

- [1] Интегральная оптика / Под ред. Т. Тамира. М. (1978). 344 с
- [2] Сергеев А.Н. Тугоплавкие оксиды и их соединения в тонком слое. Томск (1989). 289 с.
- [3] Кострицкий С.М., Колесников О.М. Изв РАН Сер. физ. **57**, 3 (1993).
- [4] Schirmer O.F., Thiemann O., Wohlecke M. J. Phys. Chem. Sol. **52**, 1, 185 (1991).
- [5] Schlarb U., Klauer S., Wesselmann M., Betzler K., Wohlecke M. Appl. Phys **A56**, 311 (1993).
- [6] Baran E.J., Botto I.L., Muto F., Kumada N., Kinomura N. J. Mater. Sci. Lett. **5**, 671 (1986).
- [7] Donnenberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow C.R A. J. Phys. Chem. Sol. **52**, 1, 201 (1991).
- [8] Стурман Б.И., Фридкин В.М. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления. М. (1992). 208 с.
- [9] Bordui P.F., Norwood R.G., Bird C.D. J. Cryst. Growth **113**, 61 (1991)
- [10] Никулова Г.А., Блистанов А.А., Воронов В.В., Макаревская Е.В. Кристаллография **34**, 1227 (1989).

Физика твердого тела, том 38, № 5, 1996
Solid State Physics, vol. 38, N 5, 1996

КИНЕТИКА ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ 1.2 eV В ПЛЕНКАХ C₆₀

© А.В.Баженов, А.В.Горбунов

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
(Поступило в Редакцию 9 ноября 1995 г.)

Кинетика фотоиндуцированного поглощения (ФИП) в пленках C₆₀ изучалась в ряде работ, например в [1] для $h\nu = 2.05$ eV при возбуждении электронно-дырочных пар импульсным лазерным излучением с интенсивностью $P \cong 10^8$ W/cm². В то же время ФИП в области 0.6–2.1 eV (максимум около 1.2 eV) наблюдается в пленках C₆₀ и при плотности мощности непрерывного лазерного возбуждения $P < 1$ W/cm² [2]. Физика процессов, протекающих при столь разных уровнях воздействия, может быть существенно разной. Поэтому мы провели прямые измерения кинетики нарастания и спада импульса ФИП при $P \leq 4$ W/cm². Оптическое пропускание фуллерита измерялось с помощью лампы накаливания, интегральная плотность мощности излучения которой была около 1 mW/cm².

Исследовались текстурированные поликристаллические пленки C₆₀ толщиной около 2 μm с осью [001], перпендикулярной поверхности сапфировой подложки. Метод изготовления пленок и способ контроля их примесного состава описаны в [3]. Спектры ФИП $f(\nu) = -\Delta I/I = (I - I_1)/I$ измерялись в спектральном диапазоне 1.1–3.0 eV с помощью призмного спектрографа и оптического многоканального анализатора. $I_1(\nu)$ и $I(\nu)$ — спектры пропускания света пленкой соответственно при фотоинжекции носителей и без нее. В области 0.2–1.15 eV ФИП регистрировалось с помощью фурье-спектрометра. Исследуемый образец крепился в вакуумной полости гелиевого криостата. Измерения

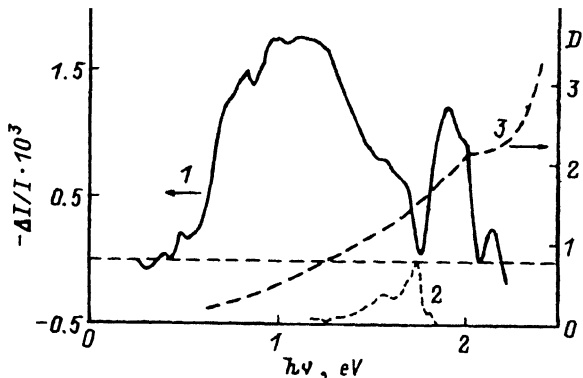


Рис. 1. Спектры ФИП (1) и люминесценции (2) в пленке C_{60} при возбуждении аргоновым лазером ($h\nu = 2.54$ eV, плотность мощности $P = 0.5$ W/cm²).

3 — спектр оптической плотности пленки толщиной около $2 \mu\text{m}$. $T = 15$ K.

были выполнены при $T = 15$ K. Фотоинжекция электронно-дырочных пар осуществлялась непрерывным аргоновым лазером ($h\nu = 2.54$ eV). Для измерения кинетики ФИП луч аргонового лазера модулировался механическим прерывателем. С учетом временного разрешения аппаратуры лазерный импульс детектировался как прямоугольный с длительностями фронтов нарастания и спада $3 \cdot 10^{-5}$ s. Импульсы ФИП при $h\nu = 1.2$ eV регистрировались с помощью фотоумножителя и накапливались (256 раз) цифровым осциллографом.

Спектр ФИП показан на рис. 1 кривой 1. В соответствии с [4] он обусловлен оптическими переходами фотовозбужденного электрона в структуре типа C_{60}^- и переходами между возбужденными состояниями триплетного экситона. Нами не было обнаружено существенного изменения формы спектра ФИП при варьировании плотности мощности лазера. Поэтому кинетические свойства различных областей широкой линии ФИП можно считать близкими. Оказалось, что зависимость интенсивности ФИП при $h\nu = 1.2$ и 1.9 eV от плотности мощности лазера P (рис. 2) определяется законом $f \cong P^{0.5}$. Это указывает на бимолекулярный механизм рекомбинации фотовозбуждений, концентрация которых пропорциональна величине ФИП.

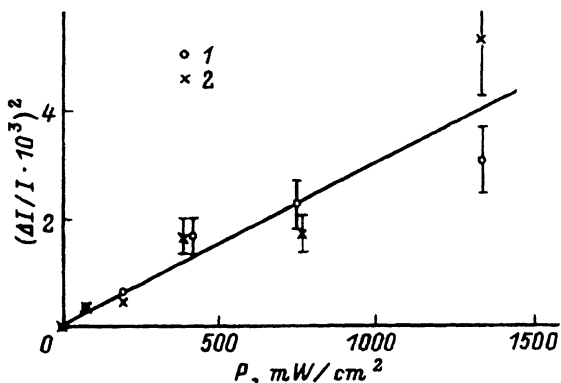


Рис. 2. Зависимость квадрата ФИП в пленке фуллерита толщиной $2.0 \mu\text{m}$ при $h\nu = 1.2$ (1) и 1.9 eV (2) от плотности мощности лазерного возбуждения. $T = 15$ K.

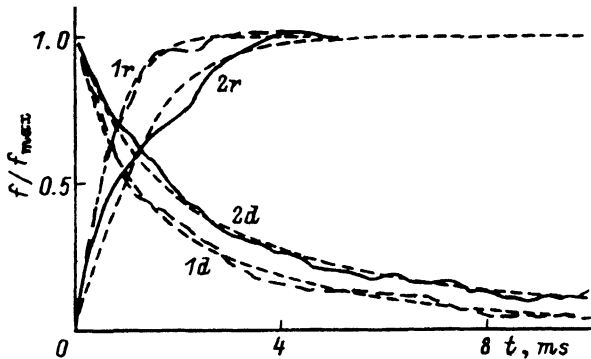


Рис. 3. Нарастание ($1r$ и $2r$) и спад ($1d$ и $2d$) ФИП пленки фуллерита при $h\nu = 1.2$ eV.

Поглощение возбуждалось прямоугольными импульсами аргонового лазера. Плотность мощности возбуждения P (W/cm^2): 1 — 1.5, 2 — 0.25. Кривые сглажены и нормированы на стационарное значение фотоиндуцированного поглощения. $T = 15$ К. Пунктирные линии — аппроксимация формулами (1) и (2).

Для бимолекулярного механизма рекомбинации известно [5], что при прямоугольных импульсах возбуждения временные зависимости нарастания и спада концентрации фотовозбуждений Δn определяются соответственно соотношениями

$$\Delta n = (1/\tau\gamma) \text{th}(t/\tau), \quad (1)$$

$$\Delta n = (1/\tau\gamma)[1/(1+t/\tau)], \quad (2)$$

где $\tau = (\gamma\beta kP)^{-0.5}$, γ — коэффициент рекомбинации, β — квантовый выход при P , измеряемой в количестве квантов в секунду, k — коэффициент поглощения света, t — время.

Из рис. 3 видно, что спад импульса ФИП (кривая $1d$) — значительно более медленный процесс по сравнению с нарастанием (кривая $1r$). С уменьшением плотности лазерной мощности P и нарастание, и спад замедляются (кривая $2r$ и $2d$). Таким образом, кинетика ФИП не может быть описана в приближении линейной рекомбинации: в этом случае обе релаксационные кривые должны описываться одной и той же экспонентой с независимой от P постоянной времени [5].

Кривые нарастания и спада удается аппроксимировать зависимостями (1) и (2) соответственно (пунктирные линии на рис. 3) со среднеквадратичной ошибкой на точку менее 3%. Причем для кривых $1r$ и $1d$, измеренных при уровне возбуждения $P = 1.5$ W/cm^2 , были получены значения $\tau_r = 0.9$ ms и $\tau_d = 1.2$ ms. На рис. 3 релаксационные кривые сглажены для удобства демонстрации. Следует заметить, что процедура сглаживания приводит к увеличению τ : аппроксимация несглаженных кривых давала $\tau_r = 0.5$ ms, $\tau_d = 0.8$ ms. С уменьшением уровня возбуждения до $P = 0.25$ W/cm^2 (кривые $2r$ и $2d$) рекомбинационные параметры увеличились: $\tau_r = \tau_d = 1.8$ ms. Для несглаженных кривых $\tau_r = \tau_d = 1.7$ ms.

Сравнение рекомбинационных параметров показывает, что нарастание и спад ФИП могут быть описаны единым $\tau = 0.7 \cdot (1 \pm 0.1)$ ms

(для неглаженных кривых) при $P = 1.5 \text{ W/cm}^2$ и $\tau = 1.7 \cdot (1 \pm 0.03) \text{ ns}$ при $P = 0.25 \text{ W/cm}^2$. Это представляется существенным, так как в случае бимолекулярной рекомбинации спад и нарастание импульса ФИП должны происходить с единым τ в соответствии с формулами (1), (2). Кроме того, с изменением темпа генерации τ должно меняться по закону $\tau \simeq P^{-0.5}$. Контрольные измерения зависимости τ_r от P при $P = 0.3, 0.8$ и 4.0 W/cm^2 подтвердили эту закономерность. Зависимость стационарной величины ФИП от интенсивности возбуждения $f \simeq P^{0.5}$ (рис. 2) также соответствует формулам (1), (2). Таким образом, можно сделать вывод о бимолекулярном механизме рекомбинации исследованного ФИП в фуллерите.

В [5] формулы (1), (2) приведены для фотопроводимости в совершенном полупроводнике. В нашем случае ФИП при 1.2 и 1.9 eV определяется переходами между состояниями триплетных экситонов [4]. Это несущественно с точки зрения написания кинетического уравнения. Важным представляется то, что люминесценция фуллерита (спектр 2 на рис. 1) также является рекомбинацией экситонов [4,6]. При высоком уровне возбуждения затухание (спад) ФИП при 1.8 и 0.8 eV и люминесценции описывались единым законом $f \simeq t^{-0.57}$ со временем полуспада около 50 ps [4]. Из этого был сделан вывод о единой природе возбуждений (синглетные френкелевские экситоны), определяющих ФИП и люминесценцию.

При низкой интенсивности возбуждения мы обнаружили, что в пределах временного разрешения аппаратуры импульс люминесценции повторяет форму лазерного импульса. Таким образом, время релаксации люминесценции много меньше времен нарастания и спада ФИП, измеренных в идентичных условиях. Это свидетельствует о различной природе возбуждений, определяющих ФИП и люминесценцию в фуллерите при низком уровне накачки.

В [1] исследовалась температурная зависимость спада ФИП при $h\nu = 2.05 \text{ eV}$. Авторы пришли к выводу о том, что в фуллерите фотовозбуждения локализуются в хвостах плотности состояний. О том, что фуллерит следует рассматривать как разупорядоченную систему, свидетельствует также изучение фотопроводимости [7]. На значительную концентрацию хвостов плотности состояний и в исследованных нами пленках однозначно указывает спектр оптической плотности (рис. 1). Следует заметить, что в ходе измерений наблюдалось медленное увеличение времен релаксации ФИП в пленках C_{60} : за время порядка одного месяца τ увеличилось примерно в 5 раз по сравнению со свежеприготовленной пленкой, в которой $\tau \cong 0.3 \text{ ns}$ при $P = 0.25 \text{ W/cm}^2$. По нашему мнению, хвосты плотности состояний и изменение их структуры в процессе старения пленок фуллерита играют существенную роль в формировании ФИП.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы «Фуллерены и атомные кластеры», проекта № 93193 Госпрограммы по ВТСП и грантов REX000, REX300 Международного научного фонда и российского правительства.

- [1] Cheville R.A., Halas N.J. Phys. Rev. **B45**, 8, 4548 (1992).
 [2] Bazhenov A.V., Gorbunov A.V., Timofeev V.B. Proc. of Anharmonic Properties of High- T_c Cuprates / Ed. D.Mihailovic, G.Ruani, E.Kaldis, K.A.Muller. World Scientific (1994)
 [3] Баженов А.В., Горбунов А.В., Волкодав К.Г. Письма в ЖЭТФ **60**, 5, 326 (1994).
 [4] Dick D., Wei K., Jeglinski S. et al. Phys. Rev. Lett. **73**, 20, 2760 (1994)
 [5] Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М. (1963) 494 с.
 [6] Matus V., Kuzmany H., Sohmen E. Phys. Rev. Lett. **68**, 18, 2822 (1992).
 [7] Hosoya M., Ichimura K., Wang Z.H. et al. Phys. Rev. **B49**, 7, 4981 (1994)

Физика твердого тела, том 38, № 5, 1996
 Solid State Physics, vol. 38, N 5, 1996

ЭПР ИОНОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В КРИСТАЛЛЕ LiSrAlF_6

© Р.Ю.Абдулсабиров, И.И.Антонова, С.Л.Кораблева,
 Н.М.Низамутдинов, В.Г.Степанов, Н.М.Хасанова

Казанский государственный университет,
 420008 Казань, Россия
 (Поступило в Редакцию 14 июля 1995 г.
 В окончательной редакции 10 ноября 1995 г.)

В монокристаллах LiSrAlF_6 (пространственная группа $R\bar{3}1c$, $Z = 2$), выращенных в Лаборатории магнитной радиоспектроскопии КГУ, изучены спектры ЭПР ионов Fe^{3+} при комнатной температуре и температуре жидкого гелия на спектрометре ЭПР X -диапазона в полях до 5.5 kG.

Монокристалл LiSrAlF_6 активированный ионами Fe^{3+} в количестве 0.5 at.%, выращивался методом Бриджмена–Стокбаргера в печи сопротивления в графитовом тигле в атмосфере особо чистого аргона при давлении $\approx 1.5 \cdot 10^5$ Па. Составные компоненты LiF , SrF_2 , AlF_3 в стехиометрическом соотношении проплавились во фторирующей атмосфере, а затем выдерживались в течение 5–7 h при температуре плавления для более полного проведения твердофазового синтеза. Полученное соединение служило основой шихты для выращивания кристаллов. В шихту добавлялось примесное соединение в виде FeF_3 в количестве ≈ 0.5 at.%. Выращивание лешированного кристалла осуществлялось при температуре 850 °C со скоростью протяжки тигля ≈ 1 mm/h.

На рис. 1 показана проекция структуры кристалла на плоскость ab . Для детального исследования был выбран кристалл с хорошо развитыми гранями (0001) и (1012). При изучении спектров ЭПР Fe^{3+} в монокристалле LiSrAlF_6 в ориентации $\mathbf{H} \parallel C_3$ и по снятой угловой зависимости было обнаружено, что а) спектр обусловлен единственным типом центра иона Fe^{3+} и описывается спин-гамильтонианом тригональной симметрии, а ось C_3 является осью z электрического поля тригональной симметрии, действующего на ион Fe^{3+} ; б) спектр имеет тонкую и хорошо разрешенную суперсверхтонкую структуру (ССТС), обусловленную взаимодействием иона с шестью ионами фтора ближайшего окружения в первой координационной сфере. Запись спектра