва (1973).
 21. В. М. Агранович, М. Д. Галанин, *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах*, Наука, Москва (1978).
 22. M. Nisoli, S. De Silvestri, A. Cavalleri et al., Phys. Rev. B **55**, 13424 (1997).