

ПРИРОДА І КІНЕТИКА НЕСТАЦІОНАРНОГО ПОГЛИНАННЯ СВІТЛА ПЛІВКАМИ C₆₀, НАВЕДЕНОГО ФЕМТОСЕКУНДНИМИ ЛАЗЕРНИМИ ІМПУЛЬСАМИ

М.П. ГОРІШНИЙ, І.А. ПАВЛОВ, О.В. КОВАЛЬЧУК

УДК 535.33:535.34:
530.145; 547
©2012

Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: gorishny@iop.kiev.ua)

Використовуючи методику “збудження–зондування”, досліджено структуру і часову еволюцію наведеного фемтосекундними лазерними імпульсами поглинання плівок C₆₀ у спектральній області 2,04–2,37 еВ та часовому діапазоні 0–882 пс. Плівки C₆₀ товщиною 200 нм отримані на кварцових підкладках термічним напыленням у вакуумі 6,5 мПа при кімнатній температурі.

Контур спектра поглинання плівок C₆₀, наведеного фемтосекундними імпульсами, в області зондування 2,04–2,37 еВ формують смуги при 2,097; 2,164; 2,209; 2,262; 2,299 і 2,331 еВ. Смуги при 2,097; 2,209 і 2,262 еВ зумовлені електронними переходами між зонами, утвореними нульовими вібронами рівнями S₀-стану і ненульовими вібронами рівнями S₁-стану молекули C₆₀ відповідно.

Вперше встановлено, що “гарячі” смуги при 2,164; 2,299 і 2,331 еВ зумовлені електронними переходами між зонами, утвореними ненульовими вібронами рівнями S₀- або S₁-станів і нульовими вібронами рівнями S₂- або S₄-станів молекули C₆₀ відповідно.

Часові кінетики спадання оптичної густини ΔD наведеного поглинання плівок C₆₀ в діапазоні 0–882 пс апроксимовано трьома експонентами. Для зондуючих фотонів з енергією $E = 2,217$ еВ одержано такі значення часів релаксації: $\tau_{p1} = (1,04 \pm 0,13)$ пс; $\tau_{p2} = (5,81 \pm 0,94)$ пс і $\tau_{p3} = (108,0 \pm 9,3)$ пс. При апроксимації цих кінетик функцією Кольрауша (“розтягнута” експонента) уточнено величину ефективного часу релаксації τ_p . Вона становить 6,0 пс і є близькою до величини τ_{p2} . В рівноважний стан електронна система плівок C₆₀ релаксує через проміжок часу $\Delta t > 882$ пс.

Встановлено, що величини τ_{p1} і τ_{p2} суттєво залежать від вибраного часового діапазону апроксимації і способу усереднення точок кінетики $\Delta D_n(t)$. Для τ_{p3} ця залежність значно менша.

заторах для фотодинамічної терапії, пристроях сонячної енергетики та інших областях [1–3]. Результати досліджень електричних і оптичних властивостей мономерних і полімеризованих фулеренів наведено в огляді [4]. Таблиці з класифікацією електронних переходів складено шляхом порівняння і розкладання на гаусс–лоренцеві складові оптичних спектрів плівок C₆₀ на слюдяних підкладках і пропускання його розчинів у толуолі, гексані та пентані [5, 6]. Довгохвильове поглинання концентрованих розчинів C₆₀ у гексані при кімнатній температурі пояснено утворенням (C₆₀)_n-кластерів [7].

Останніми роками значну увагу дослідників сконцентровано навколо питань швидкодії оптичного відклику фулеренвмістних композитних матеріалів, що зумовлено значним інтересом як з наукового, так і практичного боку. Одні із перших досліджень в цій області були проведені авторами [8–10], які використали двопробневу методику “збудження–зондування”. Функція “збуджуючого” променя полягала в переведенні електронної підсистеми досліджуваних об’єктів у збуджений стан, а “зондуючого”, затриманого по відношенню до “збуджуючого” променя на різні часові відрізки τ_z – в читуванні мезостанів електронної підсистеми до її повної релаксації. Спостережувану релаксацію наведеного поглинання в часовому інтервалі 0–600 пс було описано функцією Кольрауша (“розтягнута” експонента) [9, 10]:

$$\Delta D_n = \alpha \exp(-(t/\tau_p)^\beta), \quad (1)$$

де t – різниця між поточним значенням τ_z і таким для $\Delta D_n = 1$; α і β – параметри; τ_p і ΔD_n – час релаксації і поточне значення нормованого наведеного поглинання відповідно.

Значення параметрів: $\beta = 0,42$ і $\tau_p = 43$ пс не змінювались в інтервалі температур 150–400 К [9]. Під час охолодження фулеренвмістних плівок від 150 до 5 К спостережено зростання величин β і τ_p [10], а

1. Вступ

Фулеренвмістні композитні матеріали знаходять все ширше використання на практиці. Добре відомими є приклади використання таких матеріалів у нелінійно-оптичних обмежувачах інтенсивності світлових потоків (оптичні лімітери), твердофазних фотосенсибілі-

при збільшенні інтенсивності збудження величина τ_p зменшується у нелегованих плівках C_{60} і не змінюється у плівках C_{60} , легованих Rb [11]. Також було встановлено, що релаксаційні константи в плівковій фазі і розчинах фулеренів суттєво відрізняються. Зокрема, у розчинах C_{60} після швидкого спаду оптичного відклику (стала $\tau_p = 1,2$ пс) спостережено повільне зростання наведеного поглинання, яке, на думку авторів, зумовлене перебудовою молекули C_{60} під дією поглинутого світла [12]. На значну деформацію молекули C_{60} при її фотозбудженні вказує і спостережуване розщеплення моди $H_g(1)$ внутрішньомолекулярних коливань [13]. Величина межі рухливості зарядів у плівках C_{60} становить 2,3 еВ [14, 15]. Автори роботи [8] висловили припущення, що при збудженні плівок C_{60} 100 фс лазерними імпульсами на довжинах хвиль 645 нм і 367 (345) нм можуть утворюватись як первинні носії заряду (електрони провідності і дірки), так і нейтральні молекули у збудженому стані. При цьому первинні носії заряду виникають внаслідок однофотонного і двофотонного поглинання при збудженні вище межі рухливості (367 нм) і нижче межі рухливості (645 нм) відповідно.

Аналіз наведених вище літературних даних показує, що природа смуг поглинання C_{60} , наведеного фемтосекундним лазером, вивчена недостатньо. Крім того, часові кінетики цього поглинання в основному описано функцією Кольрауша, яка дає усереднену (ефективну) величину τ_p .

Метою нашої роботи є встановлення природи смуг наведеного поглинання плівок C_{60} у області зондування 2,04–2,37 еВ. Крім того, часові залежності наведеного поглинання плівок C_{60} апроксимовані експоненціальними залежностями з різними τ_p , що дозволяє більш детально аналізувати відповідний процес релаксації.

2. Методика експерименту

Тонкі плівки C_{60} товщиною 200 нм було нанесено на кварцові підкладки термічним напиленням у вакуумі 6,5 мПа при кімнатній температурі. Спектри наведеного поглинання ΔD плівок C_{60} досліджено з використанням двопроменевої методики “збудження–зондування” [16]. Принцип вимірювань полягав у такому. Перший лазерний імпульс (енергія імпульсу 7,5 мкДж; тривалість імпульсу 135–150 фс; потужність імпульсу $5 \cdot 10^7$ Вт; інтенсивність імпульсу $1,5 \cdot 10^8$ Вт/см²) використано для збудження електронної підсистеми молекул C_{60} . За допомогою імпульсу зондування, затриманого в часі відносно ім-

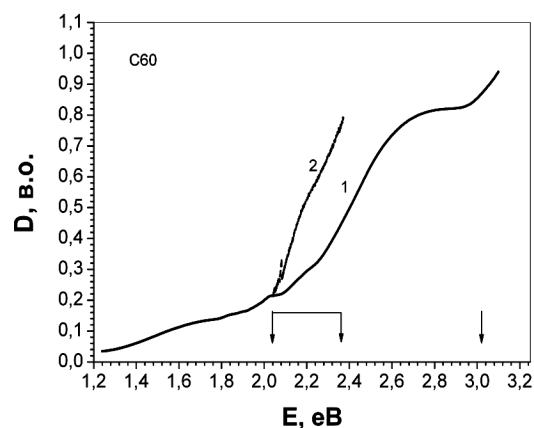


Рис. 1. Лінійні спектри поглинання плівок C_{60} товщиною 200 нм, записані спектрофотометром Perkin Elmer Lambda 25UV/vis (крива 1) і методикою “збудження–зондування” [16] (крива 2) в області 1,24–3,10 еВ і 2,04–2,37 еВ відповідно. Енергія фотона збудження становить 3,02 еВ і позначена однією стрілкою

пульсу збудження на величину τ_3 , досліджено залежності $\Delta D(E, \tau_3)$, де E – енергія фотонів “білого суперконтинууму” імпульсу зондування. Зондуючий пучок фокусовано на кюветі із “важкою” водою, що дозволяло отримувати “білий суперконтинуум” випромінювань. Максимальну інтенсивність суперконтинууму спостережено при 1,55 еВ. Енергія фотонів збудження $E_{зб} = 3,02$ еВ.

При $-2,14$ пс $\leq \tau_3 \leq 0,76$ пс величини часових затримок змінювались дискретно з кроком 0,1 пс. У діапазоні (0,76–882) пс величина кроку зростала за геометричною прогресією із знаменником $\sim 1,2$.

Лінійні спектри поглинання плівок C_{60} виміряно на спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda 25UV/vis. Всі вимірювання проведено при кімнатній температурі.

3. Експериментальні дані

На рис. 1 наведено лінійний спектр поглинання плівки C_{60} товщиною 200 нм в області енергій фотонів 1,24–3,1 еВ (крива 1). Одним і двома сполученими горизонтальною рисою та напрямленими вниз відрізками позначено енергію фотонів імпульсу збудження $E_{зб} = 3,02$ еВ і межі області зондування 2,04–2,37 еВ відповідно.

Згідно із методикою “збудження–зондування” імпульси збудження і зондування проходять у просторі через спільну для них область плівки C_{60} . В часовому вимірі вони розділені інтервалом τ_3 (час затримки), величину якого можна змінювати за допомогою лінії затримки. При цьому імпульс зондування випе-

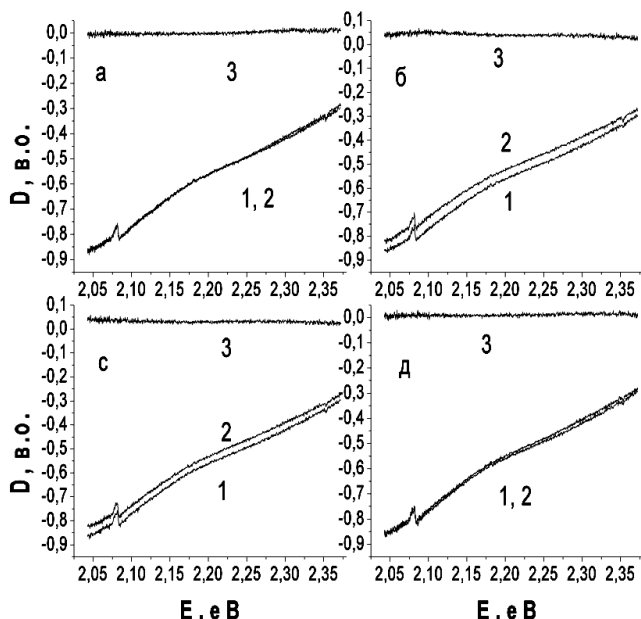


Рис. 2. Спектри поглинання в області 2,04–2,37 еВ до (крива 1), після (крива 2) опромінення імпульсом лазера і наведеного поглинання (крива 3) плівок C_{60} товщиною 200 нм при часах затримки – 0,34 пс (а); 0,51 пс (б); 0,76 пс (в) і 13,47 пс (д)

реджає в часі імпульс збудження ($\tau_3 < 0$), збігається з ним ($\tau_3 = 0$) і запізнюється відносно нього ($\tau_3 > 0$). Це дозволяє слідкувати за змінами оптичної густини при переході молекул C_{60} із збудженого в основний стан.

На рис. 2 криві 1 характеризують спектри оптичної густини D_1 плівок C_{60} до дії на них лазерного імпульсу збудження, а криві 2 відповідають повторно записаним спектрам D_2 при різних τ_3 . Різниця $\Delta D = D_2 - D_1$ (криві 3) відображає зміни спектрів поглинання плівок C_{60} в часовому масштабі. При від'ємних затримках $-2,14 \text{ пс} \leq \tau_3 < -0,54 \text{ пс}$ імпульси зондування і збудження не перекриваються в часі і спектри D_1 та D_2 тотожні, тобто $\Delta D = 0$. Початок їх перекривання відповідає $\tau_3 = -0,54 \text{ пс}$. При цьому спостережено незначне наведене поглинання $\Delta D > 0$ на короткохвильовій стороні області зондування (а). Ступінь перекривання імпульсів збільшується при зростанні τ_3 від $-0,54 \text{ пс}$ до $+0,51 \text{ пс}$, що зумовлює збільшення ΔD до максимального значення в усій області зондування при $\tau_3 = 0,51 \text{ пс}$ (б). Подальше зростання величини τ_3 зумовлює зменшення наведеного поглинання, наприклад, для $\tau_3 = 0,76 \text{ пс}$ (в) і $\tau_3 = 13,46 \text{ пс}$ (д) до величини, близької до нуля. Це свідчить про те, що при порівняно великих значен-

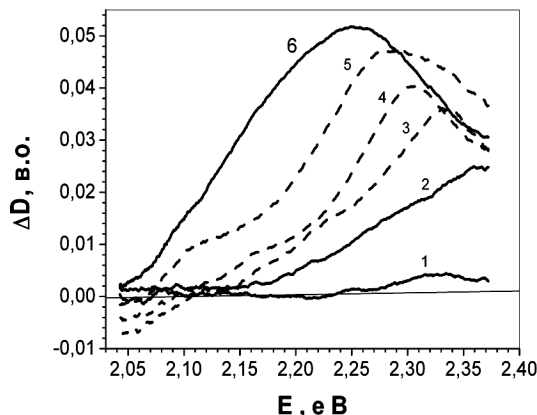


Рис. 3. Спектри наведеного поглинання плівок C_{60} товщиною 200 нм при часах затримки – 0,54 пс (крива 1); – 0,24 пс (крива 2); – 0,14 пс (крива 3); – 0,04 пс (крива 4); 0,06 пс (крива 5) і 0,26 пс (крива 6)

нях $\tau_3 > 0$ певна кількість молекул C_{60} залишається у збудженому стані.

Величини D_1 і D_2 визначено за формулою

$$D = \lg \frac{I_0}{I_3}, \quad (2)$$

де I_0 і I_3 – величини сигналів фотодетектора (ПЗЗ – матриця, прилад із зарядовим зв'язком) від опорного і зондуєчого імпульсів, які зменшено на значення фонових складових відповідно. Для D_1 і D_2 величини I_0 однакові, а знаменники I_3 відрізняються. У першому випадку I_3 реєстровано від імпульсу зондування плівки C_{60} , а в другому – через цю саму плівку з часовою затримкою τ_3 після її опромінення. Оскільки в обох випадках $I_0 < I_3$, то D_1 і D_2 набувають від'ємних значень (рис. 2). Це не впливає на величину ΔD . Для порівняння на рис. 1 наведено спектр D_1 (крива 2), який суміщено з лінійним спектром плівки C_{60} (крива 1) у точці з енергією квантів $E = 2,04 \text{ еВ}$. За структурою ці спектри подібні. У випадку D_1 крутизна зростання спектра більша. Це зумовлено різними характеристиками фотодетекторів і умовами запису цих спектрів.

Більш детальну динаміку часових змін спектрів ΔD для вибраних τ_3 із інтервалу $(-0,54 - +0,26) \text{ пс}$ наведено на рис. 3. При $\tau_3 = -0,54 \text{ пс}$ спостережено ділянку з $\Delta D > 0$ (область потемніння плівок C_{60}) для $(E = 2,27 - 2,37) \text{ еВ}$ (крива 1). Область потемніння розширюється і трансформується у широкую структурну смугу з двома максимумами, які зміщуються у напрямі менших E (батохромне зміщення) при наближенні від'ємних значень τ_3 до нуля (криві

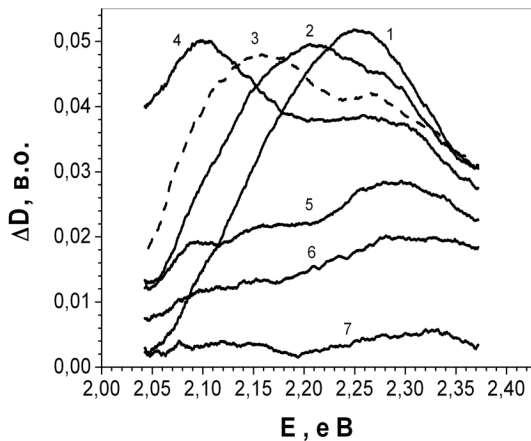


Рис. 4. Спектри наведеного поглинання плівок C_{60} товщиною 200 нм при часах затримки 0,26 пс (крива 1); 0,36 пс (крива 2); 0,46 пс (крива 3); 0,56 пс (крива 4); 1,65 пс (крива 5); 5,51 пс (крива 6) і 882 пс (крива 7)

2–4). Крім того, на довгохвильовій стороні спектра ($E = 2,04\text{--}2,12$) еВ спостережено незначне вицвітання плівок C_{60} . Область вицвітання зникає, а інтегральна інтенсивність області потемніння зростає для значень затримок 0,06 пс і 0,26 пс (криві 5 і 6, відповідно).

На рис. 4 наведено спектри ΔD для вибраних затримок із інтервалу (0,26–882) пс. При $\tau_z = 0,26$ пс максимум структурної смуги потемніння знаходиться близько 2,25 еВ. На її довгохвильовій стороні спостережено слабку смугу при 2,09 еВ (крива 1). Із збільшенням величини τ_z інтенсивність короткохвильової смуги зменшується, а довгохвильової – збільшується (криві 2–4). При $\tau_z > 0,56$ пс інтегральна інтенсивність структурної смуги потемніння зменшується (криві 5–7). Крім того, темп спадання інтенсивності короткохвильової смуги є меншим від такого для довгохвильової смуги.

Після статистичної обробки наведених вище експериментальних даних одержано залежності нормованих значень ΔD_n від τ_z для заданих значень E . На рис. 5 наведено типову кінетику $\Delta D_n(\tau_z)$ для енергії зонduючих фотонів $E = 2,213$ еВ в діапазоні затримок (–2,14–+882) пс (а) і (–2,14–7,0) пс (б). Нульова затримка відповідає ординаті $\Delta D_n = 0,5$.

У нашій роботі одержано усереднені релаксаційні кінетики $\Delta D_n(t)$ для різних E із області зондування (2,04–2,37) еВ. Усереднення по E охоплювало 70 точок спектра наведеного поглинання плівок C_{60} .

На рис. 6 наведено усереднену кінетику спадання $\Delta D_n(t)$ для енергії фотонів $E = 2,213$ еВ (крива 1). Розраховано і побудовано кінетики згідно із форму-

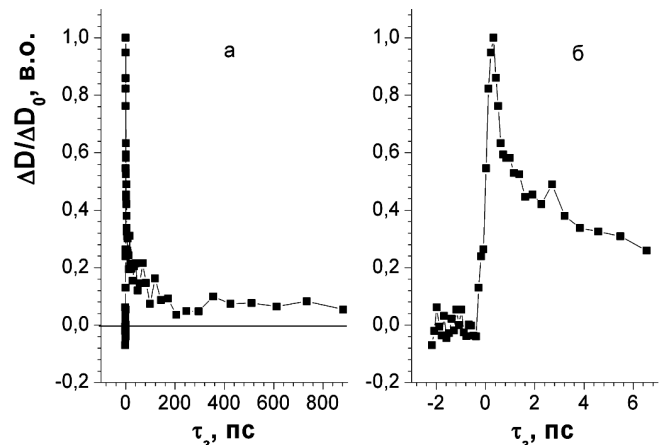


Рис. 5. Залежності наведеного поглинання плівок C_{60} товщиною 200 нм від часу затримки τ_z для зонduючих фотонів з енергією $E = 2,213$ еВ у діапазонах –2,14–882 пс (а) і –2,14–7,0 пс (б). Величина наведеного поглинання ΔD нормована на значення $\Delta D_0 = 0,04983$

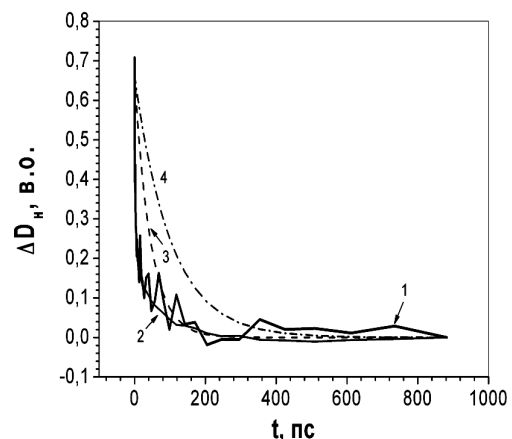


Рис. 6. Часова кінетика нормованого наведеного поглинання $\Delta D_n(t)$ плівки C_{60} товщиною 200 нм (крива 1) для зонduючих фотонів з енергією $E = 2,213$ еВ та її апроксимація функціями Кольрауша з різними параметрами β і τ_p : 0,41 і 6,0 пс (крива 2); 0,41 і 18,6 пс (крива 3) та 0,43 і 43,0 пс (крива 4)

люю Кольрауша для значення $\alpha = 0,72$ і різних величин β і τ_p . Встановлено, що крива 3 ($\beta = 0,41$ і $\tau_p = 18,6$ пс [10]) проходить ближче до кривої 1, ніж крива 4 ($\beta = 0,42$ і $\tau_p = 43,0$ пс [9]). Крива 2 відповідає $\beta = 0,41$ і $\tau_p = 6,0$ пс. Вона найкраще узгоджується із реальною кривою 1. Отже, часова еволюція наведеного поглинання в плівках C_{60} має неекспоненціальний характер, що узгоджується із літературними даними [5, 9–11].

Більше інформації одержано, коли кінетики $\Delta D_n(t)$ апроксимовано сумою трьох простих компо-

Т а б л и ц я 1. Коефіцієнти і часи релаксації наведеного поглинання плівок C_{60} товщиною 200 нм для різних енергій фотонів із області зондування 2,04–2,37 еВ

№ з/п	E , еВ	ΔD_{n0} , в.о.	A_1 , в.о.	τ_{p1} , пс	A_2 , в.о.	τ_{p2} , пс	A_3 , в.о.	τ_{p3} , в.о.
1	2,359	0,12555	0,17442	0,796	0,21082	4,194	0,35773	102,76
2	2,334	0,12396	0,19824	0,732	0,25721	4,075	0,29694	101,31
3	2,308	0,11301	0,25825	0,917	0,24778	4,983	0,26033	108,80
4	2,284	0,10593	0,33474	0,974	0,22524	5,264	0,23927	100,26
5	2,260	0,09448	0,34515	1,059	0,24673	5,573	0,20081	103,77
6	2,236	0,08154	0,42474	1,042	0,21925	6,480	0,18390	96,67
7	2,213	0,06994	0,42135	1,040	0,22008	5,699	0,17642	83,91
8	2,190	0,06977	0,51558	1,072	0,20416	6,499	0,15603	103,80
9	2,168	0,08144	0,45203	1,160	0,20379	4,634	0,15589	88,58
10	2,147	0,08849	0,53411	1,098	0,19195	5,811	0,12032	94,48
12	2,126	0,09969	0,49412	1,284	0,19180	7,170	0,09332	129,74
13	2,105	0,08728	0,54476	1,187	0,16012	7,066	0,09373	142,88
14	2,085	0,09081	0,65828	1,180	0,13305	8,120	0,09289	147,53
Сер.	2,217	0,09476	0,41198	1,042	0,20861	5,813	0,18674	108,04

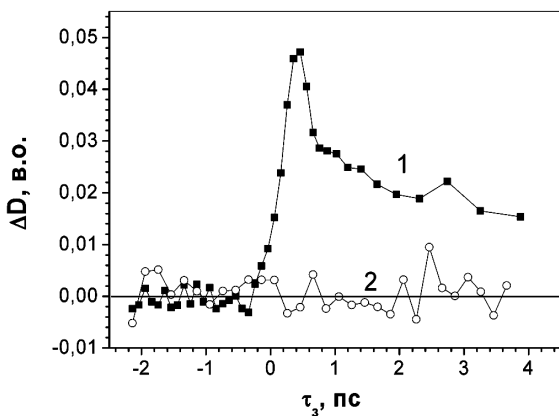


Рис. 7. Залежності наведеного поглинання ΔD плівок C_{60} товщиною 200 нм (крива 1) і кварцової підкладки (крива 2) від часу затримки τ_3 для енергії фотонів зондування $E = 2,168$ еВ

мент з різними часами релаксації згідно із рівнянням:

$$\Delta D_n = \Delta D_{n0} + \sum_{n=1}^3 A_n \exp(-t/\tau_{pn}), \quad (3)$$

де ΔD_n і ΔD_{n0} – поточне і стаціонарне значення наведеного поглинання плівок C_{60} відповідно; A_n – передекспоненціальні множники, що характеризують внесок у загальну кінетику процесу із часом релаксації τ_{pn} ; t – різниця між поточним значенням τ_3 і таким для $\Delta D_n = 1$.

Значення коефіцієнтів ΔD_{n0} , A_n і часів релаксації τ_{pn} для вибраних величин E із області зондування (2,04–2,37) еВ і часовому діапазоні 0–882 пс наведе-

но у табл. 1. Ці дані одержано внаслідок усереднення кожних десяти точок кінетики. Величини ΔD_{n0} , A_2 і A_3 зменшуються, а A_1 збільшуються із зменшенням E . Це означає, що внесок першої (найшвидшої) компоненти з τ_{p1} зростає по мірі зменшення енергій фотонів. Одержано такі середні значення часів релаксації для енергії зондуючих фотонів $E = 2,217$ еВ: $\tau_{p1} = (1,04 \pm 0,13)$ пс; $\tau_{p2} = (5,81 \pm 0,94)$ пс і $\tau_{p3} = (108,0 \pm 9,3)$ пс. При цьому величина τ_{p2} є близькою до величини $\tau_p = 6,0$ пс, знайденої вище за формулою Кольрауша (рис. 6, крива 2). У діапазоні 0–27 пс спостережено основні зміни величин $\Delta D_n(t)$, тобто вона зменшується більш ніж e разів ($e \approx 2,72$). Ці зміни апроксимовано двома експонентами з $\tau_{p1} = (0,43 \pm 0,09)$ пс і $\tau_{p2} = (3,70 \pm 0,40)$ пс при усередненні кожних п'яти точок кінетики $\Delta D_n(t)$. Порівняно малі зміни цієї кінетики в діапазоні 27–882 пс описано однією експонентою з $\tau_{p3} = (108,7 \pm 16,5)$ пс. Отже, величини τ_{p1} і τ_{p2} суттєво залежать від вибраного часового діапазону апроксимації та способу усереднення. Для τ_{p3} ця залежність значно менша.

На рис. 7 наведено кінетику $\Delta D(t)$ плівок C_{60} (крива 1) і чистої кварцової підкладки (крива 2) для енергії зондуючих фотонів $E = 2,168$ еВ. Встановлено, що підкладка незначно впливає на кінетику $\Delta D(t)$ плівок C_{60} . Крім того, локальний максимум при $\tau_3 = 2,8$ пс (крива 1) модулюється сигналом від підкладки, бо його спостережено у всіх кінетиках $\Delta D(t)$ плівок C_{60} з іншими E із області зондування 2,04–2,37 еВ.

Т а б л и ц я 2. Енергії і вібронна структура електронних переходів у плівках і гексанових розчинах C_{60} в області 1,90–2,35 еВ

№ з/п	E, eВ			Частота моди $\Delta\nu$ [7]	
	Зона [4, 6]	Плівка C_{60} [4, 6]	Розчин C_{60} [4, 6]		
1			1,901	$S_0 \rightarrow S_1, 0 \rightarrow 0$ -смуга	
2	γ_0	1,918	1,999	$S_0 \rightarrow S_1 + H_u(4)$	$H_u(4) = 787 \text{ см}^{-1}$
3	γ_1		2,036	$S_0 \rightarrow S_1 + H_u(4) + H_u(1)$	$H_u(1) = 296 \text{ см}^{-1}$
4	γ_2	1,992	2,075	$S_0 \rightarrow S_1 + T_{1u}(4)$	$T_{1u}(4) = 1397 \text{ см}^{-1}$
5	γ_3	2,028	2,101	$S_0 \rightarrow S_1 + T_{1u}(4) + H_g(1)$	
6	γ_5	2,097	2,179	$S_0 \rightarrow S_1 + H_u(4) + A_g(2)$	$A_g(2) = 1451 \text{ см}^{-1}$
7			2,291		3147
8			2,344		3567

4. Обговорення експериментальних даних

Енергії і вібронну структуру електронних переходів у плівках і гексанових розчинах C_{60} в області 1,90–2,35 еВ наведено в табл. 2. Ці переходи зумовлені забороненим за симетрією $h_u \rightarrow t_{1u}$ -переходом або $S_0 \rightarrow S_1$ -переходом [4, 6]. Оскільки перший збуджений S_1 -стан C_{60} вироджений, то $S_0 \rightarrow S_1$ -перехід реалізується за механізмом Герцберга–Теллера як вібронно індукований. Контур смуги цього переходу формується в основному активними несиметричними ян–теллерівськими модами $H_u(4) = 787 \text{ см}^{-1}$ і $T_{1u}(4) = 1397 \text{ см}^{-1}$ та повносиметричними франк–кондонівськими модами $H_g(1) = 296 \text{ см}^{-1}$ і $A_g(2) = 1451 \text{ см}^{-1}$ неасоційованих молекул C_{60} [7].

У гексановому розчині C_{60} $0 \rightarrow 0$ -смугу $S_0 \rightarrow S_1$ -переходу спостережено при 1,902 еВ (рядок №1 табл. 2). Вона відсутня у спектрі поглинання плівки C_{60} . Вібронна мода $H_u(4)$ проявляється у γ_0 -зоні плівки при 1,918 еВ і молекулярному переході C_{60} при 1,999 еВ (рядок №2). Моді $H_u(4)$ і $H_g(1)$ формують молекулярну смугу при 2,036 еВ і не проявляються у спектрі поглинання плівки C_{60} (рядок №3). Мода $T_{1u}(4)$ формує смуги молекулярного переходу при 2,075 еВ і γ_2 -зоні плівки C_{60} при 1,992 еВ (рядок 4). Зони γ_3 і γ_5 зумовлені комбінаціями мод $T_{1u}(4)$ і $H_g(1)$ та $H_u(4)$ і $A_g(2)$ відповідно (рядки 5 і 6). Природу молекулярних переходів C_{60} при 2,291 еВ і 2,344 еВ в літературі не пояснено. Можна припустити, що перший із них утворений комбінацією двох $A_g(2)$ -мод і однієї $H_g(1)$ -моди, а другий – або комбінацією двох $A_g(2)$ -мод і однієї $H_u(4)$, або двох $T_{1u}(4)$ -мод і однієї $H_u(4)$ -моди.

У молекулі C_{60} найвищий заповнений (S_0) і найнижчий незайнятий (S_1) рівні мають симетрію h_u і t_{1u} відповідно [4, 6]. При збудженні $h_u t_{1u}^*$ на рівні S_0 залишається, а на S_1 з'являється один електрон [11, 17]. Внаслідок цього стають можливими дозволені за симетрією вироджені переходи $h_g \rightarrow h_u$ і $g_g \rightarrow h_u$

із нижче розташованих заповнених рівнів h_g і g_g та $t_{1u} \rightarrow h_{2g}$ відповідно, де h_{2g} – вище розташовані незаповнені рівні розщепленого S_4 -стану. В плівках C_{60} збудженням $h_g h_u^*$, $g_g h_u^*$, $t_{1u} h_{2g}^*$ відповідають переходи із заповнених нижніх зон на нульову зону (S_0 -зона) з енергією 1,714 еВ і з першої зони (S_1 -зона) на дві розщеплені S_4 -зони (зони E і F_1 [4]) з енергіями 2,442 і 2,628 еВ відповідно. Останні два переходи можуть накладатись на такі із S_0 -зони в розщеплену S_2 -зону (зони A і B [4]) з енергіями 2,41 і 2,70 еВ відповідно.

Середнє батохромне зміщення смуг γ_0 , γ_2 , γ_3 і γ_5 плівок C_{60} порівняно із такими для розчину C_{60} (табл. 2) становить 0,082 еВ. Якщо припустити, що таке зміщення характерне для всіх інших смуг $S_0 \rightarrow S_1$ -переходу, то смуги відповідних зона-зонних переходів можуть спостерігатись у плівці C_{60} при 1,819; 2,209 і 2,262 еВ відповідно. В область зондування попадають лише переходи з енергіями 2,097 (γ_5 -зона), 2,209 і 2,262 еВ.

Контури смуг поглинання визначаються вібронною структурою і заселеністю енергетичних рівнів електронних станів, які комбінують у відповідних переходах. Переходи електронів відбуваються в основному із нульового вібронного рівня нижнього (основного) стану на різні вібронні рівні верхніх (збуджених) станів. Крім того, можуть спостерігатись “гарячі” смуги поглинання, коли електрони збуджуються із більш високих (ненульових) вібронних рівнів основного стану.

У нашій роботі при поглинанні одного фотона лазерного імпульсу збудження енергія молекули C_{60} збільшується на 3,02 еВ. Цієї енергії достатньо для переходу електронів на вібронні рівні S_1 - і S_2 -станів. Оскільки при цьому електронна система плівки C_{60} перебуває у нерівноважному стані, то після дії імпульсу збудження відбуваються релаксаційні процеси її повернення у початковий стан або перехід у новий стан рівноваги. Такими процесами є термалізація

електронів і люмінесценція, внаслідок яких заповнюються вібронні рівні S_0 - і S_1 -станів. На користь другого процесу свідчить те, що коливальні моди $H_u(4)$ і $T_{1u}(4)$ спостережено у спектрах люмінесценції концентрованих розчинів C_{60} у гексані [7]. Збудження електронів із ненульових вібронних рівнів імпульсом зондування зумовлює появу “гарячих” смуг поглинання.

У спектрах наведеного поглинання плівок C_{60} в області зондування 2,04–2,37 еВ спостережено смуги при 2,097; 2,209 і 2,262 еВ, які є характерними для розглянутих вище лінійних спектрів цих плівок, і додаткові смуги при 2,164; 2,299 і 2,331 еВ (рис. 3 і 4). Додаткові смуги за порядком зростання їх енергій ідентифіковано як зона-зонні переходи, що формуються молекулярними переходами $(S_0 + H_u(4) + A_g(2)) \rightarrow S_2$; $(S_0 + H_u(4) + H_g(1)) \rightarrow S_2$ і $(S_0 + H_u(4)) \rightarrow S_2$, де S_2 – нульовий вібронний рівень другого збудженого стану (зона А). Отже, ці смуги можна віднести до “гарячих”. Якщо припустити, що системи вібронних рівнів S_0 - і S_1 -станів молекули C_{60} збігаються, то “гарячі” смуги у плівці C_{60} можна ще ідентифікувати зона-зонними переходами, утвореними ненульовими вібронними рівнями S_1 -стану і нульовими вібронними рівнями розщепленого S_4 -стану.

Форма контуру структурної смуги наведеного фемтосекундним лазером поглинання $\Delta D(E)$ плівок C_{60} визначається співвідношенням інтенсивностей розглянутих вище окремих смуг і змінюється з часом. Коли імпульси зондування і збудження починають перекриватись в часі ($\tau_3 = -0,54$ пс), то спектри $\Delta D(E)$ формують високоенергетичні смуги 2,262; 2,299 і 2,331 еВ (рис. 3, крива 1). При зміні τ_3 від $-0,54$ пс до 0,06 пс свій внесок у структурну смугу $\Delta D(E)$ дають також низькоенергетичні смуги 2,097; 2,164 і 2,209 еВ (рис. 3, криві 2–5). Інтегральна інтенсивність структурної смуги найбільша при $\tau_3 = 0,26$ пс, а її максимум збігається із смугою 2,262 еВ (рис. 3, крива 6). При збільшенні величини τ_3 від 0,26 пс до 882 пс зменшення інтегральної інтенсивності структурної смуги $\Delta D(E)$ зумовлено зменшенням області перекривання імпульсів збудження та зондування і заселеності зон, утворених ненульовими вібронними рівнями S_0 - і S_1 -станів (рис. 4, криві 1–7). Спостережено зміщення положення максимуму структурної смуги від 2,262 еВ до 2,097 еВ (рис. 4, криві 1 і 4 відповідно). Згідно із принципом Франка–Кондона, це свідчить про зміну конфігурації поверхні потенціальної енергії S_1 -стану молекул C_{60} при їх збудженні із основного стану. В рівноважний

стан електронна система плівок C_{60} релаксує через проміжок часу $\Delta t > 882$ пс.

Величини енергій окремих смуг, що формують контур смуги наведеного поглинання плівок C_{60} , позначено напівжирним шрифтом. Для “гарячої” смуги 2,334 еВ значення τ_{p1} і τ_{p2} менші від таких для смуги 2,260 еВ. Наявність наведеного поглинання $\Delta D > 0$ для смуг 2,097; 2,209 і 2,262 еВ може свідчити про збільшення заселеності S_0 -зони, утвореної нульовими вібронними рівнями S_0 -стану молекул C_{60} , внаслідок переходів електронів або із нижньої заповненої виродженої зони, утвореної рівнями h_g і g_g , або із верхніх зон у процесах електронної термалізації і люмінесценції.

Лазерні імпульси збудження зумовлюють нерівноважну заселеність зон, утворених вібронними рівнями S_0 - і S_1 -станів молекули C_{60} . Тому причиною зміни інтенсивностей окремих смуг (рис. 3 і 4) є в основному зменшення з часом заселеностей цих зон, яке можна описати трьома експонентами з різними τ_p . Для вивчення природи кожної компоненти необхідно записати спектри люмінесценції і фотопровідності, що буде предметом подальших досліджень.

5. Висновки

В області зондування 2,04–2,37 еВ контур спектра поглинання плівок C_{60} , наведеного фемтосекундними імпульсами, формують смуги при 2,097; 2,164; 2,209; 2,262; 2,299 і 2,2,331 еВ. Смуги при 2,097; 2,209 і 2,262 еВ зумовлені електронними переходами між зонами, утвореними нульовими вібронними рівнями S_0 -стану і ненульовими вібронними рівнями S_1 -стану молекули C_{60} відповідно.

Вперше встановлено, що “гарячі” смуги при 2,164; 2,299 і 2,331 еВ зумовлені електронними переходами між зонами, утвореними ненульовими вібронними рівнями S_0 - або S_1 -станів і нульовими вібронними рівнями S_2 - або S_4 -станів молекули C_{60} відповідно.

Часові кінетики спадання оптичної густини ΔD наведеного поглинання плівок C_{60} в діапазоні 0–882 пс апроксимовано трьома експонентами при усередненні кожних десяти її точок. Для зондуючих фотонів з енергією $E = 2,217$ еВ одержано такі значення часів релаксації: $\tau_{p1} = (1,04 \pm 0,13)$ пс; $\tau_{p2} = (5,81 \pm 0,94)$ пс і $\tau_{p3} = (108,0 \pm 9,3)$ пс. При апроксимації цих кінетик функцією Кольрауша уточнено величину ефективного часу релаксації τ_p . Вона становить 6,0 пс і є близькою до величини τ_{p2} . В рівноважний стан електронна система плівок C_{60} релаксує через проміжок часу $\Delta t > 882$ пс.

Встановлено, що величини τ_{p1} і τ_{p2} суттєво залежать від вибраного часового діапазону апроксимації і способу усереднення точок кінетики $\Delta D_n(t)$. Для τ_{p3} ця залежність значно менша.

Роботу виконано в рамках тем НАН України №14 В/162 і №14 ВЦ/157.

Автори висловлюють глибоку вдячність член-кореспонденту НАН України І.В. Блонському за активну участь в обговоренні одержаних експериментальних результатів і цінні поради, які враховані у роботі, і ст. н. с. О.В. Басюк (Національний університет, Мехіко) за наданий для досліджень фулерен C_{60} .

1. И.М. Белоусова, О.Б. Данилов, А.И. Сидоров, Оптический журнал, **76**, 71 (2009).
2. А.А. Мак, И.М. Белоусова, В.М. Киселев, А.С. Гренишин, О.Б. Данилов, Е.Н. Соснов, Оптический журнал, **76**, 4 (2009).
3. И.М. Белоусова, О.Б. Данилов, Т.Д. Муравьева, И.М. Кисляков, В.В. Рыльков, Т.К. Крисько, О.И. Киселев, В.В. Зарубаев, А.К. Сироткин, Л.Б. Пиотровский, Оптический журнал, **76**, 97 (2009).
4. Т.Л. Макарова, Физика и техника полупроводников **35**, 257 (2001).
5. S. Leach, M. Vervloet, A. Despres, E. Breheret, J.P. Hare, T.S. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor, and D.R.M. Walton, Chem. Phys. **160**, 451 (1992).
6. J. Hora, P. Panek, K. Navratil, H. Handlirova, J. Humlicek, H. Sitter, and D. Stifter, Phys. Rev. B **54**, 5106 (1996).
7. В.С. Павлович, Э.М. Шпилевский, ЖПС **77**, 362 (2010).
8. С.В. Чекалин, А.П. Ярцев, В. Сундстрем, ЖЭТФ **120**, 810 (2001).
9. R.A. Cherville and N.J. Halas, Phys. Rev. B **45**, 4548 (1992).
10. T. Juhasz, X.H. Hu, C. Suarez, W.E. Bron, E. Maiken, and P. Taborek, Phys. Rev. B **48**, 4929 (1993).
11. S.D. Brorson, M.K. Kelly, U. Wenschuh, R. Buhleier, and J. Kuhl, Phys. Rev. B **46**, 7329 (1992).
12. С.В. Чекалин, Е. Окессон, В. Сандстрем, В.М. Фарэтдинов, Письма в ЖЭТФ **58**, 286 (1993).
13. А.Л. Добряков, С.А. Коваленко, В.С. Летохов, Ю.В. Лозовик, Г. Маровский, Ю.А. Матвеев, В.М. Фарэтдинов, Н.Р. Эрнстинг, Письма в ЖЭТФ **61**, 957 (1995).

14. C.H. Lee, G. Yu, D. Moses *et al.*, Phys. Rev. B **48**, 8506 (1993).
15. D. Moses, C.H. Lee, B. Kraabel *et al.*, Synth. Metals **70**, 1419 (1993).
16. І.В. Блонський, М.С. Бродин, А.П. Шпак, УФЖ. Огляди **3**, 93 (2006).
17. S.B. Fleischer, E.P. Ippen, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A.M. Rao, P. Zhou, and P.C. Eklund, Appl. Phys. Lett. **62(25)**, 3241 (1993).

Одержано 17.07.12

ПРИРОДА И КИНЕТИКА НЕСТАЦИОНАРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА ПЛЕНКАМИ C_{60} , НАВЕДЕННОГО ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

М.П. Горшинский, И.А. Павлов, О.В. Ковальчук

Резюме

Используя методику “возбуждение–зондирование”, исследована структура и временная эволюция наведенного фемтосекундными лазерными импульсами поглощения пленок C_{60} в спектральной области 2,04–2,37 эВ и временном диапазоне 0–882 пс. Пленки C_{60} толщиной 200 нм получены на кварцевых подложках термическим напылением в вакууме 0,65 мПа при комнатной температуре.

Контуры спектра поглощения пленок C_{60} , наведенного фемтосекундными импульсами, в области зондирования 2,04–2,37 эВ формируют полосы 2,097; 2,164; 2,209; 2,262; 2,299 и 2,331 эВ. Полосы при 2,097; 2,209 и 2,262 эВ обусловлены электронными переходами между зонами, образованными нулевыми вибранными уровнями S_0 -состояния и ненулевыми вибранными уровнями S_1 -состояния молекулы C_{60} соответственно.

Впервые установлено, что “горячие” полосы при 2,164; 2,299 и 2,331 эВ обусловлены электронными переходами между зонами, образованными ненулевыми вибранными уровнями S_0 - или S_1 -состояний и нулевыми вибранными уровнями S_2 - или S_4 -состояний молекулы C_{60} соответственно.

Временные кинетики уменьшения оптической плотности ΔD наведенного поглощения пленок C_{60} в диапазоне 0–882 пс аппроксимированы тремя экспонентами. Для зондирующих фотонов с энергией $E = 2,217$ эВ получены следующие значения времен релаксации: $\tau_{p1} = (1,04 \pm 0,13)$ пс; $\tau_{p2} = (5,81 \pm 0,94)$ пс и $\tau_{p3} = (108,0 \pm 9,3)$ пс. При аппроксимации этих кинетик функцией Кольрауша (“растянутая” экспонента) уточнена величина эффективного времени релаксации τ_r . Она составляет 6,0 пс и близка к величине τ_{p2} . В равновесное состояние электронная система пленок C_{60} релаксирует через промежуток времени $\Delta t > 882$ пс.

Установлено, что величины τ_{p1} и τ_{p2} существенно зависят от выбранного временного диапазона аппроксимации и способа усреднения точек кинетики $\Delta D_n(t)$. Для τ_{p3} эта зависимость значительно меньше.

NATURE AND KINETICS OF NONSTATIONARY
LIGHT ABSORPTION IN C₆₀ FILMS INDUCED
BY FEMTOSECOND LASER PULSES

M.P. Gorishnyi, I.A. Pavlov, A.V. Kovalchuk

Institute of Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(46, Prosp. Nauky, Kyiv 03028, Ukraine;
e-mail: gorishny@iop.kiev.ua)

S u m m a r y

Using the “pump–probe” technique, the structure and the temporal evolution of the light absorption in C₆₀ films induced by femtosecond laser pulses in the spectral range of 2.04–2.37 eV and the pulse time interval of 0–882 ps have been studied. C₆₀ films 200 nm in thickness were obtained by thermal evaporation onto quartz substrates in a vacuum of 0.65 mPa and at room temperature.

In the probe range of 2.04–2.37 eV, the shape of the absorption spectrum induced by femtosecond laser pulses in a C₆₀ film consists of bands at 2.097, 2.164, 2.209, 2.262, 2.299, and 2.331 eV. The bands at 2.097, 2.209, and 2.262 eV are induced by electron transitions between the energy bands created by zero vibronic levels of the S₀ state and nonzero vibronic levels of S₁ state of C₆₀ molecules.

For the first time, it has been shown that the “hot” bands at 2.164, 2.299, and 2.331 eV result from the electron transitions either between the energy bands created by three nonzero vibronic levels of S₀ state, on the one hand, and the zero vibronic level of S₂ state, on the other hand, or between the energy bands created by three nonzero vibronic levels of S₁ state, on the one hand, and the zero vibronic level of S₄ state, on the other hand, of C₆₀ molecules.

The decreasing temporal kinetics of the optical density *D* under the induced absorption in C₆₀ films was approximated by a sum of three exponential terms in the pulse time interval of 0–882 ps. For probe photons with the energy *E* = 2.217 eV, the following values of relaxation times were obtained: $\tau_{r1} = (1.04 \pm 0.13)$ ps, $\tau_{r2} = (5.81 \pm 0.94)$ ps, and $\tau_{r3} = (108.0 \pm 9.3)$ ps. The approximation of those kinetics by the Kohlrausch function (the “stretched” exponent) allowed us to evaluate the effective relaxation time τ_r as 6.0 ps, which is close to the τ_{r2} -value. The electron subsystem of C₆₀ films needs the time interval $\Delta t > 882$ ps to relax into the equilibrium state.

The quantities τ_{r1} and τ_{r2} are found to depend significantly on the approximation time interval and the method used for averaging the kinetics $\Delta D_n(t)$. For τ_{r3} , this dependence is much weaker.