

# Генерация носителей заряда в пленках С 60 лазерными импульсами с длительностью 100 фс и энергией квантов выше и ниже порога подвижности

С.В.Чекалин\*, А.П.Ярцев\*\*, В.Сундстрем\*\*

*Исследованы первичные стадии фотоиндуцированных процессов в пленках С 60, возбуждаемых лазерным импульсом длительностью 100 фс на длинах волн 645 и 367 нм, при доле возбужденных молекул не более нескольких процентов. Зондирование в широком спектральном диапазоне (400–1100 нм) позволило обнаружить, что за время действия импульса возникают как заряженные (катионы и электроны), так и нейтральные (возбужденные молекулы) компоненты. При возбуждении на обеих длинах волн носители заряда возникают не за счет синглет-синглетной аннигиляции, а в результате прямого оптического возбуждения. Анионы образуются с задержкой  $10^{-13}$  –  $10^{-11}$  с в процессе захвата электронов молекулами С 60.*

*Ключевые слова:* фемтосекундная спектроскопия, фуллерены, носители заряда.

## 1. Введение

Динамика возникновения фотопроводимости в пленках С 60 привлекает внимание исследователей уже почти 10 лет. В ряде работ (см., напр., [1]) был сделан вывод о том, что при возбуждении квантами с энергией выше 2.3 эВ (порог подвижности) носители заряда генерируются за счет прямого оптического возбуждения, а при меньших энергиях кванта – за счет синглет-синглетной аннигиляции. Однако временное разрешение в указанных экспериментах лежало в пикосекундном диапазоне, что недостаточно для выявления первичных фотопроцессов в твердом теле.

Был выполнен также целый ряд экспериментов по исследованию релаксации фотовозбужденных молекул в пленках С 60 с фемтосекундным временным разрешением [2–8] (обзор таких экспериментов приведен также в [2]). При интерпретации этих экспериментов во всех работах предполагалось, что в процессе возбуждения возникает только один компонент, который в ходе своей релаксации может превращаться в другие интермедиаты и фотопродукты. Природа первичного компонента в разных работах трактовалась по-разному (френкелевский экситон [3], экситон с переносом заряда [4], молекула в возбужденном состоянии [5], носители заряда [6] и т. д.), соответственно предлагались и различные механизмы релаксации.

Однокомпонентная трактовка связана с тем, что в подавляющем большинстве работ зондирование осуществлялось только на одной длине волны – чаще всего на той же, что и возбуждение. При такой постановке эксперимента многокомпонентность исследуемой системы возбужденных молекул в принципе невозможно обнару-

жить. В экспериментах с широкополосным зондированием в большинстве случаев (если не во всех) интенсивность возбуждения была такой, что возбуждалось более 10 % молекул. При такой доле возбужденных молекул основным каналом релаксации является синглет-синглетная аннигиляция соседних молекул [2, 5, 7], что существенно затрудняет исследование других быстрых каналов распада.

В настоящей работе в экспериментах с широкополосным зондированием при доле возбужденных молекул не более нескольких процентов была существенно снижена роль аннигиляционных процессов, что позволило наблюдать динамику возникновения и распада первичных фотопродуктов, как нейтральных, так и заряженных, при разных интенсивностях возбуждения.

## 2. Методика эксперимента

В экспериментах методом фемтосекундного возбуждения – зондирования исследовалась динамика разностных спектров поглощения пленок С 60 толщиной 140–190 нм, напыленных на кварцевых подложках, при возбуждении их 100-фемтосекундными импульсами с  $\lambda = 645$  нм ( $10^{10}$  –  $10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>) и 367 нм ( $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>). Зондирование осуществлялось слабыми импульсами фемтосекундного суперконтинуума в спектральном интервале 400–1100 нм в диапазоне задержек от –1 до 550 пс. Частота следования лазерных импульсов составляла 5 кГц.

Образец постоянно перемещался в направлении поперек лазерного пучка. Скорость перемещения подбиралась таким образом, чтобы вид кинетик и разностных спектров не менялся при увеличении экспозиции и одной и той же задержке (т. е. чтобы избежать заметного накопления фотопродуктов при облучении пленок в ходе эксперимента). Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Образцы содержались в воздухе, поэтому во избежание влияния кислорода пленки облучались со стороны подложки. Измерялась также энергия, поглощенная образцом.

\*Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Троицк Моск. обл.; e-mail: chekalin@isan.troitsk.ru

\*\*Department of Chemical Physics, Lund University, Box 124, S-22100 Lund, Sweden

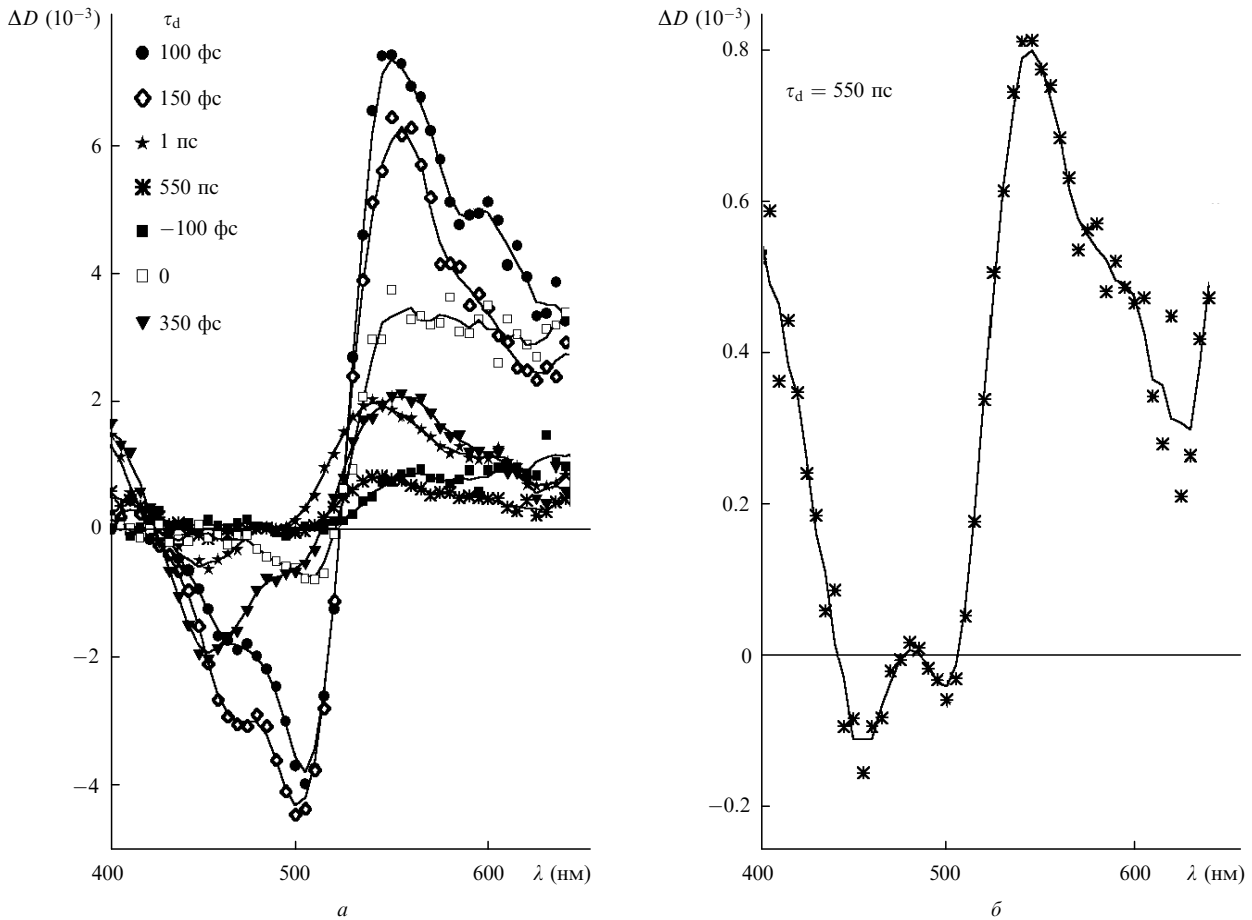


Рис.1. Разностные спектры  $\Delta D$ , измеренные для пленки С 60 толщиной 190 нм при разных задержках  $t_d$  и длине волны возбуждающего импульса 367 нм ( $\Delta D$  – оптическая плотность пленки).

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Было обнаружено, что основные полосы, наблюдаемые в разностном спектре, – одни и те же независимо от длины волны возбуждения. Одной из его наиболее существенных черт является появление во время возбуждающего импульса особенностей, характерных для спектра электроабсорбции пленок С 60 [9] в спектральном диапазоне 400–530 нм (рис.1, уменьшение поглощения на  $\lambda = 465$  и 500 нм). Это однозначно связано с возникновением локальных электрических полей в образце, которые не исчезают вплоть до максимальных задержек (электроабсорбционные особенности хорошо видны и при задержке  $t_d = 550$  пс, рис.1,б). Такой вид разностного спектра свидетельствует о генерации носителей электрических зарядов при оптическом возбуждении как на  $\lambda = 367$  нм, так и на  $\lambda = 645$  нм.

Анализ динамики разностного спектра показал, что в исследованном спектральном диапазоне существует несколько областей, сильно различающихся характером релаксации (рис.2). Различие кинетик релаксации, наблюдаемых в разных спектральных диапазонах зондирования (400–530 нм, 450–700 нм, 700–1100 нм), говорит о разной природе этих характерных полос (для простоты будем обозначать их в дальнейшем соответственно как полосы 500, 600 и 900 нм). Это означает, что одновременно существуют по меньшей мере три различных компонента, каждый из которых релаксирует со своей

кинетикой. Характерные полосы этих компонентов в разностном спектре сильно перекрываются. Кроме того, характер релаксации в разных полосах по-разному зависит от интенсивности возбуждения и наличия кислорода.

Последнее обстоятельство, как хорошо известно, кардинально влияет на фотопроводимость благодаря тому, что кислород создает в С 60 очень эффективные глубокие ловушки для носителей заряда [10]. Так как кислород в обычных условиях накапливается в пленках С 60 только на глубине порядка 20 нм от границы раздела пленка – воздух [11], его влияние может быть обнаружено в экспериментах с коротковолновым возбуждением, для которого глубина поглощения существенно меньше толщины пленки (для  $\lambda = 367$  нм эта глубина составляет около 40 нм). Таким образом, сравнивая данные, полученные при возбуждении пленки на  $\lambda = 367$  нм со стороны воздушной среды и со стороны подложки, можно сделать выводы о влиянии кислорода на динамику исследуемых процессов.

В результате таких исследований было обнаружено влияние кислорода на кинетики полосы 500 нм (рис.2,б), в несколько меньшей степени – на кинетики полосы 900 нм и не обнаружено никакого влияния на кинетики полосы 600 нм. Из этого эксперимента был сделан вывод, что первые две кинетики отражают релаксацию заряженных компонентов, а последняя – нейтрального. Полоса поглощения 600 нм приписана возбужденным молекулам С 60\*, 900 нм – катиону С 60<sup>+</sup>, 500 нм – аниону С 60<sup>-</sup>.

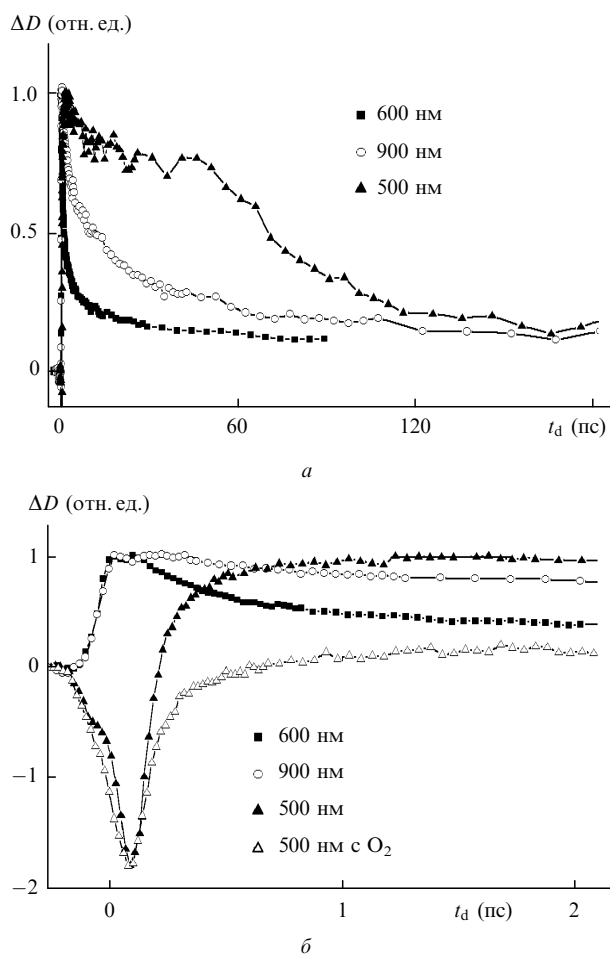


Рис.2. Кинетики изменения поглощения  $\Delta D$  (в разных временных масштабах) в характерных полосах разностного спектра при длине волны возбуждающего импульса 367 нм, снятые при зондировании со стороны воздушной среды («с  $O_2$ ») ( $\Delta$ ) и со стороны подложки (остальные точки).

Сопоставление динамики разностных спектров на разных длинах волн дает следующую последовательность происходящих процессов.

1. Возбуждение молекул C 60 приводит к возникновению  $C 60^+$  (полоса 900 нм),  $C 60^*$  (полоса 600 нм) и  $e^-$  (электронов проводимости, являющихся основными носителями заряда в пленках C 60 [10]). Электрическое поле возникших зарядов приводит к электроабсорбционным изменениям спектра невозбужденных молекул (рис.1) за счет изменения их поляризуемости и дипольного момента [12]. Возникновение полос 600 и 900 нм, а также электроабсорбционных изменений в спектре происходит с фронтом нарастания, определяемым длительностью импульса (рис.2).

2. Поскольку подвижность  $e^-$  на несколько порядков выше подвижности  $C 60^+$  [10], то разумно связать быстрые изменения в кинетиках сразу после возбуждающего импульса с электронами проводимости. Следовательно, рост поглощения в кинетиках полосы 500 нм, наблюдав-

шийся при задержках 0.1–10 пс (рис.2,б), обусловлен захватом электрона  $e^-$  невозбужденными молекулами с образованием аниона  $C 60^-$ , который имеет достаточно сильное поглощение в этой полосе. Эффективность такого процесса обусловлена высоким сродством C 60 к электрону (2.65 эВ [10]). В присутствии кислорода электрон  $e^-$  эффективно захватывается глубокими ловушками, поэтому скорость образования и выход аниона падают. Одновременно с образованием аниона за счет захвата электронов идет гораздо более медленная рекомбинация анионов и катионов, приводящая к спаду поглощения в кинетике полосы 500 нм.

3. Электроны также рекомбинируют с катионами, что обуславливает быструю часть спада поглощения катионов в полосе 900 нм (рис.2). Медленная часть спада связана с рекомбинацией катионов с анионами.

4. Релаксация нейтральных возбужденных молекул (полоса 600 нм) может быть связана с тушением экситонов носителями заряда [13].

#### 4. Выводы

Из проведенных исследований следует, что первичные носители заряда возникают в пленках C 60 в результате прямого оптического возбуждения при энергии кванта больше 2.3 эВ, а при меньших энергиях кванта – за счет двухфотонного поглощения [8] при интенсивностях, недостаточных для существенного проявления синглет-синглетной аннигиляции. Очевидно, что при увеличении интенсивности двухфотонное возбуждение увеличится, поэтому аннигиляционные процессы не играют существенной роли в генерации носителей заряда.

Авторы признательны Г.Тринкунасу за полезное обсуждение результатов, а также Н.Ф.Стародубцеву за помощь в изготовлении образцов. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 00-02-16660) и Шведского Института.

1. Lee C.H., Yu G., Moses D. et al. *Phys.Rev.B*, **48**, 8506 (1993).
2. Boucher D., Chekalin S.V., Kovalenko S.A. et al. *Proc.SPIE*, **3239**, 302 (1997).
3. Dick D., Wei X., Jeglinski S. et al. *Phys.Rev.Letts*, **73**, 2760 (1994).
4. Ichida M., Nakamura A., Shinohara H. et al. *Chem.Phys.Letts*, **289**, 579 (1998).
5. Dexheimer S.L., Vareka W.A., Mittlemen D. et al. *Chem.Phys.Letts*, **235**, 552 (1995).
6. Chevillier R.A., Halas N.J. *Phys.Rev.B*, **45**, 4548 (1992).
7. Чекалин С.В., Окесон Е., Сандстрем В., Фарздинов В.М. *Письма в ЖЭТФ*, **58**, 286 (1993).
8. Bezel I.V., Chekalin S.V., Matveets Yu.A. et al. *Chem.Phys.Letts*, **221**, 332 (1994).
9. Hess V.C., Bowersox D.V., Mardirosian S.H. et al. *Chem.Phys.Letts*, **248**, 141 (1996).
10. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. In: *Science of fullerenes and carbon nanotubes* (N.Y., Academic Press, 1996).
11. Eloi C.C., Robertson J.D., Rao A.M. et al. *J.Mater.Res.*, **8**, 3085 (1993).
12. Sebastian L., Weiser G., Bassler H. *Chem.Phys.*, **61**, 125 (1981).
13. Pope M., Swenberg C.E. *Electronic processes in organic crystals* (N.Y., Clarendon Press, Oxford, Oxford University Press, 1982).