

## Влияние механических напряжений и температуры на фотолюминесценцию фуллерита $C_{60}$ в низкотемпературной фазе

А. Авдеенко<sup>1</sup>, Н. Горбенко<sup>2</sup>, В. Горобченко<sup>1</sup>, П. Зиновьев<sup>1</sup>,  
В. Зорянский<sup>1</sup>, А. Пугачев<sup>2</sup>, Н. Силаева<sup>1</sup>, Н. Чуракова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: avdeenko@ilt.kharkov.ua

<sup>2</sup> Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»  
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина

Статья поступила в редакцию 14 августа 2003 г.

Приведены результаты исследований низкотемпературной (5–90 К) фотолюминесценции тонких пленок  $C_{60}$ , полученных осаждением в вакууме на нагретые подложки из слюды. Структура пленок анализировалась методом дифракции высокоэнергетических электронов. Впервые исследованы особенности свечения структурных ловушек ( $X$ -ловушек), возникающих за счет механических напряжений при изгибе пленок  $C_{60}$  различной структуры, осажденных на слюдяную подложку. Проведено исследование температурного поведения полос фотолюминесценции, обусловленных этими дефектами. Обсуждаются процессы захвата и транспорта электронных возбуждений в низкотемпературной фазе  $C_{60}$ .

Приведено результати досліджень низькотемпературної (5–90 К) фотолюмінесценції тонких плівок  $C_{60}$ , отриманих осадженням у вакуумі на нагріті підкладки зі слюди. Структура плівок аналізувалася методом дифракції високоенергетичних електронів. Уперше досліджені особливості світіння структурних пасток ( $X$ -пасток), що виникають за рахунок механічних напружень при вигині плівок  $C_{60}$  різної структури, осаджених на слюдяну підкладку. Проведено дослідження температурного поведіння смуг фотолюмінесценції, обумовлених цими дефектами. Обговорюються процеси захоплення і транспорту електронних збуджень у низькотемпературній фазі  $C_{60}$ .

PACS: 33.70.–w, 71.35.Aa, 78.66.Tr, 78.55.–m

Спектрально-люминесцентные методы широко используются для исследования релаксации и транспорта экситонов в фуллерите  $C_{60}$  (см., например, обзоры [1,2] и ссылки в них) со времени открытия [3] и синтеза [4] этого соединения, которое в настоящее время является модельным для описания  $\pi$ -электронных систем. Фотофизические свойства возбужденных состояний, отражающих симметрию молекулы и кристалла  $C_{60}$ , уникальны и в связи с этим чрезвычайно интересны, особенно если иметь в виду очень перспективные применения этого материала в фотонике и оптоэлектронике.

Механизмы формирования спектров низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) кристаллического  $C_{60}$  изучены довольно скрупулезно (см., например, обобщающие работы [5,6] и ссылки в них), но тем не менее существует ряд нерешенных проблем, связанных с процессами локализации и транспорта возбуждений, например ян-теллеровская автолокализация экситонов [7] и особенности резонансного межмолекулярного взаимодействия молекул  $C_{60}$ , находящихся в четных по симметрии возбужденных состояниях [8,9].

Со времени появления пионерской работы Еременко и Медведева [10] в качестве инструмента ис-

следований экситонных процессов в молекулярных кристаллах весьма успешно используются структурные несовершенства в кристаллах [11], создаваемые в основном с помощью механических напряжений [12–14].

В настоящей работе впервые сообщается о влиянии механических напряжений на спектры низкотемпературной фотолюминесценции нанесенных на слюду тонких пленок фуллерита  $C_{60}$  различной структуры в низкотемпературной фазе, а также обсуждаются механизмы захвата и транспорта синглетных экситонов.

Исследованы тонкие пленки фуллерита  $C_{60}$ , полученные испарением монокристаллов  $C_{60}$ , чистотой не хуже 99,9 %, на нагретую до различных температур слюдяную подложку в вакууме около  $10^{-3}$  Па. Для определения толщины слоев и скорости осаждения использован кварцевый осциллятор. Структуру пленок контролировали с помощью электронографических и электронно-микроскопических исследований.

Использование подложки из слюды и выбор соответствующего режима осаждения позволяет получить достаточно хорошие кристаллические пленки без дефектов упаковки [15,16]. Как следствие этого, спектры низкотемпературной ФЛ таких пленок, впервые исследованные нами в данной работе, по своим качествам приближаются к спектрам низкотемпературной ФЛ монокристаллов [6] и позволяют выявить эффекты, связанные с воздействием механических напряжений.

Фотолюминесценция тонких пленок фуллерита  $C_{60}$  возбуждалась спектральной линией ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000. Эту линию с энергией 2,84 эВ выделяли с помощью монохроматора SPM-2 со спектральной шириной щели 10 нм. Фотолюминесценцию регистрировали «на отражение» через монохроматор МДР-3 со спектральной шириной щели 5,2 нм. Для регистрации спектров ФЛ использовали охлаждаемый фотоумножитель ФЭУ-79 с кривой спектральной чувствительности типа S-8 в режиме счета фотонов. Спектры ФЛ корректировали с учетом спектральной чувствительности регистрирующей аппаратуры. Накопление сигнала и его обработку производили с помощью персонального компьютера. Температуру образца, который находился в газообразном гелии, регулировали от 5 до 90 К и стабилизировали во время эксперимента с точностью до 0,5 К. Внутренние напряжения в пленках  $C_{60}$  на слюде создавались путем изгиба подложки на различные углы. Эти напряжения растяжения изменялись в пленке  $C_{60}$  (по нашим расчетам с использованием экспериментальных величин низкотемпературных упругих модулей [17])

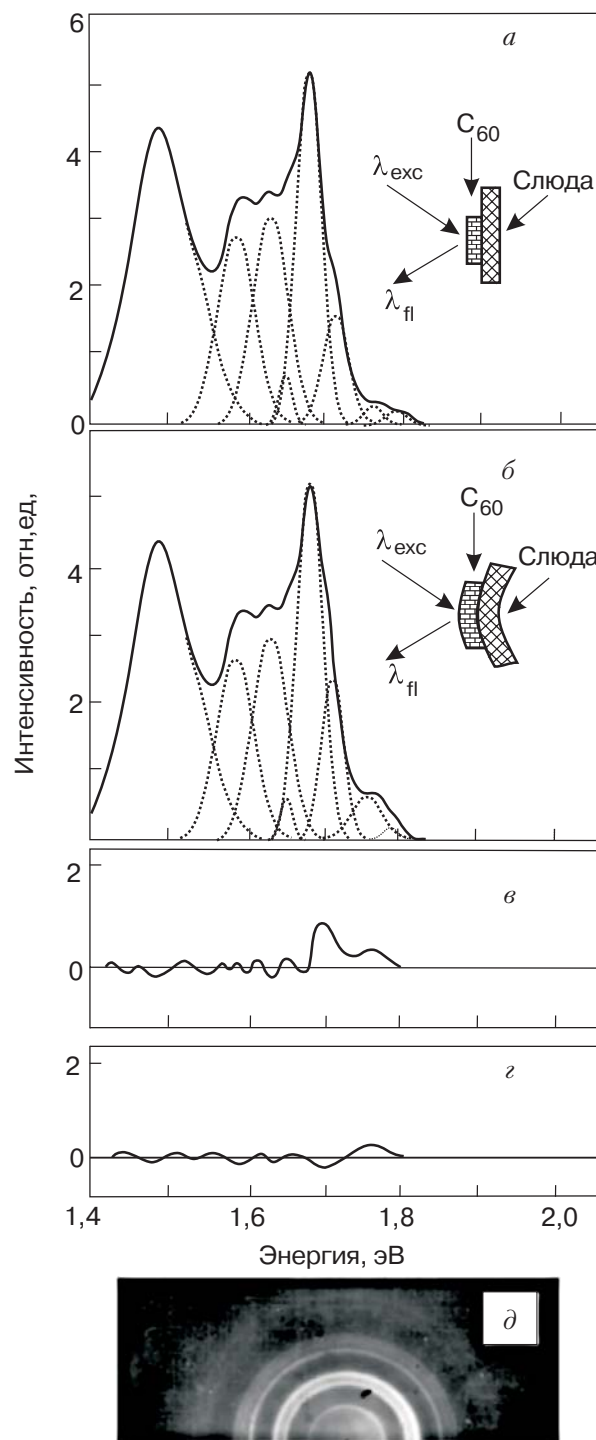


Рис. 1. Спектры ФЛ ориентированной тонкой пленки фуллерена  $C_{60}$  толщиной 90 нм на слюдяной подложке при 5 К при световом возбуждении с энергией 2,84 эВ: пленка без механического напряжения (а); пленка с напряжением в результате деформации подложки (б); разностный спектр ФЛ, полученный вычитанием  $I(b) - I(a)$  (в); разностный спектр, полученный вычитанием  $I(a)$  из спектра ФЛ пленки после снятия напряжения (г); картина микродифракции быстрых электронов на кристаллической структуре пленки  $C_{60}$  (д). Пунктирные линии соответствуют компьютерному разложению спектров на полосы гауссовой формы.

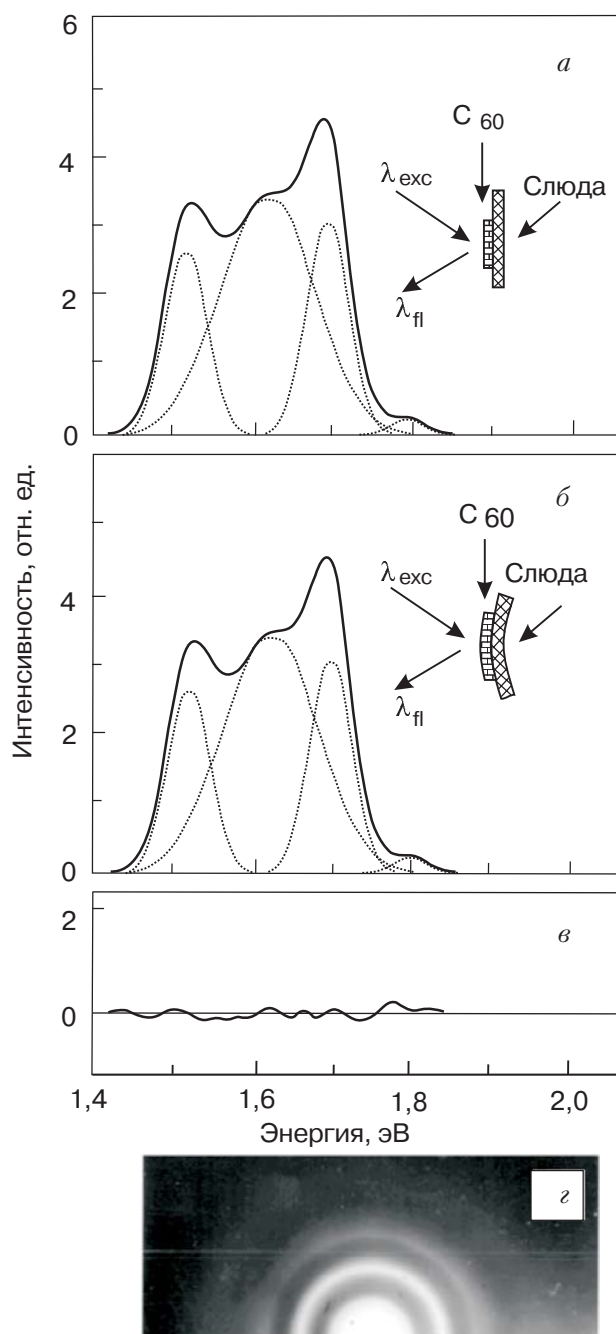


Рис. 2. Спектры ФЛ неориентированной тонкой пленки  $C_{60}$  толщиной 60 нм на подложке из слюды при температуре 5 К при световом возбуждении с энергией 2,84 эВ: пленка без механического напряжения (а); пленка с напряжением в результате деформации подложки (б); разностный спектр, полученный вычитанием  $I(б) - I(а)$  (в); картина микродифракции быстрых электронов на кристаллической структуре пленки  $C_{60}$  (г). Пунктирные линии соответствуют компьютерному разложению спектров на полосы гауссовой формы.

от 90 до 150 МПа, а напряжения сжатия — от 28 до 50 МПа в зависимости от угла изгиба. Для выявления воздействия напряжений в пленке, возникающих при ее изгибе, на спектры ФЛ мы вычитали ис-

ходные спектры из спектров, полученных при упомянутом изгибе. Для этой процедуры спектры нормализовали к интегральной интенсивности по методике, предложенной в [18].

Влияние механических напряжений, полученных при максимальном изгибе подложек из слюды, на низкотемпературные спектры ФЛ тонких пленок фуллерита  $C_{60}$  различной структуры хорошо видно на рис. 1 и 2. На рис. 1 представлены спектры ФЛ для ориентированной пленки толщиной 90 нм, которые были получены при температуре подложки 180 °С и скорости осаждения 0,1 нм/с. Пленки были сплошными и имели ГЦК решетку с периодом, близким к периоду массивного фуллерита. Микрокристаллы в таких пленках имели размер порядка 30–40 нм. На рис. 2 представлены спектры люминесценции для разориентированной пленки толщиной 60 нм, полученной при температуре подложки 17 °С и скорости осаждения 0,1 нм/с. Средний размер микрокристаллов в таких пленках составляет около 5 нм. Эти два вида пленок с различной структурой, определяющей специфику спектров люминесценции, были выбраны с учетом наших прежних исследований [19].

Как видно на рис. 1, в, на котором приведена разность между нормированными по методике [18] спектрами ФЛ ненапряженной пленки (рис. 1, а) и изогнутой пленки (рис. 1, б), изгиб пленки приводит к изменению спектра люминесценции, причем эти изменения наблюдаются в высокоэнергетической области свечения индуцированных напряжением структурных дефектов, по-видимому, дислокационного характера [20,21].

Основные изменения спектра люминесценции (рис. 1, в) наблюдаются вблизи 1,7, 1,76 и 1,79 эВ. Поведение полос низкотемпературной фотолюминесценции кристалла  $C_{60}$  при приложении внешнего давления довольно подробно изучено [22]: полоса 1,69 эВ, обусловленная излучательными переходами в собственной, так называемой «димерной ловушке» [6], подвержена довольно сильному влиянию давления (при приложении давления она сдвигается в длинноволновую область, уширяется и изменяется по интенсивности), а полосы, связанные со свечением X-ловушек, при малых давлениях смещаются мало. Задачей данной работы было исследовать созданные при изгибе подложки структурные дефекты — X-ловушки как тесты для движения экситонов в пленках различной структуры. Полоса с энергией 1,76 эВ проявляется практически во всех исследованиях структурных дефектов в фуллерите  $C_{60}$  (см., например, [5]), тогда как полоса с энергией 1,79 эВ, по-видимому, является характерной для пленок, поскольку в монокристаллах не наблюдается.

На рис. 1,2 приведена разность между нормированными спектрами ФЛ пленки фуллерита  $C_{60}$ , снятыми до изгиба подложки и после распрямления подложки. Как видно, структурные дефекты частично «залечиваются» после снятия механических напряжений.

Совсем иная картина наблюдается для неориентированной пленки с наноразмерными кристаллитами. Как видно на рис. 2, свечение индуцированных дефектов в этом случае практически отсутствует, что, вероятно, связано с ограничением миграции энергии электронного возбуждения в пределах нанокристаллов, т.е. с так называемым конфайнментом экситонов [19].

Для того чтобы обсудить возможные механизмы явлений, наблюдаемых при создании напряжений в пленках фуллерита  $C_{60}$  различной структуры, важно рассмотреть некоторые факторы, влияющие на процессы релаксации и миграции возбуждений в твердом  $C_{60}$ .

Как известно, наименее по энергии электронные возбужденные состояния молекулы  $C_{60}$  являются четными в точечной группе  $I_h$ , так что люминесценция из первого возбужденного синглетного состояния симметрии  $T_{1g}$  дипольно запрещена. Механизмы, ответственные за ФЛ отдельных молекул, определяются в основном вибранными взаимодействиями Герцберга–Теллера [6,23].

В кристалле  $C_{60}$  из-за равного нулю дипольного момента перехода для наименее синглетного состояния френкелевского экситона резонансное межмолекулярное взаимодействие, как показано экспериментально в работе [9], мало и носит квадрупольный характер. Локализации экситона способствует и ян-теллеровская дисторсия молекулы  $C_{60}$  при фотовозбуждении, когда симметрия молекулы изменяется от  $I_h$  до  $D_{5d}$  [7,24]. Структура спектров ФЛ френкелевских экситонов в большой мере определяется, как и для отдельных молекул  $C_{60}$ , механизмом вибронного взаимодействия Герцберга–Теллера [6,20].

Несмотря на слабые межмолекулярные взаимодействия, экситонные эффекты в спектрах ФЛ проявляются не только в виде свечения самозахваченных френкелевских экситонов [6,7,20] и экситонов с переносом заряда [25], но и свечения  $X$ -ловушек, связанных с наличием структурных дефектов [20, 21]. Делокализации нейтрального молекулярного возбуждения может способствовать примешивание к нему состояний с переносом заряда [26] даже в том случае, когда это возбуждение в отсутствие переноса заряда может быть существенно неподвижным [27].

Именно подвижность возбуждений обуславливает проявление свечения  $X$ -ловушек в наиболее со-

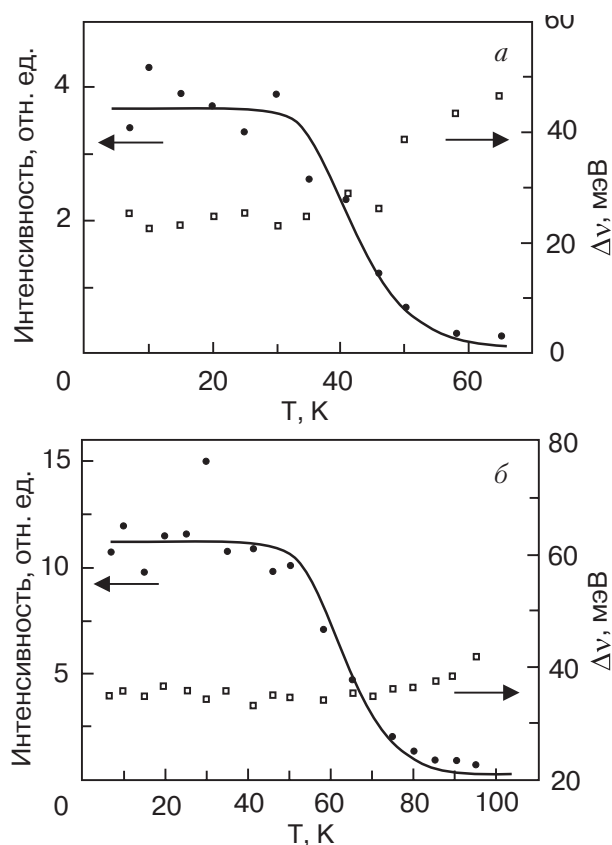


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности максимумов полос ФЛ  $X_1$ -ловушек (а) и  $X_2$ -ловушек (б) с энергиями 1,79 и 1,76 эВ и полуширин этих полос  $\Delta\nu$  ориентированных пленок толщиной 90 нм (см. рис. 1,а). Экспериментальные кривые аппроксимированы с использованием формулы (1) со следующими параметрами: (а)  $\gamma = 2,6 \cdot 10^4$ ;  $E_a = 0,04$  эВ. (б)  $\gamma = 8,0 \cdot 10^4$ ;  $E_a = 0,06$  эВ.

вершенных монокристаллах [6] и ориентированных пленках [19] фуллерита  $C_{60}$ .

Для определения глубины  $X$ -ловушек относительно дна зоны френкелевских экситонов нами измерена температурная зависимость относительного выхода полученных разложением на гауссианы полос ФЛ  $X$ -ловушек в области 5–90 К (рис. 3). В температурном интервале 5–90 К мы наблюдали крутое падение интенсивности свечения  $X_1$ - и  $X_2$ -ловушек. Имея в виду, что энергия актолокализации синглетных экситонов в фуллерите  $C_{60}$  достаточно мала [6] и предполагая, что активационный характер температурной зависимости интенсивности полос  $X$ -ловушек в спектре люминесценции должен указывать на локализацию экситонов на этих ловушках [22], мы оценили энергии активации опустошения  $X$ -ловушек, аппроксимировав указанные температурные зависимости по формуле [20,28]:

$$I(T) = I_0 / [1 + \gamma \exp(-E_a/k_B T)], \quad (1)$$

где  $I$  — интенсивность излучения  $X$ -ловушки при данной температуре;  $I_0$  — интенсивность излучения ловушки при предельно низких температурах;  $\gamma$  — величина отношения вероятностей излучательной и безызлучательной дезактивации возбужденного состояния ловушки;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $E_a$  — глубина ловушки относительно дна зоны свободных экситонов. Экспериментальные результаты представлены на рис. 3. Энергия активации для  $X_1$ -ловушки ( $E_{\max} = 1,79$  эВ) составляет 0,04 эВ (при  $\gamma = 2,6 \cdot 10^4$ ), а для  $X_2$ -ловушки — 0,06 эВ (при  $\gamma = 8,0 \cdot 10^4$ ). Используя приведенные выше энергетические положения пиков  $X$ -ловушек, можно определить при принятых предположениях энергию экситонного 0-0 перехода, которая составила  $\sim 1,83$  эВ, что в пределах точности нашего эксперимента достаточно хорошо соответствует литературным данным [8,29].

Таким образом, индуцированные механическим напряжением структурные ловушки (так называемые  $X$ -ловушки) являются тестом для релаксационной динамики и транспорта возбуждений в пленках фуллерита  $C_{60}$  различной структуры.

Авторы выражают благодарность В.В. Еременко за постоянный интерес к работе и ее поддержку, С.Л. Гнатченко и М.А. Стржемечному за полезные дискуссии.

1. *Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene Based Materials*, J. Shinar, Z.V. Vardeny, and Z.H. Kafafi (eds.), Marcel Dekker, Inc., New York–Basel (2000).
2. P. Rudolf, M.S. Golden, and P.A. Brühwiler, *J. Electr. Spectr. Related Phenom.* **100**, 409 (1999).
3. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
4. W. Krätschmar, L.D. Lamb, K. Festiroplous, and D.R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
5. V. Capozzi, M. Santoro, G. Perna, G. Celentano, A. Minafra, and G. Casamassima, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **14**, 3 (2001).
6. I. Akimoto and K. Kan'no, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 630 (2002).
7. X. Sun, G.P. Zhang, Y.S. Ma, R.L. Fu, X.C. Shen, K.H. Lee, T.Y. Park, Th.F. George, and L.N. Pandey, *Phys. Rev.* **B53**, 15481 (1996).
8. R. Eder, A.-M. Janner, and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev.* **B53**, 12786 (1996).
9. M. Knupfer, J. Fink, E. Zojer, G. Leising, and D. Fichou, *Chem. Phys. Lett.* **318**, 585 (2000).
10. В.В. Еременко, В.С. Медведев, *ФТТ* **2**, 1572 (1960).
11. H. Bässler, *Phys. Status Solidi* **B107**, 9 (1981).
12. S. Arnold, W.B. Whitten, and A.C. Damask, *J. Chem. Phys.* **53**, 2878 (1970).
13. J.O. Williams, B.P. Clarke, J.M. Tomas, and M.J. Shawe, *Chem. Phys. Lett.* **38**, 41 (1976).
14. A. Lisovenko, M.T. Shpak, and V.G. Antonyuk, *Chem. Phys. Lett.* **42**, 339 (1976).
15. A. Richter, R. Ries, K. Szulzewsky, B. Pietsak, and R. Smith, *Surf. Sci.* **394**, 201 (1997).
16. K. Yase, N. Ara-Kato, T. Hanada, H. Takiguchi, Y. Yoshida, G. Back, K. Abe, and N. Tanigaki, *Thin Solid Films* **331**, 131 (1998).
17. Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, Я.М. Соифер, *ФТТ* **44**, 415 (2002).
18. D.V. Dyachenko-Dekov, Yu.V. Iunin, A.N. Izotov, V.V. Kveder, R.K. Nikolaev, V.I. Orlov, Yu.A. Ossipyan, N.S. Sidorov, and E.A. Steinman, *Phys. Status Solidi* **B222**, 111 (2000).
19. А.А. Авдеенко, Н.И. Горбенко, В.В. Еременко, П.В. Зиновьев, А.Т. Пугачев, Н.Б. Силаева, Ю.А. Тиунов, Н.П. Чуракова, *ФНТ* **25**, 49 (1999).
20. W. Guss, J. Feldmann, E.O. Göbel, C. Taliani, H. Mohn, W. Muller, P. Haussler, and H.-H. ter Meer, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2644 (1994).
21. M. Tachibana, K. Nishimura, K. Kikuchi, Y. Achiba, and K. Kojima, *J. Lumin.* **66–67**, 249 (1995).
22. К.Р. Meletov and V. D. Negrii, *Phys. Status Solidi* **B211**, 217 (1999).
23. Г. Герцберг, *Электронные спектры и строение многоатомных молекул*, МИР, Москва (1969). G. Herzberg, *Molecular Structure and Molecular Spectra. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1966).
24. X.L.R. Dauw, G.J.B. van den Berg, D.J. van den Heuvel, O.G. Poluektov, and E.J.J. Groenen, *J. Chem. Phys.* **112**, 7102 (2000).
25. E.L. Shirley, L.X. Benedict, and S.G. Louie, *Phys. Rev.* **B54**, 10970 (1996).
26. S. Kazaoui, N. Minami, Y. Tanabe, H.J. Byrne, A. Eilmes, and P. Petelenz, *Phys. Rev.* **B58**, 7689 (1998).
27. P. Petelenz and V.H. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **181**, 430 (1981).
28. K. Kaneto, K. Rikitake, T. Akiyama, and H. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, Pt.1, 910 (1997).
29. M. Suzuki, T. Iida, and K. Nasu, *Phys. Rev.* **B61**, 2188 (2000).

The effect of mechanical strains and temperature on photoluminescence of fullerite  $C_{60}$  in a low-temperature phase

A. Avdeenko, N. Gorbenko, V. Gorobchenko, P. Zinoviev, V. Zoryanskii, A. Pugachev, N. Silaeva, and N. Churakova

The measured data on low-temperature (5–90 K) photoluminescence of the  $C_{60}$  thin films deposited in vacuo onto heated mica substrates at different temperatures are presented. The film structures were analyzed by the high-energy electron diffraction method. The luminescence features of the structural traps

(X-traps) originated under bending of the C<sub>60</sub> films of different structure, which have been deposited on a mica substrate, were studied for the first time. The temperature behavior of the photoluminescence bands connected with these defects was investigated. The processes of elec-

tronic excitation trapping and transport in the fullerite C<sub>60</sub> low-temperature phase are considered.