

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ C_{60} ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

В.Д.Негрий, К.П.Мелетов

Институт физики твердого тела РАН

142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 22 ноября 1999 г.

Изучено влияние лазерного облучения на спектры фотолюминесценции совершенных кристаллов C_{60} в ориентационно-упорядоченной фазе. Показано, что облучение кристаллов светом малой мощности и продолжительности при $T = 200$ К приводит к радикальным изменениям спектра люминесценции. Варические зависимости полос фототрансформированного и исходного спектров существенно различаются, что свидетельствует о фотоиндуцированной перестройке X-центров, ответственных за люминесценцию C_{60} . Фототрансформированные кристаллы C_{60} стабильны по отношению к дальнейшему воздействию светом и давлением.

PACS: 71.35.+z, 78.55.-m, 81.40.Vw

Как известно, спектры низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов C_{60} высокого качества имеют линейчатую структуру, обусловленную излучательной рекомбинацией экситонов Френкеля, локализованных на так называемых X-центрах [1,2]. В кристаллах с относительно небольшой концентрацией X-центров и меньшим квантовым выходом люминесценции наблюдается также С полоса, связываемая с излучательной рекомбинацией свободных экситонов Френкеля [3]. Свойства X-центров и их связь со структурой спектра люминесценции кристаллов C_{60} представляют значительный интерес и изучались в ряде работ. Однако несмотря на существенный прогресс в исследовании электронных состояний C_{60} , природа X-центров до сих пор во многом остается неясной. Исследования спектров люминесценции наиболее чистых кристаллов C_{60} показали, что X-центры не связаны с примесями, а обусловлены скорее всего дефектами кристаллической структуры. Независимо от степени структурного совершенства исследуемых образцов, наличие дефектов ориентационного типа является характерной особенностью фуллерита. Как известно, при $T = 260$ К в кристаллах C_{60} происходит фазовый переход ориентационного упорядочения, ниже которой хаотическое вращение молекул прекращается [4]. Однако молекулы совершают дискретные повороты между двумя близкими по энергии ориентационными состояниями вплоть до 80 К, ниже которой всякое движение молекул замораживается и устанавливается фаза типа ориентационного стекла [5].

Известно также, что в ориентационно-неупорядоченной фазе C_{60} при лазерном облучении наблюдается димеризация молекул, а при увеличении мощности лазерного излучения происходит полимеризация исходного материала [6]. Детальные исследования оптических спектров и кристаллической структуры C_{60} показали, что полимеризация происходит и при совместном воздействии давления и высоких температур, в результате чего образуются многочисленные фазы с различной структурой [7,8]. Все эти превращения сопровождаются радикальным изменением исходного спектра фотолюминесценции.

Изменение спектров люминесценции при лазерном облучении наблюдалось также и в ориентационно-упорядоченной фазе кристаллов C_{60} при нормальном давлении и температурах 5, 77 и 120 К. Для этого локальные участки кристалла предварительно облучались лазерным пучком с плотностью мощности от 5 до 50 Вт/см², а затем регистрировались спектры ФЛ с облученных и контрольных участков кристалла при $T \sim 5$ К и плотности мощности возбуждения ~ 1 Вт/см². Было установлено, что облучение кристаллов в области температур 5 и 77 К приводит к относительному изменению интенсивностей полос излучения X_2 - и X_3 -центров, а облучение при 120 К сопровождается ослаблением полос X_2 - и X_3 -центров и ростом интенсивности С-полосы [9]. Аналогичные результаты по влиянию лазерного облучения на спектры ФЛ в области низких температур были получены в работе [10].

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о значительном воздействии света на спектр локализованных электронных состояний кристаллов C_{60} . При этом большой интерес вызывают фотоиндуцированные процессы в ориентационно-упорядоченной фазе фуллерита, в частности, фотоиндуцированная перестройка (ФИП) X-центров при низкой температуре. С этой целью в настоящей работе изучено совместное влияние высокого давления и облучения светом на кристаллы C_{60} и показано, что в диапазоне температур 140–250 К происходит радикальная перестройка спектров ФЛ. Установлено, что барическая зависимость фототрансформированных и исходных спектров ФЛ существенно различается, а фототрансформированные образцы устойчивы по отношению к дальнейшему воздействию светом и давлением. Показано, что ФИП X-центров происходит и при высоком давлении, а при его сбросе до нормального спектры ФЛ трансформированных при различном давлении образцов идентичны.

Измерения проводились на большой серии кристаллов C_{60} , выращенных из газовой фазы. Спектры ФЛ регистрировались с помощью автоматизированного спектрометра, включающего двойной монохроматор ДФС-12, охлаждаемый жидким азотом ФЭУ-62, и систему счета фотонов 5С1. Все спектры ФЛ нормировались на калиброванный спектр вольфрамовой лампы. Люминесценция возбуждалась гелий-неоновым лазером, мощность излучения которого ограничивалась при помощи оптических фильтров. Измерения при высоком давлении в парах жидкого азота или гелия проводились с помощью миниатюрной камеры с алмазными наковальнями типа Меррилла–Бассета, помещенной в гелиевый оптический термостат. Для передачи давления использовалась смесь 4:1 метанол–этанол [11], а его величина определялась по положению R_1 -линии люминесценции рубина с точностью ~ 0.05 ГПа [12]. Измерения проводились на кристаллах с зеркальной поверхностью и размерами $100 \times 100 \times 40$ мк, близкими к размерам рабочего объема камеры высокого давления.

Исследования ФИП проводились в широком температурном интервале на кристаллах с относительно большим квантовым выходом ФЛ, в спектрах которых доминируют полосы излучения X_3 -, X_4 - и X_5 -центров. Они показали, что изменения спектров ФЛ происходят в диапазоне температур 180–240 К и заметны даже при очень малом уровне возбуждения $\cong 5 \cdot 10^{-3}$ Вт/см². Температурная зависимость эффективности фототрансформации при нормальном давлении имеет колоколообразную форму с максимумом в районе $T \cong 200$ К. Таким образом, при $T = 200$ К облучение кристалла в течении $\cong 15$ мин лазерным пучком с плотностью мощности $\cong 0.2$ Вт/см²

приводит к радикальной (более чем на 95%) перестройке исходного спектра. Следует отметить, что непосредственные измерения спектров ФЛ проводились при $T = 80$ К, когда фототрансформация заторможена.

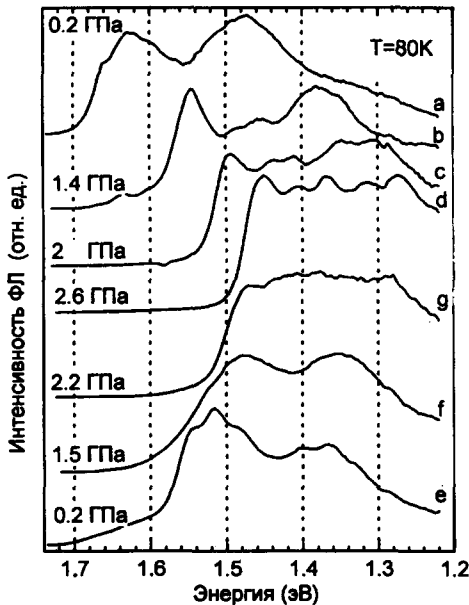


Рис.1. Спектры фотолюминесценции необлученных ($a-d$) и облученных ($e-g$) кристаллов C_{60} при $T = 80$ К и давлении до 3.0 ГПа

На рис.1 показаны исходный (a) и фототрансформированный (e) спектры ФЛ, полученные при давлении ~ 0.2 ГПа и указанных выше условиях облучения. Как показали измерения, спектр e устойчив по отношению к дальнейшему облучению кристалла во всем интервале температур вплоть до $T = 260$ К. Циклирование температуры образцов в интервале 5–300 К без освещения каким-либо светом не приводит к заметным изменениям спектров низкотемпературной ФЛ. В то же время облучение этих кристаллов при $T = 300$ К и тех же параметрах лазерного возбуждения приводит к изменению спектра низкотемпературной ФЛ, связанному со значительным возгоранием полос исходного спектра и их заметным уширением. Подобные эффекты наблюдались во всех имевшихся в нашем распоряжении кристаллах C_{60} , хотя влияние облучения на их спектры ФЛ было не столь ярко выражено.

На рис.1 приведены также спектры ФЛ исходного и фототрансформированного кристаллов при различных значениях давления. При этом спектры $a-d$ относятся к необлученному кристаллу, а спектры $e-g$ – к предварительно облученному при $T = 200$ К и давлении 0.2 ГПа кристаллу. Как видно из рис.1($a-d$), с ростом давления помимо общего сдвига спектра ФЛ в длинноволновую область изменяется и его форма. При $P \geq 1.2$ ГПа в коротковолновой области разгорается полоса, практически незаметная в начальном спектре ФЛ. В то же время в широких полосах исходного спектра ФЛ с ростом давления все больше проявляется тонкая структура. Подобные изменения наблюдаются также и в спектрах предварительно облученного кристалла, хотя они были значительно менее выражены.

На рис.2 показана барическая зависимость положения спектральных полос в спектрах ФЛ исходного (темные символы) и фототрансформированного (светлые

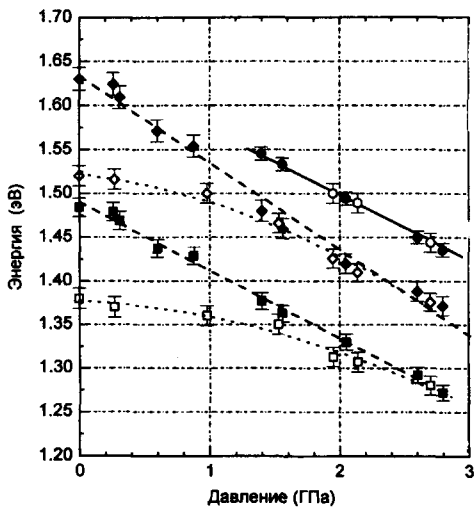


Рис.2. Барическая зависимость положения полос в спектре низкотемпературной фотолюминесценции необлученных (темные символы) и облученных (светлые символы) кристаллов C_{60} . Темные и светлые точки – барическая зависимость положения С полосы

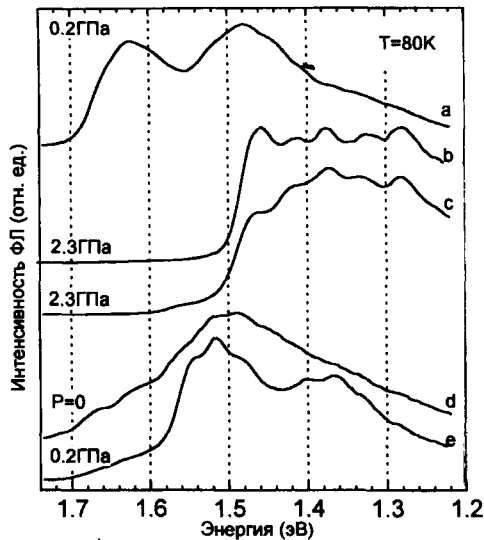


Рис.3. Спектры люминесценции фототрансформированных при различном давлении кристаллов C_{60}

символы) кристаллов. Как видно из рис.2, барические зависимости полос предварительно облученных и необлученных кристаллов существенно различаются в области малых давлений, однако с ростом давления они становятся похожими друг на друга и при $P \geq 1.8$ ГПа практически совпадают. Различие барической зависимости полос в спектрах ФЛ исходного и облученного кристаллов в начальной области давлений свидетельствует о том, что в процессе облучения происходит перестройка центральной структуры кристалла, а не простое перераспределение интенсивности ФЛ между различными центрами люминесценции исходного кристалла. Вместе с тем, сближение спектров ФЛ исходного и фототрансформированного образцов с ростом давления может означать, что последние неустойчивы по отношению к воздействию высоким давлением и переходят в исходное состояние. Следует также отметить, что усиливающаяся с ростом давления полоса в спектре необлученного кристалла по своему положению и барической зависимости совпадает с С полосой, отнесенной нами ранее к излучению свободных экситонов [3].

Чтобы ответить на вопрос, устойчивы ли фототрансформированные образцы и происходит ли фототрансформация при высоком давлении, был проведен эксперимент, результаты которого показаны на рис.3. Кривые *a* и *b* на рис.3 представляют собой спектры ФЛ необлученного кристалла при $T = 80$ К и давлении 0.2 ГПа и 2.3 ГПа, соответственно. Затем кристалл был облучен светом указанной выше мощности и продолжительности при давлении 2.3 ГПа и $T = 200$ К. Спектр ФЛ этого кристалла при $T = 80$ К приведен на рис.3(c). Его вид в целом достаточно близок к спектру необлученного кристалла *b*, за исключением некоторого уширения полос и уменьшения интенсивности коротковолновой С полосы. После сброса давления до

нормального спектр ФЛ этого же кристалла при $T = 80$ К приобретает вид d . Как видно из рисунка, он не похож на исходный спектр a и скорее близок к спектру e , характерному для предварительно облученного при нормальном давлении кристалла. Наблюдаемое отличие между спектрами d и e связано, по-видимому, с наличием остаточных напряжений в кристалле и его растрескивания после сброса давления до нормального, в результате чего происходит уширение спектральных полос и частичное увеличение вклада исходного спектра. Как показали результаты исследований, спектр d оказался стабильным по отношению к последующему облучению кристалла вплоть до $T = 300$ К.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что при лазерном облучении кристаллов C_{60} в температурном интервале 180–240 К и при давлении до 2.3 ГПа происходит радикальная трансформация спектров ФЛ, обусловленная перестройкой X-центров излучательной рекомбинации. Эффективность перестройки при нормальном давлении достигает максимума при $T \cong 200$ К и резко падает вблизи фазового перехода в ориентационно-неупорядоченную фазу. Падение эффективности трансформации центров при $T \geq 260$ К, когда молекулы совершают хаотическое вращение, свидетельствует, по-видимому, об определяющей роли ориентации молекул C_{60} в процессе фотоиндуцированной перестройки X-центров.

В заключение авторы выражают благодарность Р.К.Николаеву за предоставленные кристаллы C_{60} , Российскому фонду фундаментальных исследований за частичную финансовую поддержку настоящей работы (проект #99-02-17555) и исследовательскому комитету НАТО за поддержку в рамках программы "Collaboration Research" (HTECH.CRG #972317).

-
1. W.Guss, J.Feldman, E.O.Gobel et al., Phys. Rev. Lett. **72**, 2644 (1994).
 2. В.В.Кведер, В.Д.Негрий, Э.А.Штейнман и др., ЖЭТФ **86**, 405 (1998).
 3. К.П.Мелетов, В.Д.Негрий, Письма в ЖЭТФ **68**, 172 (1998).
 4. P.A.Heiny, J.E.Fisher, A.R.McGhie et al., Phys. Rev. Lett. **66**, 2911 (1991).
 5. C.Meingast and F.Gugenberger, Mod. Phys. Lett. **B7**, 1703 (1993).
 6. A.M.Rao, P.Zhou, K.-A.Wang et al., Science **259**, 955 (1993).
 7. И.О.Башкин, А.П.Моравский, Е.Г.Понятовский и др., Письма в ЖЭТФ **59**, 258 (1994).
 8. Y.Iwasa, T.Arima, R.M.Fleming et al., Science **264**, 1570 (1994).
 9. V.D.Negrii, V.V.Kveder, Yu. A.Ossipyan et al., Phys. Stat. Sol. (b) **199**, 587 (1997).
 10. U.D.Venkateswaran, M.G.Schall, Y.Wang et al., Sol. State Comm. **96**, 951 (1995).
 11. A.Jayaraman, Rev. Sci. Instrum. **57**, 1013 (1986).
 12. D.Barnett, S.Block, and G.J.Piermarini, Rev. Sci. Instrum. **44**, 1 (1973).