

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ C_{60} , ОБЛУЧАЕМЫХ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

В.О.Компанец, Н.Н.Мельник*, Б.Хесс⁺¹⁾, С.В.Чекалин²⁾

Институт спектроскопии РАН
142092 Троицк, Россия

*Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН
117924 Москва, Россия

⁺Brigham Young University
UT 84602, Provo, USA

Поступила в редакцию 15 июля 1998 г.

Исследованы процессы фотоиндуцированной полимеризации и фотоиндуцированной диффузии молекулярного кислорода в тонких пленках C_{60} при облучении фемтосекундными лазерными импульсами. Сравнение спектров комбинационного рассеяния, поглощенной энергии и доз облучения, необходимых для наблюдения фотополимеризации, при использовании непрерывного излучения и фемтосекундных импульсов показало, что эффективность обоих фотоиндуцированных процессов существенно снижается в последнем случае.

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

Фототрансформация C_{60} под действием ультрафиолетового (УФ) и видимого излучений приводит к образованию материалов со структурными, химическими и электрическими свойствами, существенно отличающимися от таковых в исходном веществе [1]. Одним из таких процессов является фотополимеризация (ФП), происходящая в твердой фазе C_{60} (пленках и кристаллах), в результате которой возникает нерастворимый в толуоле фотопродукт, состоящий из димеров и полимеров ковалентно связанных молекул C_{60} [2]. ФП C_{60} в пленках под действием непрерывных источников света в видимом и УФ диапазонах интенсивно исследовалась как в бескислородных условиях, так и в присутствии кислорода [1–5]. В большинстве работ исследовалось поведение наиболее интенсивного пика в спектре комбинационного рассеяния (КР) C_{60} – тангенциальной моды $A_g(2)$, положение которого сдвигалось от 1469 см^{-1} до 1458 см^{-1} , а интенсивность падала в несколько раз в процессе ФП.

В качестве механизма ФП была предложена хорошо известная реакция 2+2 циклоприсоединения, приводящая к ковалентному связыванию ван-дер-ваальсовских молекул в молекулярном кристалле [4]. Для протекания этой реакции в твердом C_{60} необходимо иметь пару молекул фуллеренов с параллельно расположенными двойными связями на расстоянии не более 0.42 нм друг от друга, причем одна из молекул должна находиться в основном, а другая – в наименее триплетном возбужденном состоянии [5]. Наблюдавшееся падение эффективности ФП в присутствии кислорода связывается с эффективным переносом энергии триплетов C_{60} на молекулы кислорода, также находящимися в основном триплетном состоянии. В этом случае

¹⁾ В.С.Хесс

²⁾ e-mail: chekalin@isan.troitsk.ru

триплетный кислород превращается в синглетный (квантовый выход этого процесса очень высок [6]), который в свою очередь реагирует с C_{60} в основном состоянии, образуя карбонил $C_{60}O_2$ [6]. Кроме того, перенос заряда между фуллереном и кислородом, заполняющим октаэдрические пустоты [7], приводит к "замораживанию" свободного вращения молекул C_{60} , препятствуя процессу ФП, как и в случае низких температур. Еще одним процессом, снижающим эффективность ФП, является фотоиндуцированное увеличение диффузии кислорода внутрь образца, наблюдавшееся при облучении пленок непрерывными источниками света [8]. В этом случае кислород, заполняющий октаэдрические пустоты в гранцентрированной решетке между молекулами C_{60} , также препятствует ФП в силу указанных выше причин, образуя при этом карбонил $C_{60}O_2$. Как было показано в работе [9], спектр образца, заполненного кислородом, в видимой области не отличается от исходного. В то же время ФП приводит к увеличению поглощения в красной области, что позволяет регистрировать этот процесс визуально по возникновению характерных пятен потемнения [5].

ФП идет наиболее эффективно при облучении образцов C_{60} непрерывными УФ источниками [10]. Типичные величины средней интенсивности излучения, инициирующего ФП, лежат в пределах (1–100) Вт/см². При увеличении средней интенсивности излучения на длине волны 514 нм до значений, превышающих 10³ Вт/см², в пленках C_{60} на воздухе происходит разрушение остова молекул C_{60} и образование аморфного углерода [11]. ФП C_{60} при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов экспериментально до сих пор не исследовалась, хотя пятна потемнения в пленках, связываемые с ФП, наблюдались в ходе экспериментов при облучении их 230 фс импульсами на 590 нм с интенсивностью выше 10¹⁰ Вт/см² [12]. Особый интерес к таким исследованиям возник после появления работы [13], в которой наблюдалось ускорение релаксации фотоиндуцированного поглощения в бескислородных условиях после облучения пленок C_{60} в течение нескольких минут сравнительно низкоинтенсивными (10⁶ – 10⁷ Вт/см²) фемтосекундными импульсами, следующими с частотой 82 МГц. По утверждению авторов именно ФП C_{60} , происходящая в результате воздействия фемтосекундных импульсов на образец в самом процессе эксперимента, приводит к ускорению наблюдаемой релаксации. Более того, авторы утверждают, что при повышении интенсивности и соответствующем увеличении плотности возбуждений эффективность процесса ФП должна возрастать, поэтому практически все опубликованные результаты экспериментов по фемтосекундной спектроскопии фуллереновых пленок должны быть пересмотрены [13]. Тем не менее, никаких экспериментальных доказательств наличия ФП (изменений спектров КР и фотопотемнения образца) в [13] не приводилось.

В отличие от [13] все опубликованные работы по фемтосекундной спектроскопии C_{60} были выполнены с пленками, подвергавшимися воздействию кислорода воздуха. Ряд замечаний по поводу интерпретации результатов [13] был сделан в [14], однако вопрос об эффективности ФП фуллеренов при облучении фемтосекундными лазерными импульсами до сих пор оставался открытым.

В настоящей работе сообщается об экспериментах по наблюдению ФП и других фотоиндуцированных процессов, происходящих в пленках C_{60} в присутствии кислорода под действием фемтосекундных лазерных импульсов.

В экспериментах исследовались пленки C_{60} толщиной от 140 до 900 нм. До начала экспериментов пленки содержались на воздухе и при обычном освещении более года. В спектрах КР пленок в диапазоне $200 - 1700 \text{ см}^{-1}$ наблюдались 6 (из 8) H_g и $2A_g$ моды, типичные для спектров C_{60} .

Пленки облучались непрерывным аргоновым лазером на длине волны 514 нм ($10-1000 \text{ Вт/см}^2$) или 82 МГц импульсами лазера на титанате сапфира на длине волны 395 нм (длительность импульса 100 фс, средняя мощность $10-1000 \text{ Вт/см}^2$). Наблюдалась динамика возникновения пятен потемнения, связанных с ФП в облучаемой области, при разных условиях облучения. Одновременно измерялась энергия, поглощенная в образце. После облучения полученные пятна исследовались с помощью микро-КР. Следует отметить, что наблюдение пятен потемнения оказалось более чувствительным методом обнаружения ФП, чем исследование спектров КР.

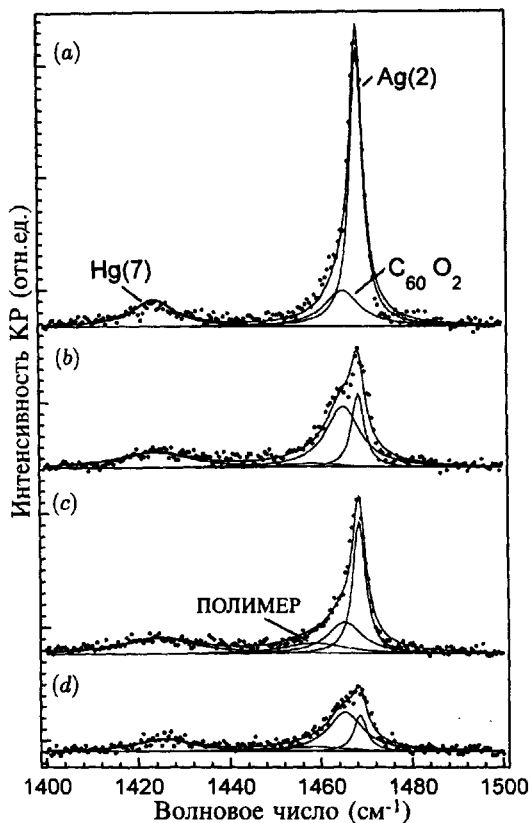
Ниже приведены результаты, полученные на одной и той же пленке C_{60} толщиной 150 нм при размере пятна фокусировки 200 мкм. Это позволило избежать неопределенностей, связанных с влиянием качества пленок и размерного эффекта. В результате проведенных экспериментов было обнаружено следующее.

1. ФП наблюдалась при облучении как непрерывным излучением на 514 нм, так и фемтосекундными импульсами на 395 нм. Минимальное время появления пятна составило соответственно 1–2 мин в первом случае и не менее 10 мин во втором. Пороговая доза облучения, необходимая для появления пятен ФП при непрерывном облучении, уменьшалась с ростом интенсивности от 50 до 300 Вт/см^2 и в последнем случае оказалась близкой к наблюдавшейся в бескислородных условиях [5] (около 20 кДж/см^2). Порог появления ФП при фемтосекундном облучении со средней мощностью до 95 Вт/см^2 составлял $55 \pm 5 \text{ кДж/см}^2$, при дальнейшем росте мощности пороговая доза возрастала (почти втрое при 130 Вт/см^2).

2. Спектры КР в пятнах потемнения пленки, снятые через несколько недель после облучения, обнаружили изменения, характерные для ФП, как после непрерывного, так и после импульсного облучения. В обоих случаях наблюдалось уменьшение интенсивности линий $H_g(1)$, $H_g(4)$, $A_g(1)$, $A_g(2)$, увеличение $H_g(3)$ и расщепление всех линий H_g . Наибольшие изменения наблюдались в области тангенциальной моды $A_g(2)$ (1469 см^{-1}) – ее интенсивность заметно уменьшилась, причем это уменьшение было пропорционально наблюдаемому потемнению в пятне ФП. В этой же области наблюдались наиболее существенные отличия в спектрах пятен, полученных при непрерывном и фемтосекундном облучении (см. рисунок).

3. При одинаковой плотности пятен ФП спектр КР после непрерывного облучения на длине волны 514 нм сильнее отличался от исходного спектра, чем после фемтосекундного облучения. Спад интенсивности линии $A_g(2)$ в первом случае оказался больше, кроме того, наблюдалось уширение этой линии в область меньших волновых чисел, увеличивающееся с возрастанием времени экспозиции. При фемтосекундном облучении уширение отсутствовало даже для пятен ФП, полученных при максимальных экспозициях (780 мин.).

Следует отметить, что ФП не наблюдалась при облучении образцов фемтосекундными импульсами на 790 нм при любых мощностях вплоть до повреждающих образцы и экспозициях до нескольких часов. При этом в пленке толщиной 140 нм поглощалось до 25% падающей энергии.



Спектры комбинационного рассеяния необлученной (а) и облученных (b-d) областей 150 нм пленки C_{60} . Все спектры измерены в одинаковых условиях (возбуждение непрерывным излучением на длине волны 488 нм, 50 Вт/см², диаметр пятна возбуждения 50 мкм, время измерения каждого спектра 15 мин). Условия облучения: импульсное 82 МГц, 100 фс, 395 нм, 95 Вт/см², 75 мин – (с); непрерывное на 514 нм: 85 Вт/см², 85 мин – (b), 200 Вт/см², 40 мин – (d). Точками изображены результаты измерений, сплошными линиями – результаты подгонки экспериментальных данных лоренцевскими контурами

Была проведена подгонка экспериментальных спектров суммой линий лоренцевской формы (рисунок) в предположении, что в исследуемой области спектра содержатся линии исходного фуллерепа $A_g(2)$ и $H_g(7)$ (1469 см^{-1} и 1425 см^{-1}) вместе с линиями фотопродуктов: фотополимера C_{60} (1459 см^{-1}) и карбонила $C_{60}O_2$. Сначала обрабатывался спектр необлученной области (рисунок а). В предположении отсутствия фотополимеров в необлученной области наилучшая аппроксимация дала полуширину 3.5 см^{-1} для линии 1469 см^{-1} , положение линии $C_{60}O_2$ – 1465 см^{-1} , что хорошо согласуется с данными [1], и полуширину 10 см^{-1} . Эти данные использовались затем при подгонке спектров облученных областей (рисунки b-d). Положение линии фотополимера (1459 см^{-1}) и ее полуширина (17 см^{-1}) были взяты из работы [5]. Как видно из рисунков b-d, линия фотополимера, полученная в результате подгонки, во всех спектрах находится в области шумов. Это связано, во-первых, с сильным уширением и уменьшением втрое сечения линии КР $A_g(2)$ при ФП, во-вторых, с появлением сильной линии карбонила на 1465 см^{-1} , значительно маскирующей линию ФП. Тем не менее, оценки доли фотополимеризованных молекул, сделанные в предположении, что убыль молекул в исходном состоянии равна числу появившихся $C_{60}O_2$ и фотополимеров, дает величины 35, 50 и 60% для спектров b, c и d, соответственно, что качественно согласуется с наблюдаемым для этих случаев фотопотемнением. Для спектров КР, наблюдаемых после непрерывного облучения, четко видно увеличение интенсивности линии $C_{60}O_2$ на 1465 см^{-1} по сравнению

со спектром необлученного образца (рисунок а), причем тем большее, чем меньше интенсивность облучающего света и больше время облучения (рисунки b и d). Наиболее существенным отличием спектра КР, наблюдаемого после фемтосекундного облучения (рисунок с), является отсутствие такого роста даже при максимальных временах облучения.

Измерение поглощенной энергии, необходимой для наблюдения ФП, показало, что этот процесс в пленках C_{60} идет с гораздо меньшей эффективностью при облучении фемтосекундными импульсами на 395 нм, чем непрерывным излучением на 514 нм с той же средней интенсивностью $\sim 100 \text{ Вт/см}^{-2}$, хотя в первом случае поглощение больше. Оценки на основании приведенных выше экспериментальных данных показывают, что для наблюдения ФП при непрерывном облучении достаточно поглощения $2 \cdot 10^6$ квантов на молекулу, тогда как при фемтосекундном облучении это число в 7 раз больше (при большей энергии кванта). Падение эффективности в последнем случае связано с высокой пиковой мощностью фемтосекундных импульсов. В условиях наших экспериментов максимальная плотность возбужденных молекул для импульсного облучения более чем на 5 порядков выше, чем для непрерывного облучения при одинаковой средней мощности. В этом случае межмолекулярная релаксация (главным образом синглет-синглетная аннигиляция [9]) идет существенно быстрее, чем переход молекул в триплетные состояния, являющиеся исходными для ФП. Поэтому предположение [13, 15] об эффективном образовании димеров и фотополимеров C_{60} в случае высокой плотности возбужденных молекул не подтверждается настоящим экспериментом.

Различие спектров КР для одинаковых пятен ФП в случае импульсного и непрерывного облучений позволяет сделать выводы о характере фотоиндуцированной диффузии кислорода в том и другом случаях. Увеличение линии $C_{60}O_2$ в спектре после непрерывного облучения связано с фотоиндуцированной диффузией кислорода внутрь образца [1, 8]. Отсутствие такого увеличения в спектре (рисунок с) позволяет заключить, что при облучении пленки C_{60} фемтосекундными импульсами фотоиндуцированной диффузии не происходит. Физические причины этого явления еще подлежат выяснению. При непрерывном облучении фотоиндуцированная диффузия кислорода идет за счет возбуждения молекул C_{60} (при УФ облучении эффективность выше) при наличии разности давлений O_2 вне и внутри образца (в вакууме наблюдается обратный процесс) [8].

Из проведенных экспериментов следует, что изменение характера возбуждения молекул C_{60} в пленке за счет изменения временной структуры возбуждающего излучения дает возможность управлять ходом фотохимических реакций. Фотоиндуцированная диффузия кислорода при непрерывном облучении приводит к тушению триплетов C_{60} и последующему возникновению карбонила $C_{60}O_2$ в толще образца. При фемтосекундном облучении этот канал реакции блокируется. Это означает, что условия ФП фемтосекундными импульсами в достаточно толстых (порядка нескольких десятков нм) пленках C_{60} практически не отличаются для бескислородных и содержащихся некоторое время на воздухе пленок. Поэтому процесс, приводивший к сокращению времени релаксации фотоиндуцированного поглощения в пленках C_{60} в [13] при характерной дозе облучения на 463 нм $\sim 1 \text{ кДж/см}^2$, по-видимому, не связан с ФП, так как измеренная в данных экспериментах пороговая доза для наблюдения ФП в несколько десятков раз выше.

Исследования, описанные в настоящей публикации, были выполнены благодаря поддержке гранта RP2-154 CRDF.

1. A.F.Hebard, K.B.Lyons, and R.C.Haddon, *Electrochemical Soc. Proc.* **95-10**, 11 (1995).
2. A.M.Rao, P.Zhou, K.-A.Wang et al., *Science* **259**, 955 (1993).
3. P.Zhou, Z.-H.Dong, A.M.Rao et al., *Chem. Phys. Lett.* **211**, 337 (1993).
4. Y.Wang, J.M.Holden, Z.-H.Dong et al., *Chem. Phys. Lett.* **211**, 341 (1993).
5. L.Akselrod, H.J.Byrne, C.Thomsen et al., *Chem. Phys. Lett.* **212**, 384 (1993).
6. C.Taliani, G.Ruani, R.Zamboni et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **3**, 220 (1993).
7. B.Pevzner, A.F.Hebard, and M.S.Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B55**, 16439 (1997).
8. P.Zhou, A.M.Rao, K.-A.Wang et al., *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2871 (1992).
9. S.R.Flom, F.J.Bartoli, H.W.Sarkas et al., *Phys. Rev.* **B51**, 11376 (1995).
10. A.Ito, T.Morikava, and T.Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 333 (1993).
11. M.Manfredini, C.E.Bottani, and P.Milani, *Chem. Phys. Lett.* **226**, 600 (1994).
12. С.В.Чекалин, В.М.Фарзтдинов, Е.Окессон и др., *Письма в ЖЭТФ* **58**, 286 (1993).
13. S.B.Fleischer, B.Pevzner, D.J.Dougherty et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 296 (1996).
14. S.V.Chekalin, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1276 (1997).
15. V.M.Farzdinov, A.L.Dobryakov, V.S.Letokhov et al., *Phys. Rev.* **B56**, 4176 (1997).