

*Краткие сообщения*

## Влияние молекулярной примеси азота на фотолюминесценцию фуллерита $C_{60}$

П.В. Зиновьев, В.Н. Зорянский, В.В. Мелешко, Ю.Е. Стеценко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: zinoviev@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 21 ноября 2014 г., опубликована онлайн 27 января 2015 г.

В температурном интервале 20–230 К спектрально-люминесцентным методом исследованы поликристаллические образцы фуллерита  $C_{60}$  с различной концентрацией примеси молекул азота. Для растворов  $C_{60}-N_2$  установлены существенные изменения характеристик фотолюминесценции. При  $T = 20$  К обнаружен значительный вклад люминесценции центров свечения («глубокие X-ловушки»), определяемый концентрацией молекул  $N_2$  в октаэдрических полостях ГЦК решетки фуллерита. На основании наблюдаемого в экспериментах различия влияния примеси азота на структурные и люминесцентные характеристики растворов  $C_{60}-N_2$  сделан вывод о существенно неоднородном заполнении решеточных пустот (от поверхности) в глубину образцов. Изучены температурные зависимости интегральной интенсивности излучения образцов с разной концентрацией азота. Показано, что молекулы  $N_2$  оказывают слабое влияние на процесс формирования ориентационного стекла фуллерита. Для исследованных растворов  $C_{60}-N_2$  экспериментально зафиксирована тенденция понижения температуры стеклования при увеличении концентрации примеси.

В температурному інтервалі 20–230 К спектрально-люмінесцентним методом досліджені полікристалічні зразки фуллериту  $C_{60}$  з різною концентрацією домішки молекул азоту. Для розчинів  $C_{60}-N_2$  встановлено значні зміни характеристик фотолюмінісценції. При  $T = 20$  К виявлено значний вклад люмінесценції центрів висвічування («глибокі X-уловлювачі»), який визначається концентрацією молекул  $N_2$  в октаедричних порожнинах ГЦК ґратки фуллериту. На підставі спостережуваної в експериментах відмінності впливу домішки азоту на структурні та люмінесцентні характеристики розчину  $C_{60}-N_2$  зроблено висновок про суттєво неоднорідне заповнення ґраткових порожнин (від поверхні) в глибину зразків. Вивчено температурні залежності інтегральної інтенсивності випромінювання зразків з різною концентрацією азоту. Показано, що молекули  $N_2$  мають слабкий вплив на процес формування орієнтаційного скла фуллериту. Для досліджених розчинів  $C_{60}-N_2$  експериментально зафіксовано тенденцію зниження температури склування при збільшенні концентрації домішки.

PACS: **61.48.–с** Структура фуллеренов и соответствующие полые молекулярные кластеры;  
**71.35.Aa** Экситоны Френкеля и самозахваченные экситоны;  
**78.55.–m** Фотолюминесценция, свойства и материалы.

Ключевые слова: фуллерит  $C_{60}$ , интеркаляция  $N_2$ , параметры решетки, фотолюминесценция, экситон Френкеля, стекольный переход.

Фуллерит  $C_{60}$  — перспективный материал для создания наноэлектронных устройств и для электротехнических приложений. Характеристики зарядового транспорта и другие физические свойства фуллерита  $C_{60}$ , в отличие от обычных полупроводников, зависят не только от присутствия в кристаллической решетке

примесей внедрения, но и от характера ориентационного упорядочения молекул матрицы.

Чистый фуллерит во всей области существования твердой фазы имеет кубическую ГЦК решетку, симметрия которой в разных температурных областях определяется изменением вращательного состояния мо-

лекул  $C_{60}$ . При высоких температурах ( $T > T_c$ ,  $T_c = 260$  К) молекулы фуллерита совершают слабозаторможенное сферическое вращение, ориентационно разупорядоченная фаза в этой области температур имеет симметрию решетки  $Fm\bar{3}m$ . При понижении температуры ( $T < T_c$ ) происходит частичное вымораживание вращений и переход в фазу симметрии  $Pa\bar{3}$ , в которой свободное вращение молекул  $C_{60}$  сохраняется только относительно собственных осей третьего порядка, ориентированных вдоль осей  $\langle 111 \rangle$  кубической ячейки. В низкотемпературной области при  $T < T_g$  ( $T_g = 90$  К) полные провороты молекул становятся маловероятными, что приводит к образованию ориентационного (конфигурационного) стекла (ОС) [1].

Фуллерит содержит структурные октаэдрические и тетраэдрические пустоты диаметром 4,2 и 2,2 Å соответственно. Заполнение этих пустот различными атомами или молекулами определяет формирование широкого спектра бинарных растворов внедрения со спектральными, структурными и термодинамическими характеристиками, существенно отличными от наблюдаемых в чистом  $C_{60}$ . Согласно имеющимся в литературе данным [2–7], интеркаляция кристаллов  $C_{60}$  атомами инертных элементов или простыми молекулами обычно увеличивает объем решетки и понижает температуры ориентационного ( $T_c$ ) и стекольного ( $T_g$ ) переходов. Однако в последнее время при параллельном исследовании структурных [8] и люминесцентных [9] характеристик фуллерита, насыщенного молекулами водорода, нами был получен неожиданный результат относительно температуры стекольного перехода  $T_g$ . Было установлено, что при достаточно длительном насыщении (более 50 ч) при давлении  $P = 30$  атм и  $T = 200$  °С происходит двухмолекулярное заполнение водородом октаэдрических пустот. При этом наблюдается кардинальное изменение спектра люминесценции и зависимости ее интегральной интенсивности излучения  $I$  от температуры. Установлено, что механизм тушения люминесценции фуллерита  $C_{60}$  выше  $T_g$  обусловлен нарушением когерентности туннельного транспорта экситонов. В результате исследований, проведенных в [9], обнаружено значительное смещение температуры стеклования фуллерита  $C_{60}$  в область высоких температур. Этот неожиданный эффект получен в результате применения люминесцентной методики исследования, оказавшейся уникально чувствительной к изменениям вращательного состояния молекул фуллерита.

Известно [10], что спектр фотолюминесценции (ФЛ) фуллерита  $C_{60}$  при низких температурах является суперпозицией двух типов свечения: ФЛ, связанная с рекомбинацией экситонов Френкеля, локализованных на кристаллических дефектах («глубокие X-ловушки»), и ФЛ, обусловленная рекомбинацией свободных синглетных мономолекулярных экситонов Френкеля с участием различных внутримолекулярных мод. Естественно, что

люминесценция центров свечения, за которые ответственны «глубокие X-ловушки», при прочих равных условиях будет также определяться концентрацией дефектов в местах расположения примеси внедрения.

В чистом  $C_{60}$  интегральная интенсивность излучения  $I(T)$  практически не зависит от температуры вплоть до  $T \leq T_g$ , выше которой наступает достаточно резкое уменьшение  $I(T)$ , прогрессирующее по мере нагревания. При этом основной вклад в уменьшение  $I(T)$  при  $T > T_g$  вносит свечение локализованных состояний, связанных с «глубокими X-ловушками». Свечение, связанное таким ловушкам, критическим образом зависит от механизма транспорта экситонов. Для этого транспорта очень важна когерентность состояний на двух соседних молекулах, вовлеченных в туннельный перескок экситонного возбуждения. Если одна из этих молекул проворачивается, когерентность с неизбежностью нарушается, и экситон на некоторое время останавливается, тем самым увеличивается вероятность безызлучательной дезактивации. Таким образом, как в чистом фуллерите  $C_{60}$ , так и с примесью внедрения, основным механизмом тушения люминесценции выше  $T_g$  является инициированное проворотами молекул прерывание когерентности движения экситона. При  $T \geq T_g$  уменьшение интегральной интенсивности излучения  $C_{60}$  связано с началом размораживания проворотов молекул при  $T_g$ , которое, кроме всего, будет также зависеть от степени и характера заполнения пустот примесью. Это означает, что точка начала спада  $I(T)$  является чувствительным и независимым индикатором  $T_g$ , что и было зафиксировано в спектрально-люминесцентных исследованиях растворов  $C_{60}-H_2$  [9].

В настоящей работе с целью проверки универсальности установленных для растворов с  $H_2$  особенностей и прояснения их природы в температурном интервале 20–230 К проведены спектрально-люминесцентные исследования фуллерита  $C_{60}$ , насыщенного молекулами  $N_2$ . При этом учтено, что из-за большого размера молекул  $N_2$  двухмолекулярное заполнение октаэдрических пустот практически исключено. Основное внимание уделено выяснению влияния примесных молекул  $N_2$  на формирование состояния ОС фуллерита  $C_{60}$ .

Фотолюминесцентные свойства фуллерита, интеркалированного молекулами  $N_2$ , исследованы на поликристаллических образцах с размером кристаллитов около 0,5 мм, насыщенных азотом при  $T = 280$  °С и  $P = 30$  атм, время насыщения варьировалось в интервале  $0 \text{ ч} \leq t_{\text{sat}} \leq 150$  ч. Контроль степени насыщения кристаллической решетки фуллерита молекулами  $N_2$  осуществлялся при комнатной температуре методом порошкового рентгеноструктурного анализа по изменению параметра решетки  $a$  в процессе интеркаляции. Применяемый режим насыщения исключал процесс нитрогенизации. Детальное описание процесса насыщения  $C_{60}$  молекулами  $N_2$  и характеристики получае-

мых образцов содержатся в работе [11]. На рис. 1(а) приведена экспериментально полученная в работе [11] зависимость изменения параметра  $a$  исследуемых образцов  $C_{60}$  от времени насыщения газообразным  $N_2$  при  $T = 280^\circ\text{C}$  и  $P = 30$  атм.

Фотолюминесценция кристаллов  $C_{60}$  регистрировалась «на отражение» в спектральной области 1,2–1,85 эВ (1033–670 нм) со спектральным разрешением 2 нм. В качестве источника возбуждения ФЛ использован He–Ne лазер с энергией излучения  $E_{\text{exc}} = 1,96$  эВ и плотностью мощности  $W \leq 1$  мВт/мм<sup>2</sup>. Методика люминесцентных измерений, экспериментальная уста-

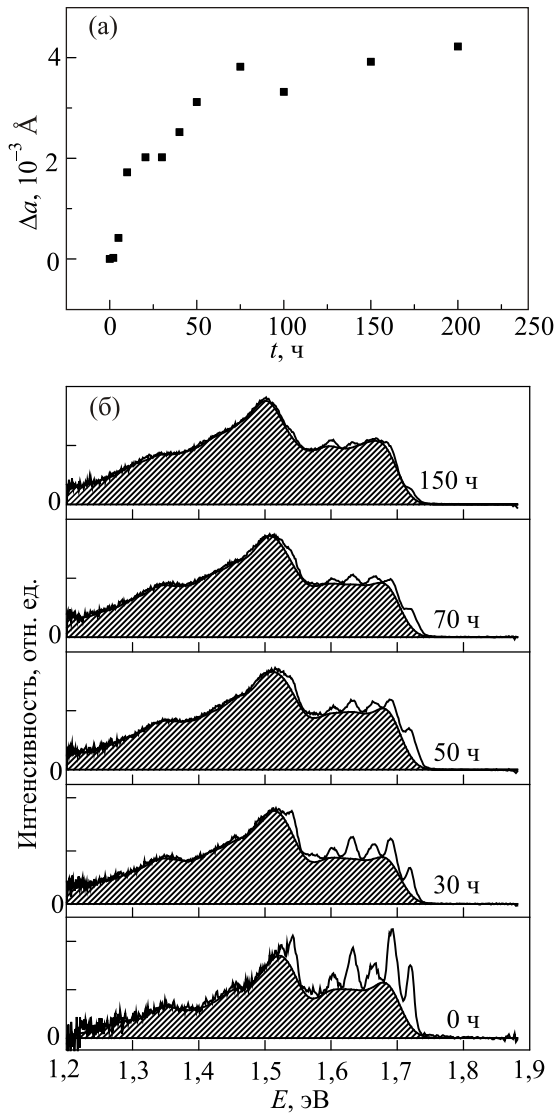


Рис. 1. Динамика изменения структурных и фотолюминесцентных характеристик фуллерита  $C_{60}$  от времени насыщения его азотом при  $T = 280^\circ\text{C}$  и  $P = 30$  атм. Параметр решетки  $a$ , определенный при  $T = 300$  К (а). Спектры фотолюминесценции при возбуждении светом с энергией 1,96 эВ при  $T = 20$  К. Заштрихованные части обозначают вклад люминесценции из «глубоких X-ловушек» в каждый спектр. Спектры нормированы на их интегральную интенсивность (б).

новка и аналитическая обработка экспериментальных результатов подробно представлены в работе [9].

На рис. 1(б) показаны спектры ФЛ при  $T = 20$  К для чистого фуллерита и фуллерита с различной степенью насыщения молекулами  $N_2$ . Заштрихованные в спектрах ФЛ части обозначают вклад люминесценции центров свечения, связанных с излучением подвижного экситона, локализованного на «глубоких X-ловушках». Как видно на рис. 1(б), эта часть спектра ФЛ наиболее чувствительна к степени насыщения в системе  $C_{60}-N_2$ . Отметим, что изменения в спектрах люминесценции начинают проявляться уже при малых временах насыщения ( $t_{\text{sat}} = 30$  ч). При насыщении в течение 150 ч вклад ФЛ, обусловленный свечением из «глубоких X-ловушек», становится преобладающим, что свидетельствует о значительном заполнении интеркалянтных октаэдров фуллерита  $C_{60}$ . В то же время рентгеноструктурные исследования системы  $C_{60}-N_2$  при этих режимах насыщения показали относительно слабое изменение параметра  $a$  решетки матрицы (рис. 1(а)), которое объясняется слабой растворимостью  $N_2$  при заданных условиях сорбции [11]. Такое расхождение между спектрально-люминесцентными и рентгеноструктурными исследованиями можно объяснить наличием сильного градиента распределения примеси  $N_2$  по глубине кристаллов  $C_{60}$ , так как спектрально-люминесцентный метод при возбуждении фуллерита He–Ne лазером с  $W \leq 1$  мВт/мм<sup>2</sup> позволяет наблюдать изменения в спектрах ФЛ в приповерхностных слоях с глубиной несколько микрон (при  $E_{\text{exc}} = 1,96$  эВ коэффициент поглощения составляет  $\sim 10^4$  см<sup>-1</sup> [12]).

В чистом фуллерите при  $T < 90$  К формируется состояние ОС [13]. Как отмечено выше, точка начала спада  $I(T)$  является чувствительным индикатором  $T_g$ . Для выяснения влияния примесных молекул азота на формирование состояния ОС и температуру  $T_g$  в интервале температур 20–230 К были проведены исследования зависимостей  $I(T)$  чистого и насыщенного азотом фуллерита  $C_{60}$  в течение  $30 \text{ ч} \leq t_{\text{sat}} \leq 150$  ч. Оказалось, что зависимость  $I(T)$  раствора  $C_{60}-N_2$  почти во всем временном интервале насыщения не изменяется, и только при больших временах интеркаляции точка начала спада  $I(T)$  незначительно смещается в сторону низких температур (рис. 2). Это может означать, что  $T_g$  при этих режимах интеркаляции практически не изменяется. Только при больших временах интеркаляции наблюдается тенденция к понижению  $T_g$ . Такое поведение спектрально-люминесцентных характеристик  $C_{60}$  объясняется эффектом «разрыхления» кристаллической решетки. Это «разрыхление» приводит к более легким проворотам молекул  $C_{60}$ , тем самым понижая температуру, при которой такие провороты осуществляются с достаточно высокой вероятностью.

Таким образом, в настоящем сообщении на основании фотолюминесцентных исследований впервые показано,

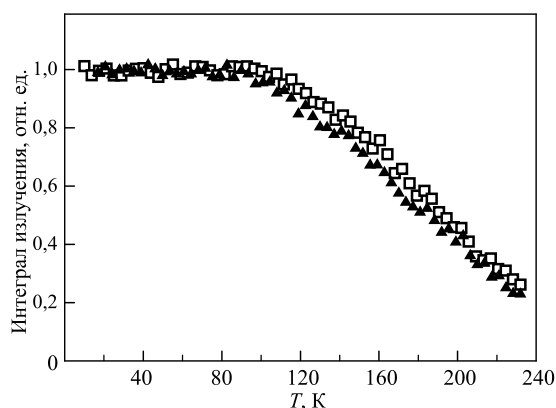


Рис. 2. Температурные зависимости интегральных интенсивностей излучения в режиме нагрева, нормированные на соответствующие значения при  $T = 20$  К, чистого (□) и интеркалированного при  $t_{\text{sat}} = 150$  ч молекулами азота (▲) фуллерита  $C_{60}$ .

что насыщение  $C_{60}$  молекулами азота, во-первых, приводит к заметным изменениям в спектрах ФЛ уже при малых временах интеркалирования; во-вторых, происходит изменение хода  $I(T)$  при больших временах интеркаляции, свидетельствующее о смещении  $T_g$  в сторону низких температур. Эти особенности могут быть связаны с эффектом «разрыхления» кристаллической решетки и, в отличие от системы  $C_{60}-H_2$  [9], со слабым влиянием молекул  $N_2$  на процесс формирования ОС фуллерита. Совместный анализ результатов спектрально-люминесцентных и рентгеноструктурных исследований растворов внедрения  $C_{60}-N_2$ , полученных при сорбции азота в режиме  $T = 280$  °С и  $P = 30$  атм, показал наличие сильного градиента распределения молекул примеси по глубине кристалла  $C_{60}$ . Полученные результаты позволяют также заключить, что наблюдаемое в растворах  $C_{60}-N_2$  значительное примесное увеличение  $T_g$  является уникальным явлением, обусловленным двухмолекулярным заполнением октаэдрических пустот.

В заключение авторы выражают благодарность М.А. Стржемечному и А.И. Прохвятилову за высказанные замечания и полезное обсуждение результатов.

1. B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 590 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 440 (2003)].
2. B. Morosin, R.A. Assink, R.G. Dumn, T.M. Massis, and J.E. Scherber, *Phys. Rev. B* **56**, 13611 (1997).
3. G.E. Gadd, S. Moricca, S.J. Kennedy, M.M. Elcombe, P.J. Evans, M. Blackford, D. Cassidy, C.J. Howard, P. Prasad, J.V. Hanna, A. Burchwood, and D. Levy, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1823 (1997).
4. Ю.Е. Стеценко, И.В. Легченкова, К.А. Яготинцев, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **29**, 597 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 445 (2003)].
5. N.N. Galtsov, A.I. Prokhvatilov, G.N. Dolgova, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1159 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 881 (2007)].

6. M. Gu, T.B. Tang, and D. Feng, *Phys. Lett. A* **290**, 193 (2001); *Phys. Rev. B* **66**, 073404 (2002).
7. Н.А. Аксенова, Н.Н. Гальцов, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **38**, 278 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 221 (2012)].
8. К.А. Яготинцев, И.В. Легченкова, Ю.Е. Стеценко, П.В. Зиновьев, В.Н. Зорянский, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **38**, 1202 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 958 (2012)].
9. P.V. Zinoviev, V.N. Zoryansky, N.B. Silaeva, Yu.E. Stetsenko, M.A. Strzhemechny, and K.A. Yagotintsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 923 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 732 (2012)].
10. I. Akimoto and K. Kan'no, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 630 (2002).
11. И.В. Легченкова, К.А. Яготинцев, Н.Н. Гальцов, В.В. Мелешко, Ю.Е. Стеценко, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **40**, 881 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 685 (2014)].
12. В.В. Кведер, В.Д. Негрий, Э.А. Штейнман, А.Н. Изотов, Ю.А. Осипьян, Р.К. Николаев, *ЖЭТФ* **113**, 734 (1998).
13. W.I.F. David, R.M. Ibberson, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).

### The influence of molecular nitrogen impurity on photoluminescence of fullerite $C_{60}$

P.V. Zinoviev, V.N. Zoryansky, V.V. Meleshko, and Yu.E. Stetsenko

The polycrystalline samples of fullerite  $C_{60}$  of different nitrogen impurity concentration have been studied in the temperature range 20–230 K by using the luminescence-spectroscopy method. It is found that the photoluminescence characteristics of the  $C_{60}-N_2$  solutions demonstrate substantial changes. At  $T = 20$  K one can observe an essential contribution from the luminescence centers (“deep X-trap”) determined by the  $N_2$  molecule concentration in the octahedral voids of the fullerite  $C_{60}$  fcc lattice. The difference in the influences of nitrogen impurity on the structural and luminescence characteristics of the  $C_{60}-N_2$  observed in the experiments allows one to conclude that the filling of the lattice voids in depth (down from the surface) of the samples is rather inhomogeneous. The temperature dependences of integrated intensity of radiation of the samples with different nitrogen concentrations are investigated. It is shown the  $N_2$  molecules have little effect on the formation of orientational glass fullerite. It is established experimentally that in the  $C_{60}-N_2$  solutions there is a tendency for the glass transition temperature to be decreased with increasing impurity concentration.

PACS: **61.48.-c** Structure of fullerenes and related hollow molecular clusters;  
**71.35.Aa** Frenkel excitons and self-trapped excitons;  
**78.55.-m** Photoluminescence, properties and materials.

Keywords: fullerite  $C_{60}$ ,  $N_2$  intercalation, lattice parameters, photoluminescence, Frenkel exciton, glass transition.