

## Влияние постоянного магнитного поля на фотопроводимость монокристаллов $C_{60}$

© Ю.А. Осипьян\*, Ю.И. Головин, Д.В. Лопатин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев\*, С.З. Шмурак\*

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,  
392622 Тамбов, Россия

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

E-mail: golovin@tsu.mts-tambov.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 1999 г.)

Обнаружено влияние магнитного поля с индукцией  $B < 1$  Т на фототок в монокристаллах  $C_{60}$ . Показано, что влияние магнитного поля не сводится к эффекту Холла. Для объяснения обнаруженного явления предложено учесть возможность влияния поля на мультиплетность короткоживущих пар, состоящих из подвижных носителей и их ловушек.

Исследование проводимости твердых тел дает важную информацию об их электронной подсистеме и взаимодействии носителей тока с атомами вещества. Особый интерес представляет изучение прыжковой проводимости, которое позволяет судить о короткоживущих промежуточных состояниях носителей заряда. В [1] было обнаружено, что постоянное магнитное поле (МП) эффективно влияет на фотопроводимость пленок антрацена и тетрацена при комнатной температуре. Аналогичные эффекты были обнаружены в монокристаллах нафталина и антрацена [2], комплексных кристаллах антрацен-диметилпиромеллитимида [3], поликристаллических образцах на основе антрацена и тетрацианбензола [4], легированных карбозолилсодержащих полимерах [5], пленках рубрена [6] и в других органических материалах. В сильных электрических полях наблюдается также влияние МП на темновую проводимость полиацетилена [7]. Следует особо отметить, что изменение проводимости под действием МП в перечисленных случаях не может быть объяснено гальваномагнитными эффектами, в частности эффектом Холла. Возможность резонансного изменения фототока в этих материалах в скрещенных постоянном и микроволновом МП однозначно свидетельствует о влиянии МП на спиновое состояние промежуточных электронно-дырочных пар ( $e \dots h$ ) [8,9]. В настоящее время надежно установлено, что магнитоспиновые эффекты в электропроводности при комнатной температуре наблюдаются в целом ряде молекулярных кристаллов, характеризующихся прыжковой проводимостью [10,11].

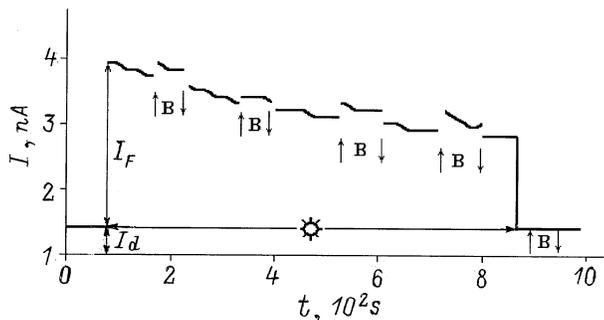
К системам с прыжковой проводимостью, по-видимому, относятся и фуллериты  $C_{60}$ , в которых наблюдается атермическое поведение времени релаксации фототока в диапазоне температур 150–450 К [12]. Более того, электронная подсистема фуллеритов обладает рядом свойств, близких к электронным свойствам полиаценов. Здесь имеется в виду не только тип проводимости, но и полиароматичность, приписываемая фуллеритам по квантовомеханическим критериям, ширина запрещенной зоны  $E_G \approx 1.5\text{--}1.9$  eV, позволяющая отнести фуллериты к полупроводникам, и ряд других свойств [13]. Это по-

зволяет ожидать, что электрические свойства кристаллов  $C_{60}$ , как и в вышеупомянутых углеводородных системах, могут зависеть от спинового состояния промежуточных пар ( $e \dots h$ ). Поэтому исследование фотопроводимости  $C_{60}$  в МП представляет интерес в плане установления роли мультиплетности этих пар в формировании электрических и оптических свойств фуллеритов.

Цель работы заключалась в создании экспериментальных условий для обнаружения влияния МП на фотопроводимость  $C_{60}$  и выделения части этого эффекта, не связанной с гальваномагнитными явлениями.

Для исследования чувствительности фотопроводимости к МП использовали монокристаллические образцы  $C_{60}$  высокой чистоты (99.95%  $C_{60}$ ), выращенные из паровой фазы и имеющие естественную для кубических гранецентрированных кристаллов огранку и средний линейный размер  $\sim 3\text{--}5$  mm. Кристалл упруго прижимался к серебряным контактам, расположенным на противоположных гранях. К контактам прикладывалось постоянное напряжение  $U = 3\text{--}5$  V. Ток измеряли с помощью электрометрического усилителя В7-30, сигнал с которого подавался на персональный компьютер, позволяющий производить 250 измерений в секунду. Сопротивление внешней цепи при всех измерениях было намного меньше сопротивления образца, которое в темноте составляло  $\sim 10^9$  Ohm. Омичность контактов специально проверялась как в режиме темновой проводимости, так и при протекании фототока. В диапазоне напряжений  $U = 1\text{--}7$  V вольт-амперная характеристика была линейной с достоверностью аппроксимации 0.99, а изменение полярности напряжения на электродах не приводило к изменению абсолютного значения тока.

Возбуждение фототока осуществляли с помощью пропущенного через водяной фильтр и сфокусированного линзами света от лампы накаливания мощностью 30 W (энергия квантов  $1.9\text{--}3$  eV  $\geq E_G$ ). Магнитное поле с индукцией  $B$  до 0.6 Т создавалось при плавном надвигании постоянного  $C$ -образного магнита с регулируемым зазором. Было специально проверено, что фототок, возбуждаемый в аддитивно окрашенных кристаллах КВг, помещенных в измерительную ячейку, был не чувствителен



**Рис. 1.** Зависимость тока  $I$  от текущего времени  $t$ . Стрелками показаны моменты наложения и снятия МП,  $I_F$  — фототок,  $I_d$  — темновой ток.

к МП, т.е. поле не влияло на элементы измерительной ячейки.

Включение света при исследовании кристаллов  $C_{60}$  вызывало десятикратное увеличение тока в цепи. При длительностях фотоэкспозиции более 100 с происходило заметное уменьшение фототока (рис. 1), обусловленное фотостимулированным окислением его приповерхностных слоев [14]. Создание МП с  $B = 0.6$  Т в области расположения кристалла в процессе фотоэкспозиции приводило к увеличению фототока на  $\Delta I_F \approx 5-10\%$ . После снятия МП фототок  $I_F$  уменьшался, восстанавливаясь до того значения, которого он достиг бы на свету в отсутствие МП (рис. 1). Темновой ток практически не изменялся при наложении МП (рис. 1).

Для измерения зависимости фототока от индукции МП использовали вспышки света длительностью 3 с, которыми освещали кристалл, попеременно пребывающий

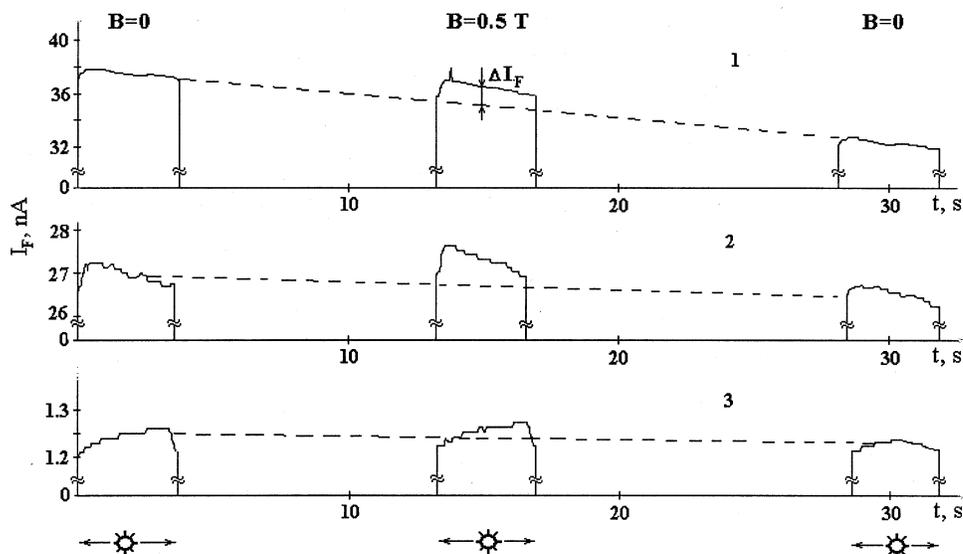
в МП и в отсутствие МП. Длительность вспышек была подобрана так, чтобы в процессе осуществления серии вспышек спад  $I_F$ , вызванный фотоокислением, был линейным с точностью  $\sim 0.1\%$ . Установлено, что средний за время вспышки фототок, возбуждаемый в кристаллах в момент их пребывания в МП, был на 5–10% больше, чем ожидаемое значение фототока в отсутствие МП (рис. 2).

Увеличение фототока при наложении МП  $\Delta I_F$  не зависело от ориентации вектора магнитной индукции по отношению к направлению протекания тока и от материала, из которого были изготовлены контакты (рис. 2).

Сравнение ряда импульсов фототока в отсутствие МП с рядом импульсов, инициированных при различных индукциях поля, позволило вычлест эффект фотоокисления и получить зависимость  $\Delta I_F(B)$  в "чистом виде" (рис. 3). Эта зависимость характеризуется насыщением по полю, возникающим при  $B \approx 0.2$  Т.

Переходя к обсуждению, отметим, что факт восстановления  $I_F$  после снятия МП (рис. 1) свидетельствует о его влиянии на фотопроводимость фуллерита  $C_{60}$ , а не на реакцию фотоокисления, поскольку в последнем случае в силу необратимости химической реакции можно было бы ожидать лишь уменьшения в скорости изменения  $I_F$ , а не скачкообразного восстановления абсолютного значения фототока после снятия МП.

Отсутствие зависимости  $\Delta I_F$  от взаимной ориентации вектора магнитной индукции по отношению к направлению фототока, насыщение инициированной полем прибавки  $\Delta I_F$  при  $B \approx 0.2$  Т (рис. 2), а также отсутствие влияния МП на величину темнового тока позволяют утверждать, что наблюдаемый эффект не сводится к эффекту Холла.



**Рис. 2.** Фрагменты зависимостей фототока  $I_F$  от текущего времени  $t$  в процессе многократного включения световых импульсов. Штриховой линией показано значение  $I_F$ , которое наблюдалось бы в промежуточном импульсе тока в отсутствие МП. 1 — ток  $I$  перпендикулярен индукции магнитного поля  $B$ , электроды из Ag; 2 — ток  $I$  параллелен индукции магнитного поля  $B$ , электроды из Ag; 3 — ток  $I$  перпендикулярен индукции магнитного поля  $B$ , латунные электроды.

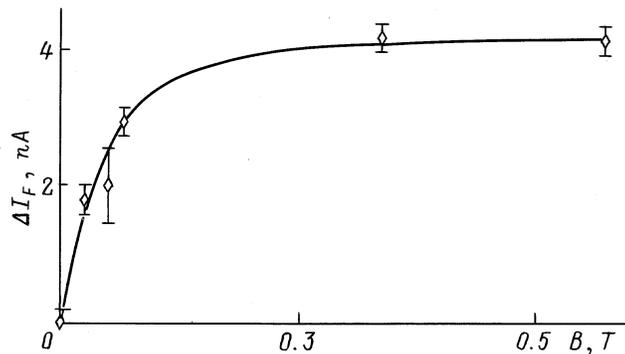


Рис. 3. Зависимость прибавки фототока  $\Delta I_F$ , вызванной наложением магнитного поля, от его индукции  $B$ .

Знак и величина эффекта влияния поля на фототок, а также насыщение по полю при  $B \approx 0.2$  Т сближают вышеописанные результаты с теми, которые были получены в [1–3] при исследовании влияния МП на фотопроводимость полиаценов. Это позволяет предполагать, что чувствительность к МП фототока в полиаценах и в  $C_{60}$  могут объясняться сходными причинами.

В этом случае один из возможных механизмов влияния МП на фототок можно представить следующим образом. Под действием света генерируются пары подвижных парамагнитных частиц: электроны ( $e$ ) и дырки ( $h$ ). Если радиус кулоновского взаимодействия в короткоживущих промежуточных парах ( $e \dots h$ ) меньше радиуса обменного взаимодействия, то соотношение между вероятностью рекомбинации и вероятностью диссоциации пары может зависеть от ее мультиплетности [15]. Как правило, рекомбинация из синглетного состояния  $S$  происходит эффективнее, чем из триплетного  $T$ . Если предположить, что светом генерируются пары, преимущественно пребывающие в синглетном состоянии, то роль МП может сводиться к увеличению заполнения триплетных состояний за время жизни пары  $\tau$ . Это в свою очередь приводит к уменьшению вероятности рекомбинации носителей, увеличению интенсивности диссоциации пар ( $e \dots h$ ) и соответственно к росту фотопроводимости. Необходимым условием эффективного действия МП на фототок в рамках этого и других подобных механизмов является следующее соотношение:  $\tau_{S-T} < \tau < \tau_r$ , где  $\tau_r$  — длительность спиновой релаксации,  $\tau_{S-T}$  — длительность спиновой конверсии. Это обеспечивает отсутствие термализации спиновой системы за время ее жизни и одновременно достаточно высокую скорость  $S-T$  переходов [10]. Одной из причин возникновения  $S-T$  переходов в МП может быть различие в  $g$ -факторах электрона и дырки  $\Delta g$ , которое обеспечивает периодические переходы между  $S$  и  $T$  состояниями с периодом  $\tau_{S-T} = h/\mu\Delta gB$  ( $\mu$  — магнетон Бора). Другой причиной может быть зеемановское расщепление спиновых подуровней пары, приводящее к ослаблению интеркомбинационных переходов, инициируемых при  $B = 0$  сверхтонким взаимодействием [10]. Подобные механиз-

мы влияния МП на фотопроводимость при комнатной температуре с успехом выдержали проверку для ряда кристаллов ароматического ряда [1–11]. Проверка их применимости для объяснения обнаруженного эффекта влияния МП на фотопроводимость  $C_{60}$  требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-02-16074) и программы "Университеты России".

## Список литературы

- [1] Е.Л. Франкевич, Е.И. Балабанов. Письма в ЖЭТФ **1**, 6, 33 (1965).
- [2] Е.Л. Франкевич, Е.И. Балабанов. ФТТ **8**, 5, 855 (1966).
- [3] E.L. Frankevich, M.M. Tribel, I.A. Sokolik, B.V. Kotov. Phys. Stat. Sol. (a) **40**, 655 (1977).
- [4] E.L. Frankevich, M.M. Tribel, I.A. Sokolik, A.I. Pristupa. Phys. Stat. Sol. (a) **87**, 373 (1978).
- [5] K. Okamoto, N. Oda, A. Itaya, Sh. Kusabayashi. Chem. Phys. Lett. **35**, 1173 (1975).
- [6] E.L. Frankevich, M.M. Tribel, I.A. Sokolik. Phys. Stat. Sol. (b) **77**, 265 (1976).
- [7] Е.Л. Франкевич, И.А. Соколик, Д.И. Кадыров, В.М. Кобрянский. Письма в ЖЭТФ **36**, 11, 401 (1982).
- [8] Е.Л. Франкевич, А.И. Приступа, М.М. Трибель, И.А. Соколик. ДАН СССР **236**, 1173 (1977).
- [9] Е.Л. Франкевич, А.И. Приступа. Изв. АН СССР **50**, 2, 220 (1986).
- [10] Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. УФН **155**, 1, 3 (1988).
- [11] А.П. Тютнев, А.В. Ванников, Г.С. Мингалеев, В.С. Саенко. Электрические явления при облучении полимеров. Энергоатомиздат, М. (1985). 176 с.
- [12] R.A. Cheville, N.J. Halas. Phys. Rev. **B45**, 8, 4548 (1992).
- [13] В.И. Соколов, И.В. Станкевич. Успехи химии **62**, 5, 455 (1993).
- [14] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, Н.И. Немчук, А.А. Шапканов, О.И. Коныков. ФТТ **39**, 9, 1703 (1997).
- [15] E.L. Frankevich, A.A. Limarev, I.A. Sokolik. Chem. Phys. **162**, 1 (1992).