

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В ОБЛАСТИ ОРИЕНТАЦИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

А. Н. Изотов, В. В. Кведер*, Ю. А. Осипьян,
Э. А. Штейнман†, Р. К. Николаев, Н. С. Сидоров

Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 6 июля 1998 г.

Измерен коэффициент поглощения совершенных монокристаллов фуллера C_{60} в диапазоне энергий 1.6–2.1 эВ в области температур 4.2–300 К. Обнаружена тонкая структура поглощения, которая связана с электронными и электрон-вибронными переходами с рождением свободных экситонов и экситонов, локализованных на структурных дефектах. Показано, что в области структурного фазового перехода от гранецентрированной кубической структуры к простой кубической коэффициент поглощения испытывает скачок, связанный с энергетическим сдвигом линии свободного экситона в сторону меньших энергий. Обнаружено, что в кристалле в момент перехода появляется пространственная неоднородность, связанная с процессом роста новой фазы от конечного числа зародышей.

1. ВВЕДЕНИЕ

Молекулы C_{60} в кристалле связаны между собой, в основном, вандервальсовым взаимодействием, и в этом смысле кристаллы C_{60} относятся к типичным молекулярным кристаллам. В то же время по своим электронным свойствам кристаллы C_{60} находятся в пограничной области между «классическими» молекулярными кристаллами (такими, как нафталин) и «классическими» полупроводниками, что вызывает к ним большой интерес.

Высокая симметрия, почти сферическая форма молекулы C_{60} и слабое межмолекулярное взаимодействие приводит к интересным особенностям этих кристаллов, связанным с ориентационным упорядочением молекул. Согласно многочисленным рентгеновским данным и данным по рассеянию нейтронов (см., например, [1] и ссылки там же), при температуре выше 260 К центры молекул образуют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку $Fm\bar{3}m$ симметрии. Поскольку симметрия молекулы C_{60} несовместима с $Fm\bar{3}m$ симметрией, соответствующей ГЦК-структуре кристалла, данный результат означает наличие статического или динамического беспорядка в ориентации молекул (но не в положении их центров), обеспечивающего усредненную ГЦК-симметрию. Согласно имеющимся на сегодняшний день данным, молекулы C_{60} при температуре выше 260 К быстро (с частотой порядка 10^9 Гц [2]) вращаются вокруг всех своих осей, что и обеспечивает ГЦК-симметрию. Рентгеновские измерения показывают, что

*E-mail: kveder@issp.ac.ru

†E-mail: steinman@issp.ac.ru

при понижении температуры до 250–260 К свободное вращение молекул прекращается и устанавливаются определенные корреляции между ориентациями соседних молекул.

Это событие происходит в виде фазового перехода с изменением энтальпии ΔH порядка 8–9.5 Дж/г (т. е. около 0.11 эВ на молекулу) [3–5]. Хотя эта скрытая теплота перехода и невелика, она указывает на то, что это переход первого рода. Расположение центров молекул меняется при этом незначительно (постоянная решетки уменьшается на 0.3%, с $a' = 1.4154$ нм до $a = 1.4111$ нм) [6, 7], но частичное ориентационное упорядочение молекул приводит к сильному понижению симметрии кристалла до $Ra3$, и решетка становится простой кубической с базисом из четырех различно ориентированных молекул [1, 7, 8].

Причина этого фазового перехода заключается в наличии нецентральной части межмолекулярного взаимодействия. Минимуму энергии соответствует ориентация, при которой область повышенной электронной плотности (двойная связь, соединяющая пентагоны) одной молекулы находится напротив области пониженной электронной плотности (центра пентагона — PF или центра гексагона — HF) соседней молекулы.

При температуре ниже точки ориентационного фазового перехода $T_c \approx 259$ К соседние молекулы ориентированы в одной из этих двух конфигураций — PF или HF . Наиболее выгодной является PF -конфигурация, однако энергия, соответствующая HF -конфигурации всего на $\Delta G = 10$ мэВ больше, чем PF [8, 9]. Поэтому при температурах ниже T_c в кристалле остается некоторый ориентационный беспорядок: часть молекул находится в HF -конфигурациях, а часть молекул — в PF -конфигурациях. Для перехода из одной конфигурации в другую необходимо преодолеть энергетический барьер порядка $\Delta E_{PH} = 0.25$ –0.3 эВ. При температуре $T_c > T > 0$ молекулы совершают термоактивированные переходы с одной конфигурации на другую. В результате заселенность PF -конфигурации p возрастает при понижении температуры как

$$p = 1 / (1 + \exp(-\Delta G/kT)), \quad (1)$$

где ΔG порядка 10 мэВ (см. [8, 9]). Однако, поскольку величина барьера ΔE_{PH} достаточно велика, частота перескоков HF – PF быстро убывает с температурой и при температурах ниже 85–90 К становится пренебрежимо малой. Поэтому при температурах ниже 85–90 К заселенность PF -конфигурации в силу кинетических причин перестает следовать формуле (1) и «замораживается» на уровне порядка 85%. Эта фаза получила название «ориентационного стекла».

Несмотря на большое число рентгеновских, нейтронографических и калориметрических исследований, некоторые детали ориентационного упорядочения в кристаллах C_{60} пока еще остаются невыясненными. В частности, неясна природа некоторых аномалий в температурных зависимостях интенсивностей рентгеновских рефлексов [8], неясно, каков радиус корреляции в фазе «ориентационного стекла» (т. е. действительно ли это стекло), непонятно, почему температура ориентационного фазового перехода довольно сильно (на несколько градусов) изменяется от образца к образцу и ширина перехода также иногда достигает 3–5 градусов (см., например, [4, 10–12]). Многие авторы связывают размытие и сдвиг перехода с наличием примесей. Разумеется, в некоторых случаях это действительно так. Однако, по нашим данным, даже в монокристаллах, выращенных в вакууме из высокочистого сырья, может наблюдаться заметный сдвиг перехода и его «размытие» по температуре.

Поскольку при ориентационном фазовом переходе может заметно меняться перекрытие электронных волновых функций соседних молекул, это должно сильно сказываться

ваться на электронных свойствах кристаллов C_{60} , особенно на тех, которые связаны с наличием электронных зон и транспортом электронов и экситонов. Действительно, по данным [13] край фотопроводимости кристаллов C_{60} при $150 < T < 250$ К соответствует энергии 1.7 эВ, а при $T > 260$ К (температура ориентационного фазового перехода) начинает вырастать пик фотопроводимости при 1.65 эВ. Однако это происходит плавно, непороговым образом, и поэтому неясно, связано ли это с фазовым переходом или является случайным совпадением. В работе [11] на кристаллических пленках C_{60} наблюдалось аномально резкое (на 10%) убывание поглощения в области энергий 2.4–2.8 эВ при увеличении температуры в интервале 230–260 К. Авторы объясняют этот эффект тем, что оптические переходы в этой области энергий запрещены в изолированной молекуле и становятся частично разрешенными за счет искажения симметрии молекул, которое резко увеличивается ниже точки фазового перехода. Однако эти измерения проводились на пленках, структура которых, как правило, несовершенна. Кроме того, были исследованы лишь оптические переходы в области больших энергий. Поэтому представляет интерес исследование поведения низших возбужденных состояний на совершенных монокристаллических образцах.

Целью настоящей работы является исследование поведения края оптического поглощения в совершенных монокристаллах C_{60} в области ориентационного фазового перехода.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы C_{60} были выращены в ИФТТ РАН методом физического парового транспорта (сублимации) в вакуумированной ампуле при температурах от 600 до 640°С. Исходный материал C_{60} после очистки методом хроматографии и удаления следов растворителя многократной пересублимацией в вакууме имел чистоту не хуже 99.98%. Для измерений отбирались монокристаллы в форме тонких плоскопараллельных пластинок с естественной огранкой. Плоскости огранки соответствовали плоскостям типа (111). Толщина образцов составляла 0.01–0.3 мм, остальные два размера были обычно порядка 1–2 мм.

Поскольку коэффициент диффузии кислорода в кристалле C_{60} при комнатной температуре порядка 10^{-13} см²·с⁻¹ [14], выдержка образца на воздухе в течение суток может привести к насыщению кислородом поверхностного слоя порядка 10^{-3} мм и может (в принципе) повлиять на корректность измерений. Поэтому образцы после вскрытия ростовой ампулы достаточно быстро помещались в оптический криостат для измерений и в дальнейшем основную часть времени находились в вакууме.

Оптический криостат, специально изготовленный для этих экспериментов, представляет собой плоскую цилиндрическую вакуумную камеру с кварцевыми окнами (сверху и снизу), в которой находится медный теплообменник, охлаждаемый проходящим через него потоком холодного гелия (или азота). Исследуемый образец кладется на горизонтально расположенную плоскопараллельную сапфировую пластинку, находящуюся в хорошем тепловом контакте с теплообменником. Температура сапфировой подложки измеряется термопарой. Для улучшения теплового контакта термопары с подложкой спай сверху обжат кусочком алюминиевой фольги, приклеенной к подложке. Скорость сканирования температуры при измерениях обычно составляла 0.7–1.5 К/мин. Поскольку толщина образцов мала (порядка 0.2 мм) и они хорошо прилегали к подложке

ке, разница между температурой образца и подложки по нашим оценкам не превышала 0.5 К даже без приклеивания образца к сапфировой подложке. Тем не менее в ряде измерений для улучшения теплового контакта образца с подложкой образец помещался на капельку силиконового масла ГКЖ. Поскольку это масло остается жидким при температуре измерений, оно не создает дополнительных упругих напряжений в образце.

Для измерений локальных спектров пропускания образца свет от галогенной лампы проходил через монохроматор МДР-12 и через поворотное зеркало пропускался через образец. Изображение образца в проходящем монохроматическом свете при помощи микроскопа МБС-4 фокусировалось на кремниевую CCD-камеру (SAMSUNG CM120P или PIN756 LILIN), обладающую достаточно высокой чувствительностью в диапазоне энергий 1.2–2.7 эВ. Видеосигнал с CCD-камеры через соответствующую интерфейсную карту поступал в компьютер, где регистрировался и обрабатывался при помощи специально написанных программ. Данные с термопары также регистрировались компьютером. Такая система позволяла не только получать серию фотографий образца в проходящем монохроматическом свете, но и путем обработки изображений вычислять зависимость локального коэффициента поглощения образца от энергии фотонов и температуры. Поскольку CCD-камера имела автоматическую регулировку чувствительности, коэффициент поглощения K вычислялся путем сравнения величины видеосигнала V от данной области образца с величиной сигнала V_0 от области вне образца на том же видеокadre по простой формуле:

$$K = -\lg(V/V_{0R})/d, \quad (2)$$

где d — толщина образца, а $V_{0R} = V_0/(1 - R)^2$, где R — коэффициент отражения образца, который оценивался по стандартной формуле $R = (n - 1)^2/(n + 1)^2$ при n порядка 2.1 [14] (n — показатель преломления образца). Данная формула не учитывает многократных отражений света от граней образца и зависимости коэффициента отражения от энергии. Поскольку мы работали в области достаточно большого поглощения (малого пропускания образца), поправки, связанные с отражением света, не могли существенно сказаться на измеряемой величине K , и не было необходимости в более тщательном учете эффектов, связанных с отражением. К тому же нас интересовало, в основном, изменение коэффициента поглощения, а не его абсолютная величина. Для измерения спектров поглощения в области больших коэффициентов поглощения вместо CCD-камеры для регистрации света использовался охлаждаемый фотоумножитель ФЭУ-62. При этом для защиты от рассеянного света к образцу плотно прижималась большая непрозрачная маска с небольшим отверстием, существенно меньшим размеров образца в плоскости маски. Для более точного измерения величины поглощения во всем исследуемом диапазоне использовались образцы разной толщины, выращенные в одной партии.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами было исследовано 9 образцов из разных партий, выращенных при несколько различающихся температурах. Результаты, полученные на разных образцах, качественно совпадают. Прежде чем перейти к обсуждению влияния температуры и фазового перехода на спектры поглощения кристаллов S_{60} , обсудим особенности спектров поглощения этих кристаллов, измеренные при низкой температуре.

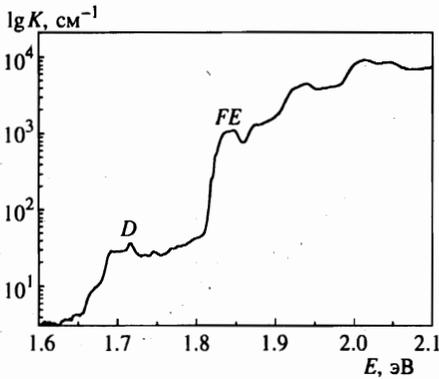


Рис. 1. Зависимость $\lg K$ от энергии фотонов E , где K — коэффициент поглощения кристалла C_{60} , полученный при $T = 10$ К

На рис. 1 показан типичный спектр поглощения $K(E)$ кристалла C_{60} , полученный при температуре 10 К. Поскольку коэффициент поглощения в интервале энергий 1.7–2.1 эВ меняется на несколько порядков, на рисунке представлен логарифм коэффициента поглощения. Спектр, представленный на рис. 1, является результатом нескольких измерений на монокристаллических пластинках разной толщины, выращенных в одной ампуле. Спектр поглощения монокристалла имеет сложную структуру, состоящую из большого числа перекрывающихся линий. В таблице приведены параметры линий, полученные путем разложения низкотемпературного спектра на гауссианы, а также положение и ширина огибающих контуров, использованных для исследования температурной зависимости неразрешенных групп линий при $T > 100$ К.

Показанный на рис. 1 спектр поглощения можно разбить на две области, помеченные на рисунке D и FE .

В области 1.65–1.8 эВ (D) наблюдается довольно слабое поглощение ($K < 100$ см⁻¹). Мы полагаем, что это поглощение обусловлено собственными дефектами кристалла, соответствующими глубоким электронным (и экситонным) ловушкам. D -поглощение имеет ярко выраженную структуру и состоит из нескольких перекрывающихся линий, положение которых очень хорошо воспроизводится в разных образцах. Однако интенсивности этих линий сильно различаются в разных образцах, изменяясь от 10 до 100 см⁻¹. Природа обсуждаемых дефектов пока не ясна. Не исключено, что эти дефекты содержат пары молекул, связанных слабыми ковалентными связями.

Поглощение FE в области энергий от 1.82 до 2.1 эВ хорошо воспроизводится от образца к образцу как по интенсивности поглощения, так и по своей структуре. Мы полагаем, что это поглощение соответствует возбуждению свободных синглетных экситонов.

Резкий рост поглощения [11], начиная с энергии 2.2–2.25 эВ (он не показан на рисунке), имеет несколько другую природу и связан, по нашему мнению, с возбуждением электронных переходов из валентной зоны в зону проводимости кристалла (т. е. с электронными переходами с переносом заряда).

Эта интерпретация хорошо коррелирует с разнообразными данными других авторов, в частности с результатами измерений спектров фотовозбуждения люминесценции. В [15, 16] было показано, что имеющиеся в спектрах фотолюминесценции многочисленные линии могут быть разбиты по крайней мере на два класса: семейство линий с краем фотовозбуждения 1.65 эВ и семейство линий с краем возбуждения 1.815 эВ. Спектры

Таблица

Положение линий поглощения E , полуширина ΔE и амплитуда A , полученные из спектров поглощения в результате разложения на гауссианы. Линии субструктуры получены из спектра, измеренного при 10 К, а огибающие — из спектров, измеренных при $T > 100$ К

| N | Огибающая | | | Субструктура | | |
|----|-----------|------------------|------------------------|--------------|------------------------|------------------|
| | E , эВ | ΔE , мэВ | A , см ⁻¹ | E , эВ | A , см ⁻¹ | ΔE , мэВ |
| | | | | 1.671 | 7 | 6 |
| D1 | 1.71 | 30 | 30 | 1.693 | 9 | 21 |
| | | | | 1.716 | 10 | 32 |
| | | | | 1.746 | 12 | 20 |
| D2 | 1.78 | 30 | 25 | 1.778 | 14 | 17 |
| | | | | 1.802 | 14 | 20 |
| | | | | 1.825 | 428 | 7.5 |
| F1 | 1.84 | 15 | 1005 | 1.836 | 799 | 7.3 |
| | | | | 1.85 | 929 | 7.6 |
| | | | | 1.872 | 1161 | 8.3 |
| F2 | 1.88 | 16 | 1091 | 1.887 | 1198 | 8 |
| | | | | 1.902 | 1269 | 8 |
| | | | | 1.919 | 2923 | 9.5 |
| F3 | 1.93 | 25 | 3870 | 1.931 | 2889 | 8 |
| | | | | 1.943 | 3611 | 8 |
| | | | | 1.956 | 2889 | 8.5 |
| F4 | 1.97 | 19 | 2268 | 1.969 | 3119 | 8.5 |
| | | | | 1.983 | 3340 | 8.5 |
| | | | | 2.002 | 9028 | 10 |
| F5 | 2.01 | 20 | 6494 | — | — | — |
| | | | | — | — | — |
| F6 | 2.05 | 22 | 5253 | — | — | — |

возбуждения линий фотолюминесценции из первой группы имеют несколько перекрывающихся линий, положение которых совпадает с положением линий D -поглощения в области 1.65–1.8 эВ. Таким образом, первая группа линий фотолюминесценции соответствует экситонам на глубоких дефектах, дающих D -поглощение.

Край спектра возбуждения второй группы линий фотолюминесценции совпадает с краем «сильного» поглощения кристалла, начинающегося с 1.815 эВ (область FE). Эта группа линий фотолюминесценции включает в себя довольно слабую линию 1.815 эВ и ряд линий с меньшими энергиями, самыми интенсивными среди которых являются линии 1.724 эВ и 1.636 эВ. Тот факт, что положение линий фотолюминесценции с энергией 1.815 эВ практически совпадает с краем «сильного» поглощения, позволяет предположить, что эта линия соответствует чисто электронным 0–0-переходам при рекомбинации свободных экситонов (или экситонам на очень мелких ловушках). Следующие линии этой серии соответствуют вибранным повторениям первой линии, т. е. электронным переходам, сопровождающимся возбуждением колебательных внутримолекулярных мод. При этом предположении самые интенсивные линии фотолюминесценции, с энергией 1.724 и 1.636 эВ, соответствуют возбуждению хорошо известных молекулярных колебательных мод h_u (90 мэВ) и t_{1u} (178 мэВ) в полном согласии с вычислениями [17].

Исходя из этого можно предположить, что полоса поглощения с краем, определяемым энергией 1.815 эВ (и максимумом с энергией 1.84 эВ), также соответствует чисто электронным 0–0-переходам с возбуждением свободных синглетных экситонов. Тогда две наиболее интенсивные FE -полосы поглощения с максимумами, соответствующими энергиям 1.93 и 2 эВ, можно интерпретировать как вибранные повторения 0–0-полосы, т. е. как те же электронные переходы, сопровождающиеся возбуждением колебательных мод h_u (90 мэВ) и t_{1u} (178 мэВ).

На низкотемпературном спектре поглощения хорошо видно, что полоса с максимумом, соответствующим энергии 1.84 эВ, имеет слаборазрешенную структуру, которая хорошо воспроизводится в разных кристаллах. Разложение этой полосы на гауссианы показало, что ее можно представить как суперпозицию трех линий, положения и интенсивности которых перечислены в таблице. Интересно отметить, что полосы вибранных повторений также хорошо описываются суперпозицией трех линий с теми же интервалами между ними, но смещенными по энергии на величину соответствующего молекулярного колебания. По поводу возможной интерпретации этих линий можно высказать следующие соображения. Первая линия с энергией 1.825 эВ является 0–0-переходом, а две другие линии, смещенные относительно первой соответственно на 10 и 25 мэВ, являются фоновыми повторениями первой линии с участием кристаллических фононов. Однако эта интерпретация является маловероятной, так как энергии соответствующих кристаллических колебаний, измеренные по неупругому рассеянию нейтронов, оказываются существенно меньшими [18–20]. Другое возможное объяснение может быть связано с особенностью поведения плотности состояний в экситонной зоне молекулярных кристаллов [21, 22]. В этом случае структура полос с энергией 1.84 эВ может отражать структуру плотности состояний в экситонной зоне.

На рис. 1 видно, что кроме упомянутых трех полос FE -поглощения наблюдается еще одна серия из трех полос меньшей интенсивности: с энергиями 1.88, 1.97 и 2.05 эВ, сдвинутых относительно первой серии полос примерно на 40–45 мэВ. Интерпретация этой серии менее очевидна. Вообще говоря, среди богатого набора колебательных мод молекулы можно найти подходящие колебательные моды, которые могут объяснить на-

личие обсуждаемых линий поглощения. В частности, согласно работе [17], колебание h_{ω} (430 см^{-1}) может давать электрон-вибронную полосу. Однако возможно и следующее альтернативное объяснение.

Экситонная зона кристалла сформирована из низших незаполненных (LUMO) орбиталей молекул C_{60} . Согласно теоретическим расчетам (например, [17, 19, 23–25]), в молекуле C_{60} имеются три LUMO-уровня синглетных электронных возбуждений молекулы, симметрия которых соответствует неприводимым представлениям T_{1g} , T_{2g} и G_g точечной группы симметрии I_h . Все они лежат примерно на 2 эВ выше основного (НОМО) состояния A_g . Расчетное энергетическое положение этих уровней очень близко, и они могут давать серии линий поглощения, сдвинутые друг относительно друга. Результаты вычислений по программе ARGUS (см. [24]) для уровней T_{1g} и T_{2g} соответствуют энергиям 1.86, 1.90 эВ, а по [25] соответствуют 2.10 и 2.17 эВ. Хотя точность вычислений не очень велика, порядок величины зазора между уровнями (40–70 мэВ) хорошо коррелирует с наблюдаемой разницей 48 мэВ между сериями линий поглощения. Считая, что первая группа линий отвечает переходам в T_{1g} , вторую серию линий можно, в принципе, приписать соответствующим переходам в T_{2g} .

Предположение о том, что резкий рост поглощения в областях с энергиями 2.2–2.3 эВ соответствует электронным переходам с переносом заряда (т.е. возбуждению электронов из валентной зоны в зону проводимости), подтверждается данными [13, 26] по измерению фотопроводимости при низкой ($T < 100 \text{ К}$) температуре и по измерению влияния электрического поля на эффективность возбуждения фотолюминесценции. Показано, что резкий рост фотопроводимости при низких температурах начинается с энергии 2.3 эВ, а именно начиная именно с этой энергии возбуждающего света электрическое поле приводит к уменьшению интенсивности фотолюминесценции, что можно объяснить разделением фотовозбужденных электронов и дырок. Таким образом, дно зоны синглетных экситонов лежит примерно на 0.4 эВ ниже дна зоны проводимости.

Перейдем теперь к температурным особенностям спектров поглощения. Ниже мы будем обсуждать, в основном, поведение полосы поглощения с максимумом около энергии 1.84 эВ, связанного, как мы предполагаем, с чисто электронными переходами на дно зоны синглетных экситонов. На рис. 2 показаны некоторые спектры поглощения одного из монокристаллов, измеренные при повышении температуры образца от 19 до 300 К.

Для того чтобы проанализировать полученную температурную зависимость более подробно, мы использовали компьютерное разложение показанных на рис. 2 спектров поглощения на три гауссовых линии (с энергиями порядка 1.84, 1.88 и 1.93 эВ). На самом деле, как обсуждалось выше, на кривой 1 видно, что каждая из этих линий имеет некоторую плохо разрешенную внутреннюю структуру, которая становится менее выраженной при повышении температуры. В интересующем нас интервале, $T > 70 \text{ К}$, эта структура размывается настолько, что спектры хорошо описываются тремя гауссовыми линиями и их более детальный анализ некорректен.

Поведение полуширины и энергетические положения линии, соответствующей энергии 1.84 эВ, определяющей край экситонного поглощения, показано на рис. 3. Видно, что повышение температуры от 50 до 255 К приводит, в основном, к уширению линии поглощения без ее существенного сдвига, тогда как ориентационный фазовый переход приводит к заметному сдвигу линии. Природа повышенного разброса данных в области фазового перехода связана с пространственной неоднородностью образца, которая будет обсуждаться ниже.

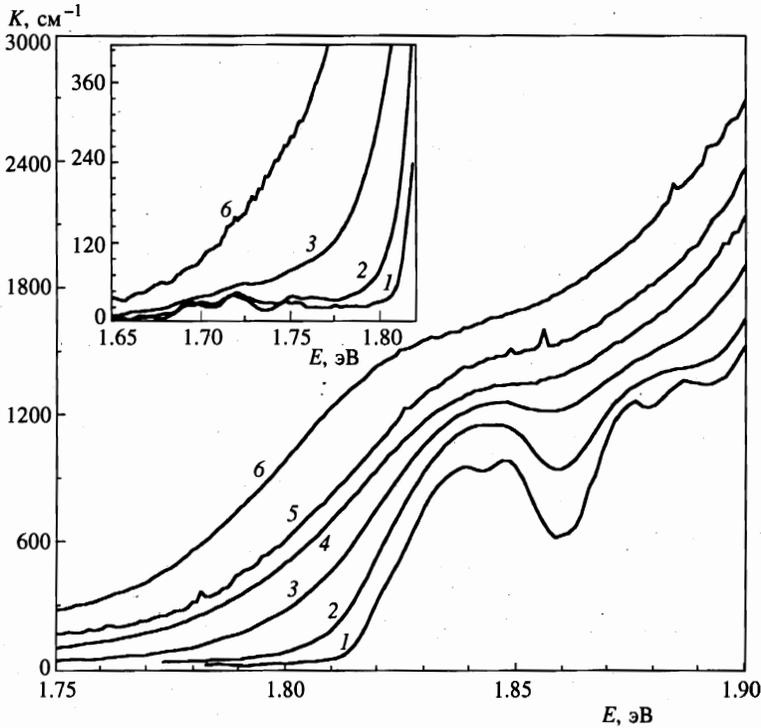


Рис. 2. Спектры поглощения монокристалла C_{60} , полученные при разных температурах: 1 — 19, 2 — 108, 3 — 192, 4 — 245, 5 — 256, 6 — 260 К. На вставке показана низкоэнергетическая часть спектров поглощения

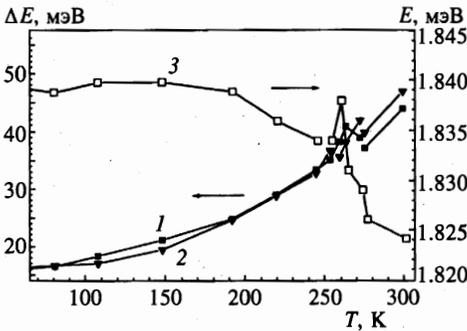


Рис. 3. Температурные зависимости полуширины (кривая 1) и положения (кривая 3) линии с энергией 1.84 эВ, определяющий край полосы поглощения. Кривая 2 — полуширина полосы, определяемой энергией 1.88 эВ

Для анализа ширины и температуры фазового перехода удобно измерять температурную зависимость поглощения образца при фиксированной длине волны. На рис. 4 показана зависимость поглощения света с энергией 1.81 эВ от температуры, полученная при повышении температуры образца. Приведенная кривая соответствует усредненному поглощению по площади образца порядка 1 мм².

Видно резкое увеличение поглощения в области 260 К при повышении температуры, что соответствует температуре, при которой по рентгеновским данным происходит

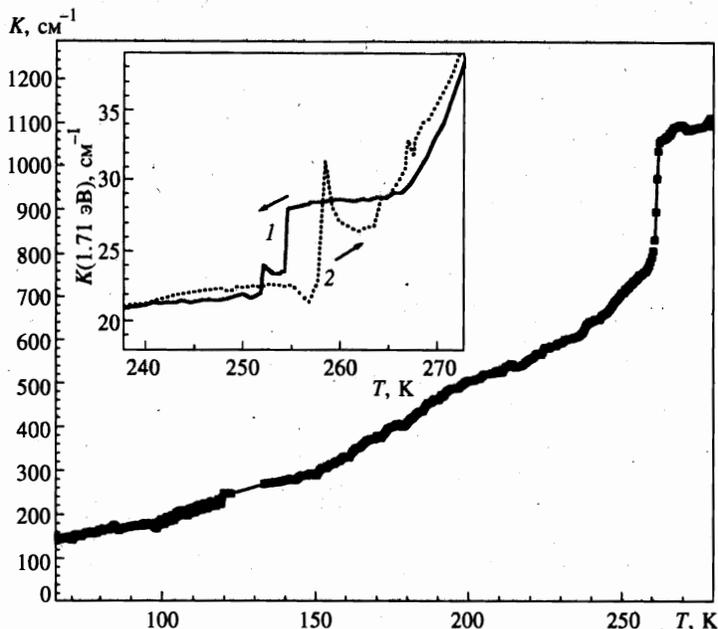


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента интегрального поглощения света с энергией 1.81 эВ в монокристалле C_{60} , полученная при повышении температуры образца. На вставке показана температурная зависимость поглощения света с энергией 1.71 эВ в локальной области образца размером $0.15 \times 0.15 \text{ мм}^2$. Кривая 1 получена при понижении температуры, кривая 2 — при повышении

ориентационный фазовый переход. Наблюдаемая ширина перехода порядка 2 К.

Ниже 260 К зависимость $K(T)$ носит гладкий характер, однако на ней отчетливо видно изменение наклона при 95 К и перегиб в области температур 150–180 К. Первая особенность, по-видимому, связана с переходом к «ориентационному стеклу», вызванным «замораживанием» ориентационных перескоков молекул между PF - и HF -ориентациями. Природа особенности при 150–180 К пока неясна. Заметим, что рентгеновские данные [7] также указывают на наличие некоторых странных аномалий в этой области. В частности, интенсивность рефлекса (7 10 0), который должен появиться сразу после ориентационного фазового перехода, при $T > 180 \text{ К}$ почему-то аномально мала, и он появляется лишь при 180–170 К.

На вставке рис. 4 показана температурная зависимость поглощения света с энергией 1.71 эВ в локальной области образца размером $0.15 \times 0.15 \text{ мм}^2$. Кривая 1 получена при понижении температуры, кривая 2 — при повышении. Видно, что, во-первых, имеется существенный гистерезис и, во-вторых, поглощение меняется немонотонно и имеет ряд особенностей. Наличие гистерезиса можно рассматривать как подтверждение того, что ориентационный переход является фазовым переходом первого рода. Немонотонность изменения поглощения при переходе связана с тем, что в момент перехода образец становится неоднородным.

Эти неоднородности хорошо видны на рис. 5 и рис. 6, где приведены несколько фотографий монокристаллов C_{60} , полученных в монохроматическом проходящем свете с энергией $1.71 \pm 0.01 \text{ эВ}$ при понижении температуры образца. Оба рисунка соот-

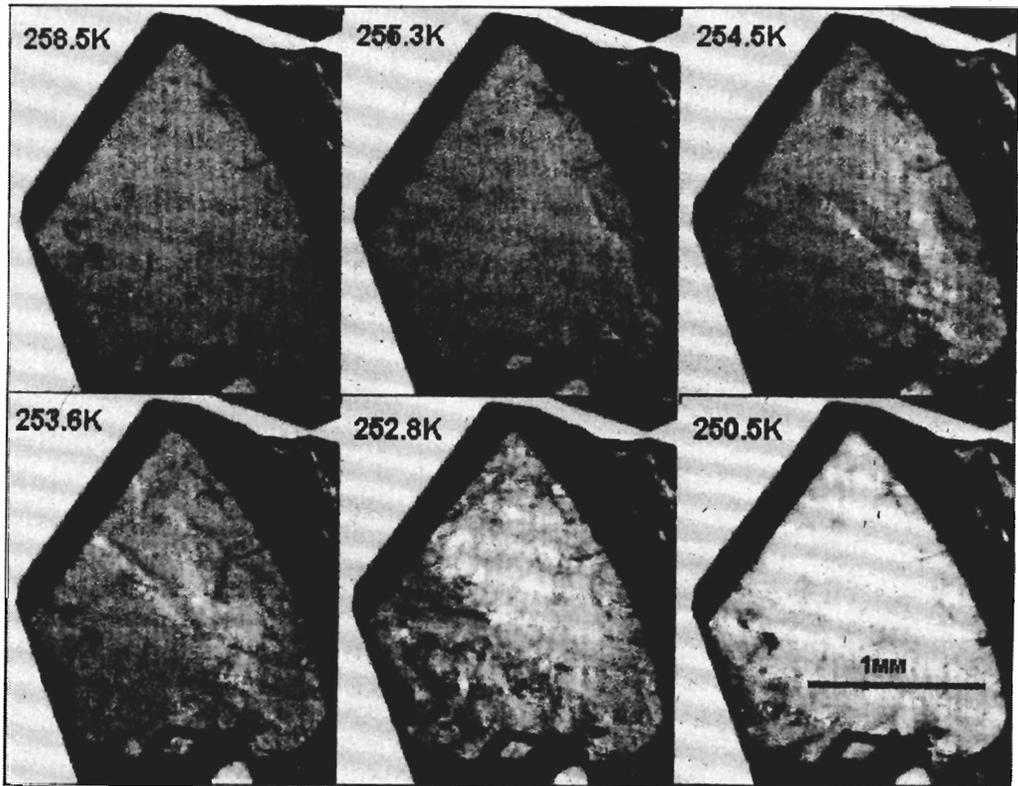


Рис. 5. Фотографии свежеразращенного монокристалла C_{60} в проходящем свете с энергией 1.71 эВ, полученные при понижении температуры со скоростью 0.02 К/с. Толщина образца примерно 0.2 мм. Приведено 6 кадров, снятых при различных температурах

ветствуют первому циклу охлаждения образца после его выращивания. Исследование образцов в поляризованном свете при скрещенных поляризаторах показало, что в исходных образцах отсутствуют упругие напряжения и они не могут быть причиной наблюдаемой неоднородности фазового перехода. Возникновение неоднородностей при фазовом переходе мы связываем с тем, что рост новой ориентационно-упорядоченной фазы, по-видимому, происходит от зародышей, которых мало в исходном достаточно совершенном кристалле.

Наблюдения в поляризованном свете показали, что при фазовом переходе в образце возникают упругие напряжения, которые затем остаются и после его отогрева до комнатной температуры. Это, однако, не приводит к увеличению неоднородности фазового перехода. Наоборот, фазовый переход при повторном охлаждении образца происходит более однородно. Уже после 2–3 циклов охлаждения–нагрев (290–150–290 К) пространственный размер неоднородностей при фазовом переходе становится меньше толщины кристалла, и при дальнейших проходах через температуру ориентационного перехода наблюдается практически однородное изменение оптического поглощения. Отжиг одного из таких термоциклированных образцов в вакууме при 200°C в течение 2 ч сильно

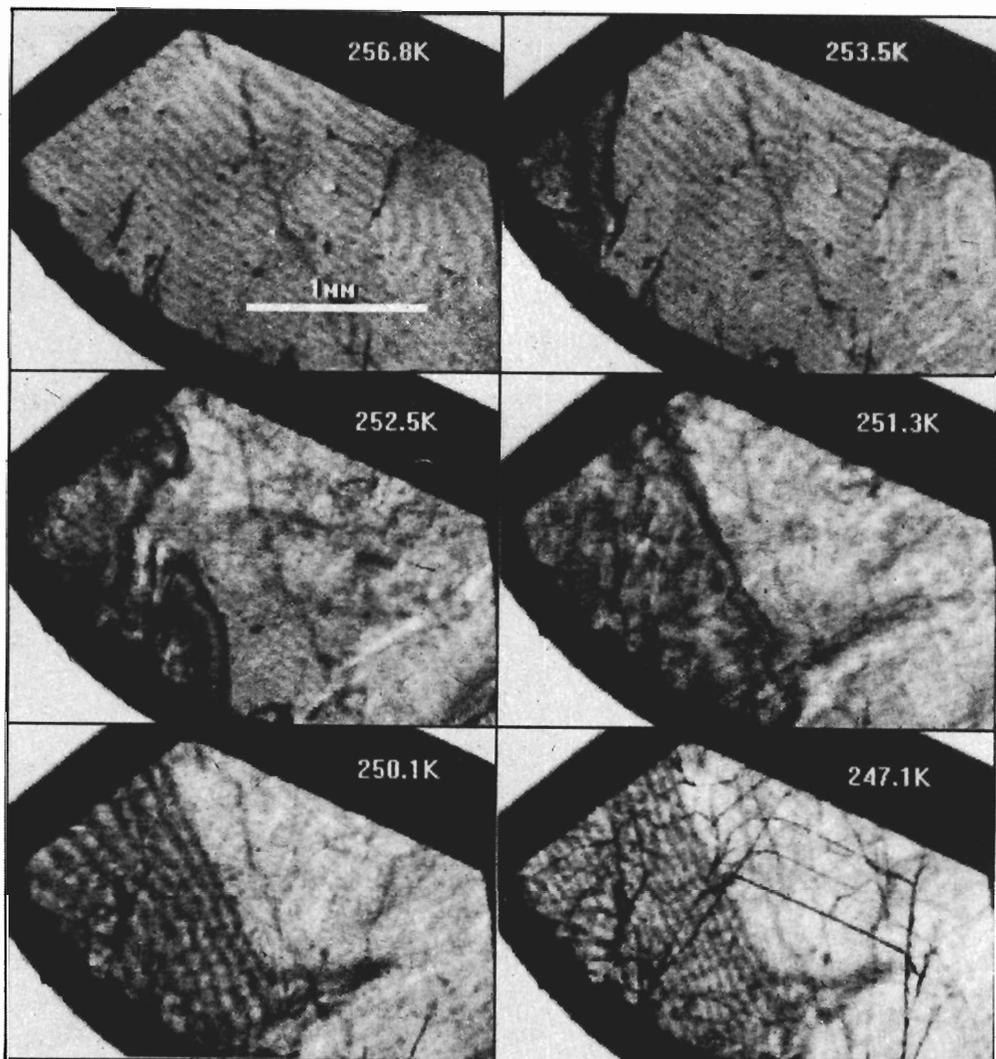


Рис. 6. Фотографии другого свежевыращенного монокристалла C_{60} в проходящем свете с энергией 1.71 эВ, полученные при понижении температуры со скоростью 0.035 К/с. Толщина образца порядка 0.3 мм. Приведено 6 кадров, снятых при различных температурах

уменьшил упругие напряжения, однако изменение оптического поглощения при фазовом переходе стало еще более однородным.

Эти результаты могут быть объяснены тем, что упругие напряжения, возникающие при неоднородном фазовом переходе, приводят к пластической деформации образца и возникновению дислокаций. С одной стороны, это приводит к возникновению в образце упругих напряжений, сохраняющихся при его отогреве до комнатной температуры. С другой стороны, дислокации, по-видимому, облегчают образование зародышей при фазовом переходе. Как показано на рис. 6, при достаточно большой скорости охлаждения возникающие при фазовом переходе упругие напряжения вероятно не успевают

релаксировать путем пластической деформации и в образце возникают микротрещины.

В заключение следует отметить, что полученная нами величина коэффициента поглощения в области энергий 1.9–2 эВ отличается от приведенной в литературе [1]. Отчасти это различие связано с тем, что литературные данные относятся, как правило, к комнатной температуре, поглощение при которой в несколько раз больше поглощения при низких температурах за счет влияния хвостов поглощения от разрешенных переходов (см., например, рис. 2). Однако это явление не покрывает указанного различия. По нашему мнению, основное отличие наших данных от литературных связано с тем, что наши измерения проведены на весьма совершенных монокристаллах, тогда как большие коэффициенты поглощения получены при измерениях на тонких пленках, имеющих большую плотность межзеренных границ. Локальные возмущения в области границ могут приводить к частичному снятию запрета на диполь-дипольные переходы НОМО–LUMO за счет искажения симметрии. Действительно, величина коэффициента поглощения $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ [27] в области энергий 1.9 эВ, скорее, может соответствовать разрешенным переходам, а не запрещенным. Таким образом, мы полагаем, что полученные нами значения соответствуют поглощению в совершенном кристалле C_{60} .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В настоящей работе исследовано поведение края полосы поглощения в области возбуждения синглетных экситонов в чистых совершенных монокристаллах C_{60} . Обнаружена тонкая структура поглощения, связанная с рождением как свободных экситонов Френкеля, так и экситонов, локализованных на дефектах структуры. Показано, что ориентационный фазовый переход в кристаллах C_{60} сопровождается сдвигом края экситонного поглощения, соответствующим изменению положения дна экситонной зоны примерно на 15 мэВ. Это, по всей вероятности, связано с изменением перекрытия электронных волновых функций соседних молекул при фазовом переходе, что приводит к перестройке зонной структуры кристалла.

Показано, что в достаточно совершенных монокристаллах C_{60} ориентационный фазовый переход является сильнонеоднородным и наблюдается в виде «прорастания» новой фазы от небольшого числа зародышей. При этом в образце возникают внутренние напряжения, приводящие к возникновению дефектов в кристалле (вероятнее всего, дислокаций). При увеличении степени дефектности кристалла, фазовый переход в нем является квазиоднородным, что, вероятно, связано с образованием зародышей на дефектах.

При температуре 85–95 К наблюдается резкое изменение наклона температурной зависимости коэффициента оптического поглощения в области экситонного края поглощения кристалла. Эта особенность, очевидно, соответствует переходу образца в состояние «ориентационного стекла». Обнаружено, что на температурной зависимости коэффициента поглощения имеется также особенность в области температур 150–180 К, связанная, вероятно, с изменением взаимной ориентации молекул, природа которого пока неясна.

Из полученных результатов следует, что даже если образец является высокосовершенным монокристаллом в смысле положения центров молекул при $T > T_c$, он может стать поликристаллическим в смысле ориентационного порядка при температуре ниже ориентационного перехода. К этому добавляется известный факт наличия ориентационного беспорядка из-за термодинамически неравновесной концентрации HF -ори-

ентаций ниже 80–90 К. Все это сильно влияет на электронные свойства исследуемых кристаллов, и это необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научно-технической программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред» (направление «Фуллерены и атомные кластеры») (проекты 98067, 98072).

Литература

1. J. D. Axe, S. C. Moss, and D. A. Nweman, in *Solid State Physics*, Vol. 48, ed. by H. Ehrenreich and F. Spaeren, Academic, New York (1994) p. 150.
2. C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, and J. R. Salem, *J. Phys. Chem.* **95**, 9 (1991).
3. P. A. Heiney, *Phys. Chem. Solids* **53**, 1333 (1992).
4. Min Gu, Tong B Tang, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 7475 (1995).
5. T. Atake, T. Tanaka, H. Kawaji, K. Kikuchi, K. Saito, S. Suzuki, I. Ikemoto, and Y. Achiba, *Physica C* **185–189**, 427 (1991).
6. P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, Jr. A. B. Smith III, and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
7. W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
8. R. Moret, P. Launois, and S. Ravy, *Fullerene Sci. & Technology* **4**(6), 1287 (1996).
9. W. I. F. David, R. M. Ibberson, and T. Matsuo, *Proc. Roy. Soc. London A* **442**, 129 (1993).
10. С. В. Лубенец, В. Д. Нацик, Л. С. Фоменко, А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов, М. А. Стржемечный, Н. А. Аксенова, *ФНТ* **23**(3), 338 (1997).
11. N. Minami, S. Kazaoui, and R. Ross, *Synthetic Metals* **70**, 1397 (1995).
12. B. M. Vaughan, Y. Chabre, and D. Dubois, *Europhysics Lett.* **31**(9), 525 (1995).
13. S. Matsuura, T. Ishiguro, K. Kikuchi, and Y. Achiba, *Phys. Rev. B* **51**, 10217 (1995).
14. B. Pevzner, A. F. Hebard, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **55**(24), 16439 (1997).
15. В. В. Кведер, В. Д. Негри, Э. А. Штейнман, А. Н. Изотов, Ю. А. Осипьян, Р. К. Николаев, *ЖЭТФ* **113**, 734 (1998).
16. D. J. van den Heuvel, I. Y. Chan, E. J. J. Groenen, M. Matsushita, J. Schmidt, and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 284 (1995).
17. F. Negri, G. Orlandi, and F. Zerbetto, *J. Chem. Phys.* **97**, 6496 (1992).
18. B. Renker, F. Gompf, R. Heid, P. Adelman, A. Heiming, W. Reichardt, G. Roth, H. Schober, and H. Rietschel, *Z. Phys. B* **90**, 325 (1993).
19. L. Pintschovus, B. Benker, F. Gompf, R. Heid, S. L. Chaplot, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2662 (1992).
20. L. Pintschovus and S. L. Chaplot, *Z. Phys. B* **98**, 527 (1995).
21. M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.* **54**, 111 (1971).
22. M. R. Philpott, in: *Advances in Chemical Physics*, Vol. 23, ed. by I. Prigogine, S. A. Rice, Chichester, Wiley (1973), p. 227.
23. K. Yabana and G. F. Bertsch, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 32 (1992).
24. M. Diehl, J. Degen, and H.-H. Schmidtke, *J. Phys. Chem.* **99**, 10092 (1995).
25. R. D. Bendale, J. F. Stanton, and M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.* **194**, 467 (1992).
26. S. Kazaoui, R. Ross, and N. Minami, *Phys. Rev. B* **52**(16), R11665.
27. M. Patrini, F. Marabelli, G. Guizzetti, M. Manfredini, C. Castoldi, and P. Milani, *Proc. ECS*, Vol. 94-24, ed. by K. M. Kadish and R. S. Ruoff, p. 632.