

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

ФУРЦОВА Татьяна Николаевна

**НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И
ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФАЗАХ
 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ и фуллерите C_{60} .**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук

А.В. Баженов

Черноголовка, 2002 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	<u>Стр.</u>
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1. Структура и оптические свойства La_2CuO_4	8
1.1.1. Кристаллическая структура La_2CuO_4	9
1.1.2. Электронная структура La_2CuO_4	11
1.1.3. Магнитная структура La_2CuO_4	13
1.1.4. Спектры оптических фононов	15
1.1.5. Электронные переходы	19
1.1.6. Заключение и постановка задачи	22
1.2. Фуллерен и его оптические свойства	24
1.2.1. Структура молекулы C_{60} и кристаллическая структура фуллерита	24
1.2.2. Колебательные спектры C_{60} и материалов на его основе	27
1.2.3. Электронные свойства C_{60}	29
1.2.4. Заключение и постановка задачи	35
ГЛАВА II. ДИПОЛЬНО-АКТИВНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ	
В $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$	37
2.1. Методика экспериментов	37
2.2. Анизотропия спектров отражения $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$	40
2.3. Спектр фононов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$	43
2.4. Анализ влияния стехиометрии и степени орторомбичности монокристаллов на фононные спектры	48
2.5. Заключение	59
ГЛАВА III. НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ	

<i>В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФАЗАХ La_2CuO_{4+x}</i>	61
3.1. Исследование ИК-спектров отражения и оптической проводимости в полупроводниковой антиферромагнитной фазе монокристаллов La_2CuO_{4+x}	61
3.1.1. Методика экспериментов.....	61
3.1.2. Влияние содержания кислорода на спектры отражения и оптической проводимости La_2CuO_{4+x}	62
3.1.3. Влияние температуры на спектры отражения и оптическую проводимость La_2CuO_{4+x}	65
3.1.4. Электронный континуум.....	68
3.1.5. Проводимость по постоянному току.....	70
3.1.6. Модель спин-поляронов и их многочастичных комплексов.....	71
3.2. Заключение	76

ГЛАВА IV. ДИПОЛЬНО-АКТИВНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ И НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФУЛЛЕРИТАХ C_{60} /ТФА, C_{60} /ТМПД.....

4.1. Спектры оптических фононов монокристаллов комплексов фуллерена C_{60}/ТМПД и C_{60}/ТФА	78
4.1.1. Методика экспериментов.....	78
4.1.2. ИК-спектры хлорбензола, ТФА и ТМПД в кристаллах C_{60} /ХБ, C_{60} /ТФА и C_{60} /ТМПД.....	79
4.1.3. Влияние взаимодействия аминов ТМПД и ТФА с молекулами C_{60} на колебательные моды фуллерена 1183 и 1428 cm^{-1}	82
4.2. Низкоэнергетичные электронные переходы в монокристаллах фуллеритов C_{60}/ТФА и C_{60}/ТМПД	85
4.2.1. Спектры пропускания монокристаллов C_{60} /ТФА и C_{60} /ТМПД в области 0,2÷2,2 эВ.....	85

4.2.2. Перенос заряда с амина на C_{60} в монокристаллах фуллеритов $C_{60}/ТФА$ и $C_{60}/ТМПД$	87
4.3. Заключение	88
ГЛАВА V. ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ	
ПЕРЕХОДЫ В ПЛЕНКАХ C_{60}	
5.1. Методика эксперимента	89
5.2. Фотоиндуцированное поглощение в пленках C_{60}	
в диапазоне 0,08÷4,0 эВ при температурах 15÷300К.	92
5.2.1. Спектры при высоком уровне возбуждения.....	92
5.2.2. Спектры при низком уровне возбуждения.....	95
5.2.3. Длинновременная эволюция фотоиндуцированного поглощения света в пленках C_{60}	98
5.3. Обсуждение экспериментальных результатов	103
5.3.1. Высокий уровень импульсного возбуждения.....	103
5.3.2. Низкий уровень непрерывного возбуждения.....	105
5.3.3. Исследование рекомбинационных параметров.....	107
5.4. Заключение	113
ВЫВОДЫ	114
ЛИТЕРАТУРА	117

ВВЕДЕНИЕ

Сообщение К.А.Мюллера и Й.Г.Беднорца [1] о переходе в сверхпроводящее состояние системы La-Sr-Cu-O при температуре $T_c \sim 40\text{K}$ явилось мощным стимулом для дальнейшего развития фундаментального научного направления – физики сверхпроводимости, и послужило основой для создания принципиально иного по сравнению с известными ранее типа материалов, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП), – купратов. Оно также способствовало появлению и развитию множества самых разных теоретических моделей для объяснения механизма высокотемпературной сверхпроводимости. Сильное отличие ВТСП от обычных сверхпроводников породило мнение, что фононный механизм, хорошо объясняющий в рамках теории Бардина, Купера, Шриффера (БКШ) [2] сверхпроводимость в стандартных сверхпроводниках, в случае ВТСП уже недостаточен. Особенно яркое выражение это получило на конференции M²HTSC III в 1991 году [3]. Более того, выдвигались возражения против применимости к ВТСП самой теории БКШ даже с учетом сильной связи и любого механизма взаимодействия между электронами проводимости. Были предложены другие возможные механизмы сверхпроводимости: экситонный [4,5], механизм Шафрота [6] (образование пар при $T > T_c$ с последующей их бозе-эйнштейновской конденсацией), спиновый [7,8] (спаривание за счет обмена спиновыми волнами или, как иногда говорят, за счет спиновых флуктуаций), биполяронный [9] и другие. В ряде работ высказывалось утверждение, что в рамках теории БКШ принципиально нельзя получить высокие значения критической температуры $T_c > 10\text{K}$. Однако теоретический анализ, проведенный в работе [10], показал, что существуют серьезные причины, способствующие проявлению в ВТСП купратах сильного электрон-фононного взаимодействия и связанных с ним высоких значений T_c .

Одной из причин многообразия предложенных механизмов сверхпроводимости было то, что первоначально для этого нового класса соединений была непонятна электронная структура даже их нормального состояния. Через несколько лет после открытия ВТСП стало ясно, что для выяснения применимости той или иной модели для объяснения возможных механизмов ВТСП необходимо располагать экспериментальными данными об электронных и колебательных свойствах, как сверхпроводящей фазы, так и соответствующих ей нормального металлического состояния и полупроводниковой антиферромагнитной несверхпроводящей фазы.

Еще одним важным шагом в области физики сверхпроводимости стало открытие в середине 80-х годов молекулы фуллерена, синтез твердого фуллерита C_{60} и сенсационное обнаружение перехода фуллерита в сверхпроводящее состояние при его легировании щелочными металлами. Таким образом, появился новый класс сверхпроводников с относительно высокой температурой сверхпроводящего перехода $T_c \approx 40K$, сравнимой с T_c купратных сверхпроводников. Было обнаружено, что T_c возрастает с увеличением параметра решетки допированного металлами фуллерита. Стремление получить как можно более высокие T_c стимулировало синтез новых соединений C_{60} , со сложными органическими молекулами.

Для исследования свойств такого типа материалов используется обширный арсенал экспериментальных методов. Среди них одно из важных мест занимает инфракрасная (ИК) спектроскопия. Изучение ИК-спектров отражения монокристаллов полупроводниковых фаз ВТСП и анализ изменения этих спектров при варьировании температуры и концентрации свободных носителей позволяет получить обширную информацию о дипольно-активных фононах и электронных переходах. Интерес к исследованию фононов и низкоэнергетичных электронных переходов обусловлен тем, что эти возбуждения могут служить медиаторами спаривания свободных носителей в сверхпроводнике.

Главной целью настоящей работы являлось получение именно таких экспериментальных данных применительно к двум типам соединений, $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ и фуллерит C_{60} , на базе которых были получены сверхпроводящие фазы с высокими T_c .

Работа состоит из введения, пяти глав и выводов.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором проанализированы экспериментальные и теоретические результаты исследований спектров дипольно-активных оптических фононов и электронных переходов в материалах на базе $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ и фуллерита C_{60} .

Показана необходимость исследования диэлектрической фазы монокристаллических образцов стехиометрического La_2CuO_4 и влияния степени отклонения от стехиометрии кислорода на изменение оптических свойств. В связи с этим одной из целей данной работы было исследование ИК спектров отражения монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ для разных поляризаций света относительно кристаллографических направлений в зависимости от уровня легирования и температуры. Результаты этих исследований представлены во второй и третьей главах, посвященных, соответственно, спектрам дипольно-активных фононов и низкоэнергетичных электронных переходов.

В связи с тем, что фуллерен C_{60} обладает выраженными электроно-акцепторными свойствами, он может образовывать донорно-акцепторные комплексы с донорными молекулами. Среди возможных доноров электрона представляют интерес третичные амины, способные выступать в качестве доноров электрона. Известно, например, что третичные амины с низким потенциалом окисления образуют с C_{60} ион-радикальные соли и проявляют ферромагнитные свойства, как это показано в случае тетракисдиэтиламина. Перенос электрона между фотовозбужденным триплетным состоянием молекулы C_{60} и донором электрона подробно изучался в растворах, однако свойства КПЗ между C_{60} и третичными аминами в кристаллах изучены мало.

В связи с этим другой задачей работы было экспериментальное исследование спектра оптических фононов и электронных переходов в монокристаллах соединений C_{60} с двумя представителями ряда третичных аминов: N,N,N',N'-тетраметил-пара-фенилендиамином (ТМПД) и трифениламином (ТФА). Результаты исследований изложены в четвертой главе.

Анализ литературы показывает, что фуллериты, также как и полупроводниковые фазы купратных ВТСП, следует относить к сильно коррелированным системам. Не исключено, что в них может проявиться наблюдаемый в купратах эффект радикальной перестройки спектра электронных состояний при фотоинжекции неравновесных носителей. В купратах фотоинжекция носителей приводит к такому же изменению спектра электронных состояний, что и легирование. В фуллерите не удастся проследить за изменением электронного спектра при малом уровне легирования примесью вследствие фазового расслоения. В этом случае представляется перспективным применение метода фотоиндуцированного поглощения. В период начала наших исследований не было устоявшегося мнения относительно природы фотовозбуждений в фуллерите C_{60} . Для прояснения этого вопроса в данной работе были исследованы спектры фотоиндуцированного поглощения и его кинетику в пленках C_{60} . Результатам этих экспериментальных исследований посвящена пятая глава.

ГЛАВА I

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Структура и оптические свойства La_2CuO_4 .

Всестороннее интенсивное исследование купратных сверхпроводников в течение непродолжительного периода времени показало, насколько сложна их физико-химическая природа. Выяснилось, что физические свойства ВТСП сильно зависят от состава соединения. Так, допирование купратов двухвалентными металлами или кислородом в относительно узком диапазоне

значений концентрации примеси позволяет получить набор различных фаз этого соединения: диэлектрическую, металлическую (нормальную и сверхпроводящую). ВТСП присущи также и структурные переходы, в частности, из тетрагональной фазы в орторомбическую. Сверхпроводящее состояние возникает в условиях близости фазового перехода металл-диэлектрик. Это определило необходимость при выяснении механизма сверхпроводимости изучать различные физические свойства, в частности оптические, не только сверхпроводящей, но и диэлектрической фазы соединения. Естественно, что для выявления роли оптических фононов или электронных переходов в механизме сверхпроводимости необходимо изучить также и ряд физико-химических свойств купратов, в частности, кристаллическую, электронную структуру и т.д.

1.1.1. Кристаллическая структура La_2CuO_4 .

Стехиометрический La_2CuO_4 существует в двух кристаллических модификациях: тетрагональной и орторомбической. При температурах $T > 530\text{K}$ он имеет тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 (D_{4h}^{17} , $I4/mmm$):

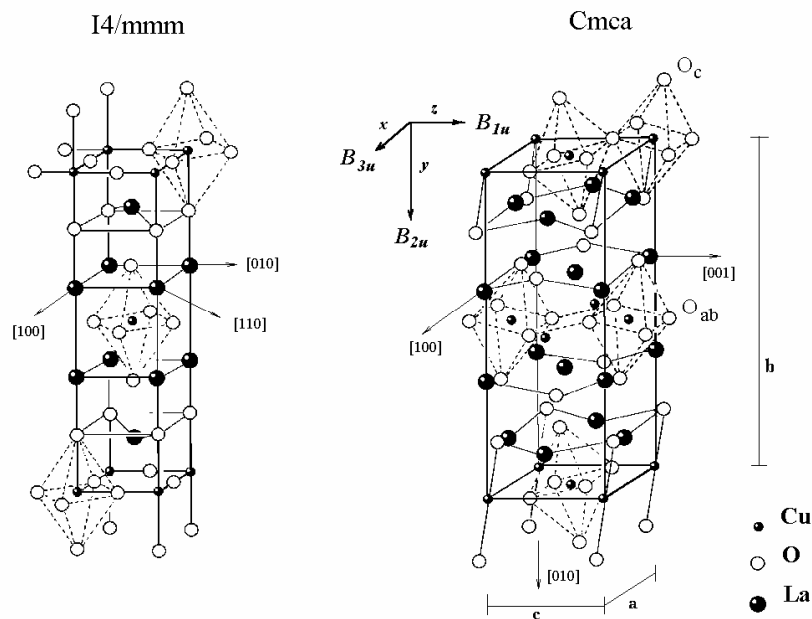


Рис.1.1 Структуры тетрагонального $I4/mmm$ и орторомбического $Cmc21$ La_2CuO_4 [14].

каждый атом меди окружен октаэдром из атомов кислорода, O_6 . Прimitивная ячейка включает в себя одну формульную единицу, т.е. содержит 7 атомов [11]. С уменьшением температуры происходит фазовый переход второго рода с понижением симметрии: тетрагональная структура $I4/mmm$ (D_{4h}^{17}) переходит в орторомбическую $Abma$ (D_{2h}^{18}) [12,13]. При таком обозначении ось c перпендикулярна плоскостям CuO_2 . Степень орторомбичности a/b монотонно возрастает от 1,009 до 1,016 при понижении температуры от комнатной до гелиевой. В литературе также встречаются обозначения $Bmab$ и $Cmca$ этой фазы, соответствующие другому выбору осей координат. Структура тетрагональной и орторомбической модификаций La_2CuO_4 показана на рис.1.1.

Температура перехода тетра-ортофаза уменьшается с увеличением содержания кислорода x и изменяется от 500 до 400К при варьировании x от 0 до 0.01. Многочисленные рентгеноструктурные и нейтронографические исследования свидетельствуют об удвоении объема элементарной ячейки La_2CuO_4 при переходе из тетрагональной фазы в орторомбическую. Однако конкретная структура орторомбической фазы некоторое время оставалась предметом дискуссии: рассматривалась модель гофрирования плоскости ab в результате наклона октаэдров CuO_6 относительно тетрагональной оси b [15-17], а также модель, основанная на изменении угла между тетрагональными осями a и b [15,18]. Впоследствии преобладающим стало мнение, что при тетра-орто переходе происходит почти жесткий попарный поворот CuO_6 октаэдров относительно направления $\langle 110 \rangle$ в тетрагональной системе осей (см. рис.3 работы [19]). Следует упомянуть также, что в работе [20] говорилось о возможности орторомбической структуры трансформироваться в моноклинную при $T \leq 36K$, что в дальнейшем не подтвердилось.

1.1.2. Электронная структура La_2CuO_4

Основным структурным элементом купратных ВТСП является CuO_2 -плоскость. В La-соединениях каждый ион меди Cu^{+2} находится в центре октаэдра CuO_6 . Девять внешних электронов иона меди занимают 3d атомный уровень атома меди [21] (см. рис. 1.2). В поле кубической симметрии пятикратно вырожденный d-уровень иона меди расщепляется на два: двукратно вырожденный e_g и трехкратно вырожденный t_{2g} . В поле тетрагональной симметрии происходит дополнительное расщепление: уровень e_g расщепляется на x^2-y^2 и $3z^2-r^2$ состояния, а уровень t_{2g} – на xy , xz и yz состояния. Атомные 2p уровни ионов кислорода расщепляются в кристаллическом поле на π_{\parallel} , π_{\perp} и σ уровни. После заполнения электронами 2p-уровней кислорода оказываются заполненными все состояния, за исключением разрыхляющей $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}^2-\text{O}2p_{x,y}\sigma$ орбитали, которая оказывается заполненной наполовину (см. рис.1.2).

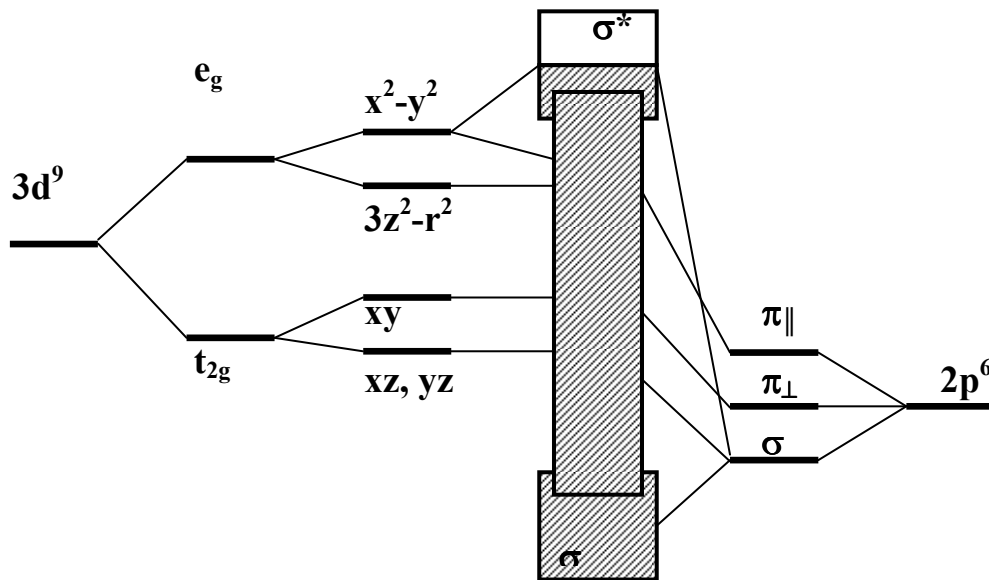


Рис. 1.2. Схема расщепления d-уровней меди (слева) и p-уровней кислорода (справа) в кристаллическом поле кубической и тетрагональной симметрии и образования зон электронных состояний в результате гибридизации d- и p-орбиталей.

Такая упрощенная картина согласуется с расчетами зонной структуры, выполненными на основе метода LDA (приближение локальной электронной плотности) [22]. В соответствии с этими расчетами соединение La_2CuO_4

должно было быть металлом, хотя фактически это антиферромагнитный диэлектрик. Такое расхождение выводов зонной теории с диэлектрическим состоянием La_2CuO_4 принято связывать с тем, что в расчетах не учитывалась электронная корреляция, которая играет важную роль в медно-оксидных ВТСП. Для 3d-состояния Cu величина энергии кулоновской корреляции U велика ($U \approx 7-8$ эВ), что было экспериментально определено методом резонансной фотоэмиссии [23] и Оже спектроскопии [24,25]. Столь большая энергия кулоновского взаимодействия, превышающая ширину d-зоны (W), приводит к тому, что вместо наполовину заполненной $pd\sigma^*$ - зоны Cu 3d-полоса расщепляется на нижнюю (заполненную) и верхнюю (незаполненную) зоны. Между этими Cu3d зонами располагается O2p-зона валентных электронов кислорода. Графически образование такой конфигурации представлено на рис. 1.3. Зонная структура характеризуется наличием энергетической щели между потолком валентной зоны O2p и дном незаполненной Cu3d-зоны. Величина этой щели согласно [26] $\sim 2,0$ эВ. Таким образом, недопированные купраты следует рассматривать как диэлектрики Мотта-Хаббарда. Считалось, что наблюдаемая в эксперименте конечная проводимость купратов носит полупроводниковый характер и обусловлена

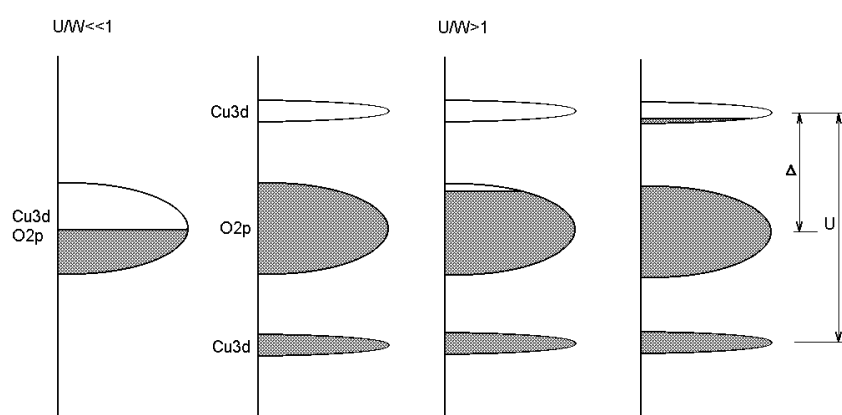


Рис. 1.3 Модель зонной структуры медно-оксидных ВТСП.

наличием примесных носителей. Увеличение числа дырок, как за счет допирования металлами, так и за счет изменения содержания кислорода

позволяет перевести такие соединения в металлическое состояние с дырочной проводимостью.

Следует отметить, что проиллюстрированные на рис. 1.3 качественные схемы электронной структуры медно-оксидных соединений в терминах одноионных орбиталей получили дальнейшее развитие в стандартных зонных расчетах с учетом сильных кулоновских корреляций. Результаты самосогласованного расчета плотности состояний в окрестности уровня Ферми [27] La_2CuO_4 с учетом корреляций приведены на рис. 1.4. В соответствии с этим расчетом La_2CuO_4 оказывается диэлектриком с шириной запрещенной зоны 0,86 эВ.

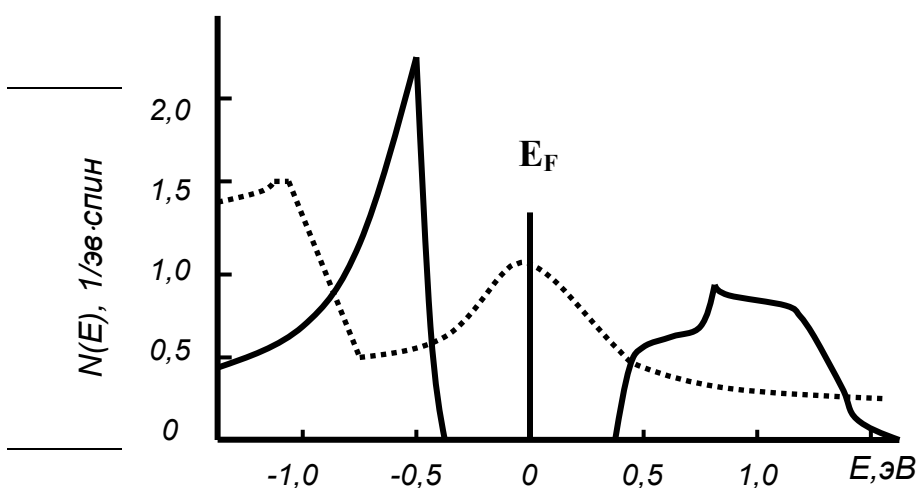


Рис. 1.4. Плотность электронных состояний для La_2CuO_4 , вычисленная по методу, учитывающему электронную корреляцию [19]. Штриховой линией показан обычный зонный расчет.

1.1.3. Магнитная структура La_2CuO_4

Стехиометрический La_2CuO_4 является антиферромагнетиком (АФ) с температурой Нееля T_N около 300К [28]. Магнитное упорядочение возникает в орторомбической фазе, и ориентация магнитных моментов ионов меди тесно связана со структурой этой фазы. Магнитные моменты ориентируются в направлении смещения атомов кислорода при спонтанном повороте октаэдров (рис. 1.5). Элементарная магнитная ячейка совпадает с орторомбической, параметр которой в $\sqrt{2}$ раз больше ячейки в

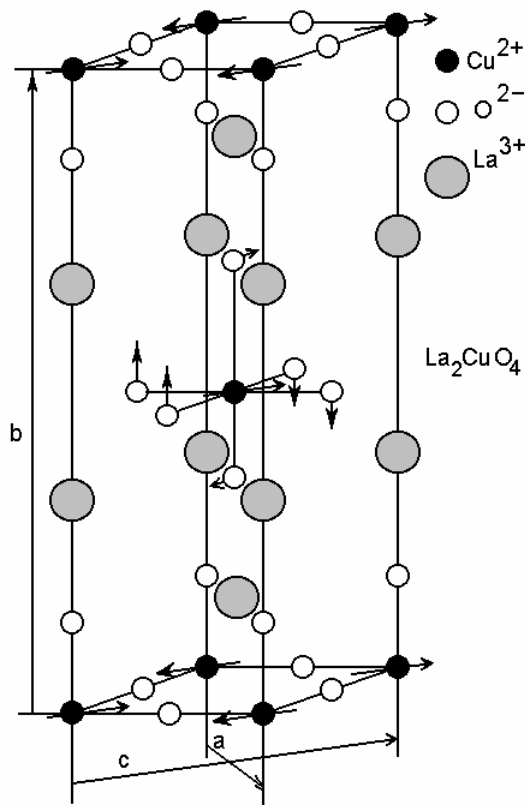


Рис. 1.5. Кристаллическая структура La_2CuO_4 . Стрелки указывают смещение атомов кислорода в орторомбической фазе и ориентацию магнитных моментов

магнитного момента на меди $0,38\mu_B$. Особенностью АФ упорядочения спинов в La_2CuO_4 является наличие слабого ферромагнитного момента, направленного перпендикулярно плоскости CuO_2 , и имеющего противоположные направления в соседних плоскостях [31,32]. На один атом меди приходится ферромагнитный момент $2 \cdot 10^{-3}\mu_B$. Он возникает при выходе спинов меди из плоскости ac в результате их поворота на небольшой угол ($0,17^\circ$) вследствие поворота октаэдров в орторомбической фазе. В соседних плоскостях октаэдры развернуты в противофазе, что приводит к противоположному направлению ферромагнитных моментов в соседних плоскостях. Несомненно, что структура ортофазы и магнитное упорядочение симметрично связаны.

тетрагональной фазе. Величина магнитного момента на ионе меди $\mu \approx 0,5 \pm 0,15\mu_B$ [16,29]. Для иона Cu^{2+} со спином $S=1/2$ магнитный момент должен быть $\mu = gS\mu_B = 1,14\mu_B$. Наблюдаемое меньшее значение магнитного момента может быть связано с квантовыми флуктуациями и влиянием ковалентной связи Cu с ионом кислорода [30]. Хорошо согласуется с экспериментом расчетная величина магнитного момента меди в La_2CuO_4 , полученная в упомянутой выше работе [27] (зонный расчет с учетом

сильных электронных корреляций). В соответствии с этим расчетом La_2CuO_4 в основном состоянии является антиферромагнетиком с величиной

T_N оказывается очень чувствительной к концентрации кислорода, а также к примесям двухвалентного металла (Sr, Ba), замещающего трехвалентный La. Это обстоятельство может быть использовано для определения степени отклонения от стехиометрического состава кристаллов La_2CuO_{4+x} путем экспериментального определения T_N конкретных образцов.

1.1.4. Спектры оптических фононов

Первоначальные оптические исследования системы La-Sr-Cu-O в далекой инфракрасной (ИК) области были посвящены изучению энергетической щели в сверхпроводящем состоянии [33-36]. Измерения выполнялись на сверхпроводящих керамических поликристаллических образцах $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [37-45], поскольку лишь такого качества материал имелся в распоряжении экспериментаторов.

Как правило, такие образцы получали смешиванием порошков соединений La_2O_3 , SrO_3 , CuO исходной чистоты 99.99%, взятых в определенных пропорциях. Путем прессования изготавливались таблетки, затем они отжигались [37]. Отожженные таблетки снова размалывались в порошок и прессовались в таблетки диаметром ≈ 2 см, которые затем спекались. Время и температура тепловых обработок зависели от состава нужного соединения. Проверка образцов на однофазность обычно проводилась методом порошковой рентгенографии. Микроструктура таблеток контролировалась с помощью сканирующей электронной микроскопии. Полученная керамика имела размер зерна $5 \div 10$ мкм [38].

Чтобы интерпретировать результаты измерений, выполненных на поликристаллических образцах, авторы некоторых работ использовали преобразование Крамерса-Кронига (КК) [39,43]. Однако применение преобразования КК в случае поликристаллических образцов является некорректным. Так как если материал состоит из анизотропных зерен, то диэлектрическая функция, получающаяся в результате этого преобразования,

представляет собой результат сложного ориентационного усреднения анизотропных компонент диэлектрического тензора. В работе [46] приведено сравнение мнимой части диэлектрической проницаемости ε_2 , полученной преобразованием КК спектров отражения монокристалла La_2CuO_4 (для двух поляризаций, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) и поликристаллического La_2CuO_4 . Авторы этой работы, отмечая, что спектральное положение пиков ε_2 для последнего случая близко к пикам в спектре монокристалла, тем не менее, отмечают, что этот результат является все же не физическим и ненадежным.

В работе [47] были измерены спектры отражения поляризованного света в монокристалле La_2NiO_4 , соединении структурно-изоморфном $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Было установлено, что монокристалл La_2NiO_4 анизотропен. Спектр отражения от плоскости NiO_2 имеет вид, характерный для металлов. То есть, наблюдается вклад свободных носителей, выражающийся в монотонном росте коэффициента отражения с увеличением длины волны света. В направлении, перпендикулярном этой плоскости, спектры имели вид, характерный для диэлектриков. Результаты работы [47] позволили предположить, что исследуемые соединения $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ также являются анизотропными. Правомерность применения анализа Крамерса-Кронига для обработки спектров поликристаллов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, была также подвергнута сомнениям в [47]. Это стимулировало разработку методов математической обработки оптических спектров, учитывающих анизотропную структуру зерен поликристаллов.

Так, авторы работы [41] рассмотрели отдельно металлический и диэлектрический вклады в отражение. Для описания зависимости отражения от ориентации зерен использовалась формула: $R = R_{\parallel} + (R_{\perp} - R_{\parallel}) \sin^2 \vartheta$, где ϑ – угол между вектором электрического поля \mathbf{E} и осью кристалла \mathbf{c} , а R_{\parallel} и R_{\perp} – отражения нормально падающего излучения для $\vartheta = 0$ и $\pi/2$, соответственно.

В некоторых других работах [40,44,45] для описания отражения поликристаллических образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ развитие получило приближение эффективной среды. В этих расчетах применяются различные процедуры усреднения. В [44] эффекты оптической анизотропии рассматривались в двух пределах: малых и больших размеров кристаллитов (d) по сравнению с длиной волны света (λ). Для случая $\lambda \ll d$ отражение совокупности случайно ориентированных кристаллитов определялось усреднением отражений индивидуальных кристаллитов по всем их ориентациям. В пределе малых кристаллитов, $\lambda \gg d$, отражение рассчитывалось через приближение эффективной среды. Эффективная диэлектрическая функция вычислялась в самом простом приближении двухкомпонентной среды, состоящей из зерен сферической формы. В других работах [45, 48] эффективная проводимость моделировалась в предположении, что среда состоит из зерен несферической нитеподобной формы, выявленной в результате наблюдения структуры керамик с помощью электронного сканирующего микроскопа. Несмотря на то, что авторам удалось достаточно разумно описать инфракрасные спектры материалов с зернистой структурой, обилие приближений указывает на сложность получения достоверной информации в результате исследования спектров поликристаллических образцов.

Используя различные способы анализа экспериментальных спектров поликристаллов, и сравнение со спектрами изоструктурных монокристаллов, авторы работ [38,45,49,50,51] попытались определить симметрию и частоты ИК активных колебаний в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. В таблице 1.1 приведены частоты и симметрии ГО-фононов, полученные в этих работах.

Ожидалось, что исследование монокристаллов позволит разрешить эти противоречия. Развитие и совершенствование методов выращивания позволили получить монокристаллы достаточных размеров для проведения ИК измерений. В таблице 1.2. представлены результаты исследования

дипольно-активных оптических фононов в монокристаллах La_2CuO_4 и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [26,53-57].

Таблица 1.1.

Частоты поперечных оптических фононов $\omega_{\text{ТО}}$ (см^{-1}) поликристаллов La_2CuO_4 , полученные в различных работах (*) по данным тех же авторов из [52]).

Симметрия (поляризация)	G.L. Doll, at al. (1988) [38]	P.E. Sulewski at al. (1987) [45]	G. Burns at al. (1988) [50]	F. Gerveis at al. (1988) [51]
A_{2u} ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$)	240	242	232	
	510	494	350 510	320 501
E_u ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$)	160	135	117	162 (145*)
	380	360		220
	680	650	672	363 671

Анализ таблицы 1.2 показывает, что к 1992 году сформировалось мнение, что спектр La_2CuO_4 может быть описан в рамках тетрагонального приближения, несмотря на то, что кристалл имеет орторомбическую структуру при $T \leq 400\text{K}$. В соответствии с теоретико-групповым анализом [49] в спектре La_2CuO_4 должно наблюдаться 3 моды симметрии A_u и четыре моды симметрии E_u . Действительно, такой набор мод наблюдался в [46, 57], однако частоты фононных мод существенно различаются. В остальных работах полного набора дипольно-активных мод не наблюдалось. В то же время следует отметить, что по сравнению со спектрами поликристаллических образцов (табл.1.1) в случае монокристаллов корреляция фононных частот и симметрии фононов существенно выше. Различие фононных частот может быть результатом влияния орторомбических искажений, которыми авторы работ пренебрегали в связи с малой степенью орторомбичности [55].

Таблица 1.2

Частоты поперечных оптических фононов ω_{TO} монокристаллов $La_{2-x}Sr_xCuO_4(x \geq 0)$, полученные в разных работах, cm^{-1} .

Поляризация	Tajima et al. [53], 1987г.	Nichol et al. [54] 1989г.	Gervais et al. [51] 1988г.	Collins et al. [55] 1988г.	Eklund et al. [46] 1989г.	Tajima et al. [56] 1991г.	Shimada et al. [57] 1992г.
$E \parallel c$	510	232 505	320 501 $\epsilon_{\infty}=4,1$	242 342 501 $\epsilon_{\infty}=4,75$	70 238 508 $\epsilon_{\infty}=3,3$		240 340 510
$E \perp c$	150 360 680		162 220 363 671 $\epsilon_{\infty}=4,1$	132 358 667 $\epsilon_{\infty}=5,5$	73 145 359 674 $\epsilon_{\infty}=3,0$	145 360 400 695 $\epsilon_{\infty}=6,0$	133 164 355 660

1.1.5. Электронные переходы

Наряду с фононами внимание исследователей было обращено на низкоэнергетичные электронные состояния около поверхности Ферми, поскольку они могут играть существенную роль в механизме высокотемпературной сверхпроводимости.

Результаты анализа спектров отражения ВТСП в системе La-Cu-O в среднем инфракрасном диапазоне ($\sim 400 \div 5000 \text{ cm}^{-1}$) весьма противоречивы. В первых работах [39, 48], выполненных на поликристаллических сверхпроводящих образцах $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, в спектрах отражения наблюдался широкий максимум в средней ИК области. Этому максимуму в спектре оптической проводимости, полученному в результате преобразования Крамерса-Кронига, соответствовал четко выраженный пик при 3500 cm^{-1} (0,44 эВ) [39]. Этот пик связывался с низкоэнергетичным

электронным переходом 0,5 эВ, который был теоретически предсказан в [58]. Однако в [48] падение отражения в районе 5000 см^{-1} приписывалось плазменному краю, описываемому обычной зависимостью Друде. Утверждать существование электронного перехода 0,5 эВ (4000 см^{-1}) авторы не сочли возможным в связи с тем, что исследовались поликристаллические образцы, в которых трудно определить индивидуальные вклады **ab** и **c**-плоскостей в суммарное отражение.

В диэлектрических фазах поликристаллов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ было обнаружено возрастание отражения в среднем ИК диапазоне и интенсивности линии $\sim 0,5$ эВ спектре оптической проводимости с увеличением x [26]. Интенсивность этой особенности спектров была максимальна при $x=0,175$ и уменьшалась с увеличением x до 0,225. Была обнаружена корреляция величины отражения с температурой перехода в сверхпроводящее состояние. Предполагалось, что это может оказаться ключом к разгадке механизма спаривания. Однако позднее те же авторы [59], ссылаясь на новые результаты, полученные на монокристаллах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-\delta}$, сообщили об отсутствии электронного перехода 0,5 эВ: отражении от **ab**-плоскости в области энергий ниже ~ 1 эВ описывалось зависимостью Друде. В теоретической работе [60] они показали, что пик, аналогичный полученному в [26,59], может возникать в результате применения преобразования Крамерса-Кронига к усредненному сигналу отражения от хаотично ориентированных анизотропных кристаллитов. Их мнение оспаривалось в [61], так как плазменная частота должна возрастать с увеличением x от 0 до 0,18, что в экспериментах не наблюдалось.

Дальнейшие исследования монокристаллов показали, что в спектре диэлектрической функции $\epsilon_2(\omega)$ кристалла La_2CuO_4 имеются два пика, 0,5 и 2,0 эВ [46]. Эти пики связывались с электронными переходами с переносом заряда между $\text{Cu}3d$ состояниями с E_g симметрией и некоторой линейной комбинацией $O2p$ состояний, имеющих одномерный характер. В [55]

появление или отсутствие особенности 0,5 эВ зависело от метода полировки поверхности монокристаллов La_2CuO_4 , что позволило авторам усомниться в наличии этой особенности. Однако к 1992 году стало ясно, что поглощение 0,5 эВ присутствует в спектрах монокристаллов сверхпроводящих фаз всех купратных ВТСП: $\text{YBa}_2\text{CuO}_{6+y}$, $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}$, $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ [62] и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ [63]. Это поглощение отсутствовало в стехиометричных полупроводниковых фазах купратов и появлялось при их допировании [64].

Исследование влияния допирования на электронную структуру CuO_2 плоскости монокристаллов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ [63] показало, что при допировании происходит перераспределение спектрального веса зона-зонных $\text{O}2p \rightarrow \text{Cu}3d$ переходов с переносом заряда в пользу низкоэнергетичных переходов ~0,5 эВ и переходов в системе свободных носителей. То есть, в запрещенной зоне образуются новые состояния из $\text{O}2p$ и $\text{Cu}3d$ орбиталей, с которыми связано также движение свободных носителей.

В слабо легированных полупроводниковых кристаллах $\text{YBa}_2\text{CuO}_{6+y}$, $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}$ и $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ были обнаружены два пика в среднем ИК диапазоне [62,65], например, ~0,6 эВ и ~0,13 эВ в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ [62]. Предполагалось, что поглощение ~0,6 эВ является электронным переходом из примесной зоны в зону свободных состояний, ~0,13 эВ – переход между основным и возбужденным состоянием этой примеси. В спектре фотоиндуцированного поглощения полупроводниковых фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ наблюдалось четыре электронных перехода при ~750, 950, 1100 и 1300 cm^{-1} [67]. Предполагалось, что они формируются при допировании кристалла кислородом в результате захвата электрона “молекулоподобными” сегментами цепочек $\text{CuO} \{(\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-})_y\text{Cu}^{2+}+e=[(\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-})_y\text{Cu}^{2+}]^{-1}\}$. Электронные переходы объяснялись оптическим возбуждением электрона в зону проводимости, а набор переходов – различной длиной “молекул”. При этом считалось, что фотовозбужденные дырки образуют поляроны, движущиеся в CuO_2 плоскости. В [68]

электронные состояния (0,09 эВ в $Tl_2Ba_2Ca_{0.98}Gd_{0.2}Cu_2O_8$, 0,13 эВ в $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ и 0,5 эВ в La_2CuO_4), появляющиеся в запрещенной зоне при легировании купратов трактовались как полярон.

Имелись и другие предположения о природе поглощения в среднем ИК диапазоне. Предполагалось, что оно обусловлено некогерентным движением носителей по отношению к фону антиферромагнитных спиновых флуктуаций [63,69], либо возникает за счет спиновых или зарядовых флуктуаций, в спектре которых имеется щель либо псевдощель [58,70].

1.1.6. Заключение и постановка задачи.

Анализ литературных данных, посвященных исследованию спектров дипольно-активных оптических фононов и природы поглощения в среднем ИК диапазоне в купратных ВТСП, показал:

1. В результате исследования поликристаллических образцов не удалось выработать единого представления о спектре дипольно-активных оптических фононов и низкоэнергетичных электронных переходов. Была показана необходимость учета анизотропии оптических свойств этих соединений. Попытки разработать модели, позволяющие учесть анизотропию при анализе ИК спектров поликристаллических образцов, показали, что однозначные выводы о колебательном спектре и природе электронных переходов в La_2CuO_4 , $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ могут быть сделаны только в результате исследования спектров отражения ориентированных монокристаллических образцов.

2. К моменту выполнения данной диссертационной работы не было достаточно полного понимания спектра дипольно-активных фононов в монокристаллах La_2CuO_{4+x} , который анализировался в рамках тетрагонального приближения. Например, были идентифицированы три нормальных моды, активных в поляризации $E \perp c$. По поводу четвертой моды имелась противоречивая информация. Это связано с тем, что исследования

проводились при комнатной температуре и не учитывалось то, что при температурах ниже $400 \div 500 \text{ K}$ $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ имеет орторомбическую структуру.

3. Поглощение в среднем ИК диапазоне является неотъемлемой частью оптических спектров всех купратных ВТСП. Природа его возникновения оставалась предметом дискуссий, нашедших свое отражение в ряде гипотез, ни одна из которых не является приоритетной. В одних случаях это поглощение проявляется как бесструктурная широкая полоса с максимумом в среднем ИК диапазоне [63], в других – наблюдается две [62], а то и четыре полосы поглощения [67]. Это указывало на необходимость дальнейшего изучения оптических свойств не только сверхпроводящих фаз, но и их полупроводниковых модификаций.

4. В настоящее время принято считать, что стехиометрический по составу La_2CuO_4 является диэлектриком (диэлектрик Мотта) из-за сильной локализации носителей на узлах. Допирование полупроводниковых кристаллов Sr, Ba, а также нарушение стехиометрического содержания La, O приводит к появлению носителей дырочного типа и низкоэнергетичных электронных переходов, проявляющихся в среднем ИК диапазоне. Механизм проводимости полупроводниковых фаз $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ по постоянному току (DC) не был выяснен.

В связи с вышеизложенным, целью первой части работы является:

1. Исследование спектра оптических фононов монокристаллов La_2CuO_4 в диапазоне температур от комнатной до гелиевой и изменения спектра фононов при допированных кристаллов кислородом.

2. Исследование низкоэнергетичных электронных переходов ($0,1 \div 0,6$ эВ), а также DC проводимости в полупроводниковых монокристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ в зависимости от уровня легирования и от температуры.

1.2. Фуллерен и его оптические свойства.

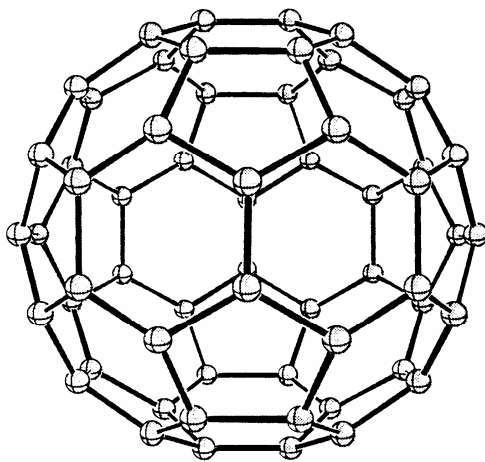
В 1985 году была открыта молекула фуллерена, C_{60} , представляющая собой новую форму углерода [71]. Молекула состоит из шестидесяти атомов углерода, находящихся на сферической поверхности. Возможность существования такого устойчивого замкнутого кластера была предсказана еще в 1973 году Д.А. Бочваром и Е.Г. Гальперном [72]. Интерес к твердой фазе фуллерена, получившей название “фуллерит“, возрос, когда была открыта сначала проводимость, а затем и сверхпроводимость фуллерита, допированного щелочными металлами [73,74]. В легированном калием фуллерите температура сверхпроводящего перехода, $\sim 18\div 19\text{K}$, оказалась намного выше, чем в интеркалированном графите, где $T_c \approx 0,55\text{K}$ [75]. Еще более впечатляющий результат был получен в 2000 году. Удалось получить сверхпроводящее состояние кристалла фуллерита с $T_c = 52\text{K}$ путем допирования валентной зоны дырками с помощью электрического поля, создаваемого в канале полевого транзистора на базе кристалла C_{60} , при подаче напряжения на его затвор [76].

Открытие нового класса сверхпроводников на основе C_{60} ознаменовало новый этап в изучении сверхпроводимости. Встали вопросы: может ли столь высокая T_c быть обусловленной только лишь электрон-фононным взаимодействием; что происходит с энергетическим спектром фуллерита при введении в исходную диэлектрическую фазу носителей тока; каким образом осуществляется переход металл-диэлектрик; в чем отличие свойств фуллерита от купратных ВТСП?

1.2.1. Структура молекулы C_{60} и кристаллическая структура фуллерита

Атом углерода имеет внешнюю электронную оболочку s^2p^2 . В наиболее распространенной аллотропной разновидности углерода – графите, атомы углерода находятся в состоянии sp^2 гибридизации. Слои графита состоят из правильных шестиугольников со стороной 0,142 нм. В молекуле C_{60} (рис. 1.6)

атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников, каждый 6-угольник граничит с тремя 6-угольниками и тремя 5-угольниками. Каждый 5-угольник граничит только с 6-угольниками. Таким образом, каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух 6-угольников и одного 5-угольника и принципиально не отличим от других атомов углерода. Следует отметить, что 6-угольники, составляющие молекулу C_{60} , в действительности несколько отличаются от правильных в силу того, что в



них имеются два типа связей, одна из которых – короткая (двойная) является общей стороной двух 6-угольников, а другая – длинная (одинарная) является стороной 5-угольника. Из кристаллографических измерений следует, что длины этих связей составляют 0,1391 и 0,14455 нм, соответственно [77], средний радиус молекулы C_{60} равен 0,351 нм [78].

Рис. 1.6. Молекула фуллерена C_{60} . Молекула C_{60} обладает группой симметрии I_h икосаэдра. В этой группе шесть осей 5-го порядка, десять – 3-го, пятнадцать – 2-го, имеется также центр инверсии. Молекула C_{60} уникальна тем, что это первая из реально существующих нейтральных молекул, обладающая осью симметрии пятого порядка. Многие годы считалось, что группа симметрии I_h не имеет физического смысла в связи с отсутствием реальных объектов, обладающих такой симметрией, особенно осью пятого порядка.

Первые электронно-дифракционные и рентгеноструктурные исследования кристаллической фазы фуллерена показали, что фуллерит имеет гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку с параметрами $a=10,02 \text{ \AA}$, $c=16,36 \text{ \AA}$. [79]. Плотность фуллерита $\rho=1,65 \text{ г/см}^3$, полученная

прямым измерением, оказалась меньше плотности графита, $2,25 \text{ г/см}^3$. Несмотря на то, что структура ГПУ фуллерита была подтверждена в [80], дальнейшие исследования [81,82] показали, что молекулы C_{60} образуют кристалл, имеющий два фазовых состояния. При $T > 249\text{K}$ наблюдается фаза с гранцентрированной кубической решеткой (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}$), в узлах которой расположены свободно вращающиеся молекулы C_{60} (ориентационно разупорядоченная фаза). При $T < 249\text{K}$ происходит замораживание вращений и наблюдается фазовый переход первого рода в ориентационно упорядоченную низкотемпературную фазу с простой кубической решеткой (пространственная группа $\text{Pa}\bar{3}$). При замораживании вращения молекул начинает играть значительную роль анизотропное межмолекулярное взаимодействие между соседними молекулами C_{60} и структура кристалла отклоняется от идеальной кубической. Причина этого, согласно [81], состоит в том, что электронная плотность молекулы C_{60} распределена по ее поверхности существенно неоднородно и более коротким, а следовательно более обогащенным электронами, $\text{C}=\text{C}$ связям (они соединяют 5-угольники на рис.1.6) энергетически выгодно сближаться с электронно-обедненными областями – центрами пятиугольников (рис.1.7). При таком расположении перекрытие волновых функций π -электронов (т.е. межмолекулярное отталкивание) минимизируется.

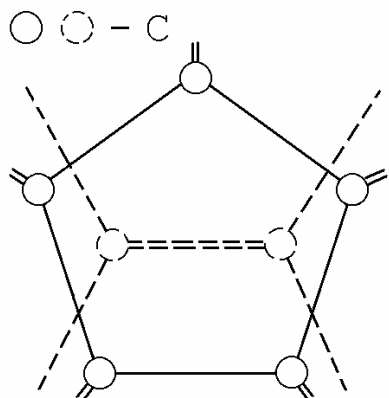


Рис. 1.7. Фрагмент "сопряжения" двух соседних молекул C_{60} , лежащих вдоль направления $[110]$ исходной кубической решетки.

При дальнейшем понижении температуры до $T \sim 90 \div 80\text{K}$ формируется фаза ориентационного стекла, соответствующая замораживанию ориентационного

беспорядка. Концентрация разориентированных молекул (не пентагон, а гексагон молекулы обращен к двойной С=С связи соседней молекулы) составляет примерно 18% при $T < 90\text{K}$ и монотонно возрастает с увеличением температуры от 90 до 260K [83].

1.2.2. Колебательные спектры C_{60} и материалов на его основе

Поскольку молекула фуллерена обладает центром инверсии, все ее внутримолекулярные колебания в соответствии с правилом альтернативного запрета должны быть активны либо в ИК, либо в КР спектрах. Высокая симметрия C_{60} приводит к тому, что не все u -колебания ИК активны и не все g -колебания КР активны (индексы g и u обозначают четные и нечетные колебательные моды, для которых при инверсии соответственно сохраняются и меняются на противоположные вектора смещений атомов). Стандартными методами теории групп неприводимое 174-мерное внутримолекулярное колебательное представление Γ_{vib} может быть разложено на неприводимые:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_g + A_u + 3T_{1g} + 4T_{1u} + 5T_{2u} + 6G_g + 6G_u + 8H_g + 7H_u + 4T_{2g},$$

среди которых лишь дипольные T_{1u} -моды активны в ИК спектрах и квадрупольные A_g - и H_g -моды – в КР. Таким образом, всего 14 из 174-х внутримолекулярных колебаний C_{60} могут быть исследованы оптическими методами. Теоретические расчеты частот внутримолекулярных колебаний были выполнены во многих работах [84-87]. В соответствии с обозначениями принятыми в [84], ИК активными являются четыре моды симметрии F_{1u} . Самая низкоэнергетичная мода ($1F_{1u}$), 577cm^{-1} , определяется, в основном, радиальным смещением атомов в молекуле C_{60} . Самая высокоэнергетичная ($4F_{1u}$) мода характеризуется движением атомов углерода вдоль двойной связи. Остальные две промежуточные моды включают в себя сложное движение атомов, состоящее из радиального смещения, смещения вдоль двойной связи, а также в направлении, перпендикулярном двойной связи.

Теоретические расчеты подтверждаются экспериментом. Типичные спектры поглощения в ИК и видимом диапазонах представлены в [79,88]. В спектре ИК поглощения имеются 4 линии при 1429, 1183, 577 и 528 см^{-1} и шириной, изменяющейся от 3 до 10 см^{-1} . С изменением температуры от 270 до 8К [89] мода 1183 см^{-1} плавно сужается и при $T \approx 240\text{К}$ сдвигается от 1183 см^{-1} до 1183,4 см^{-1} . Мода 1429 см^{-1} расщепляется при $T \approx 245\text{К}$, близкой к температуре структурного фазового перехода из ГЦК решетки в простую кубическую, и при $T=8\text{К}$ наблюдаются три пика с частотами 1424,5; 1427,9 и 1431,2 см^{-1} . Таким образом, изменения колебательного спектра могут служить индикатором структурной динамики фуллерита.

Исследования КР и ИК спектров фуллерита, допированного щелочными металлами, показали, что при допировании C_{60} калием наряду с изменением его электропроводности A_g мода спектра КР смягчается от 1467 см^{-1} для недопированного фуллерита до 1445 см^{-1} для высокопроводящего допированного и далее до 1430 см^{-1} для высокодопированного фуллерита, который является диэлектриком [73]. Аналогичное смягчение мод КР наблюдали ранее при интеркалировании графита [90]. В [91] показано, что ИК спектроскопия может быть эффективным средством для наблюдения за процессом допирования фуллеренов *in situ*. Обнаружено, что три из четырех ИК активных F_{1u} мод смягчаются при допировании C_{60} калием или рубидием. Наиболее чувствительной к изменению электронного состояния фуллерита является высокоэнергетичная мода $4F_{1u}$, которая смягчается приблизительно на 20 см^{-1} при переносе одного электрона на молекулу C_{60} . Практически линейный сдвиг частоты моды с увеличением величины допирования используется для оценки зарядового состояния молекулы C_{60} .

Перенос заряда на молекулу C_{60} в растворах [92,93] происходит при образовании донорно-акцепторных комплексов [94], а также в темновых и фотохимических окислительно-восстановительных процессах, в которых C_{60} может выступать в качестве акцептора электронов [95-98]. Среди возможных

доноров электрона наиболее эффективными являются третичные амины, способные выступать в качестве обратимых доноров электрона, такие как N,N,N',N'-тетраметилпарафенилендиамин (ТМПД) и трифениламин (ТФА).

Химические и фотохимические окислительно-восстановительные свойства C_{60} достаточно полно изучены в растворах. Известно, что фотовозбужденные состояния комплексов с переносом заряда представляют собой ион-радикальные пары, скорость рекомбинации зарядов в которых зависит от величины свободной энергии рекомбинации зарядов в этой паре и от физико-химических свойств растворителя [98]. В случае переноса электрона в растворах между фотовозбужденной триплетной молекулой C_{60} и донором электрона образуются свободные ион-радикалы [95-97]. Существенно менее полно изучены свойства комплексов с переносом заряда между C_{60} и третичными аминами в кристаллах. Хотя известно, что в случае третичных аминов с низким потенциалом окисления возможно образование ион-радикальных солей C_{60} с амином и проявление ферромагнитных свойств образца, как это показано в случае тетракисдиэтиламина [99,100]. Таким образом, наряду с допированием фуллерена щелочными металлами для модификации его электронного состояния и физических свойств могут быть использованы и органические соединения с соответствующими донорно-акцепторными свойствами.

1.2.3. Электронные свойства C_{60}

Расчеты электронного спектра молекулы C_{60} выполняются обычно в π -электронном приближении, опирающемся на специфику атомных 2s- и 2p-состояний углерода, энергетическое расстояние между которыми, как правило, меньше энергии внутримолекулярной химической связи. Вместе с наличием 4 состояний и 4 неспаренных внешних электронов в атоме углерода это обуславливает богатство построения смешанных атомных sp-орбиталей разной пространственной направленности, и, как следствие,

существование разных структур (алмаз, графит, метан, этилен и др.). В молекуле C_{60} реализуется sp^2 -гибридизация. При этом каждый атом С поставляет по три электрона для заполнения $2p\sigma$ -орбиталей, образующих каркас прочных σ -связей, а лепестки p -функции четвертого электрона, направленные по линиям, соединяющим центр молекулы с образующими ее атомами углерода, формируют значительно более слабые π -связи ($2p\pi$ -орбитали). Считается, что электроны σ -связей сильно связаны, так что за все химические и оптические характеристики отвечают π -электроны, спектр которых может рассчитываться как в одноэлектронном приближении, так и с учетом электронной корреляции. В обоих случаях в соответствии с размерностями неприводимых a -, t -, g - и h - представлений группы I_h все состояния разбиваются соответственно на одно-, трех-, четырех- и пятикратно вырожденные мультиплеты разной энергии, заполнение которых электронами определяет электронный спектр молекулы. Энергетическая щель между наивысшим занятым h_u состоянием молекулы C_{60} и нижайшим незанятым состоянием t_{1u} составляет примерно 1,9 эВ [101]. Переход между h_u - и t_{1u} -уровнями, характеризующий нижайшее возбужденное электронное состояние молекулы, является дипольно-запрещенным, поскольку соответствующие состояния имеют одинаковую четность. В [101] представлен также расчет энергий шести нижайших разрешенных оптических переходов молекулы C_{60} . Поскольку верхними заполненными (в порядке увеличения их энергии) состояниями в фуллерене являются g_g , h_g и h_w , а нижайшими незаполненными – t_{1w} , t_{1g} , h_g и t_{2u} , нижайшими оптически разрешенными оказываются шесть переходов: $h_u \leftrightarrow t_{1g}$, $h_g \leftrightarrow t_{1u}$, $h_u \leftrightarrow h_g$, $g_g \leftrightarrow t_{2u}$, $h_g \leftrightarrow t_{2u}$ и $h_u \leftrightarrow g_g$ с энергиями 2,87; 3,07; 4,06; 5,09; 5,17 и 5,87 эВ, соответственно. В экспериментальном спектре фотопоглощения фуллерена наблюдалось четыре пика с энергиями 3,06; 3,76; 4,82; 5,85 эВ [102], некоторые из них хорошо согласуются с расчетами. Расчет электронной

структуры кристаллического C_{60} [103] показывает, что оптический спектр, соответствующий нижайшим электронным переходам, состоит из пяти полос поглощения при 1,8; 2,7; 4,3; 5,3 и 6,3 эВ. В экспериментально измеренном спектре поглощения твердого C_{60} (2,7; 3,7; 4,7 и 5,7 эВ) [79] наблюдалось неплохое совпадение трех расчетных значений с экспериментом.

Теоретический анализ возбужденных состояний и расчетов энергий электронных переходов для нижайших синглетных и триплетных состояний молекулы C_{60} с использованием различных методов и приближений приведен в [85,104-107]. Для расчетных значений энергий нижайшего дипольно-разрешенного переходов $1^1A_g \leftrightarrow n^1T_u$ наблюдается разброс от 3,6 эВ в [104] до 4,26 эВ в [105]. По поводу симметрии нижайших синглетных и триплетных экситонных состояний также имеется расхождение. Так в [105] нижайшее по энергии возбужденное состояние имеет симметрию T_{1g} , а в [85,104,106,107] – T_{2g} . В результате анализа спектров люминесценции и поглощения C_{60} [94,108,109], в [107] показано, что наблюдаемая в экспериментальных спектрах вибронная структура может быть согласована с расчетом только в предположении, что уровень симметрии T_{1g} лежит по энергии ниже, чем уровень симметрии T_{2g} . Этот вывод согласуется с идентификацией вибронной структуры спектра поглощения молекул C_{60} , изолированных в аргоновой матрице, как переходы из 1^1A_g в T_{1g} [110]. Переходы из основного полносимметричного состояния 1^1A_g в возбужденные синглетные и триплетные состояния с T_{1g} (или T_{2g}) запрещены по симметрии для синглетных состояний, а для триплетных еще и по спину. В результате электронно-колебательного взаимодействия сила осциллятора может стать достаточной, чтобы активизировались подобные запрещенные переходы.

Много публикаций посвящено исследованию спектров оптического поглощения, люминесценции, фотопроводимости фуллерита [109,111-117]. Вблизи края фундаментального поглощения наблюдались линии поглощения с $h\nu \cong 1,84; 1,94; 2,02; 2,05$ и $2,12$ эВ [109,115,117]. Подобная тонкая структура

наблюдалась и в спектре возбуждения люминесценции [116]. Предполагается, что эти линии имеют вибронную природу, т.е. являются электронными переходами, связанными с колебательными модами.

В спектре поглощения твердого C_{60} в области $2,3 \div 3$ эВ наблюдалась специфическую особенность, которая отсутствует в спектрах молекулярного C_{60} [79,116,118]. Это характерное для фуллерита поглощение связывают с кристаллическим состоянием C_{60} и объясняют межмолекулярными возбуждениями (типа НОМО-LUMO) с переносом заряда [116].

К настоящему времени можно считать достоверно установленным, что низкоэнергетический край спектра оптического поглощения фуллерита и его фотолюминесценции определяются процессами образования и рекомбинации экситонов Френкеля с участием колебательных мод. Теоретический расчет [119], спектры фотоэмиссии и обратной фотоэмиссии показали, что величина запрещенной зоны фуллерита C_{60} $E_g = 2,3 \pm 0,1$ эВ. На основе оптических и электронных (electron-energy-loss spectrum - ELS) спектров [86] в [119] заключили, что нижайшим по энергии является триплетный экситон. С учетом оценочной величины триплет-синглетного расщепления $0,24$ эВ [86], а также экспериментального пика $1,55$ эВ в ELS спектре [120], оценили энергии триплетных и синглетных экситонов в фуллерите: $1,55$ эВ и $1,79$ эВ, соответственно. Энергия синглетного экситона хорошо согласуется с экспериментальными данными [109], где измерялись оптическое поглощение и люминесценция пленок C_{60} . Аналогичный вывод сделан в [107], в которой проанализированы экспериментальные спектры люминесценции и поглощения C_{60} как в растворах, так и в твердой фазе. Существенным моментом этого анализа является то, что вибронная структура спектров поглощения и люминесценции оказалась одинаковой как для C_{60} в растворах, так и для фуллерита. Разница в спектрах заключается лишь в "покраснении" спектров при переходе к твердой фазе примерно на $0,1$ эВ. Слабое влияние

фазового состояния фуллерена на его оптические свойства объясняется слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами связи молекул C_{60} в кристалле.

Как было упомянуто выше, фуллерит, легированный щелочными металлами, является высокотемпературным сверхпроводником (ВТСП). Как и полупроводниковые фазы купратных ВТСП, фуллерит относится к классу сильно коррелированных систем [119]. Известно, что фотоинжекция электронно-дырочных пар, либо дырочное легирование приводят к радикальной перестройке спектра электронных состояний купратов. Так в La_2CuO_{4+x} наблюдается уменьшение спектрального веса оптических переходов валентная зона - зона проводимости, а в области малых энергий (0,1÷0,5 эВ) появляется поглощение, имеющее сложную структуру [62,63,67,121-124]. Это поглощение обусловлено тем, что дырки, поставляемые в валентную зону при фотоинжекции или легировании, образуют в запрещенной зоне кристалла автолокализованные состояния, отвечающие за оптические переходы в среднем ИК диапазоне и электропроводимость. Предполагается [124], что в формировании автолокализованных состояний в купратах существенную роль играют поляронный эффект и спиновые взаимодействия дырки и ионов меди.

В фуллерите, в отличие от купратов, не удастся проследить за изменением электронного спектра при малом уровне легирования щелочными металлами вследствие фазового расслоения. Поэтому перспективно использование метода фотоиндуцированного поглощения для исследования фуллерита. Кристаллический C_{60} отличается от купратов также тем, что проявляет себя во многих экспериментах как молекулярный кристалл, в котором поглощение фотона ведет, как правило, к рождению бестоковых возбуждений электронного типа – экситонов [125]. В то же время исследования спектров фотопроводимости [126-128], долгоживущей фотопроводимости [128,129], фотовольтаического [130] и ксерографического

[131] эффектов показали, что при фотовозбуждении в фуллерите, как и в обычном полупроводнике, появляются свободные носители тока.

В фуллерите методом фотоиндуцированного поглощения при $T=300\text{K}$ было обнаружено перераспределение спектрального веса в пользу запрещенных в молекуле C_{60} оптических переходов в области фундаментального поглощения [118]. Магнитооптическое исследование [132] показало, что при низком уровне спектр ФИП в диапазоне $0,5\div 2,5$ эВ состоит из линий $1,1$ и $1,8$ эВ, определяемых фотовозбуждениями со спином 1 (триплетные экситоны), и линий с энергиями $0,8$ и $2,0$ эВ, определяемых возбуждениями со спином $1/2$ (поляроны). В [133] также наблюдалась широкая линия фотоиндуцированного поглощения около $1,1$ эВ. В [132] результаты подобных [118] исследований при высоком уровне возбуждения фемтосекундными лазерными импульсами интерпретировались как оптические переходы в системе фотовозбужденных синглетных экситонов. В то же время в [118] – как фотоиндуцированное изменение спектра поглощения основного состояния фуллерита.

Кинетика ФИП, обусловленного синглетными экситонами, изучалась при высоком уровне фотовозбуждения $P\cong 10^8 \text{ W/cm}^2$ в ряде работ. Например, в [134] была обнаружена неэкспоненциальная релаксация ФИП, характерная для неупорядоченных систем, подобных аморфному Si-H. Причем фотовозбуждения, локализованные в хвосте плотности состояний, рекомбинируют, по-видимому, путем туннелирования. Спектр ФИП при высоком уровне фотовозбуждения отличается от спектра, измеренного при низком уровне, $P\leq 10 \text{ W/cm}^2$, так как в последнем случае ФИП определяется в значительной мере долгоживущими триплетными экситонами и поляронами [132]. Кинетика ФИП при низком уровне возбуждения изучалась только модуляционным методом [132], с помощью которого не удалось выяснить закон, определяющий релаксацию ФИП.

1.2.4. Заключение и постановка задачи

В связи с увеличением температуры сверхпроводящего перехода в фуллерите C_{60} , легированном щелочными металлами, представлялось интересным выяснить свойства монокристаллов, состоящих из фуллерита и органических молекул, проявляющих донорные свойства, например, ТМПД и ТФА. Свойства таких кристаллов практически не исследовались.

Фуллериты относятся к сильно коррелированным системам, также как и полупроводниковые фазы купратных ВТСП. В купратах перестройка энергетического спектра кристалла при введении носителей не может быть описана в рамках традиционной модели жестких зон, а переход металл-диэлектрик осуществляется в результате радикальной перестройки зонного спектра. В купратах фотоинжекция неравновесных носителей приводит к таким же изменениям спектра электронных состояний, что и легирование примесью. В фуллерите не удастся проследить за изменением электронного спектра при малом уровне легирования примесью вследствие фазового расслоения. В этом случае перспективно применение метода фотоиндуцированного поглощения, позволяющего ввести небольшую концентрацию фотовозбуждений однородно по объему кристалла. В период начала наших исследований не было устоявшегося мнения относительно природы фотовозбуждений в фуллерите C_{60} , их рекомбинационных свойств, не сложилось ясного представления об изменении энергетического спектра фуллерита при введении в него носителей.

В связи с вышеизложенным целью второй части работы является:

1. Изучение спектра оптических фононов и электронных переходов в монокристаллах C_{60} /амин с существенно различными донорными свойствами аминов.

2. Исследование фотоиндуцированного поглощения в пленках C_{60} как при высоком, так и при низком уровне фотовозбуждения в широком спектральном диапазоне $0,08 \div 4,0$ эВ при температуре от 300К до 15К.

3. Исследование механизмов релаксации фотоиндуцированного поглощения пленок C_{60} при возбуждении прямоугольными импульсами лазера низкой интенсивности.

ГЛАВА II

ДИПОЛЬНО-АКТИВНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ В $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$

Как было отмечено в литературном обзоре, для более полного понимания спектра дипольно-активных фононов в монокристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ требуются исследования ИК спектров отражения монокристаллов для разных кристаллографических ориентаций в широком диапазоне температур. В данной главе приводятся результаты двух серий измерений монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$, имеющих различную степень отклонения содержания кислорода от стехиометрического. Исследовано влияние концентрации кислорода, температуры, поляризации падающего излучения относительно кристаллографических осей на ИК спектры отражения монокристаллов.

2.1. Методика экспериментов.

Первая серия экспериментов была выполнена на монокристаллах La_2CuO_4 , выращенных в США и любезно предоставленных нам американскими коллегами З. Фиском и Д.П. Ремейкой. Работа с этими образцами была направлена на изучение анизотропии спектров отражения и трансформации спектров оптических фононов при изменении температуры от 77 до 300К. Рентгеноструктурные измерения показали, что исследовавшиеся монокристаллы обладали орторомбической симметрией (точечная группа D_{2h}) при 300К; параметры элементарной ячейки: $\mathbf{a}=5.294\pm 0.02\text{\AA}$, $\mathbf{b}=5.344\pm 0.02\text{\AA}$, $\mathbf{c}=12.96\pm 0.02\text{\AA}$. Монокристаллы содержали двойники с осью двойникования $\langle 110 \rangle$. Образцы с характерными размерами $2.0 \times 1.5 \times 0.5$ мм имели развитую базисную поверхность (001).

Отклонение содержания кислорода в образцах от стехиометрии мы оценивали по температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$. На рис.2.1 приведены результаты измерений $\chi(T)$ для образцов первой серии экспериментов, полученные методом Фарадея, а также модифицированным методом экранировки. Магнитная восприимчивость χ монотонно растет с

уменьшением температуры (в области $T < 300\text{K}$), а при $T = 8\text{K}$ наблюдается максимум. При дальнейшем уменьшении $T < 8\text{K}$ магнитная восприимчивость резко уменьшается. Судя по резистивным свойствам, сверхпроводящего состояния при этом не возникает. Поэтому резкое падение $\chi(T)$ при низких T скорее свидетельствует о переходе образца в антиферромагнитное состояние с температурой Нееля $T_N = 8\text{K}$. В соответствии с [13] в стехиометрическом $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ ($x=0$) температура Нееля $T_N \approx 320\text{K}$ и монотонно уменьшается с увеличением содержания кислорода. Экстраполяция этой зависимости к нулевой температуре дает грубую оценку $x \approx 0,02$. По другим данным x , соответствующая $T_N = 8\text{K}$ оказывается вдвое большей, $x \approx 0,04$ [137,138].

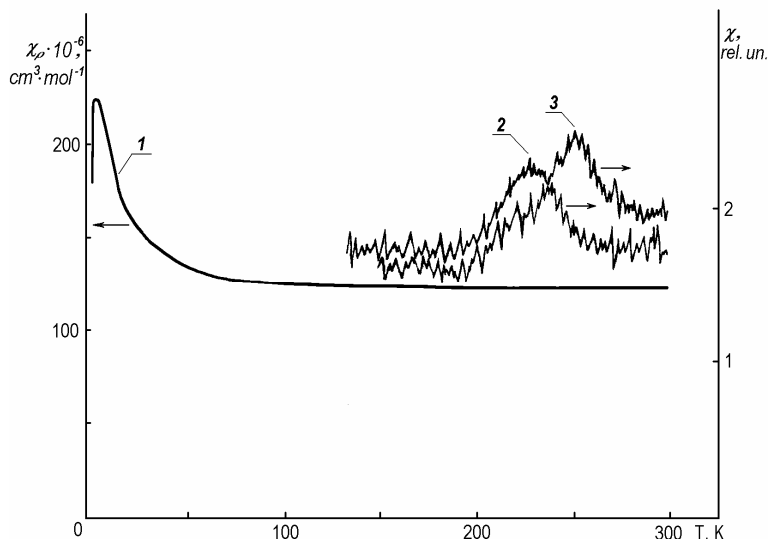


Рис.2.1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости: 1-в исходном кристалле $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ (метод весов Фарадея); 2,3 – в отожженном монокристалле (метод экранировки).

Во второй серии экспериментов использовались образцы, изготовленные в Российском научном центре “Курчатовский институт” и предоставленные нашими коллегами А.А. Захаровым и М.Б. Цетлиным. Основной задачей второй серии экспериментов было исследование спектров ИК отражения $R(\nu)$ в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ($\mathbf{c} = 13,3\text{\AA}$ - перпендикуляр к купратным плоскостям, волновой вектор света $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$) полупроводниковой фазы монокристаллов

$\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ при варьировании содержания кислорода в диапазоне от $x=0$ (стехиометрический La_2CuO_4) до $x=0,025$ и температуры от 5 до 300К.

Монокристаллы La_2CuO_4 были выращены методом динамического разращивания монокристаллических зародышей на платиновом держателе с использованием CuO в качестве растворителя [136]. Кристаллы имели форму правильных пирамид с характерными размерами $4 \times 4 \times 4 \text{ мм}^3$ и температуру Нееля $T_N = 250\text{К}$. Образцы с различными T_N получались при помощи термообработки либо в вакууме, либо в атмосфере кислорода. Состав, близкий к стехиометрическому ($x=0$, $T_N=320\text{К}$), получался отжигом исходных кристаллов при 600°C в вакууме ($p=1\text{Па}$) в течение 46 часов. Кристаллы с максимальным отклонением от стехиометрии ($T_N=140\text{К}$) получались в результате отжига в атмосфере кислорода ($p=1.2 \cdot 10^5 \text{ Па}$) при 600°C в течение 3 суток. Результаты отжигов контролировались путем измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости. Если исходить из известных зависимостей T_N от содержания легирующей примеси x (например, [28]), можно приближенно оценить содержание кислорода $x \approx 0, 0,015$ и $0,025$ в монокристаллах La_2CuO_4 с $T_N=320\text{К}$, 250К и 140К , соответственно. Точность этой процедуры невелика, например, по диаграмме [13] $x \approx 0$ и $0,006$ в кристаллах с $T_N=320$ и 250К , соответственно.

При измерении спектров отражения, соответствующих волновому вектору $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$, исследовалась естественная поверхность выращенного кристалла, а при $\mathbf{q} \perp \mathbf{c}$ – поверхность свежеприготовленного скола, параллельная \mathbf{c} . Так как поверхность скола имела вид хаотичного набора террас размером $\approx 100 \text{ мкм}$, измерения спектров проводили с помощью ИК микроскопа в спектральном диапазоне от 500 до 6000 см^{-1} с пространственным разрешением 80 мкм .

Спектры ИК отражения линейно поляризованного света с $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ измеряли с помощью Фурье-спектрометра в спектральном диапазоне от 50 до 5000 см^{-1} .

Использовалась геометрия, близкая к нормальному падению света на поверхность кристалла. Для изучения температурной зависимости спектров образцы укреплялись на холодном пальце в вакуумной полости проточного гелиевого криостата. После измерения спектра образца на его место устанавливалось алюминиевое зеркало, и измерялись опорные спектры отражения при тех же температурах. Спектры отражения La_2CuO_4 получались в результате последующего деления спектров образцов на соответствующие опорные спектры. Для расчета спектров оптической проводимости $\sigma(\nu)$ экспериментально измеренные спектры отражения анализировались с помощью преобразования Крамерса-Кронига. Для выполнения этого преобразования необходимо интегрировать спектр отражения в диапазоне частот от нуля до бесконечности. Поэтому спектр отражения $R(\nu)$, измеренный в диапазоне от 50 до 700 см^{-1} , аппроксимировался константой при $\nu < 50 \text{ см}^{-1}$. В области частот $\nu > 700 \text{ см}^{-1}$ использовалось приближение одного осциллятора $R(\nu) = R_0 + \delta R (700/\nu)^4$. Параметры R_0 и δR определяли из измеренных спектров отражения в диапазоне от 700 до 5500 см^{-1} . В качестве второго метода обработки $R(\nu)$ использовался дисперсионный анализ, в котором диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega)$ представлялась суммой лоренцевых осцилляторов:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left[1 + \sum_j S_j \frac{\Omega_{\text{TO},j}^2}{(\Omega_{\text{TO},j}^2 - \omega^2 - i\Gamma_j\omega)} \right] \quad (1)$$

где S_j - сила осциллятора, Ω_{TO} - резонансная частота поперечного оптического фонона, Γ_j - затухание.

2.2. Анизотропия спектров отражения $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$

Исследование спектров отражения монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ ($x \approx 0.02 \div 0.04$) в диапазоне от 50 до 5500 см^{-1} (0,006 ÷ 0,682 эВ) было начато с анализа их однородности. На рис. 2.2 показано увеличенное изображение базисной поверхности кристалла (001). Обнаружены морфологические особенности в виде круглых “бляшек” диаметром ≈ 150 мкм, выступающих

над зеркальногладкой поверхностью. С помощью ИК микроскопа было установлено, что в спектральном диапазоне $500\div 6000\text{ см}^{-1}$ спектры отражения гладкой поверхности и “бляшек” идентичны. Это позволяет предположить, что обнаруженные особенности имеют спектр, идентичный спектру зеркально гладкой поверхности и в диапазоне $50\div 5500\text{ см}^{-1}$.



Рис. 2.2. Увеличенное изображение базисной поверхности (001) монокристалла $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$.

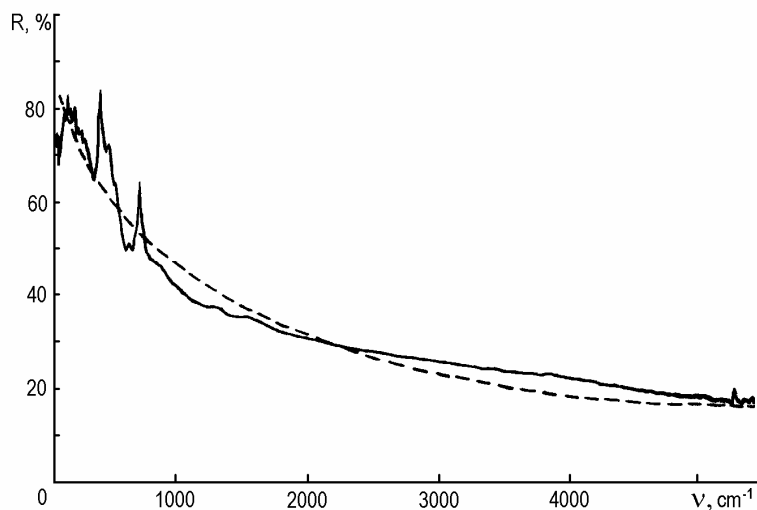


Рис. 2.3. Спектр отражения от базисной поверхности (001) $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$, $T=300\text{K}$.

На рис. 2.3 показан спектр отражения от базисной поверхности образца (001) ($\mathbf{q}\parallel\mathbf{c}$, $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$) (область с характерными размерами порядка нескольких миллиметров). Спектр отражения демонстрирует монотонно возрастающий с уменьшением ν пьедестал, характерный для отражения свободными

носителями. Этот пьедестал удаётся приближенно описать в рамках модели Друде, $\varepsilon = \varepsilon_\infty - v_p^2 / \nu(\nu + i\gamma)$, (штриховая кривая на рис. 2.3) при следующих параметрах: плазменная частота $v_p^2 = Ne^2 / \varepsilon_0 m = 12000 \text{ см}^{-1}$, проницаемость $\varepsilon_\infty \cong 5$, затухание $\gamma \cong 11000 \text{ см}^{-1}$. Превышение экспериментально наблюдаемого отражения над приближением Друде можно объяснить наличием широкого электронного перехода в среднем ИК диапазоне ($\hbar\omega \cong 0,5 \text{ эВ}$). Другое возможное объяснение этого расхождения – необходимость использования обобщенного приближения Друде для описания данного спектра, т.е. формулы, в которой γ и эффективная масса зависят от частоты. В этом случае оптическая проводимость $\sigma = 2\pi c \varepsilon_0 v_{p,0}^2 [\gamma(\nu) - i\nu m(\nu)/m_0]^{-1}$, где $v_{p,0}$ – плазменная частота, $\gamma(\nu)$ и $m(\nu)$ – частотнозависимые скорость рассеяния (затухание) и эффективная масса, m_0 – оптическая масса (при высоких частотах).

В спектральном диапазоне $500 \div 5000 \text{ см}^{-1}$ мы исследовали угловую зависимость спектров отражения линейно поляризованного света (рис.2.4). Из-за различия параметров **a** и **b** можно было ожидать появления анизотропии в спектрах отражения от базисной плоскости. Например, в работе [140] такую анизотропию наблюдали при исследовании монокристаллических областей кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. В нашем случае было установлено, что спектры отражения от базисной плоскости (**q**||**c**, **E**⊥**c**) аналогичны спектру рис.2.3 и изотропны. Это объясняется наличием двойников, обеспечивающих эффективное усреднение возможной анизотропии относительно осей **a** и **b** [141].

В то же время отражение света плоскостью, перпендикулярной базисной, анизотропно (рис. 2.4). Спектр 3 (**q**⊥**c**, **E**||**c**) имеет вид, характерный для диэлектриков, тогда как монотонный рост коэффициента отражения света с уменьшением волнового числа ν в спектре 2 (**q**⊥**c**, **E**⊥**c**), аналогичном спектру отражения от базисной плоскости (рис. 2.3), свидетельствует о высокой электропроводности в плоскости **ab**.

Наблюдаемая анизотропия качественно согласуется с результатами теоретических расчетов [16] и свидетельствует о преимущественном движении свободных носителей в купратной плоскости CuO_2 .

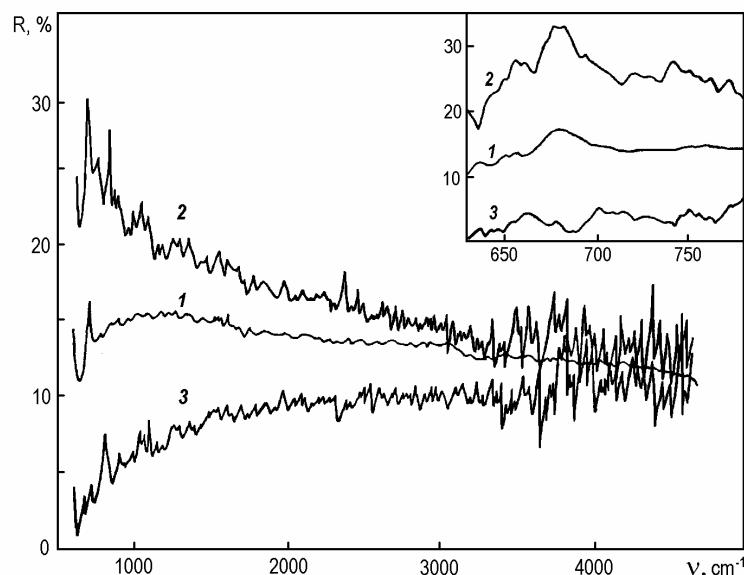


Рис. 2.4. Спектры отражения линейно-поляризованного света от поверхности, параллельной оси c монокристалла $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$. $T=300$ К. 1 – спектр отражения неполяризованного света (волновой вектор $\mathbf{q}\perp c$); 2, – $\mathbf{E}\perp c$ и $\mathbf{E}\parallel c$ соответственно.

2.3. Спектр фононов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$

В низкочастотной области спектра $\nu < 750$ cm^{-1} , где расположены линии оптических фононов, спектр отражения $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ при $T=300$ К (рис. 2.5, 2), как и спектр La_2NiO_4 [47] (рис. 2.5, 1), состоит из трех интенсивных линий, спектральные положения которых близки в кристаллах обоих типов. Подобные спектры наблюдались ранее в монокристаллах La_2CuO_4 в [142]. Основное отличие от известных результатов состояло в том, что нами была обнаружена слабо выраженная структура. С понижением температуры до 77 К (рис. 2.5, 3) эта структура становится отчетливой, при этом увеличивается количество линий в спектре отражения. В таблице 2.1 приведены спектральные положения линий спектров рис. 2.5. В ряде работ, например,

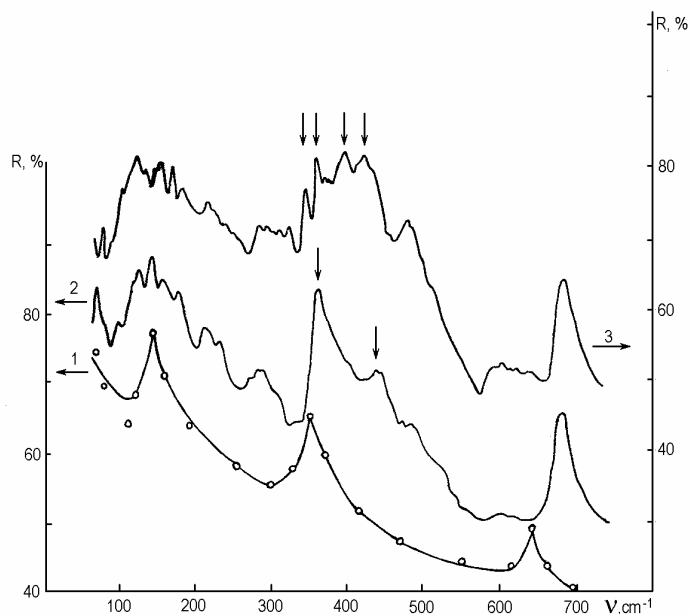


Рис. 2.5. Спектры отражения от базисной плоскости (001) в дальней ИК области. 1 - спектры La_2NiO_4 [47]; 2, 3- $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ при $T=300$ (1, 2) и 77 К (3).

Таблица 2.1
Спектральное положение (cm^{-1}) максимумов линий спектров отражения исследованных монокристаллов

La_2NiO_4 [4]	$\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$	
	300K	77K
	646	691
	600	600
	520	520
	500	488
	445	432
		405
356	370	369
		354
	285	
	218	220
	182	190
	164	170
146	145	145
		115

[49,50] был выполнен теоретико-групповой анализ нормальных колебаний в тетрагональной фазе La_2CuO_4 . Учитывая, что при $T=300\text{K}$ наиболее интенсивные линии спектра отражения орторомбического La_2CuO_4 идентичны линиям тетрагональных структур $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, La_2NiO_4 , а также то, что орторомбическая структура является слабым искажением тетрагональной фазы (отношение параметров решетки $a/b=1,009$ при $T=300\text{K}$), результаты имеющегося теоретико-группового анализа были применены для классификации основных, наиболее интенсивных линий спектра фононов орторомбического La_2CuO_4 . В примитивной ячейке тетрагонального La_2CuO_4 7 атомов, поэтому колебательный спектр содержит 21 моду: три ($A_{2u}+E_u$) акустические, определяемые движением атомов меди, и 18 оптических мод. В спектрах комбинационного рассеяния света могут наблюдаться две моды A_{1g}

(полносимметричные) и две двукратно вырожденные моды E_g . Так как кристалл обладает центром симметрии, эти колебания не должны проявляться в ИК спектрах. Учитывая, что “молчащая” мода B_{2u} также неактивна в ИК спектре, следует ожидать, что в спектрах ИК отражения могут проявиться 3 моды симметрии A_{2u} и 4 двукратно вырожденные моды E_u . A_{2u} моды определяются смещениями атомов вдоль оси c ; E_u моды являются планарными колебаниями, параллельными плоскости (001). Так как мы исследовали нормальное отражение света от базисной плоскости (001), в спектре отражения тетрагонального La_2CuO_4 могут наблюдаться $4E_u$ двукратно вырожденные моды.

В результате измерения поляризационной зависимости спектров отражения (см. вставку на рис. 2.4) было установлено, что линия 683 см^{-1} возбуждается только в поляризации $E \perp c$; следовательно, она соответствует планарным колебаниям симметрии E_u . Так как данная линия является наиболее высокочастотной, то среди возможных нормальных колебаний ей

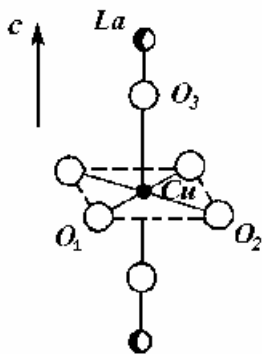


Рис. 2.6. Фрагмент тетрагональной кристаллической структуры La_2CuO_4

соответствует валентное колебание атомов кислорода $O(1,2)$ в базисной плоскости (001) (рис.2.6), а самой низкочастотной линии $145\text{ см}^{-1} - E_u$ колебания наиболее тяжелых атомов La. Частота деформационных колебаний обычно в $1,5 \div 2$ раза ниже частот валентных колебаний тех же атомов.

Поэтому деформационное колебание атомов кислорода естественно связать с линией 370 см^{-1} . Линию 445 см^{-1} , отчетливо наблюдаемую в спектре отражения (рис.2.5), можно было бы отнести к кристаллическому колебанию тетрагональной фазы, однако исследование температурной зависимости спектра оптических фононов показало, что причина ее появления иная. Результаты теоретических

расчетов [14] позволили уточнить отнесение линий спектра оптических фононов в тетрагональном приближении, о чем будет сказано ниже.

Помимо рассмотренных самых интенсивных 3 линий, которые мы анализировали в рамках общепринятого в то время тетрагонального приближения, при $T=300\text{K}$ были обнаружены дополнительные, сравнительно слабые линии $500, 520, 600, 164, 182, 218, 285\text{ см}^{-1}$. С понижением температуры до $T=77\text{K}$ (рис.2.5 и 2.7) линии 370 и 445 см^{-1} ($T=300\text{K}$) расщепляются и вместо них появляются пары линий $354, 369\text{ см}^{-1}$ и $405, 432\text{ см}^{-1}$, соответственно (рис. 2.5, отмечено стрелками). Дальнейшие исследования температурной зависимости спектров отражения показали (рис.2.7), что в результате низкотемпературного отжига образцов при 300K в

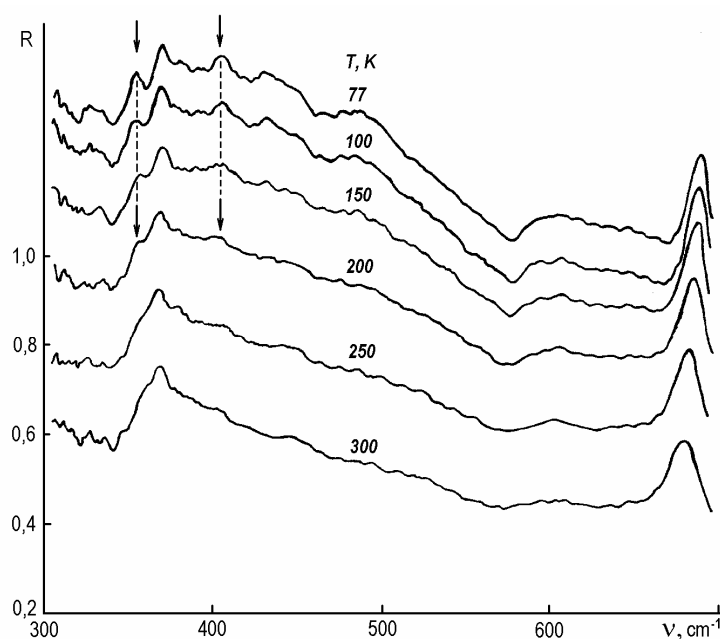


Рис. 2.7. Температурная зависимость спектров отражения от базисной поверхности La_2CuO_4 . T, K : 1 — 77, 2 — 100, 3 — 150, 4 — 200, 5 — 250, 6 — 300. Для спектра с номером $n=1\div 6$ масштаб по оси y определяется соотношением $y=R-10(n-6)$.

вакуумной полости проточного криостата, использовавшегося для измерения температурной зависимости спектров, наряду с обратимыми изменениями спектров отражения были обнаружены и изменения необратимого характера. По-видимому, они связаны с изменением состава образцов, происходящем при таком отжиге. Сравнение соответствующих спектров на рис. 2.5 и 2.7

показывает (кривые 2 и 6, соответственно), что в результате отжига наиболее явным изменением спектра при комнатной температуре оказалось значительное уменьшение интенсивности линии 445 см^{-1} . Вместе с тем иная тенденция наблюдается при повышении температуры от 77 до 300К в характере поведения линий 354 и 405 см^{-1} . В отличие от спектра исходного неотожженного образца, на котором эти линии при 300К не видны (рис. 2.5, 2), после отжига слабые следы этих линий (помечены стрелками) уже можно обнаружить в спектре отражения при 300К (рис. 2.7, б).

Измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости исследованных образцов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ показали, что в результате низкотемпературного отжига монокристаллов при 300К в вакууме в течение нескольких суток (отжиг сопровождался периодическими охлаждениями до 77К для измерения температурной зависимости спектров отражения) в зависимости $\chi(T)$ появился максимум, аналогичный [16,139], при $T_N=220\pm 5\text{К}$, который смещался к $T_N=250\pm 5\text{К}$ с увеличением времени отжига (рис. 2.1, кривые 2, 3). При этом в отожженных кристаллах максимум $\chi(T)$ при $T_N=8\text{К}$ оставался доминирующим. В соответствии с [16,137-139] появление слабых максимумов $\chi(T)$ при 220 и 250К в результате отжигов объясняется частичным удалением кислорода из приповерхностной области образцов и соответственно повышением T_N в этих участках кристаллов.

Наличие в спектре довольно интенсивной линии 445 см^{-1} , которую мы первоначально связывали с четвертой E_u модой в тетрагональном приближении, на самом деле вызвано присутствием избыточного кислорода ($x=0,02$) и не является модой, характерной для тетрагональной фазы La_2CuO_4 . В пользу этого говорит значительное уменьшение интенсивности линии 445 см^{-1} после отжига образцов.

Таким образом, анализ фононных спектров монокристаллов орторомбической фазы $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ в рамках общепринятого тетрагонального

приближения не позволяет объяснить тонкую структуру фононных спектров $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ как при $T=300\text{K}$, так и при понижении температуры до 77K . Существенно также наличие избыточных линий в этих спектрах (по отношению к тетрагональной фазе) при комнатной температуре. Таким образом, при анализе спектра фононов необходимо исходить из орторомбической структуры монокристаллов при $T \leq 300\text{K}$.

Структура полученных нами спектров фононов весьма сложная. Некоторые линии спектра могут быть связаны с влиянием избыточного кислорода, свободных носителей. Замеченная нами зависимость фононных спектров от содержания кислорода послужила основанием для исследования $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ с различной степенью легирования кислородом. Это исследование было направлено на решение следующих задач. Во-первых, необходимо было получить фононные спектры монокристаллов La_2CuO_4 , максимально близких к стехиометрическому составу. Во-вторых, проследить влияние избыточного кислорода в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ на спектр фононов. И, наконец, третьей задачей являлось отнесение фононных мод с учетом орторомбической структуры $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$, существующей при $T \leq 400\text{K}$.

2.4. Анализ влияния стехиометрии и степени орторомбичности монокристаллов на фононные спектры

С уменьшением температуры ниже $T \approx 500\text{K}$ в La_2CuO_4 происходит фазовый переход второго рода с понижением симметрии: тетрагональная структура $I4/mmm$ (D_{4h}^{17}) переходит в орторомбическую $Abma$ (D_{2h}^{18}) [12,13]. При фазовом переходе из тетра- в орто- фазу происходит почти жесткий попарный поворот CuO_6 октаэдров относительно направления $\langle 110 \rangle$ в тетрагональной системе осей [рис.3 в 19]. Это приводит к удвоению объема элементарной ячейки. Кроме того, фононы из X-точки зоны Бриллюэна тетрагональной фазы попадают в Γ -точку.

14 атомов элементарной ячейки орторомбической фазы $Abma$ (D_{2h}^{18}) дают 39 оптических колебательных мод [143]: $6B_{1u} + 7B_{3u} + 4B_{2u} + 3B_u + A_u + 5A_g +$

$3B_{1g}+4B_{2g}+6B_{3g}$. Дипольно-активными являются B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} . A_u и B_u – "молчащие" моды. 11 нормальных колебаний $7B_{3u}+4B_{2u}$ активны в поляризации $E \perp c$. Шесть мод B_{1u} активны в поляризации $E \parallel c$.

Суммируя результаты теоретико-группового анализа, можно считать, что тетра-орто переход с точки зрения ИК спектроскопии заключается в следующем:

$$\left\{ \begin{array}{l} I4/mmm (D_{4h}^{17}) \rightarrow Abma (D_{2h}^{18}) \\ E \perp C \quad 4E_u \rightarrow 7B_{3u} + 4B_{2u} \\ E \parallel C \quad 3A_{2u} \rightarrow 6B_{1u} \end{array} \right. \quad (2)$$

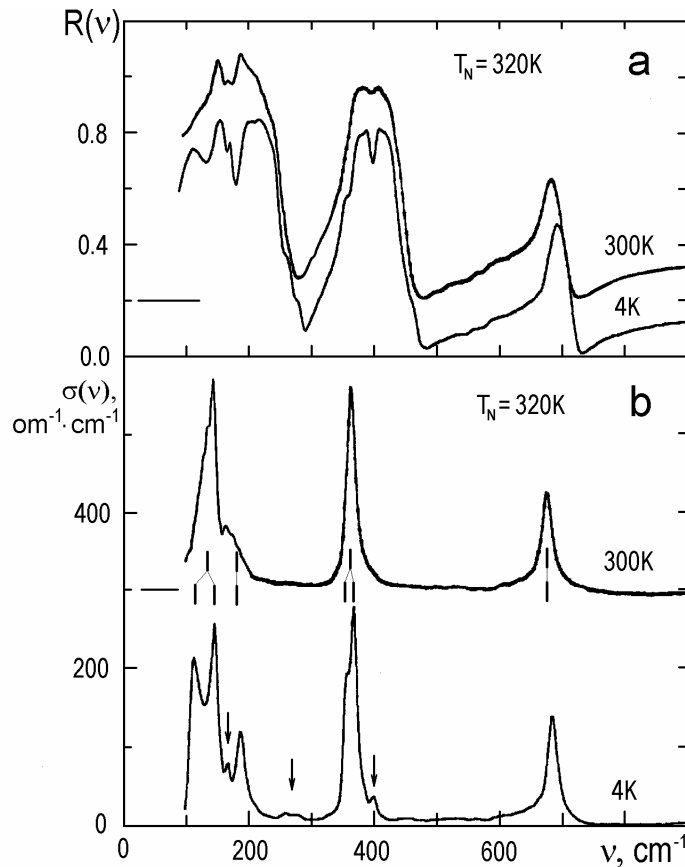


Рис.2.8. Спектры отражения (а) и соответствующие им спектры оптической проводимости [$\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$] (б) стехиометрического монокристалла La_2CuO_4 ($T_N=320\text{K}$), измеренные при $T=300$ и 5 К. Поляризация $E \perp c$, волновой вектор света $q \parallel c$. Горизонтальные отрезки соответствуют нулю спектров при $T=300\text{K}$.

На рис. 2.8 представлены спектры отражения $R(\nu)$ и оптической проводимости $\sigma(\nu)$ стехиометрического монокристалла La_2CuO_4 ($T_N=320\text{K}$) в поляризации $E \perp c$, измеренные при $T=5$ и 300K . Параметры линий спектров,

вычисленные путем их приближения суммой лоренцевых осцилляторов, приведены в таблице 2.2.

Следует отметить, что известные спектры La_2CuO_4 (см., например, [56,57]) содержат заметный вклад свободных носителей в спектр отражения в области низких частот, проявляющийся в виде бесструктурного фона. Таким образом, среди исследованных ранее монокристаллов La_2CuO_4 не было достаточно совершенных диэлектриков, таких как Nd_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [144,145]. Представленные на рис. 2.8 спектры La_2CuO_4 с $T_N=320\text{K}$ отличаются от известных отсутствием вклада свободных носителей. Удельная проводимость по постоянному току в ab -плоскости для них составляет $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $T=300\text{K}$, что почти на два порядка меньше известных из литературы значений [146]. Таким образом, в нашем случае содержание кислорода $x=0$ с достаточно высокой точностью.

В спектрах, измеренных при $T=300\text{K}$, наблюдаются три интенсивные линии с резонансными частотами 140, 364, 676 см^{-1} (рис.2.8, таблица 2.2). Аналогичные им линии наблюдались в ряде работ [46,51,55-57] и были интерпретированы как нормальные моды в приближении тетрагональной структуры La_2CuO_4 . Основанием для использования такого представления являлась малая степень орторомбичности La_2CuO_4 . В случае тетрагонального приближения, в соответствии со схемой (2) должна наблюдаться четвертая E_u мода, которая связывалась со слабой линией 400 см^{-1} [56], тогда как в [57] этой моде приписывалась частота 170 см^{-1} . В нашем случае обе эти особенности наблюдаются в спектре отражения как минимумы на фоне интенсивных фононов 140 и 363 см^{-1} . Интенсивность широкой особенности 176 см^{-1} в спектре оптической проводимости при $T=300\text{K}$ (плечо линии 140 см^{-1}), трансформирующейся в узкую линию при $T=5\text{K}$ (рис. 2.8b), существенно слабее зависит от температуры по сравнению с интенсивностью линии 400 см^{-1} . Мы полагаем, что именно эта особенность сохранится как четвертая мода при переходе в тетрагональную фазу с повышением

температуры. Этот вывод позднее был подтвержден в теоретической работе [14] (мода 187см^{-1} при $T=5\text{K}$). Таким образом, и в стехиометричном La_2CuO_4 общее число оптических фононов при $T=300\text{K}$ больше количества, ожидаемого в рамках тетрагонального приближения.

Таблица 2.2

Параметры дипольно активных оптических фононов в монокристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ с $T_N=320\text{K}$ и $T_N=250\text{K}$ при температурах $T=5\text{K}$ (300K). Поляризация $E \perp c$. Параметры получены в результате аппроксимации спектров отражения суммой лоренцевых осцилляторов (1). S_j - сила осциллятора, $\Omega_{\text{To}j}$ - резонансная частота поперечного оптического фонона в см^{-1} , Γ_j - затухание в см^{-1} . а), б) – параметры электронных переходов в легированном кислородом кристалле

j	$T_N=320\text{K}$						$T_N=250\text{K}$					
	$\Omega_{\text{To}j}$		S_j		Γ_j		$\Omega_{\text{To}j}$		S_j		Γ_j	
1	113	(123)	2.20	(1.24)	18	(25)	114	(121)	2.31	(2.16)	21	(23)
2	140	(140)	2.67	(3.10)	26	(26)	146	(140)	2.22	(2.86)	31	(31)
3	167	(164)	0.071	(0.069)	5	(6)	171	(166)	0.11	(0.10)	6	(8)
4	187	(176)	0.31	(0.24)	12	(17)	191	(177)	0.35	(0.23)	14	(20)
5	-	-	-	-	-	-	246	(240)	0.057	(0.018)	11	(22)
6	280	(-)	0.012	(-)	-	(-)	280	(-)	0.015	(-)	15	(-)
7	353	(-)	0.07	(-)	9	(-)	350	(-)	0.11	(-)	14	(-)
8	364	(363)	0.25	(0.30)	16	(17)	360	(358)	0.34	(0.35)	21	(22)
9	400	(400)	0.009	(0.008)	7	(18)	400	(400)	0.018	(0.016)	10	(22)
10	-	-	-	-	-	-	430	(430)	0.015	(0.011)	10	(24)
11	-	-	-	-	-	-	495	(500)	0.045	(0.036)	32	(60)
12	-	-	-	-	-	-	630	(625)	0.10	(0.076)	90	(90)
13	687	(676)	0.064	(0.07)	20	(23)	682	(672)	0.068	(0.055)	19	(23)
(a)	-	-	-	-	-	-	245	(245)	1.84	(1.56)	150	(220)
(b)	-	-	-	-	-	-	930	(950)	0.40	(0.35)	400	(470)
	ε_∞		6.05	(5.4)					6.34	(5.7)		

Расхождение с описанием спектров в рамках тетрагонального приближения усугубляется с понижением температуры. В спектрах отражения стехиометрического монокристалла ($T_N=320\text{K}$), измеренных при $T=5\text{K}$, обнаружено 9 линий (рис. 2.8, табл. 2.1). Таким образом, количество отчетливо наблюдаемых мод в спектре стехиометрического La_2CuO_4 существенно больше $4E_u$ мод, соответствующих тетрагональному приближению. Следовательно, для объяснения ИК спектров La_2CuO_4 при $T \leq 300\text{K}$ тетрагональное приближение неприменимо. Исходя из орторомбической структуры La_2CuO_4 , низкотемпературные спектры можно интерпретировать следующим образом.

При переходе из тетра- в ортофазу снимается двукратное вырождение $4E_u$ мод. В соответствии с [14] " E_u -мода" 140 см^{-1} , определяется валентным колебанием атомов La и эпикального кислорода в плоскости LaO и трансформируется при $T=5\text{K}$ в дублет 113 и 140 см^{-1} . " E_u -мода" 187 см^{-1} связана с колебанием атомов меди. Расчеты показывают, что расщепление этой моды при переходе T-O мало, $\sim 1\text{ см}^{-1}$. Деформационное колебание кислорода купратной плоскости 360 см^{-1} преобразуется в моды 353 и 364 см^{-1} . Расщепления валентного колебания кислорода купратной плоскости 676 см^{-1} (687 см^{-1} при $T=5\text{K}$) нами зарегистрировано не было. Оно заведомо меньше ширины линии 20 см^{-1} . Этот результат представляется естественным, так как переход La_2CuO_4 в орторомбическую фазу происходит путем "жесткого" поворота октаэдров CuO_6 практически без изменения расстояний Cu-O в плоскости CuO_2 . Тем самым эта мода остается как бы двукратно вырожденной. Помимо указанных 8 мод в спектре имеются еще 3 линии: 167 , 280 и 400 см^{-1} . По нашему мнению они соответствуют ИК-активным модам, появившимся в Γ -точке зоны Бриллюэна из X-точки в результате удвоения объема элементарной ячейки при переходе кристалла из тетрагональной структуры в орторомбическую. Таким образом, в ИК спектре стехиометрического La_2CuO_4 обнаружены 9 линий, которые интерпретированы как полный набор из 11 дипольно-активных мод симметрии B_{2u} и B_{3u} в соответствии с теоретико-групповым анализом орторомбической фазы $Abma$ [143].

Из рисунка 2.8 видно, что расщепление оптических мод уменьшается с повышением температуры и при $T=300\text{K}$ практически исчезает в спектре монокристалла с $T_N=320\text{K}$. Это объясняется уменьшением параметра орторомбичности $\eta=2(a-b)/(a+b)$ по мере приближения к точке фазового перехода с повышением температуры. Так в La_2CuO_4 с $T_N=220\text{K}$ параметр η уменьшается на 50% при увеличении температуры от 4K до 300K [16]. По этой же причине силы осцилляторов мод 167 , 280 и 400 см^{-1} , появившихся в

Г-точке зоны Бриллюэна из X-точки тетрафазы, существенно уменьшаются с повышением температуры до 300К, в отличие от основных мод. Казалось бы, они должны наблюдаться и при комнатной температуре. Однако их регистрация усложняется тем, что ширины этих линий увеличиваются быстрее, чем для основных линий спектра, по-видимому, вследствие роста флуктуаций по мере приближения к температуре орто-тетра фазового перехода.

Аналогичные особенности рассмотренных линий спектра фононов наблюдаются и в допированных кислородом кристаллах (рис. 2.9). Кроме того, при легировании кристалла кислородом спектр La_2CuO_4 существенно усложняется. В кристалле с $T_N=250\text{K}$ в дополнение к обнаруженным 11 нормальным модам возникают новые линии: 246, 430, 495, 630 cm^{-1} (рис. 2.9). С увеличением температуры от 5 до 300К их силы осцилляторов уменьшаются примерно в 3 раза, а затухания увеличиваются в 2 раза (табл. 2.1), поэтому эти линии слабо выражены при $T=300\text{K}$. В кристалле с $T_N=140\text{K}$ параметры этих линий изменяются с температуры примерно по тому же закону. Однако их интенсивности больше, поэтому они отчетливо видны при $T=300\text{K}$. Наиболее вероятным объяснением появления "новых" линий в дополнение к полному набору разрешенных оптических мод представляется локальная потеря центра инверсии при введении легирующей примеси в кристалл. Это приводит к нарушению принципа альтернативного запрета, и в ИК спектре дефектного кристалла проявляются колебательные моды, активные в спектре комбинационного рассеяния света (КР).

В спектре КР монокристалла La_2CuO_4 в поляризации $x, x+y$ [148], имеется несколько сильных КР-мод 216, 462, 511 и 673 cm^{-1} , имеющие симметрию B_{2g} и B_{3g} в обозначении A_{2u} , которые могут проявиться в ИК спектре в результате локальной потери центра инверсии. В соответствии с

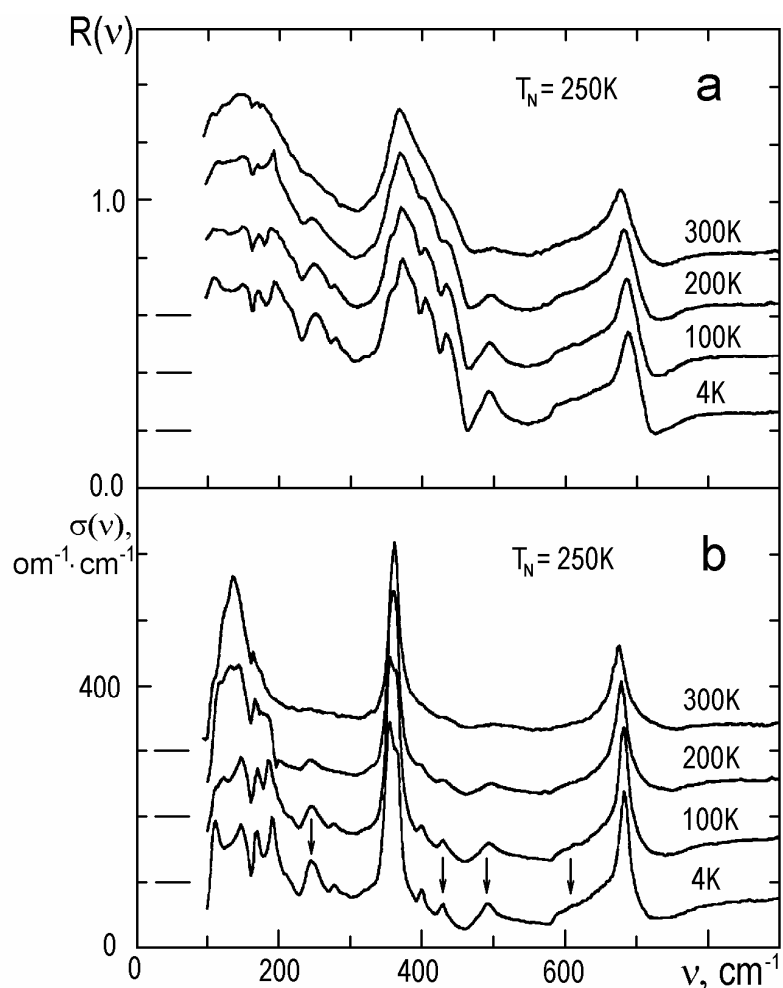


Рис. 2.9. Температурная зависимость спектров отражения $R(\nu)$ и оптической проводимости $\sigma(\nu)$ монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ с $T_N=250\text{K}$. Каждая i -ая кривая смещена по вертикали на $0.2(i-1)$ для спектров отражения и на $100(i-1)$ для $\sigma(\nu)$ (соответствующие им нули указаны горизонтальными отрезками). Стрелками отмечены неординарные особенности.

[14] их расчетные значения 225, 482, 579 и 723 cm^{-1} . Эти моды появляются в КР спектре орторомбического La_2CuO_4 в результате удвоения объема примитивной ячейки при тетра-орто фазовом переходе.

Частоты "новых" ИК-активных линий 246, 430, 495 и 630 cm^{-1} не совпадают с известными КР-активными модами и количество их существенно меньше числа нормальных КР-мод. Кроме того, силы осцилляторов "новых" линий сильно меняются с температурой. Проявление только некоторых КР-активных мод в ИК спектре с изменением частот можно объяснить специфическим расположением избыточных атомов

кислорода в кристаллической решетке и взаимодействием мод с электронными переходами (Фано-резонанс [152]). Известно, что избыточный кислород располагается между двумя последовательными слоями LaO в виде пероксид-иона, приводя к существенному смещению эпикального кислорода и потере центра инверсии в окрестности такого дефекта [150,151]. При этом в ИК спектре появляются только некоторые КР-активные моды, а именно, моды, определяемые движением кислорода купратной плоскости [148]. Только эти КР-моды сильно взаимодействуют с электронным континуумом, т.к. электронные переходы связаны именно с плоскостью CuO_2 . Появление таких электронных переходов при легировании La_2CuO_4 кислородом, проявляющихся в виде бесструктурного фона, показано на рис. 2.9, 2.10. Поляризационные исследования показали, что этот бесструктурный фон активен только в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$.

В пользу предлагаемой модели говорит также и то, что "новые" линии плохо описываются кривыми Лоренца, что можно объяснить электрон-фононным взаимодействием. Более того, интенсивности дополнительных линий уменьшаются с повышением температуры от 5 до 300К, в отличие от остальных линий. В первую очередь это связано с уменьшением параметра орторомбического искажения по мере приближения температуры к точке фазового перехода. Поэтому уменьшается интенсивность КР мод, определяемых орторомбической структурой кристалла.

При дальнейшем увеличении содержания кислорода в высокоэнергетичной части ИК спектра La_2CuO_4 с $T_N=140\text{K}$ ($x=0,025$) наблюдаются радикальные изменения. Исчезает мода 687cm^{-1} и появляется еще одна "новая" линия, 712cm^{-1} . Заметим, что обычно частота самого энергичного ИК-активного фонона, определяемого валентным колебанием Cu-O, уменьшается при введении дырок в кристалл. Это происходит вследствие экранирования свободными носителями кулоновского взаимодействия между ионами [64]. Другой неожиданной чертой

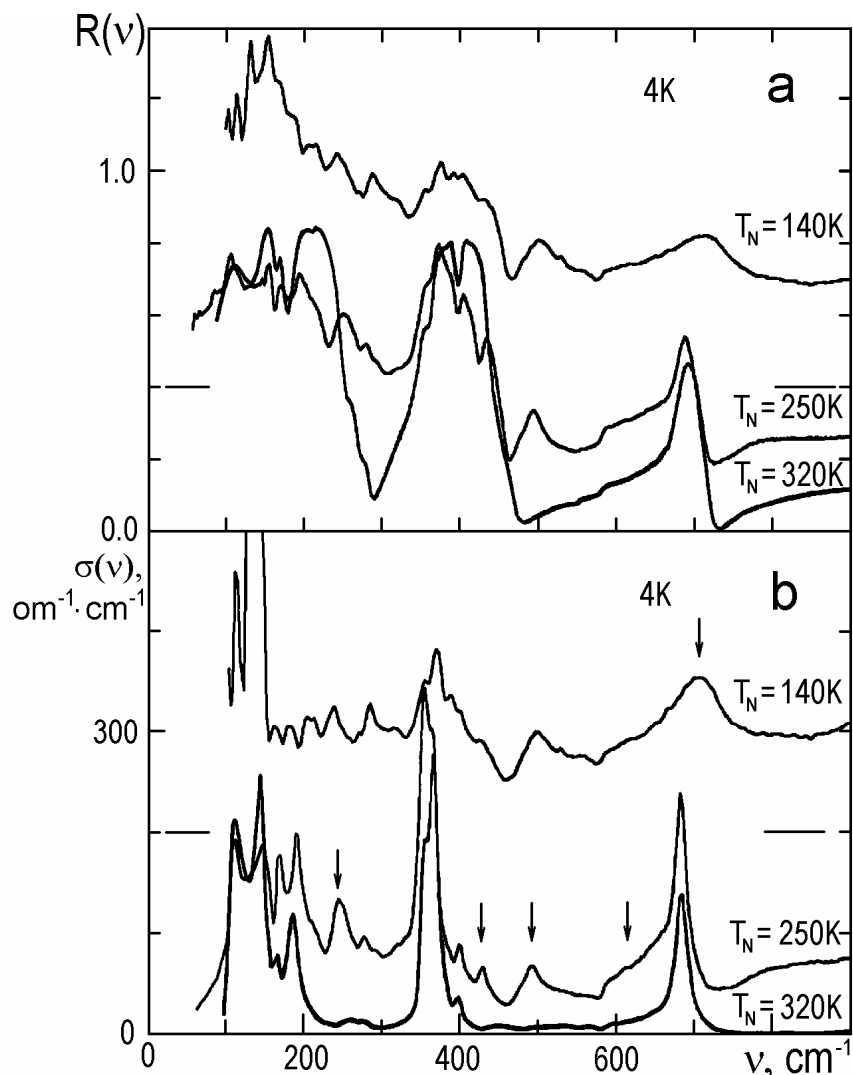


Рис. 2.10. Спектры отражения (а) и соответствующие им спектры оптической проводимости [$\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$] (b) монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ с различным содержанием кислорода: $T_N = 320\text{K}$ ($x \approx 0$), 250K ($x \approx 0.015$) и 140K ($x \approx 0.025$) для спектров 1, 2, 3 соответственно. $T = 4\text{K}$, $E \perp C$. Горизонтальные линии соответствуют нулю спектров 1.

перестройки спектров является зависимость интенсивности линии 712 см^{-1} от содержания кислорода. В спектрах монокристаллов с $T_N = 320, 250\text{K}$ ($x \leq 0,015$) имеются резкие узкие линии 687 и 682 см^{-1} , соответственно, и не видно особенности 712 см^{-1} . Она появляется в результате примерно двукратного увеличения содержания избыточного кислорода в кристалле с $T_N = 140\text{K}$ по сравнению с кристаллом с $T_N = 250\text{K}$.

С одной стороны, наблюдаемая перестройка спектра может быть объяснена по аналогии с объяснением появления в ИК спектре "новых

линий" в образце с $T_N=250\text{K}$. В КР спектрах монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$, легированных кислородом, $T_N=230\text{K}$, была обнаружена линия 716 cm^{-1} [148]. Локальная потеря центра инверсии, рост интенсивности фона в кристалле с $x\cong 0,025$ ($T_N=140\text{K}$) при $\nu\geq 700\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2.10b) приводят к тому, что КР мода 716 cm^{-1} проявляется в ИК спектре как линия 712 cm^{-1} . В [148] эта КР мода рассматривается как кристаллическое колебание связи Cu-O.

С другой стороны, появление линии 712 cm^{-1} в кристалле с $T_N=140\text{K}$ может быть обусловлено специфической позицией избыточного кислорода в кристаллической решетке. При его внедрении в решетку в конфигурации пероксид-иона с расстоянием O-O равным $1,59\text{ \AA}$ происходит смещение окружающих его ионов кислорода из равновесных позиций [150,151]. Расстояние O-O в пероксид-ионе существенно меньше межатомных расстояний стехиометрической решетки. Поэтому колебательной моде, определяемой изменением длины связи O-O, будет соответствовать КР-активная мода, частота которой существенно выше остальных однофонных возбуждений кристалла. Мы предполагаем, что это КР мода 716 cm^{-1} [148]. В ИК спектре она проявляется в результате взаимодействия с электронными переходами в виде широкой линии 712 cm^{-1} ($\Gamma=40\text{ cm}^{-1}$) (рис. 2.10). В пользу

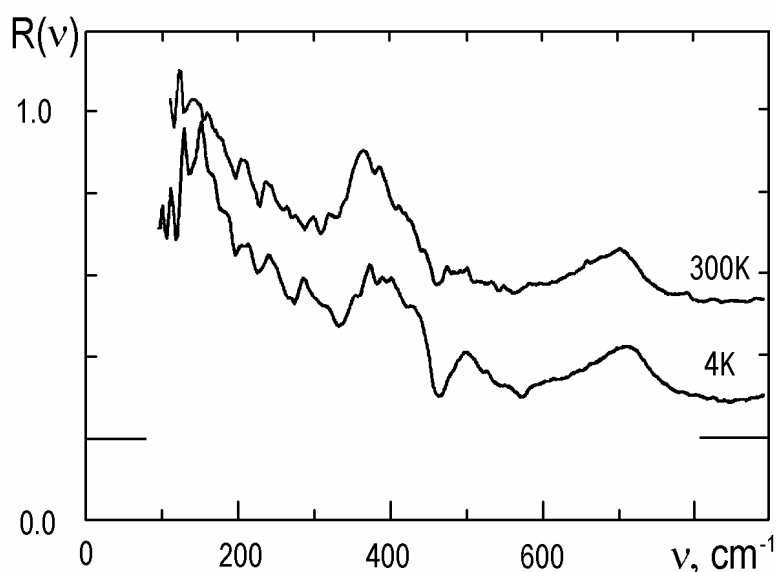


Рис. 2.11. Спектры отражения монокристалла $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ с $T_N=140\text{K}$ при $T=4\text{K}$ и $T=300\text{K}$. Горизонтальные линии соответствуют нулю спектра при $T=300\text{K}$.

такого предположения свидетельствует то, что ее сила осциллятора практически не зависит от температуры, то есть не зависит от степени орторомбичности кристалла. Этим поведение моды 712 см^{-1} отличается от остальных "новых" линий (рис. 2.11).

Следует отметить весьма необычное исчезновение валентного колебания Cu-O (687 см^{-1}) при сравнительно невысоком уровне допирования кристалла кислородом ($T_N=140\text{K}$, $x\approx 0,025$), в отличие от случая легирования La_2CuO_4 Sr, либо YBaCuO кислородом. Можно предположить несколько объяснений этого эффекта. Например, перекачка силы осциллятора кристаллического фонона 687 см^{-1} в локальный фонон 712 см^{-1} , подобная хорошо известному увеличению силы осциллятора связанного экситона по мере приближения его энергии к свободному экситону. Не исключено также, что в область 687 см^{-1} попадает интерференционный минимум Фано-резонанса. Для выяснения природы исчезновения ИК активной моды 687 см^{-1} требуются дополнительные исследования.

В заключение остановимся на некоторых альтернативных возможностях объяснения природы "новых" линий. Имеется ряд публикаций, свидетельствующих о фазовом расслоении легированного кислородом La_2CuO_4 [12,151,153]. В соответствии с фазовой диаграммой, предложенной в [13, 154], область расслоения ограничена замкнутой кривой равновесия $T_S(x)\leq 300\text{K}$, внутри которой сосуществуют две орторомбические фазы, Abma и Fmmm (либо F222), с низким и высоким содержанием кислорода соответственно. Богатая кислородом фаза может переходить в сверхпроводящее состояние при $T_C=40\text{K}$ [12]. Хотя различие кристаллических структур этих фаз мало [12], "новые" линии можно было бы приписать сверхпроводящей фазе. Мы отвергаем это предположение по следующим причинам. Во-первых, интенсивность новых линий в образцах, легированных кислородом ($T_N=140$ и 250K), как бы указывающая на значительное количество второй фазы, не подтверждается результатами

измерения магнитной восприимчивости: магнитная восприимчивость не показывает сверхпроводящего объема в пределах точности порядка 10^{-5} . Во-вторых, для образца с $T_N=140\text{K}$ даже при комнатной температуре эти новые линии отчетливо видны, что противоречит фазовой диаграмме [13,154]. И, наконец, в случае фазового расслоения мы должны были бы наблюдать все главные линии, соответствующие диэлектрической фазе. Однако в образце с $T_N=140\text{K}$ мы не наблюдаем колебания 687 см^{-1} (рис. 2.11). Таким образом, мы полагаем, что в нашем случае отсутствует фазовое расслоение.

2.5 Заключение

Исследованы ИК спектры отражения света монокристаллами $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ в спектральном диапазоне $50\div 5500\text{ см}^{-1}$. Обнаружена анизотропия высокочастотной электрической проводимости кристаллов. Такая анизотропия обусловлена носителями заряда, движущимися в плоскости CuO_2 , в отличие от направления, перпендикулярного этой плоскости.

В спектре дипольно-активных оптических фононов наряду с известными линиями обнаружены новые особенности, свидетельствующие о недостатках широко распространенного представления о возможности описания колебательного спектра орторомбического кристалла $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ в рамках тетрагонального приближения.

Исследованы спектры инфракрасного отражения $R(\nu)$ в поляризации $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ в полупроводниковой фазе монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ при варьировании содержания кислорода:

1. Впервые получен спектр дипольно-активных оптических фононов в поляризации $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ в стехиометрическом La_2CuO_4 и показана необходимость их анализа при $T\leq 300\text{K}$ в соответствии с орторомбической структурой кристалла.

2. Произведено отнесение фононных мод орторомбической фазы стехиометричного кристалла La_2CuO_4

3. Установлено, что при легировании кристаллов кислородом в спектре оптических фононов появляются дополнительные линии. В результате исследования температурных зависимостей отражения и оптической проводимости эти линии интерпретируются как КР активные колебательные моды, проявляющиеся в ИК спектре вследствие локальной потери центра инверсии и взаимодействия с автолокализованными дырками.

ГЛАВА III.

НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФАЗАХ $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$.

Данная глава посвящена исследованию оптических и электрических свойствам полупроводниковых монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ в зависимости от уровня легирования кислородом в спектральном диапазоне 0,005÷0,6 эВ, так как область электронных переходов вблизи уровня Ферми наиболее интересна для построения механизма ВТСП.

Основными известными особенностями оптических спектров в этом диапазоне являются дипольно-активные оптические фононы, внутризонные электронные переходы и электронный переход в среднем ИК диапазоне (0,5 эВ). Многочисленные исследования поглощения 0,5 эВ показали, что оно наблюдается во всех ВТСП и при этом отсутствует в стехиометрических диэлектрических фазах. Последние данные, появившиеся к моменту выполнения данной работы, свидетельствовали о том, что оно состоит из двух [62,65], либо четырех электронных переходов [67]. Механизм внутризонных электронных переходов в полупроводниковой фазе La_2CuO_4 и природа поглощения в среднем ИК диапазоне не были установлены.

Мы попытались разобраться с некоторыми частями этой проблемы путем исследования спектров оптического отражения и проводимости по постоянному току, как в стехиометрических монокристаллах La_2CuO_4 , так и диэлектрических образцах с различной степенью легирования кислородом.

3.1. Исследование ИК спектров отражения и оптической проводимости в полупроводниковой антиферромагнитной фазе монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$.

3.1.1. Методика экспериментов. В экспериментах, представленных в этой главе, использовались кристаллы, полученные по методике, описанной в главе II. Аналогичными были также измерение и обработка оптических

спектров. Измерения проводимости на постоянном токе были выполнены А.А.Захаровым и М.Б.Цетлиным. Для измерения образцы вырезали в определенном направлении в форме параллелепипедов с характерными размерами $1 \times 0.5 \times 3$ мм³. Измерительный ток подбирали так, чтобы избежать эффектов, связанных с перегревом образца и нелинейностью контактов. Контакты приготавливались в два этапа: сначала магнетронным распылением на образцы наносили тонкий слой меди, который затем покрывали In или In-Ga эвтектикой. Измерение проводилось четырехконтактным методом. Напряжение с потенциальных контактов подавалось на вход прибора с высоким входным сопротивлением (~ 10 ГОм).

3.1.2. Влияние содержания кислорода на спектры отражения и оптической проводимости $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$

На рис. 3.1 показаны спектры отражения $R(\nu)$ и оптической проводимости $\sigma(\nu)$ монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ с различными температурами Нееля T_N ; поляризация $E \perp C$, $T=10\text{K}$. В среднем ИК диапазоне ($700\text{-}5000$ см⁻¹) характерные значения коэффициента поглощения составляют $1,3 \cdot 10^4$, $1,1 \cdot 10^4$ и $1,5 \cdot 10^3$ см⁻¹ при $\nu \cong 3000$ см⁻¹ в кристаллах с $T_N=140$, 250 и 318К соответственно. Как уже упоминалось в предыдущей главе, спектры кристаллов с $T_N=318\text{K}$ (рис.3.1) отличались чрезвычайно малым вкладом свободных носителей по сравнению с известными спектрами (см., например, рис.3 работы [63]). Таким образом, $x=0$ с достаточно высокой точностью. В кристалле с $T_N=318\text{K}$ мало также и поглощение в среднем ИК диапазоне. Дальнейшее совершенствование технологии приготовления диэлектрических монокристаллов La_2CuO_4 , по-видимому, позволит полностью его устранить. При введении кислорода в кристалл ($T_N=250\text{K}$) появляется вклад в $\sigma(\nu)$, обусловленный свободными носителями. Это проявляется, в первую очередь, в области фононов в виде пьедестала в спектре отражения.

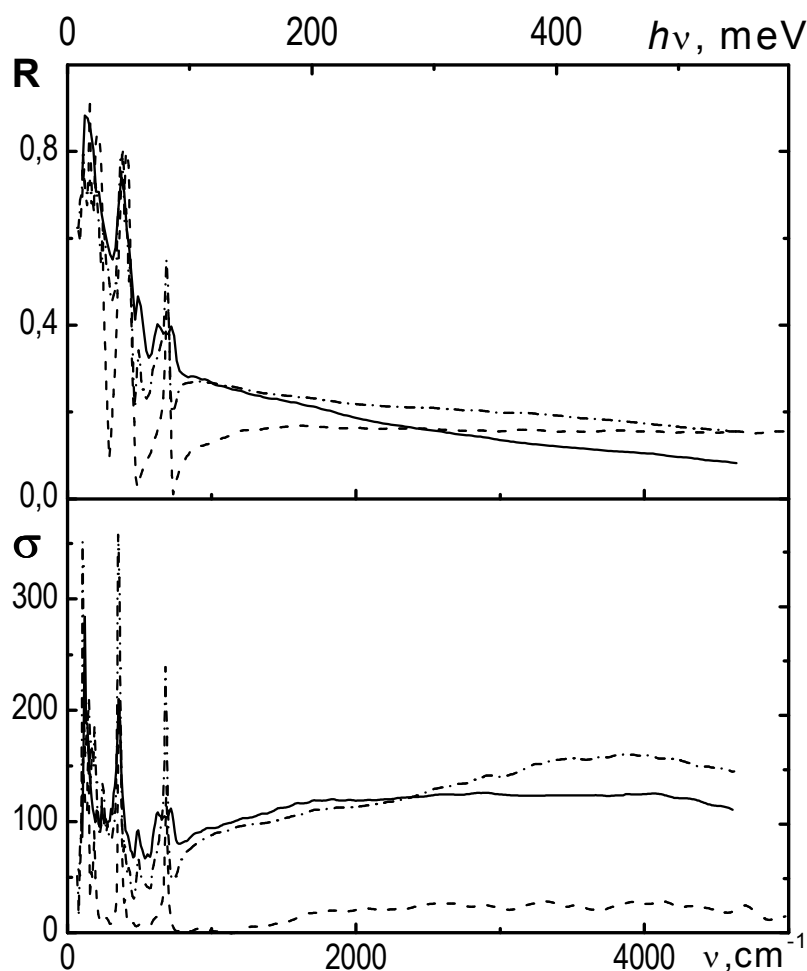


Рис. 3.1. Спектры отражения $R(\nu)$ и оптической проводимости $\sigma(\nu)$ монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ с температурами Нееля $T_N=318\text{K}$ (пунктир), 250K (штрих-пунктир) и 140K (сплошная кривая). $T=10\text{K}$. Волновой вектор света $q\parallel C$, поляризация $E\perp C$.

Вместе с этим появляется и интенсивное поглощение в среднем ИК диапазоне. Если не учитывать поглощения света оптическими фононами, то широкая линия $E_1=550$ мэВ доминирует в спектре оптической проводимости. И в то же время на ее низкоэнергетичном крыле отчетливо видна структура, подобная обнаруженной в [62,65,68], интенсивность которой по отношению к линии E_1 возрастает с увеличением содержания кислорода в кристалле (см. спектр кристалла с $T_N=140\text{K}$ рис. 3.1). В ряде работ отмечалось, что электронный переход $0,5$ эВ смещается в длинноволновую сторону при легировании La_2CuO_4 [63]. Однако из спектров, приведенных на рис. 3.1, видно, что скорее всего в этом случае имеется преимущественный рост интенсивности низкоэнергетичных переходов по отношению к переходу E_1 . Результаты исследования этого поглощения в кристалле с $T_N=250\text{K}$

представлены на рис. 3.2 в виде частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(\nu)$.

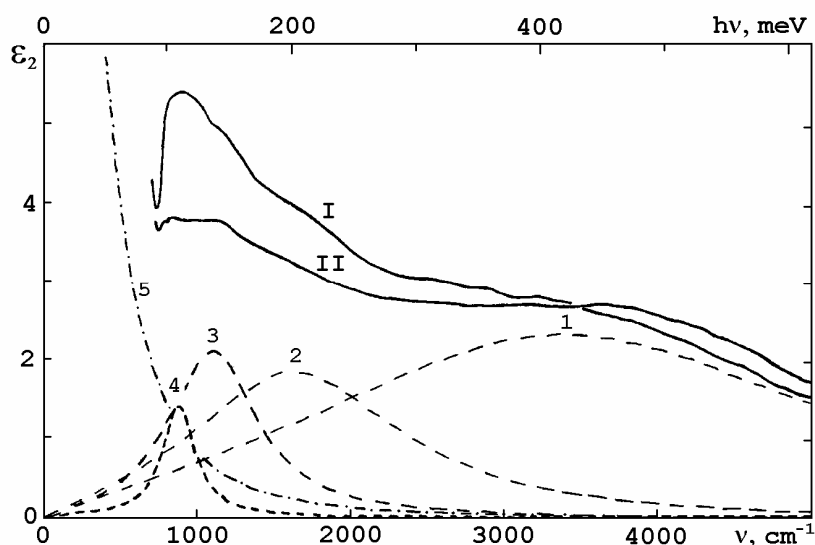


Рис. 3.2. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(\nu)$ монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ с температурой Нееля $T_N=250\text{K}$ при $T=10$ и 270K (кривые I и II, соответственно). Волновой вектор света $q\parallel C$, поляризация $E\perp C$. Пунктирные кривые – разложение спектра I на составляющие в соответствии с формулой (1).

Следуя общепринятой методике [62,65], электронный вклад в $\varepsilon_2(\nu)$ можно приближенно описать формулой (1): первый член отвечает свободным носителям (формула Друде), а сумма лоренцианов – набору гармонических осцилляторов, определяющих поглощение в средней ИК области.

$$\varepsilon_2(\nu) = \nu_p^2 \Gamma / \nu(\nu^2 + \Gamma^2) + \sum \nu_{pi}^2 \Gamma_i \nu / [(E_i^2 - \nu^2)^2 + \Gamma_i^2 \nu^2] \quad (1)$$

где $(\nu_{pi}/E_i)^2$ - сила осциллятора, Γ_i - полуширина, E_i - резонансная частота i -го осциллятора.

При $T=10\text{K}$ вклад свободных носителей приближенно описывается формулой Друде с плазменной частотой $\nu_p=1400\text{ cm}^{-1}$, скоростью рассеяния носителей $\Gamma=510\text{ cm}^{-1}$ (кривая 5 рис. 3.2). Экстраполяция высокочастотной проводимости $\sigma(\nu)$ в $\nu=0$ дает $\sigma(0)=\nu_p^2/4\pi\Gamma=65\text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$, тогда как проводимость на постоянном токе при $T=10\text{K}$ составляет $\sigma_0=5\text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$. Это расхождение обусловлено отклонением реального спектра от зависимости Друде в области низких частот. Высокочастотный вклад свободных

носителей меняется слабо с понижением температуры как в кристаллах с $T_N=250\text{K}$, так и с $T_N=140\text{K}$, тогда как в области частот $\nu < 200\text{ см}^{-1}$ проводимость кристаллов становится существенно меньше значений, определяемых формулой Друде (см. рис. 3.3). Это связано с тем, что, как будет показано ниже, носители локализованы в исследованных кристаллах.

В среднем ИК диапазоне наилучшее приближение спектра $\varepsilon_2(\nu)$ кристалла $T_N=250\text{K}$ формулой (1) достигается при учете, помимо известного перехода $E_1 \cong 550\text{ мэВ}$ [62,63,68] с полушириной $\Gamma_1 \cong 550\text{ мэВ}$, вкладов еще трех переходов со следующими параметрами: $E_2=240$, $\Gamma_2=220$; $E_3=156$, $\Gamma_3=90$; $E_4=110$, $\Gamma_4=30\text{ мэВ}$ (среднеквадратичная ошибка на точку меньше 0,02). Переходы, подобные $E_1 \div E_3$, но более отчетливо выраженные, наблюдались в $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$ [62,65]. О существовании перехода E_4 однозначно говорит сравнение спектров I и II рис. 3.2, измеренных при $T=10$ и 270K , соответственно: переход E_4 становится отчетливо наблюдаемым в спектре $\varepsilon_2(\nu)$ при низкой температуре. Следует отметить, что слабые особенности E_2 , E_3 , E_4 наблюдаются и в кристалле с $T_N=318\text{K}$ (рис. 3.1) вследствие небольшой нестехиометричности. Переходы $E_1 \div E_4$, активные в поляризации $E \perp C$, не наблюдаются в поляризации $E \parallel C$.

3.1.3. Влияние температуры на спектры отражения и оптическую проводимость $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$

С повышением температуры падает оптическая проводимость в области переходов $E_2 \div E_4$ (лоренцианы 2÷4 рис. 3.3) и при этом растет оптическая проводимость в области перехода E_1 . В [65] в результате аппроксимации оптической проводимости $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$ формулой (1) было получено, что спектральный вес низкоэнергетического пика $E_1=162\text{ мэВ}$ не зависит от температуры, но ширина линейно возрастает с ее повышением. Аналогичным образом можно было бы объяснить и наблюдавшееся нами перераспределение с температурой оптической проводимости кристалла с

$T_N=250\text{K}$ в среднем ИК диапазоне. Однако в нашем случае аппроксимация спектров, приведенных на рис. 3.3, формулой (1) показала уменьшение спектральных весов переходов E_2 , E_3 , E_4 и увеличение спектрального веса перехода E_1 при повышении температуры. При этом спектральные положения линий и их ширины слабо зависели от температуры в диапазоне от 5К до 320К. Попытка обработать спектры в рамках представлений [65] привела к существенному возрастанию среднеквадратичной ошибки.

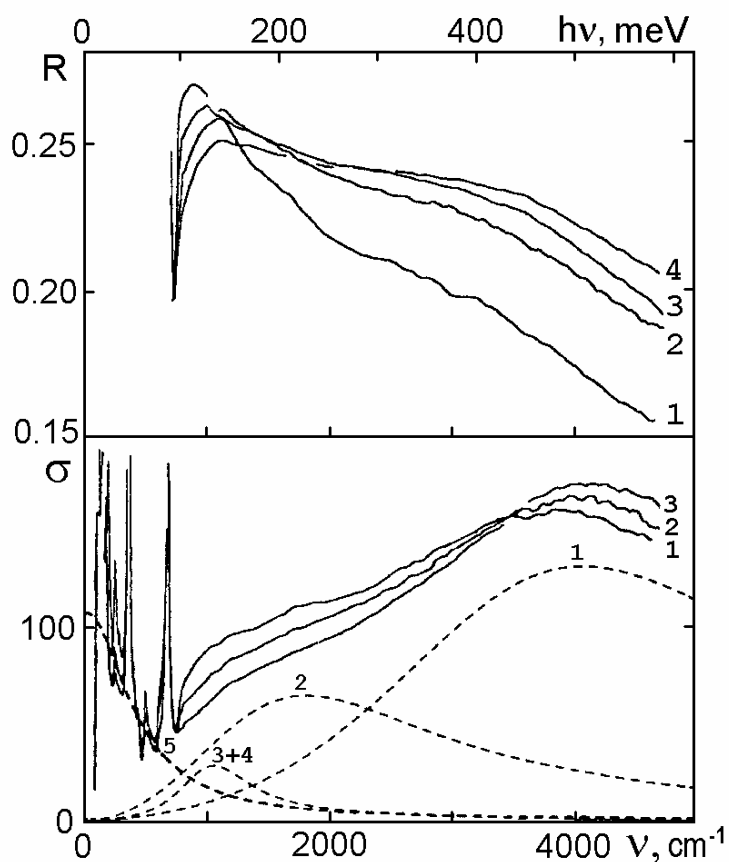


Рис. 3.3. Изменение спектров отражения $R(\nu)$ и оптической проводимости $\sigma(\nu)$ [$\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$] монокристалла $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ с температурой Нееля $T_N=250\text{K}$ при варьировании температуры: спектры 1,2,3,4 соответствуют $T=10, 200, 270$ и 320K , соответственно. Волновой вектор света $q\parallel C$, поляризация $E\perp C$. Пунктирные контуры – результат разложения спектра оптической проводимости при $T=10\text{K}$ в соответствии с формулой (1).

Спектральный вес каждого перехода E_i рассчитывали аналогично [62,63]

по формуле:
$$f=(2m^*V/\pi e^2N) \int \sigma(\nu) d\nu \quad (2)$$

Здесь f имеет смысл эффективного количества электронов, принимающих участие в данном переходе, в расчете на один атом меди; m^* -

эффективная масса электрона, которая далее считалась равной массе свободного электрона, V -объем элементарной ячейки, N -количество атомов меди в элементарной ячейке, $\sigma(\nu)=\varepsilon_2(\nu)\nu/2$ -оптическая проводимость.

На рис. 3.4 показаны температурные зависимости спектральных весов f электронных переходов $E_1=550$ мэВ, $E_2=240$ мэВ и $E_3+E_4\cong 125$ мэВ в монокристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ с температурой Нееля $T_N=250\text{К}$. Подобные зависимости получены и для кристаллов с $T_N=140\text{К}$. С увеличением температуры уменьшение эффективного количества электронов, принимающих участие в переходах E_2 , E_3 и E_4 , сопровождается ростом спектрального веса перехода $E_1=550$ мэВ. При этом существенно, что суммарное количество электронов, принимающих участие во всех четырех переходах, остается постоянным.

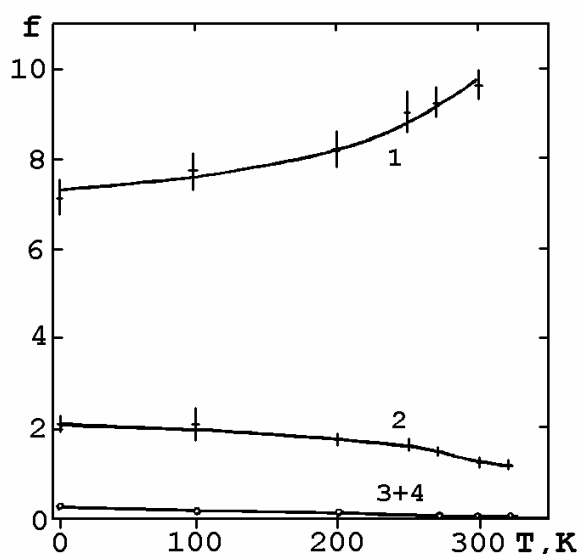


Рис. 3.4. Температурная зависимость эффективного количества электронов, принимающих участие в электронных переходах 550 мэВ(1), 246 мэВ(2), 125 мэВ(3), в расчете на 100 атомов меди в монокристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ с температурой Нееля $T_N=250\text{К}$.

Исследования методом э.д.с. Холла показывают примерное совпадение концентраций свободных дырок и легирующей примеси при малом ее содержании [155]. В нашем случае низкоэнергетичный широкий пик около $\nu=0$ (штрих-пунктирная и пунктирные кривые 5 рис.3.2 и 3.3), на фоне которого наблюдаются узкие линии оптических фононов, соответствует

0,004 и 0,007 дырки на один атом меди в кристаллах с $T_N=250\text{K}$ и 140K . Эти значения близки к содержанию кислорода $x\approx 0,006$ и $x\approx 0,01$, полученному из оценки по температуре Нееля [13] и в несколько раз отличаются от $x\approx 0,015$ и $x\approx 0,025$ в соответствии с [28]. При этом обращает на себя внимание то, что величина эффективного суммарного количества электронов, участвующих в переходах $E_1\div E_4$ составляет примерно 0.1 электрона на один атом меди в этих кристаллах. Т.е. примерно в 10 раз превышает значения концентрации носителей, полученные из оценки по температуре Нееля. Аналогичный результат получен и в [63].

3.1.4 Электронный континуум.

При легировании кристаллов La_2CuO_4 кислородом помимо дополнительных фононов в дальнем ИК диапазоне появляется широкая бесструктурная полоса поглощения (рис. 2.10), обычно связываемая со свободными носителями.

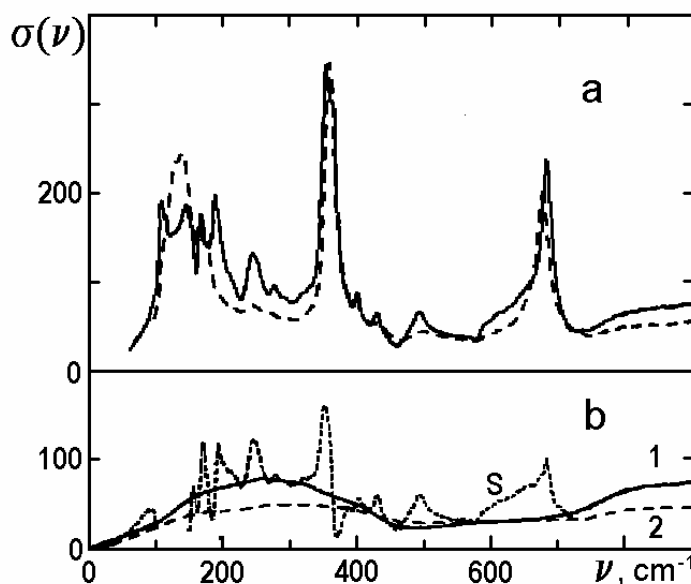


Рис. 3.5 а) Спектры высокочастотной проводимости [$\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$] монокристалла $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ ($T_N=250\text{K}$) при $T=5$ и 300K (сплошная и пунктирная кривые соответственно); поляризация $E\perp C$. б) Выделение электронного фона путем вычитания спектра стехиометрического La_2CuO_4 из спектров кристаллов легированных кислородом: s-пример разностного спектра для кристалла с $T_N=250\text{K}$ при $T=5\text{K}$; сплошная 1 и пунктирная кривая 2 - фоновая проводимость в этом кристалле при $T=5$ и 300K соответственно.

Для выделения бесструктурного фона из спектров оптической проводимости мы вычли из спектров легированных кислородом кристаллов ($T_N = 250\text{K}$) спектры стехиометрического La_2CuO_4 ($T_N = 320\text{K}$). В результате при $T = 5\text{K}$ для кристалла с $T_N = 250\text{K}$ получилась зависимость, показанная на рис. 3.5b кривой S. Здесь S-образные линии соответствуют небольшому изменению частот фононов при легировании кристалла, и сохранились "новые" линии, отсутствующие в спектре стехиометричного кристалла. Убрав "новые" линии 246, 495, 630 cm^{-1} и сгладив спектр разности, мы получили сплошную кривую 1 рис. 3.5b. Аналогичная процедура для спектров, измеренных при $T = 300\text{K}$, дает разностный спектр (пунктирная кривая 2 рис. 3.5b). Бесструктурный фон $\sigma(\nu)$ имеет максимум при $\nu_m = 250 \text{ cm}^{-1}$, и с уменьшением ν $\sigma(\nu)$ стремится к проводимости, измеренной на постоянном токе, $\sigma_{\text{dc}} = 10^{-6}$ и $10^{-1} \text{ om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 4 и 300K, соответственно. Его высокочастотное крыло можно описать зависимостью Друде, $\sigma \sim \omega^{-2}$. При $\nu > 550 \text{ cm}^{-1}$ к нему добавляется вклад электронных переходов, расположенных в среднем ИК диапазоне. С увеличением уровня легирования интенсивность фона возрастает (рис. 2.10 и 3.5).

В результате измерений транспортных свойств слаболегированных монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ в [146] была предложена полупроводниковая модель: избыточный кислород образует мелкий акцепторный уровень в запрещенной зоне кристалла, который и определяет дырочную проводимость в купратных плоскостях с энергией активации 30 мэВ. В таком случае можно ожидать появление электронного перехода акцептор-валентная зона в оптических спектрах в виде широкой бесструктурной полосы поглощения с длинноволновой границей при $h\omega = 30$, либо 60 мэВ в зависимости от наличия компенсирующей донорной примеси. В соответствии с этой моделью в нашем случае в спектрах рис. 3.5 должна была наблюдаться широкая линия с красной границей $\nu = 240 \text{ cm}^{-1}$, либо $\nu = 480 \text{ cm}^{-1}$. Однако такой особенности в

спектрах оптической проводимости легированных кислородом кристаллов La_2CuO_4 обнаружено не было. Наблюдавшаяся широкая линия с максимумом $\nu=250 \text{ см}^{-1}$ монотонно падающая вплоть до $\nu\sim 0 \text{ см}^{-1}$ позволяет предположить, что природа этой линии обусловлена поглощением света носителями, локализованными в достаточно крупных областях кристалла. Для проверки этих предположений была измерена температурная зависимость проводимости на постоянном токе σ_{dc} в исследовавшихся нами кристаллах.

3.1.5. Проводимость по постоянному току

На рис. 3.6 показана зависимость дифференциальной dc проводимости $\Delta(T)$ в наших образцах, а именно $\lg\Delta(T)=\lg\{d(\ln\sigma)/d(1/T)\}$ в зависимости от $\lg T$. В таком представлении для неметаллической проводимости, определяемой в общем случае зависимостью $\sigma=A\exp[-(E/T)^s]$, легко измерить значение показателя степени s , что важно для выяснения механизма проводимости. Так σ_{dc} стехиометричного образца с $T_N=320\text{K}$ обусловлена прыжками с переменной длиной вплоть до комнатной температуры: зависимость 1 на рис. 3.6 аппроксимируется прямой с наклоном, соответствующим Моттовскому закону, $s=1/4$.

В легированном кислородом образце с $T_N=250\text{K}$ обнаружен близкий к горизонтальному участок при $T=10\div 25\text{K}$ ($s\cong 1$), что может соответствовать проводимости по валентной зоне с энергией активации $E=75\text{K}$ (6 мэВ, или 50 см^{-1}). С увеличением уровня легирования ($T_N=210\text{K}$, зависимость 3 на рис. 3.6) энергия активации E уменьшается до 50K (4 мэВ). Эти значения существенно меньше величины 30 мэВ, полученной в работе [146]. Возможно, красная граница бесструктурного фона, предположительно определяемого возбуждением дырки с акцептора $E=5 \text{ мэВ}$ в валентную зону, находится около $50\div 100 \text{ см}^{-1}$ ($6\div 12 \text{ мэВ}$). Однако исследование температурной зависимости спектров оптической проводимости (рис. 3.5) показывает, что спектральное положение бесструктурного фона не меняется

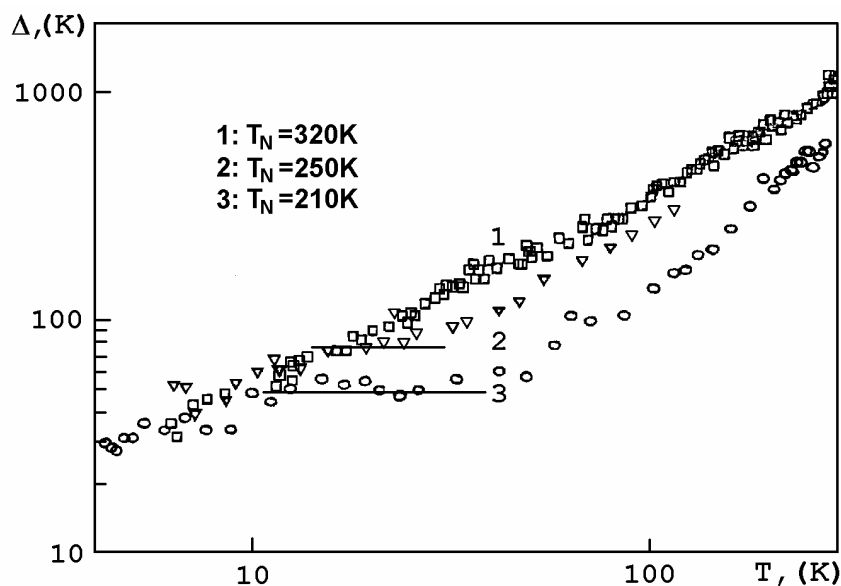


Рис. 3.6. Температурная зависимость дифференциальной проводимости $\Delta(T) = d(\ln\sigma)/d(1/T)$ вдоль купратных плоскостей монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ с температурами Нееля $T_N=320, 250$ и 210K (зависимости 1,2,3, соответственно).

вплоть до $T=300\text{K}$. В то же время температурная зависимость $d\sigma$ проводимости в кристалле с $T_N=250\text{K}$ свидетельствует о том, что в соответствии с предполагаемой полупроводниковой моделью акцепторы, если они существуют, должны быть ионизованы при $T>30\text{K}$. Спектральная форма фона (линия 250 см^{-1}) должна значительно измениться с повышением температуры: интенсивность линии должна уменьшиться при $T=30\text{K}$ и стремиться к нулю с дальнейшим повышением температуры, и при этом должна появиться оптическая проводимость с максимумом при $\nu=0$, соответствующая появлению носителей в валентной зоне. На рисунке 3.5 видно, что этого не наблюдается. Линия 250 см^{-1} наблюдается вплоть до $T=300\text{K}$, и при этом ее интенсивность уменьшается примерно в 1,5 раза. Зависимости активационного типа в легированных кристаллах (рис. 3.6) соответствуют прыжковой проводимости по ближайшим соседям.

3.1.6. Модель спин-поляронов и их многочастичных комплексов

Обнаруженные в монокристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ электронные переходы $E_1=110, 156, 240$ и 550 мэВ имеют следующие свойства:

1) они отсутствуют в стехиометричном кристалле ($x=0$) и появляются при легировании кристалла кислородом. Связанные с ними отражение и поглощение света анизотропны, переходы активны в поляризации $E \perp C$;

2) с увеличением содержания кислорода наблюдается преимущественный рост интенсивностей низкоэнергетичных переходов по отношению к переходу $E_1=550$ мэВ;

3) с увеличением температуры перераспределяется интенсивность низкоэнергетичных переходов в пользу перехода E_1 ; при этом сохраняется суммарный спектральный вес переходов $E_1 \div E_4$;

4) эффективное число электронов, принимающих участие в данных переходах, существенно превышает концентрацию легирующей примеси.

Во введении перечислено большое количество моделей, претендующих на объяснение природы поглощения в среднем ИК диапазоне ВТСП. Их анализ выполнен в ряде работ, в которых фактически говорится о формировании связанного состояния $E_1=550$ мэВ в запрещенной зоне при легировании кристалла. В [68] оно объясняется образованием полярона, в [62,65] – локализацией свободного носителя на дефекте кристаллической решетки. Однако в рамках поляронной модели не объясняется природа отчетливо наблюдаемых низкоэнергетичных переходов $E_2 \div E_4$. Этот недостаток устраняется в модели [62,65], где низкоэнергетичное крыло трактуется как внутрицентровый переход с переворотом спина в примесном центре, основное состояние которого отстоит на $E_1=550$ мэВ от вершины валентной зоны. В этом механизме также, на наш взгляд, имеется противоречие, а именно, отмеченное в [65] насыщение перехода $E_1=550$ мэВ и рост интенсивности связанного с ним внутрицентрального перехода при увеличении содержания легирующей примеси в кристалле.

Как и авторы упомянутых работ, мы считаем, что поглощение в среднем ИК диапазоне обусловлено переходами типа уровень-зона либо зона-зона. Об этом свидетельствует существенное превышение эффективного числа

электронов, участвующих в данных переходах, над концентрацией легирующей примеси: высокая интенсивность переходов объясняется высокой плотностью состояний валентной зоны. В таком случае наблюдаемые линии соответствуют возбуждению дырки в валентную зону из состояний, расположенных в запрещенной зоне кристалла на глубинах $E_1 \div E_4$.

Специфическое перераспределение интенсивностей переходов $E_1 \div E_4$, с сохранением суммарного спектрального веса при изменении температуры, преимущественный рост интенсивностей низкоэнергетичных переходов, по отношению к E_1 с увеличением уровня легирования наводят на мысль о формировании глубокого состояния E_1 и его многочастичных комплексов $E_2 \div E_4$. Предположим, что дырка, рожденная в валентной зоне избыточным кислородом, образует состояние с энергией 0,5 эВ выше вершины валентной зоны (переход E_1). Прыжковый характер проводимости на постоянном токе указывает на то, что эти состояния локализованы, скорее всего, на дефектах кристаллической решетки. С увеличением уровня легирования возникает ситуация, когда начинается образование многочастичных комплексов. Это позволяет, по крайней мере, качественно, объяснить преимущественный рост интенсивностей низкоэнергетичных переходов $E_2 \div E_4$ по отношению к интенсивности перехода E_1 с увеличением уровня легирования кристалла.

Уменьшение энергии возбуждения с увеличением числа дырок в комплексе, всего вероятнее, обусловлено электростатическим отталкиванием дырок. С повышением температуры в первую очередь разрушаются многочастичные комплексы, так как их состояния более мелкие. Этим объясняется уменьшение интенсивностей переходов $E_2 \div E_4$ при повышении температуры и увеличение интенсивности перехода E_1 с сохранением суммарного спектрального веса переходов $E_1 \div E_4$. В случае невязанных центров $E_1 \div E_4$ с повышением температуры интенсивность перехода E_1 должна уменьшаться, либо оставаться

неизменной в исследованном диапазоне температур ($T \leq 30$ мЭВ) в силу большой глубины его залегания $E_1 = 550$ мЭВ. Суммарный спектральный вес при этом должен заведомо уменьшаться, коль скоро падают спектральные веса переходов $E_2 \div E_4$, и в соответствии с правилом сумм должен возрасти спектральный вес в области поглощения свободными носителями (примерно на 0,01 электрона на атом меди), что не наблюдается в эксперименте (см. спектры образца с $T_N = 250$ К, рис. 3.5).

Этот результат указывает на более сложную природу связанных состояний дырки. В полупроводниковой фазе La_2CuO_4 свободная дырка взаимодействует как с акцепторной примесью (кислород в нашем случае), так и с ионами кристаллической решетки (кулоновское взаимодействие), а также с медными спинами, упорядоченными антиферромагнитным образом. Скорость звука в ВТСП сравнима с фермиевской скоростью, поэтому в этих материалах весьма вероятно образование поляронов [68]. Однако, образование многочастичных комплексов из обычных поляронов возможно лишь около многозарядных (как минимум $q = -3e$) неконтролируемых дефектов вследствие кулоновского отталкивания поляронов. В настоящее время нет экспериментальных указаний на существование таких дефектов.

Кулоновское отталкивание дырок в обсуждаемых многочастичных комплексах может быть ослаблено, если свободная дырка образует феррон (спин-полярон, магнитный полярон) [156-158]. Феррон является результатом взаимодействия спина свободной дырки, находящейся преимущественно на кислородных O_{2p} -орбиталях, со спинами меди и фактически представляет собой ферромагнитный кластер, включающий около 13 атомов меди [159]. Такое "само локализованное" состояние дырки может включать в себя и релаксацию кристаллической решетки, т.е. обычный полярон. Учитывая, что в полупроводниковом LaCuO_4 статическая диэлектрическая проницаемость велика, $\epsilon_0 = 32$ [160], не исключено, что сравнительно слабое магнитное взаимодействие ферронов может обеспечить образование многочастичных

комплексов. Возможность спаривания спин-поляронов обсуждается в теории [156].

В рамках рассматриваемой модели прыжковую проводимость по постоянному току стехиометрического монокристалла в широком диапазоне температур можно объяснить проводимостью по локализованным спин-поляронным состояниям. В этом случае концентрация спин-поляронов мала, и соответственно ничтожно мала концентрация многочастичных спин-поляронных комплексов (см. рис. 3.2). Отдельные спин-поляроны образуют глубокое состояние в запрещенной зоне кристалла $E_1=0,55$ эВ. В соответствии с [159] полностью сформировавшийся спин-полярон неподвижен в кристалле. Таким образом, в стехиометрическом образце мы имеем моттовскую прыжковую проводимость $\sigma=\sigma_0\exp [-(T_0/T)^{1/4}]$ с переменной длиной прыжка в широком диапазоне температур, от 4 до 300К. С увеличением концентрации спин-поляронов при легировании кристалла кислородом образуются спин-поляронные комплексы с меньшей энергией связи по отношению к вершине валентной зоны. Возрастание их числа приводит к тому, что при повышении температуры моттовская прыжковая проводимость, с переменной длиной прыжка сменяется проводимостью с прыжками между ближайшими соседями, которая имеет температурную зависимость активационного типа [161]. Появление зонной проводимости при температурах $T\ll E_1$ можно объяснить проводимостью по спин-поляронным состояниям, формирующим зону при высокой концентрации спин-поляронов. При этом естественным образом объясняется и отсутствие энергии активации в зонной dc проводимости при $T>70$ К. Это обстоятельство делает модель спин-поляронных комплексов в описании транспортных свойств более предпочтительной, чем модель глубоких примесных уровней или модель одиночных поляронов.

Модель спин-поляронных дырочных комплексов позволяет, по крайней мере, на качественном уровне, объяснить также спектральные и

температурные особенности фона в спектральной области $\nu < 550 \text{ см}^{-1}$, а также его изменение при варьировании содержания кислорода. Спин-полярон представляет собой ферромагнитный кластер диаметром $\approx 30 \text{ \AA}$ в антиферромагнитной структуре полупроводникового кристалла и является результатом взаимодействия спинов дырки и меди [159]. Обменное взаимодействие может приводить к образованию многочастичных комплексов автолокализованных состояний [156]. В соответствии с [159] дырка свободно движется в пределах комплекса. В кристалле с $T_N = 250 \text{ K}$ характерная резонансная частота для проводимости этих дырок равна $\nu_m = 250 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3.5b). Если предположить, что длинноволновый спад проводимости определяется рассеянием дырок на границах комплексов, то из спектрального положения максимума фонового поглощения ν можно оценить размер D области локализации дырки. Принимая величину фермиевской скорости $V_F \approx 10^7 \text{ см/сек}$ [19], получим: $D = V_F / c \nu_m \approx 100 \text{ \AA}$ (c – скорость света в вакууме). Это значение совпадает по порядку величины с предполагаемым размером n -частичного спин-поляронного комплекса с $n = 2 \div 4$, $D \approx n^\alpha \cdot 30 \text{ \AA}$ ($\alpha = 0.5 \div 1$). Предлагаемая модель многочастичных комплексов подтверждается результатами исследования фотоиндуцированного отражения [124].

3.2 Заключение.

Исследованы спектры ИК отражения и проводимости по постоянному току монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ (как близких к стехиометричным, так и с различной степенью легирования кислородом).

Установлено, что при легировании диэлектрического монокристалла в среднем ИК диапазоне появляется серия электронных переходов, активных в поляризации $E \perp C$: $E_i = 110, 156, 240$ и 550 мэВ .

Для объяснения свойств серии переходов, электронного континуума, появляющегося в спектре оптической проводимости кристаллов при легировании кислородом, и проводимости по постоянному току предложено

использовать модель спин-поляронов и их многочастичных комплексов, позволяющую на качественном уровне объяснить оптические и электрические свойства полупроводниковой фазы ВТСП. Кроме того, эта модель укладывается в рамки современных представлений о механизме разрушения трехмерного антиферромагнитного упорядочения, заключающемся в конкуренции ферромагнетизма и антиферромагнетизма в результате образования ферромагнитных областей дырками [158,159,162].

В результате параллельного исследования бесструктурного электронного фона, появляющегося в спектре оптических фононов при легировании кристалла кислородом, и проводимости по постоянному току не обнаружено особенностей, характерных для электронных переходов типа акцептор-валентная зона в традиционных полупроводниках. В рамках модели спин-поляронных комплексов электронный континуум интерпретируется как поглощение света локализованными носителями.

ГЛАВА IV

ДИПОЛЬНО-АКТИВНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ И НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФУЛЛЕРИТАХ C₆₀/ТФА, C₆₀/ТМПД

Настоящая глава посвящена изучению спектра оптических фононов и электронных переходов в монокристаллах C₆₀/Am для двух аминов: N,N,N',N' – тетраметилпарафенилендиамин (ТМПД) и трифениламин (ТФА). Их донорные свойства существенно различаются: потенциал окисления ТМПД составляет 0,12 эВ, а ТФА – 1,12 эВ относительно н.к.э. [135].

4.1. Спектры оптических фононов монокристаллов C₆₀/ТМПД и C₆₀/ТФА

4.1.1. Методика экспериментов.

Амины и растворители предварительно чистили по стандартным методикам, возгонкой и перекристаллизацией в случае аминов, и перегонкой в случае растворителей [163]. Монокристаллы C₆₀/ТМПД и C₆₀/ТФА были выращены из раствора C₆₀ и амина в хлорбензоле путем медленного испарения растворителя. В исходных растворах концентрация C₆₀ была ≈0,001 М; концентрация амина – 1,0 М. Кристаллы C₆₀/Am отмывались от остатков амина ацетоном. Для сравнения были также получены кристаллы C₆₀ из хлорбензола без добавления амина – C₆₀/ХБ. Разрушения кристаллов при хранении на воздухе при T=300К не наблюдалось.

Для анализа использовали монокристаллы C₆₀/ТМПД, C₆₀/ТФА, C₆₀/ХБ с размерами до 0.5x0.5x0.5 мм³. Спектры оптического пропускания в спектральном диапазоне от 600 до 9500 см⁻¹ измеряли при комнатной температуре с помощью ИК микроскопа Фурье спектрометра, в диапазоне 10500÷16000 см⁻¹ – с помощью снабженного микроскопом призмного спектрографа с низким разрешением. Спектр оптических фононов в спектральном диапазоне от 600 до 4500 см⁻¹ измерялся с разрешением 0,5 см⁻¹.

4.1.2. ИК-спектры хлорбензола, ТФА и ТМПД в кристаллах $C_{60}/ХБ$, $C_{60}/ТФА$ и $C_{60}/ТМПД$.

Все три типа монокристаллов выращены из раствора в хлорбензоле. Поэтому было важно выяснить, присутствует ли в них примесь хлорбензола. На рис. 4.1а пунктирная и сплошная кривые – спектры оптической плотности соответственно хлорбензола (ХБ) и монокристалла $C_{60}/ХБ$, т.е. выращенного без добавления аминов в раствор. Переходы около 700 см^{-1} определяются преимущественно колебаниями связи С-Сl. В соответствии с [164] этому колебанию отвечает линия $\sim 702\text{ см}^{-1}$. Не исключено, что линия 737 см^{-1} , не указанная в [164], также относится к колебаниям С-Сl связи в молекуле хлорбензола. Эта линия отсутствует в спектрах ТМПД и ТФА.

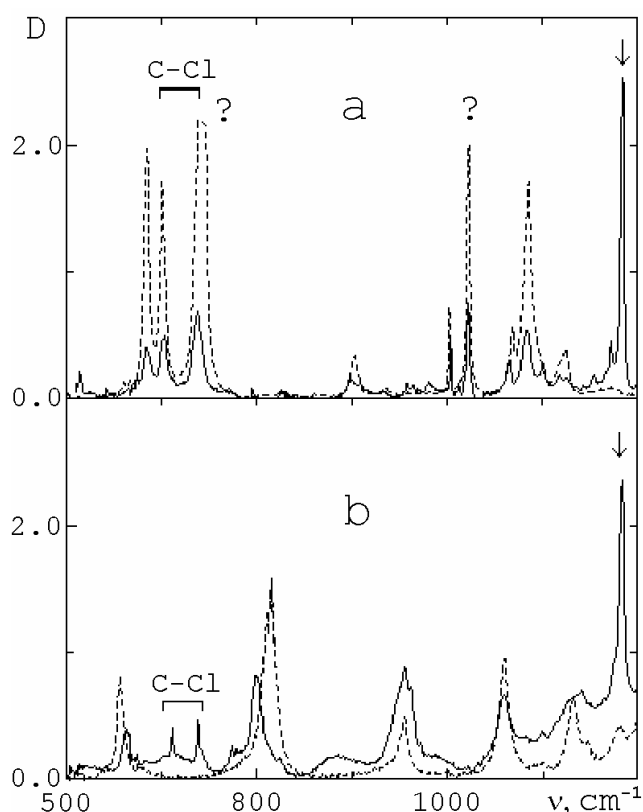
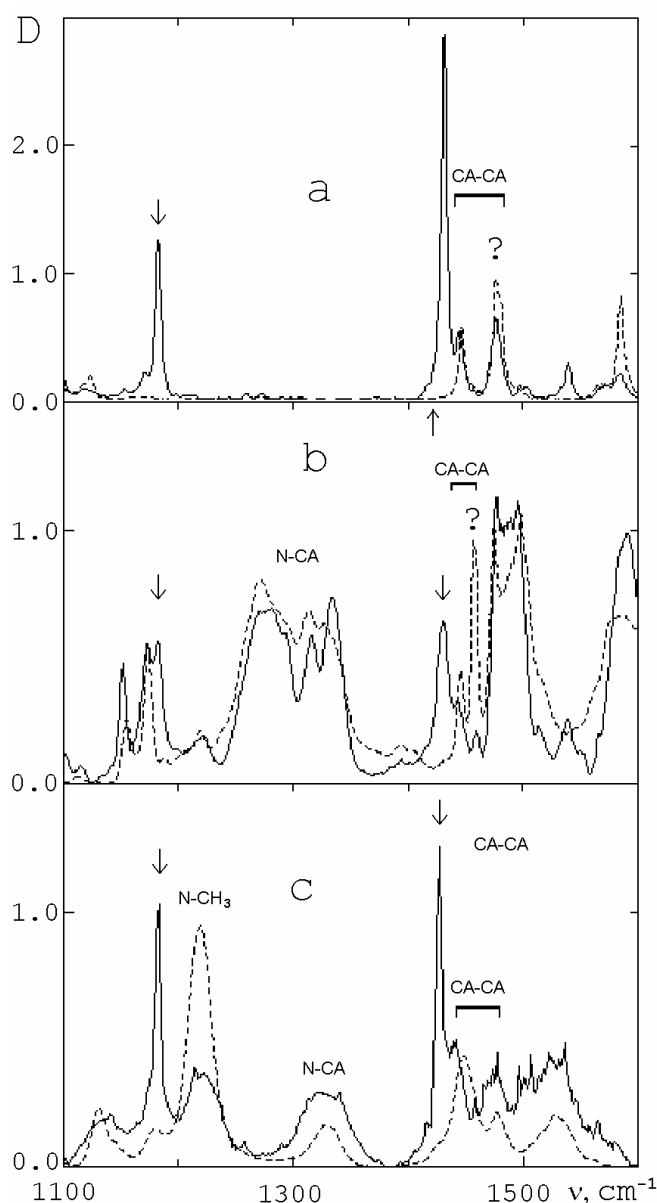


Рис. 4.1. Спектры оптической плотности, включающие валентные колебания С-Сl молекул хлорбензола: а - спектр хлорбензола (пунктир) и монокристалла $C_{60}/ХБ$ (сплошная кривая); б - спектр ТМПД (пунктир) и монокристалла $C_{60}/ТМПД$ (сплошная кривая). Спектры кристаллов $C_{60}/ХБ$ и $C_{60}/ТМПД$ приведены к одинаковым значениям интеграла линии поглощения C_{60} 1183 см^{-1} (отмечены стрелкой). $T=300\text{K}$. На всех рисунках знак "?" обозначает линии с сильным поглощением, форму которых не удалось корректно прописать.

Из сравнения спектров рис. 4.1а видно, что полуширины и частоты колебательных мод хлорбензола в монокристалле практически не отличаются от таковых в собственно хлорбензоле. С учетом толщины исследовавшихся монокристаллов $C_{60}/ХБ$ и капли хлорбензола можно оценить соотношение концентраций молекул ХБ и C_{60} в кристалле как 1:20. Учитывая значительную концентрацию ХБ в этих кристаллах, мы будем называть их $C_{60}/ХБ$.

Спектры кристаллов $C_{60}/ХБ$ (рис. 4.1а) и $C_{60}/ТМПД$ (рис. 4.1б) приведены к одинаковым значениям интеграла линии поглощения C_{60} 1183 см^{-1} . Линии, определяемые валентным колебанием С-Сl (702 , либо 737 см^{-1}) отсутствуют в спектре пропускания ТМПД (пунктир рис. 4.1б). Однако подобные им линии 711 и 739 см^{-1} присутствуют в спектре монокристалла $C_{60}/ТМПД$ (сплошная кривая рис. 4.1б). Естественно предположить, что линии 711 и 739 см^{-1} в $C_{60}/ТМПД$ обусловлены ХБ. Тогда из сравнения интегральных интенсивностей этих линий в спектрах $C_{60}/ХБ$ и $C_{60}/ТМПД$ следует, что хлорбензол присутствует в $C_{60}/ТМПД$ в концентрации как минимум в 6 раз меньшей, чем в $C_{60}/ХБ$. Таким образом, содержание примеси ХБ в монокристалле $C_{60}/ТМПД$ менее 1 молекулы на 100 молекул C_{60} . Аналогичный вывод можно сделать и в отношении кристаллов $C_{60}/ТФА$.

На рис. 4.2 сплошными кривыми показаны спектры оптической плотности монокристаллов $C_{60}/ХБ$ (а), $C_{60}/ТФА$ (б), $C_{60}/ТМПД$ (с) в спектральном диапазоне, включающем внутримолекулярные колебания C_{60} 1183 и 1428 см^{-1} (отмечены стрелками). В кристаллах всех типов имеются характерные пары линий около 1500 см^{-1} . Подобные линии наблюдаются и в спектрах собственно ХБ, ТФА, ТМПД (пунктирные кривые). Они обусловлены колебаниями бензольного кольца, вероятнее всего, валентными колебаниями связей С-С [164]. Эти линии слабо изменяются в спектрах кристаллов $C_{60}/ХБ$, $C_{60}/ТФА$ по сравнению со спектрами свободных ХБ, ТФА. Так, например, линии 1446 и 1477 см^{-1} молекул ХБ лишь смещаются в



низкоэнергетичную сторону не более чем на 2 см^{-1} , не меняя своей формы.

Аналогичным образом ведут себя и моды ТФА $1445, 1457 \text{ см}^{-1}$. Однако в

Рис. 4.2. Спектры оптической плотности монокристаллов $\text{C}_{60}/\text{ХБ}$ (а), $\text{C}_{60}/\text{ТФА}$ (b), $\text{C}_{60}/\text{ТМПД}$ (с) (сплошные кривые) в спектральном диапазоне, включающем внутримолекулярные колебания C_{60} 1183 и 1428 см^{-1} (отмечены стрелками) и валентные колебания связей С-С бензольного кольца около 1500 см^{-1} . Пунктирными кривыми показаны спектры хлорбензола, ТФА, ТМПД. Спектры ТФА, ТМПД нормированы так, чтобы максимальное число их линий совпадало по интенсивности с их аналогами в кристаллах. $T=300\text{K}$.

$\text{C}_{60}/\text{ТМПД}$ (рис. 4.2с) линия ТМПД 1450 см^{-1} сдвинулась в область малых энергий, ее частота в кристалле 1439 см^{-1} . Линия ТМПД 1476 см^{-1} уширилась в длинноволновую сторону, ее центр масс находится при 1472 см^{-1} .

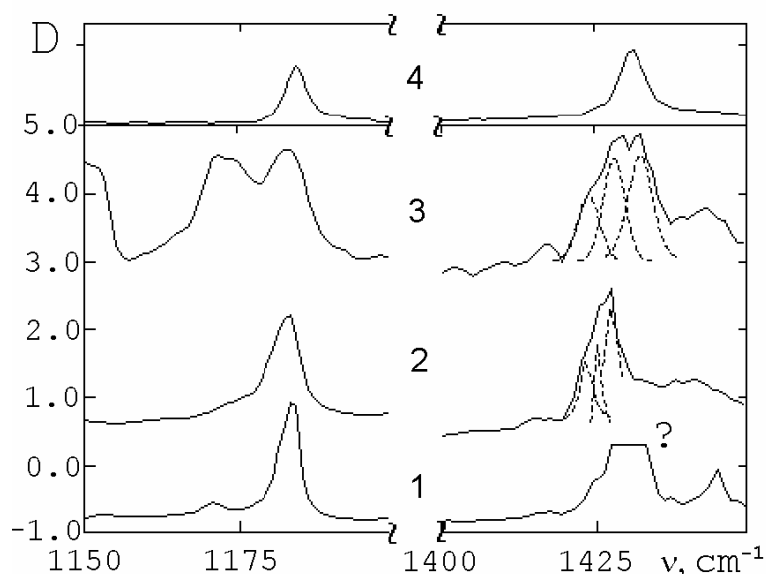
В соответствии с [165] колебательные моды около 1300 см^{-1} молекул ТФА (рис. 4.2b) и 1330 см^{-1} ТМПД (рис. 4.2c) определяются валентными колебаниями связей С-Н. В ТМПД имеются два типа С-Н связей: N-CH примерно на 0.0004 нм длиннее связи азота с бензольным кольцом. Из анализа рис. 4.2 видно, что линия 1330 см^{-1} ТМПД, по-видимому, отвечает последнему колебанию, тогда как низкочастотная мода 1220 см^{-1} определяется колебанием более длинной связи N-CH₃. На рисунке спектры ТФА и ТМПД нормированы так, что основное число их линий имеет интенсивности, близкие к их аналогам в спектрах кристаллов C₆₀/ТФА и C₆₀/ТМПД. В кристаллах C₆₀/ТФА колебательные моды по своим параметрам близки к модам свободного ТФА. В C₆₀/ТМПД линия поглощения 1330 см^{-1} уширена по сравнению с ТМПД и, что более существенно, наблюдается значительное перераспределение интенсивностей линий, определяемых колебанием связи С-Н. Интенсивность линии, обусловленной связью азота с бензольным кольцом, существенно выросла в кристалле, а ее ширина увеличилась, при этом уменьшилась интенсивность линии, определяемой колебанием связей N-CH₃.

Таким образом, в монокристаллах C₆₀/ХБ, C₆₀/ТФА строение молекул ХБ, ТФА мало изменяется в сравнении с свободным состоянием. Особенностью кристаллов C₆₀/ТМПД является заметное изменение колебаний, присущих С-Н и С-С связям молекул ТМПД. Таким образом, в кристаллах C₆₀/ТМПД межмолекулярное взаимодействие C₆₀ с ТМПД играет значительную роль и приводит к существенному возмущению структуры донора.

4.1.3. Влияние взаимодействия аминов ТМПД и ТФА с молекулами C₆₀ на спектр кристаллов комплексов в окрестности внутримолекулярных колебаний фуллера 1183 и 1428 см⁻¹

Рассмотрим спектр внутримолекулярных колебаний, определяемых молекулами C₆₀ в исследованных монокристаллах. На рис. 4.3 показаны спектры оптической плотности кристаллов в окрестности внутримолекуляр-

ных колебаний C_{60} 1183 и 1428 cm^{-1} . Линии 1183 cm^{-1} оказались практически идентичными в данных кристаллах. Сравнение со спектрами пропускания чистых пленок C_{60} (спектр 4 рис. 4.3) показывает, что мода 1183 cm^{-1} имеет примерно ту же частоту, что и в чистом фуллерите и лишь слегка уширена. Ее полуширина в чистом C_{60} составляет 4 cm^{-1} , в исследованных кристаллах – 5 cm^{-1} . Линия 1170 cm^{-1} на спектре 3 определяется колебанием ТФА. Более сложные особенности наблюдаются в структуре линии 1428 cm^{-1} .



В кристалле C_{60} /ТФА видно ее расщепление на линии 1428, 1433 cm^{-1} и слабо разрешенное плечо 1425 cm^{-1} (спектр 3 рис. 4.3). На рисунке представлен также пример разложения этой линии на составляющие компоненты в приближении лоренцевых осцилляторов.

Рис. 4.3. Спектры оптической плотности кристаллов C_{60} /ХБ, C_{60} /ТМПД, C_{60} /ТФА (спектры 1-3, соответственно) в области внутримолекулярных колебаний C_{60} 1183 и 1428 cm^{-1} . 4 - спектр пленки C_{60} (сапфировая подложка), полученной методом вакуумной сублимации. Пунктирные кривые - разложение моды C_{60} 1428 cm^{-1} на составляющие в приближении лоренцевых осцилляторов. $T=300K$.

В монокристалле C_{60} /ХБ (спектр 1 рис. 4.3) линия 1428 cm^{-1} имеет такое же энергетическое положение, как и в C_{60} /ТФА. Также наблюдается аналогичное плечо 1425 cm^{-1} , однако не видно расщепления. Последнее,

возможно, связано с тем, что в исследованных монокристаллах $C_{60}/ХБ$ пропускание падает практически до нуля около 1430 см^{-1} .

В монокристалле $C_{60}/ТМПД$ внутримолекулярная мода 1428 см^{-1} в целом сдвинута в низкоэнергетичную сторону по отношению к спектру чистого C_{60} , в отличие от спектров кристаллов $C_{60}/ХБ$, $C_{60}/ТФА$. В кристалле $C_{60}/ТМПД$ эта линия имеет слабо разрешенную структуру, которая указывает на расщепление данной моды на три колебания с частотами 1422, 1425 и 1427 см^{-1} (спектр 2 рис. 4.3). Заметим, что наблюдавшуюся тонкую структуру нельзя объяснить особенностями спектров ТФА, ТМПД, ХБ, которые не имеют линий в этой области.

Известно, что в чистом фуллерите мода 1428 см^{-1} трехкратно вырождена [166]. Если бы молекулы ТФА, ТМПД располагались в кристалле хаотичным образом, то можно было ожидать либо неоднородное уширение этой линии, либо ее асимметричную бесструктурную форму. Наличие отчетливо наблюдаемого расщепления линий на три компоненты в монокристаллах $C_{60}/ТФА$, $C_{60}/ТМПД$ можно попытаться объяснить тем, что в кристалле присутствуют комплексы C_{60} с амином, примесные комплексы $C_{60}/ХБ$ и собственно молекулы C_{60} . Однако такое предположение представляется нам маловероятным по следующим причинам. Во-первых, рентгеноструктурные измерения показали, что монокристаллы $C_{60}/ТФА$ и $C_{60}/ТМПД$ имеют гексагональную и тетрагональную симметрию, соответственно, без примеси кубической симметрии, характерной для чистого фуллерита [167]. Во-вторых, рентгеноструктурный анализ кристаллов $C_{60}/ТМПД$ показал их состав 1:1 [167]. Для кристаллов $C_{60}/ТФА$ анализ спектров оптического поглощения растворенных в толуоле кристаллов $C_{60}/ТФА$ также дает отношение компонентов C_{60} и ТФА равное 1:1. И, наконец, в данной работе получена оценка содержания ХБ в кристаллах $ХБ:C_{60}<1:100$. В то же время интенсивности трех компонент расщепленной моды 1428 см^{-1} близки, как видно из спектров 2 и 3 рис. 4.3.

Другой возможной причиной расщепления внутримолекулярного колебания C_{60} 1428 см^{-1} является более низкая симметрия решетки Бравэ монокристаллов C_{60} /ТФА и C_{60} /ТМПД. Однако в случае гексагональной и тетрагональной симметрии кристаллической решетки можно было ожидать подобное расщеплению моды 1428 см^{-1} расщепление и моды C_{60} 1183 см^{-1} , имеющей ту же симметрию в фуллерите, что и мода 1428 см^{-1} . Этого не наблюдается в эксперименте. Таким образом, в нашем случае симметрия решетки Бравэ кристалла, по-видимому, играет второстепенную роль.

Более вероятным объяснением природы расщепления моды C_{60} 1428 см^{-1} с сохранением структуры моды 1183 см^{-1} представляется замораживание вращения молекул C_{60} в исследованных кристаллах при $T=300\text{К}$, подобное известному ориентационному фазовому переходу в фуллерите при $T=250\text{К}$. В результате исследования температурной зависимости спектра внутримолекулярных колебаний фуллерита в [166] было обнаружено, что при $T<250\text{К}$ мода 1428 см^{-1} расщепляется на три линии, аналогичные по своей структуре наблюдавшимся нами. При этом мода 1183 см^{-1} оставалась нерасщепленной вплоть до $T=10\text{К}$. В чистом C_{60} свободное вращение молекул при высокой температуре сменяется такой их взаимной ориентацией, когда богатая электронами двойная связь между двумя гексагонами одной молекулы обращена к обедненному электронами пентагону соседней молекулы. Такое изменение локального кристаллического поля достаточно для расщепления моды 1428 см^{-1} [166], определяемой изменением длины двойной связи. При этом слабо меняются параметры колебания 1183 см^{-1} , определяемого тангенциальным движением двойной связи неизменной длины относительно пентагона.

В нашем случае замораживание вращения молекул является результатом взаимодействия их с аминами, приводящему к понижению симметрии молекул C_{60} по сравнению с чистым фуллеритом при $T=300\text{К}>250\text{К}$.

4.2. Низкоэнергетичные электронные переходы в монокристаллах фуллеритов C_{60} /ТФА и C_{60} /ТМПД

4.2.1. Спектры пропускания монокристаллов C_{60} /ТФА и C_{60} /ТМПД в области $0,2 \div 2,2$ эВ.

Отличительной особенностью монокристаллов C_{60} /ТМПД является наличие широкого электронного перехода с энергией 1,2 эВ (рис. 4.4). Эта особенность подобна появляющейся в спектре C_{60} при допировании щелочными металлами [168,169]. Однако мы считаем, что основная часть этого поглощения определяется полосой переноса заряда с ТМПД на C_{60} , в растворе она располагается около 1.7 эВ [98]. Низкоэнергетичное размытие края поглощения в кристаллах C_{60} /ТФА по сравнению со спектром C_{60} /ХБ также является длинноволновым крылом полосы переноса заряда с ТФА на C_{60} , которой в растворе соответствует линия поглощения около 2.2 эВ [98].

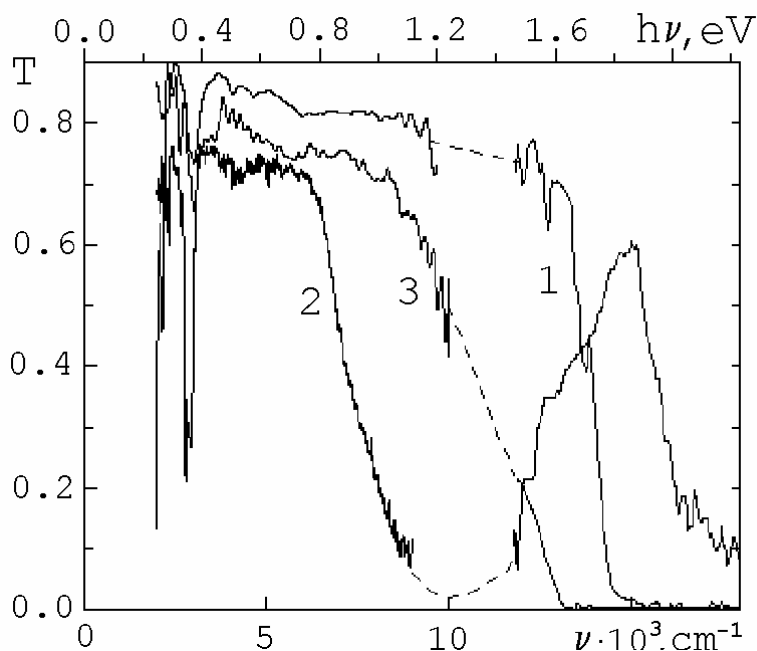


Рис. 4.4. Спектры пропускания монокристаллов C_{60} /ХБ, C_{60} /ТМПД, C_{60} /ТФА (1÷3, соответственно), включающие область электронных переходов. $T=300K$.

В соответствии с теорией донорно-акцепторной связи, разработанной Малликеном, волновую функцию донорно-акцепторного комплекса C_{60} с аминами можно представить как

$$\Psi_0 = \Psi_{C_{60}/Am} + \lambda \Psi_{C_{60}^-/Am^+} \quad (1)$$

$$\Psi_1 = \lambda \Psi_{C_{60}/Am} - \Psi_{C_{60}^-/Am^+},$$

$$\lambda \approx V/\Delta G \quad (2)$$

где Ψ_0 и Ψ_1 - волновые функции основного состояния и состояния с переносом заряда в донорно-акцепторном комплексе, V - интеграл межэлектронного взаимодействия между состояниями C_{60}^-/Am^+ и C_{60}/Am , ΔG - величина энергетической щели между C_{60}^-/Am^+ и C_{60}/Am . Предполагается образование слабого комплекса с переносом заряда: $\lambda \ll 1$, $V \ll \Delta G$ [170].

Оценка величины ΔG , полученная для систем с ТМПД и ТФА в ХБ, составляет 0,73 эВ и 1,73 эВ, соответственно [98]. Таким образом, темновой перенос электрона в растворе с образованием свободных ион-радикалов C_{60}^- и Am^+ термодинамически невозможен. Оценка величины V , полученная на основе измерения силы осциллятора полосы с переносом заряда, показала, что V лежит в диапазоне 0,06÷0,12 эВ [98]. Заряд, перенесенный на C_{60} , должен составить $(V/\Delta G)^2$ элементарного заряда в соответствии с (1), (2).

В кристалле энергетические зазоры могут существенно уменьшиться. Известно, например, что наименьший разрешенный в дипольном приближении электронный переход имеет энергию 3,75 эВ для C_{60} в растворе бензола [171]. В кристалле он расположен при 3,5 эВ [118]. В нашем случае кристаллический сдвиг перехода, соответствующего переносу электрона с ТМПД на C_{60} , составляет 0,5 эВ, поскольку аналогичный переход в растворе наблюдается при 1,7 эВ. При $T=300K$ такой сдвиг недостаточен для термического возбуждения электрона с ТФА на C_{60} в кристалле $C_{60}/ТФА$. Однако в $C_{60}/ТМПД$ ΔG может быть близким к 0,2 эВ. Поэтому, наряду с механизмом переноса, рассмотренным в теории Малликена, становится достаточно вероятным термическое возбуждение электрона ТМПД на C_{60} .

4.2.2. Перенос заряда с амина на C_{60} в монокристаллах фуллеритов C_{60}/TFA и $C_{60}/TMFD$

Оценку величины заряда, перенесенного с ТМФД на C_{60} , можно получить из зависимости спектрального сдвига колебания 1428 см^{-1} и заряда на C_{60} . Известно, что при легировании фуллерита щелочными металлами частота этой моды уменьшается примерно на 20 см^{-1} на один электрон, перенесенный на C_{60} [91]. В нашем случае данная мода смягчается в кристалле $C_{60}/TMFD$ мало, $\approx 4\text{ см}^{-1}$. Используя зависимость [91], получим, что при $T=300\text{K}$ на одну молекулу C_{60} перенесено ≈ 0.2 электрона. Эта величина, несомненно, является грубой оценкой, так как не принимается во внимание различие кристаллических структур $C_{60}/TMFD$ и фуллерита, легированного щелочными металлами. Величина перенесенного заряда в кристалле $C_{60}/TMFD$ больше, чем дает оценка для этого же комплекса в растворе, где $(V/\Delta G)^2$ составляет $0,01 \div 0,02$ электрона на одну молекулу C_{60} . Отсутствие переноса заряда в кристалле C_{60}/TFA связано с большей по сравнению с ТМФД энергетической щелью ΔG . Перенос заряда с ТМФД на C_{60} , естественно, приведет к искажению связей ТМФД и, следовательно, к изменению частот колебаний ТМФД в кристалле $C_{60}/TMFD$.

4.3. Заключение.

1. Выращены монокристаллы C_{60}/TFA , $C_{60}/TMFD$, устойчивые в аэробных условиях при $T=300\text{K}$. Измерены спектры их оптического пропускания в спектральном диапазоне от 600 до 16000 см^{-1} .

2. Обнаружено расщепление линии внутримолекулярного колебания C_{60} 1428 см^{-1} , связываемое с замораживанием вращения молекул C_{60} при $T=300\text{K}$ в результате их взаимодействия с молекулами ТФА или ТМФД.

3. Монокристаллы $C_{60}/TMFD$ отличаются от C_{60}/TFA меньшими частотами внутримолекулярного колебания C_{60} 1428 см^{-1} , колебаний связей С-С молекулы ТМФД, перераспределением интенсивностей линий,

определяемых колебаниями ее связей C-N, а также наличием электронного поглощения около 1.2 эВ. Эти результаты объясняются частичным переносом электрона с ТМПД на C₆₀ в монокристаллах. В монокристаллах C₆₀/ТФА не наблюдается заметного переноса электрона на C₆₀.

4. Установлено, что в монокристаллах, состоящих из молекул C₆₀ и третичных аминов, представлявшихся перспективными органическими донорами электрона, не удается получить металлическую фазу при T≤300К, в отличие от фуллерита C₆₀, легированного щелочными металлами.

ГЛАВА V

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПЛЕНКАХ C₆₀

Изучение перестройки энергетического спектра диэлектрического C₆₀ методом фотоиндуцированного поглощения (ФИП), позволяющего исследовать изменения энергетического спектра при введении небольшой концентрации фотовозбуждений однородно по объему кристалла, позволило ряду авторов получить ценную информацию об оптических переходах как в области фундаментального поглощения фуллерита, так и с участием различных возбуждений электронного типа, таких как синглетные и триплетные экситоны, поляроны.

Существуют различные точки зрения о причинах изменения энергетического спектра фуллерита при введении в него носителей. Так, в [132] спектры ФИП при высоком уровне возбуждения интерпретируются как оптические переходы в системе синглетных экситонов, в то время как в [118] они трактуются как фотоиндуцированное изменение спектра поглощения основного состояния фуллерита.

Изучение кинетики ФИП при высоком уровне возбуждения выявило неэкспоненциальный характер его релаксации [134]. Механизм релаксации ФИП при низком остался невыясненным [132].

В данной главе приводятся результаты исследований ФИП в пленках C₆₀ при высоком и низком уровне в спектральном диапазоне 0,08÷4,0 эВ, более широком по сравнению с исследовавшимся ранее, при температурах от 300К до 15К. Исследован механизм релаксации ФИП пленок C₆₀ при низкой интенсивности фотовозбуждения.

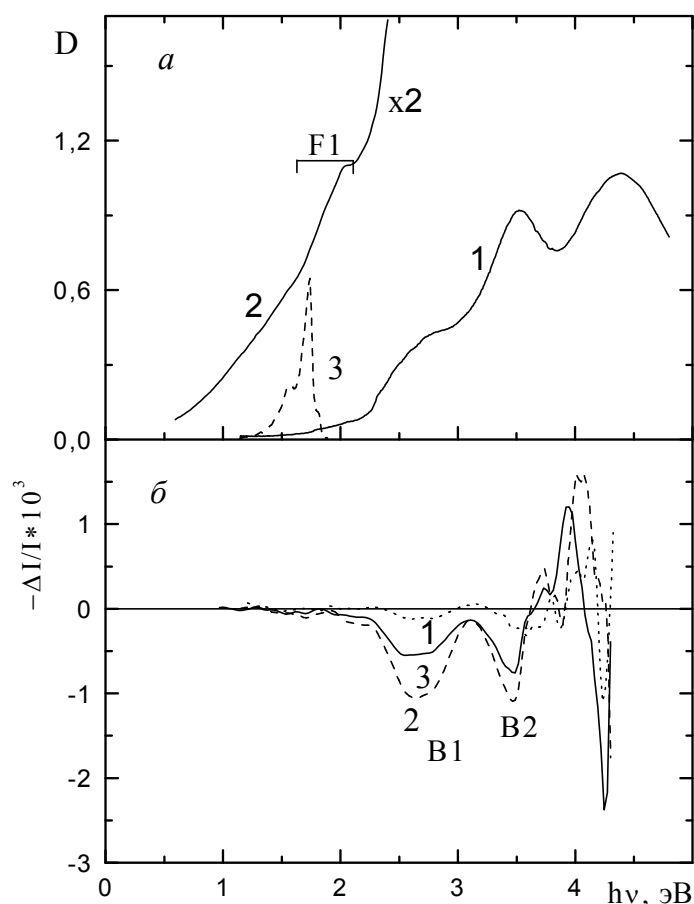
5.1. Методика эксперимента.

Исследовались пленки фуллерита толщиной $\cong 0,1$ и $2,0$ мкм, нанесенные на сапфировую подложку методом вакуумной сублимации порошка C_{60} . Качество пленок контролировалось с помощью оптического микроскопа и путем измерения ИК спектров пропускания. При температуре подложки около 100°C получались пленки с зеркальной поверхностью (размер кристаллитов ≤ 1 мкм). Измерения выполнялись на пленках с отчетливо выраженной текстурой. Рентгеновские исследования показали, что ось (001) кристаллитов фуллерита нормальна плоскости подложки. При увеличении температуры подложки до $200\div 300^\circ\text{C}$ пленки получались неоднородными по толщине, так как на фоне мелкокристаллической структуры вырастали объемные монокристаллы размером ≈ 10 мкм. В ИК спектре пропускания пленок не было обнаружено линий CO_2 (2350 см^{-1}) и линий, обусловленных колебаниями С-Н связей органического растворителя (2900 см^{-1}). Узкие линии поглощения соответствовали известным внутримолекулярным колебательным модам C_{60} .

Спектры ФИП в диапазоне энергий $1,1\div 4,0$ эВ измерялись с помощью призмного спектрографа и оптического многоканального анализатора, а в области $0,08\div 1,2$ эВ – с помощью Фурье-спектрометра. Фотовозбуждение осуществлялось либо непрерывным Ag^+ лазером ($h\nu = 2,54$ эВ) с плотностью мощности $P \leq 1$ Вт/см², либо эксимерным лазером на XeCl ($h\nu = 4,03$ эВ) с длительностью импульса 20 нс и частотой повторения 20 Гц (средняя $P = 60$ мВт/см², пиковая $P \cong 150$ кВт/см²). В обоих случаях измерялся интегральный по времени сигнал ФИП $-\Delta I/I = (I - I_1)/I$, где $I_1(\nu)$ и $I(\nu)$ – интенсивности прошедшего через пленку тестирующего света при лазерном возбуждении и без него, соответственно. В качестве тестирующего света использовалось излучение лампы накаливания с интегральной интенсивностью $P \cong 1$ Вт/см². Для устранения влияния дрейфа аппаратуры сигнал ΔI накапливали при мно-

гократном циклировании измерений спектров $I_l(\nu)$ и $I(\nu)$. Точность измерения $\Delta I/I$ составляла $\sim 10^{-5}$ в диапазоне 1,2÷4,0 эВ и $\sim 10^{-4}$ в области 0,08÷1,2 эВ.

Интенсивность люминесценции фуллерита мала при $T=300\text{K}$, однако при низкой температуре (пунктир 3 рис. 5.1а) она является существенной помехой для измерения ФИП. Поэтому в каждом цикле, кроме сигналов пропускания $I_l(\nu)$ и $I(\nu)$, измерялся и вычитался спектр люминесценции. Это позволяло убрать вклад люминесценции и влияние рассеянного лазерного света. Кроме того, при измерении ФИП неизбежной помехой является тепловой эффект (ТЭ): изменение пропускания света образцом в результате его нагрева при лазерном облучении. Влияние ТЭ усугубляется тем, что в нашем случае образец укреплялся в вакуумной полости гелиевого криостата.



Для выяснения спектральных особенностей ТЭ измерялось изменение оптического пропускания пленки $-\Delta I/I = [I(T) - I(T + \delta T)]/I(T)$ при варьировании ее температуры на $\delta T = 4^\circ\text{C}$ с помощью печи, помещенной около образца.

Рис. 5.1. а) Спектры оптической плотности пленок C_{60} толщиной 0,1 (кривая 1) и 2,0 мкм (кривая 2) на сапфировой подложках при $T=300K$. Кривая 3 – спектр люминесценции при $T=15K$ в относительных единицах. б) Тепловой эффект при нагреве пленки C_{60} толщиной 0,1 мкм на $4^{\circ}C$ при $T=270(1)$, $170(2)$ и $90K(3)$.

Из спектра оптической плотности рис. 5.1а (кривая 1) следует, что лазерное возбуждение тонкой пленки при $h\nu=4,03$ эВ близко к объемному. Поэтому можно считать, что пленка прогревается однородно и данный способ определения спектральных особенностей теплового эффекта при лазерной подсветке правомочен. Результаты этих измерений для пленки C_{60} на сапфировой подложке приведены на рис. 5.1б. Спектральные особенности ТЭ при $T=300K$ и их связь со спектром фундаментального поглощения (рис. 5.1а, кривая 1) обсуждались в [118]. С понижением температуры до $T=170K$ возрастают интенсивности линий В1 и В2, соответствующих уменьшению поглощения в линиях 2,7 и 3,5 эВ спектра ФИП. В отличие от ТЭ при 300К при низких температурах заметное уменьшение поглощения наблюдается и в спектральном диапазоне 1,5÷2,3 эВ. Дальнейшее понижение температуры до 90К приводит к уменьшению влияния ТЭ на спектр ФИП.

Для измерения кинетики ФИП луч непрерывного Ar^+ 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 $h\nu=1,2$ эВ регистрировались фотоумножителем и накапливались (256 раз) с помощью цифрового осциллографа. Для регистрации кинетики с временами релаксации больше 1 с использовался двухкоординатный самописец.

5.2. Фотоиндуцированное поглощение в пленках C_{60} в диапазоне 0,08÷4,0 эВ при температурах 15-300 К. Экспериментальные результаты.

Измерения спектров ФИП проводились при высоком уровне импульсного фотовозбуждения и низком уровне непрерывного возбуждения.

5.2.1. Спектры при высоком уровне возбуждения

При $T=300\text{K}$ спектр оптической плотности исследовавшихся пленок фуллерита толщиной $0,1\text{ мкм}$ (рис. 5.2а) аналогичен полученным ранее в ряде работ, например [79], и состоит из разрешенных в дипольном приближении в молекуле C_{60} переходов $3,5$ и $4,4\text{ эВ}$ и запрещенных переходов F1 и F2 с красными границами около $h\nu=1,65$ и $2,25\text{ эВ}$. Красную границу перехода F1 сложно определить в спектре тонкой пленки. Однако в спектре пленки толщиной 2 мкм (Спектр 2 рис. 5.1а) она отчетливо видна на фоне поглощения, монотонно уменьшающегося с понижением энергии фотонов до $h\nu=0,6\text{ эВ}$. Монотонно спадающее поглощение свидетельствует о наличии хвоста плотности состояний в исследовавшихся пленках. О том, что пленки фуллерита являются неупорядоченной системой, проявляющей свойства, характерные, например, для аморфного Si:H , было установлено ранее в [128,134].

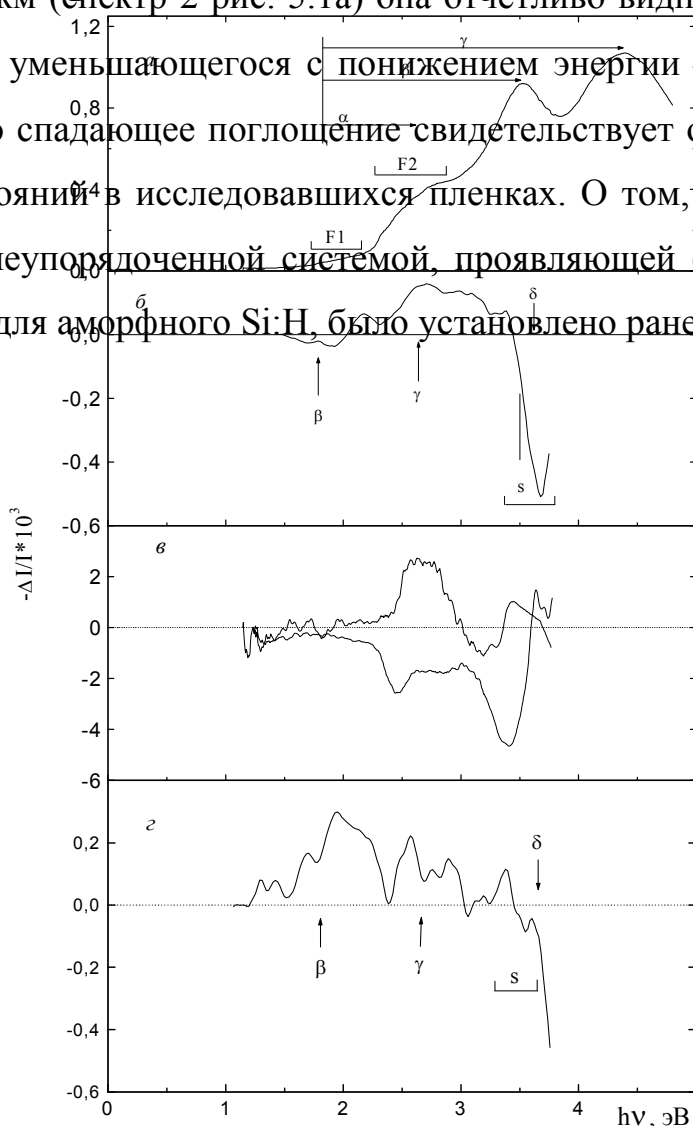


Рис. 5.2. Спектр оптической плотности (а) и фотоиндуцированного поглощения пленки C_{60} при возбуждении неравновесных носителей импульсным ХеС1-лазером с $h\nu=4,03$ эВ при $T=300, 90$ и $15K$ (соответственно б, в, г).

При 300К генерация фотовозбуждение импульсным лазером с $h\nu=4,03$ эВ приводит к спектру ФИП (рис.5.2б), существенно отличающемуся от спектра теплового эффекта (ТЭ). В спектре ФИП отсутствуют особенности В1 и В2 спектра ТЭ (рис. 5.1б). Поэтому при $T=300K$ разогревом пленки лазерным излучением можно пренебречь. В области перехода F1, где нет заметного ТЭ, в спектре ФИП наблюдается S-образная особенность: просветление в диапазоне $1,6\div 2,0$ эВ сменяется линией ФИП с максимумом около 2,2 эВ. Для перехода F2 поглощение возрастает при фотоинжекции электронно-дырочных пар, тогда как при нагреве оно уменьшается. Линии поглощения 3,5 эВ соответствует S-образная особенность в спектре ФИП. Ее форма и расположение точки перегиба свидетельствуют о длинноволновом смещении линии 3,5 эВ при фотовозбуждении. Кроме того, эта точка находится в области отрицательных значений ФИП, т. е. при фотоинжекции электронно-дырочных пар поглощение в максимуме линии 3,5 эВ уменьшается.

С понижением температуры до 90К ФИП трансформируется в просветление (рис. 5.2в). Однако это изменение не связано с фазовым переходом при 260К. В данном спектре отчетливо видны особенности В1 и В2, характерные для спектра ТЭ (рис. 5.1б). Таким образом, в этом случае измерялась комбинация сигнала ТЭ и собственно ФИП. При $T=90K$ не удалось устранить вклад ТЭ путем уменьшения плотности мощности лазерного возбуждения. На рисунке 5.2в верхняя кривая – это приближенный спектр собственно ФИП, полученный вычитанием спектра ТЭ с весом, позволяющим убрать характерные для теплового эффекта линии (соответствует нагреву пленки на $2^\circ C$). Качественно он близок к спектру ФИП при $T=300K$, но отличается на порядок большей интенсивностью.

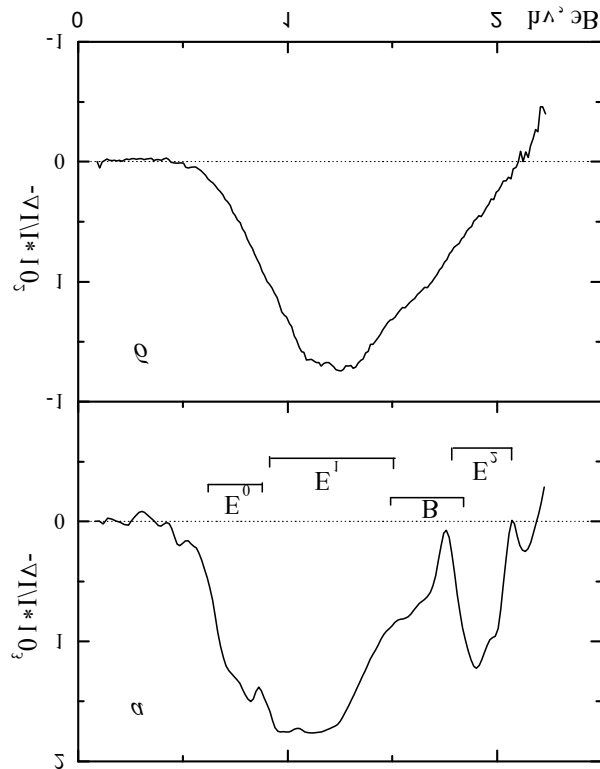
Снижение температуры до 15К вновь инвертирует эффект (рис. 5.2г): вид спектра подобен полученному при $T=300\text{К}$. Это является результатом уменьшения интенсивностей линий спектра ТЭ при понижении температуры от 90 до 15К. При $T=15\text{К}$ можно пренебречь вкладом ТЭ в измеряемое изменение поглощения, как и при $T=300\text{К}$.

Следует отметить, что увеличение лазерной мощности, либо толщины пленки C_{60} приводит к заметному вкладу ТЭ при измерении ФИП. Этим фуллерит существенно отличается от полупроводниковых фаз купратных ВТСП. Сложность измерения собственно ФИП в области фундаментального поглощения фуллерита можно объяснить его низкой теплопроводностью, которая примерно в 10 раз ниже, чем в купратных соединениях, и составляет 0,4 и 1,2 Вт/м·К при 300 и 77К, соответственно [172]. Теплоемкость фуллерита уменьшается в 7 раз при понижении температуры от 300 до 100К [173]. Это позволяет объяснить сильное влияние ТЭ на спектры ФИП при $T\sim 90\text{К}$.

5.2.2. Спектры при низком уровне возбуждения

Спектры ФИП при низком уровне непрерывного фотовозбуждения ($P\leq 1\text{ Вт/см}^2$) исследовались в спектральном диапазоне от 0,08 до 2,2 эВ. Оказалось, что в области 0,08÷1,6 эВ фотовозбуждение практически не изменяет пропускания тонкой пленки толщиной $s=0,1\text{ мкм}$, по крайней мере, на уровне $\Delta I/I=10^{-4}$, определяющем уровень шума. Анализ ФИП и пропускания света пленкой фуллерита толщины s с помощью соотношений, представленных в [174], показал, что в нашем случае при $s=2\text{ мкм}$ ФИП определяется фотоиндуцированным изменением коэффициента поглощения Δk , по крайней мере, в спектральном диапазоне $h\nu\geq 0,6\text{ эВ}$, а фотоиндуцированным изменением отражения света можно пренебречь. В этом случае сигнал ФИП пропорционален толщине пленки, $-\Delta I/I \sim s\Delta k$. Поэтому для увеличения чувствительности методики мы исследовали ФИП пленки C_{60} толщиной 2 мкм, ее спектр оптической плотности представлен на рис. 5.1а кривой 2.

Как видно из рис. 5.3а, при $T=15\text{K}$ возбуждение фуллерита непрерывным аргоновым лазером приводит к появлению широкой линии поглощения с максимумом $E_1 \approx 1,1$ эВ, на низкоэнергетичном краю которой имеется особенность $E_0 \approx 0,8$ эВ, и линии поглощения $E_2 \approx 1,9$ эВ. При снижении интенсивности фотовозбуждения интенсивности особенностей E_1 , и E_2 синхронно уменьшаются (рис. 5.4а). Амплитуда сигнала ФИП при $h\nu=1,1$ и



1,9 эВ зависит от плотности лазерной мощности как $P^{1/2}$ (рис. 5.5).

Рис. 5.3. Спектр фотоиндуцированного поглощения свежеприготовленной (а) и состарившейся (б) пленки C_{60} толщиной 2 мкм при возбуждении электронно-дырочных пар непрерывным Ar^+ лазером ($h\nu=2,54$ эВ). Плотность мощности $P=1$ Вт/см², $T=15\text{K}$

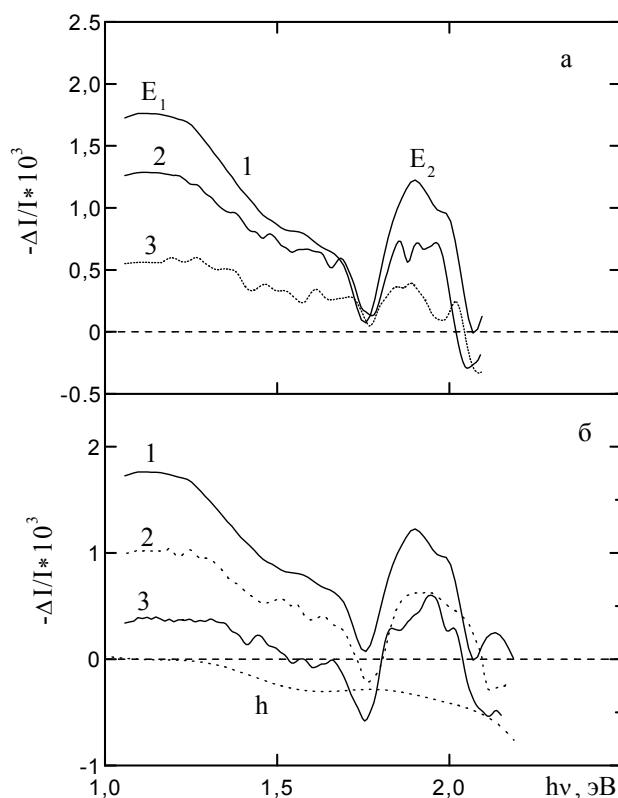


Рис. 5.4. а) Спектр фотоиндуцированного поглощения пленки C_{60} толщиной 2 мкм при разных плотностях лазерной мощности $P=1000, 250$ и 45 мВт/см 2 (кривые 1, 2, 3, соответственно), $T=15$ К. б) Температурная зависимость ФИП при $P=1$ Вт/см 2 , $T=15, 60$ и 90 К (кривые 1, 2, 3, соответственно). h - спектр теплового эффекта при $T=90$ К.

При $T > 40$ К ФИП при $h\nu \approx 1,7$ эВ и $h\nu \geq 2,0$ эВ принимает отрицательные значения. Это объясняется увеличением вклада ТЭ в измеряемый спектр при повышении температуры. При $T=15$ К доля теплового эффекта мала. Однако при $T=90$ К в спектре ТЭ имеется заметное уменьшение поглощения при $h\nu \geq 1,5$ эВ (пунктир h рис. 5.4б). Поэтому при расчете температурной зависимости интенсивность линии 1,9 эВ измерялась относительно спектра ТЭ.

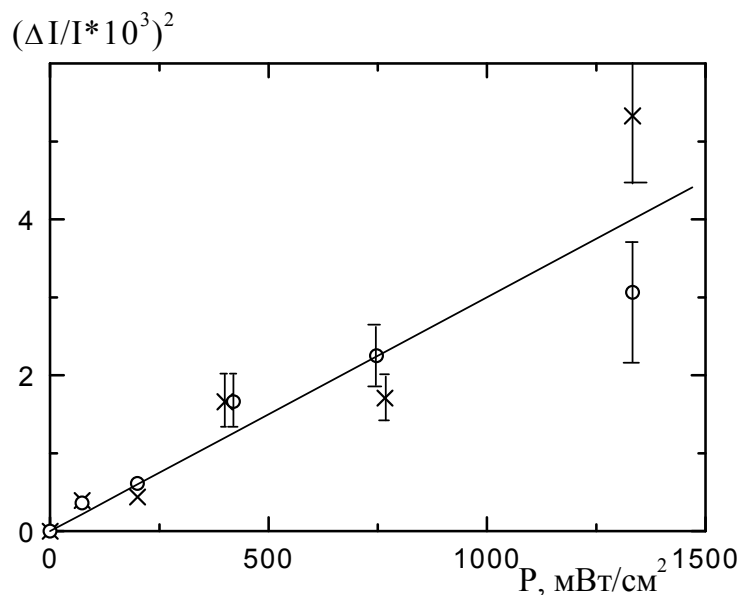
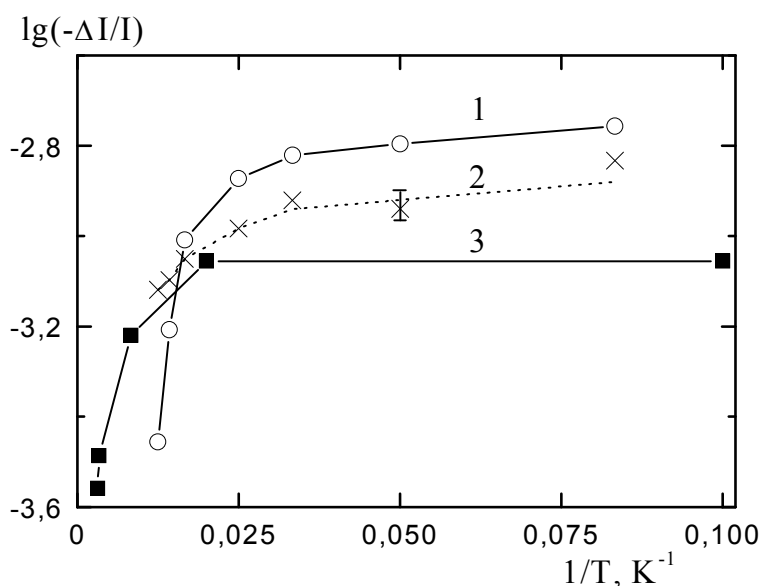


Рис. 5.5. Зависимость квадрата фотоиндуцированного поглощения в пленке фуллерита толщиной 2 мкм при $h\nu=1,1$ (o) и 1,9 эВ (x) от плотности мощности лазерного возбуждения, $T=15\text{K}$.

Рис. 5.6. Температурная зависимость логарифма фотоиндуцированного поглощения при $h\nu=1,1$ и 1,9 эВ (кривые 1 и 2, соответственно) и интенсивности люминесценции при $h\nu=1,7$ эВ (кривая 3) в пленке фуллерита толщиной 2 мкм. Плотность мощности лазерного возбуждения $P=1\text{ Вт/см}^2$.

Из рис. 5.6 видно, что интенсивность линии ФИП 1,1 эВ слабо зависит от температуры при $T<40\text{K}$ и резко уменьшается при приближении к $T=90\text{K}$. Интенсивность линии с энергией 1,9 эВ существенно слабее изменяется в температурном диапазоне от 15 до 90К.

5.2.3. Длинновременная эволюция фотоиндуцированного поглощения света в пленках C_{60}



Оказалось, что со временем оптические свойства пленок фуллерита изменяются. Исследование ФИП пленок, хранившихся в течение одного года, показало, что существенно возрастает величина ФИП в области $0,6\div 2,1$ эВ (рис. 5.3б). При этом спектральное положение ФИП практически неизменно, но его структура существенно отличается от спектра свежеприготовленной пленки (рис. 5.3а): в спектре состарившейся пленки отсутствуют особенности E_0 и E_2 . Следует отметить, что и в этой пленке, где ФИП, как минимум, в 10

раз больше, чем в свежеприготовленной, линий ФИП в спектральном диапазоне $0,08 \div 0,5$ эВ нами обнаружено не было.

Для того, чтобы выяснить, чем обусловлены вышеуказанные изменения спектров ФИП со временем, исследовались пленки двух типов: 1(a,b) – свежеприготовленные пленки и 2(a,b) – пленки, выращенные тем же методом год назад. Индекс (b) соответствует спектрам, измеренным через время, порядка одного месяца после измерений исходных спектров пленок (a).

Нами не было обнаружено существенного изменения формы спектра ФИП при варьировании плотности мощности. Поэтому кинетические свойства различных областей широкой линии ФИП можно считать близкими. Оказалось, что в пленках 1a зависимость ФИП (f) при $h\nu=1,2$ и $1,9$ эВ от плотности мощности лазера P определяется законом $f \cong P^{0.5}$ (зависимость 1 на рис. 5.7). Это указывает на бимолекулярный механизм рекомбинации фотовозбуждений, концентрация которых пропорциональна ФИП. Из рис. 5.7 видно, что и в частично состарившихся пленках 2a, где при заданном P ФИП в 10 раз больше, зависимость величины ФИП от плотности мощности лазера также подчиняется закону $f \cong P^{0.5}$ (зависимость 2), т.е. в частично состарившихся пленках 2a рекомбинация фотовозбуждений также определяется механизмом, близким к бимолекулярному, по крайней мере, при $P \leq 1,5$ Вт/см². При $P > 1,5$ Вт/см² наблюдается отклонение от корневой зависимости. В состарившейся пленке 2b зависимость стационарной величины ФИП f от плотности возбуждения 2 аппроксимируется законом близким к $f \cong P^{0.5}$ (зависимость 3). Это может указывать на трехчастичный механизм рекомбинации. Для окончательного вывода о механизме рекомбинации были проведены кинетические измерения

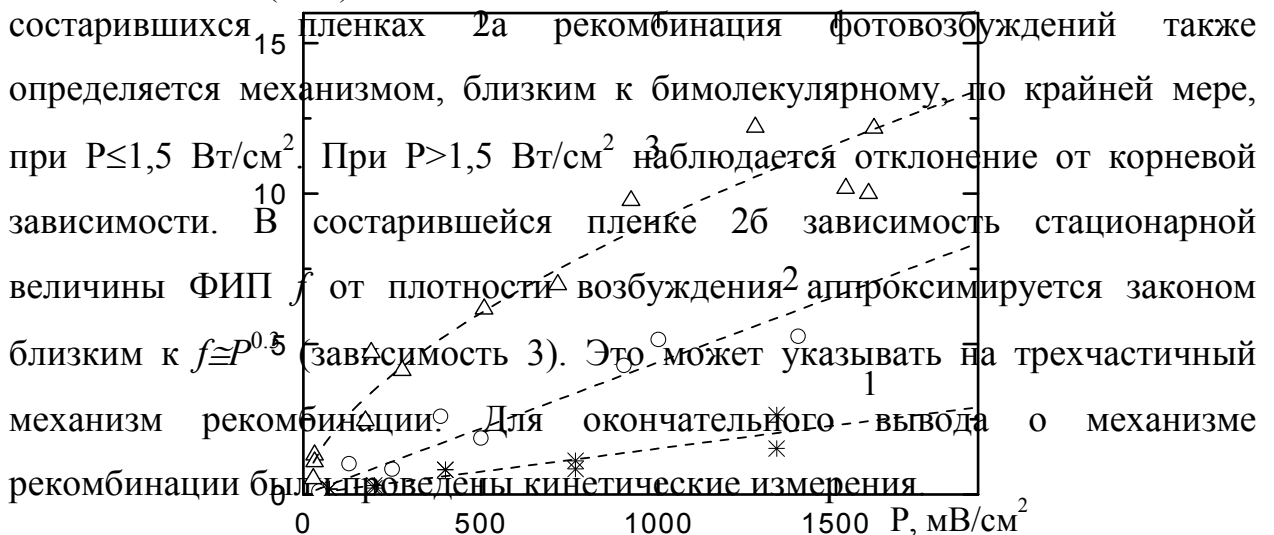


Рис. 5.7. Зависимость квадрата фотоиндуцированного поглощения в пленках C_{60} при $h\nu=1,2$ эВ от плотности лазерной мощности. 1 – свежеприготовленная пленка 1b, 2 – частично состарившаяся пленка 2a, 3 – состарившаяся пленка 2b. $T=15K$. Зависимости 1 и 2 растянуты по вертикали в 500 и 25 раз, соответственно.

На рис. 5.8 представлены временные зависимости нарастания и спада сигнала ФИП при возбуждении прямоугольными импульсами пленок, характеристики ФИП которых приведены на рис. 5.7. Из рис. 5.8 видно, что как в свежеприготовленных, так и в состарившихся пленках спад импульса ФИП – значительно более медленный процесс по сравнению с нарастанием. Поскольку симметрия нарастания и спада нарушена, кинетика ФИП не может быть описана в приближении линейной рекомбинации, при которой обе релаксационные кривые должны описываться одной и той же экспонентой с

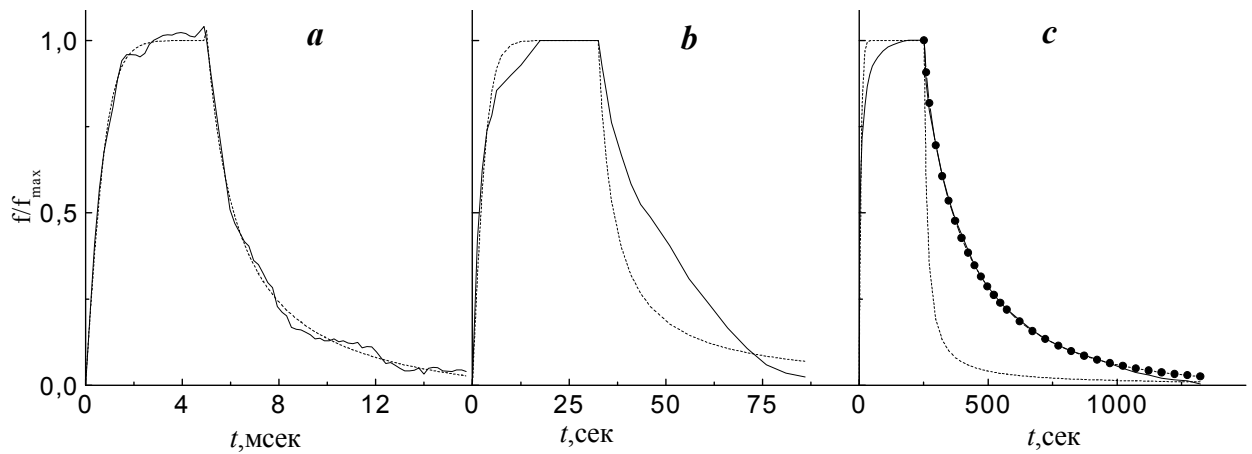


Рис. 5.8. Кинетика фотоиндуцированного поглощения в пленках фуллерита при $h\nu=1,2$ эВ, **a** – свежеприготовленная и **b** – частично состарившаяся пленка 2a, **c** – состарившаяся пленка 2b. $T=15K$. Возбуждение прямоугольными импульсами Ag^+ лазера с плотностью мощности $P=1,5$ Вт/см². Кривые сглажены и нормированы на стационарные значения ФИП. Штриховые линии – аппроксимация формулами (1), (2), точки – формулой (3).

независящей от P постоянной времени [113]. Такое поведение фронтов нарастания и спада импульсов ФИП, когда время достижения стационарной величины ФИП заметно меньше времени спада сигнала после выключения возбуждающего света, характерно для ряда механизмов рекомбинации: бимолекулярного, трехчастичного, рекомбинации через хвост плотности состояний и т.д.

Измерение температурной зависимости стационарной величины ФИП показало, что в свежеприготовленных и частично состарившихся пленках (зависимости 1 и 2 рис. 5.9а) при повышении температуры от 10 до 50К стационарная величина ФИП меняется очень слабо и начинает резко уменьшаться при $T > 50\text{К}$. В состарившейся пленке (кривая 3 рис. 5.9а) температурно-независимый участок сужен до интервала $10 \div 20\text{К}$. При увеличении температуры от 20 до 60 К ФИП уменьшается примерно по активационному закону с энергией активации 4 мэВ.

Измерение температурной зависимости стационарной величины ФИП показало, что в свежеприготовленных и частично состарившихся пленках (зависимости 1 и 2 рис. 5.9а) при повышении температуры от 10 до 50К стационарная величина ФИП меняется очень слабо и начинает резко уменьшаться при $T > 50\text{К}$. В состарившейся пленке (кривая 3 рис. 5.9а) температурно-независимый участок сужен до интервала $10 \div 20\text{К}$. При увеличении температуры от 20 до 60К ФИП уменьшается примерно по активационному закону с энергией активации 4 мэВ.

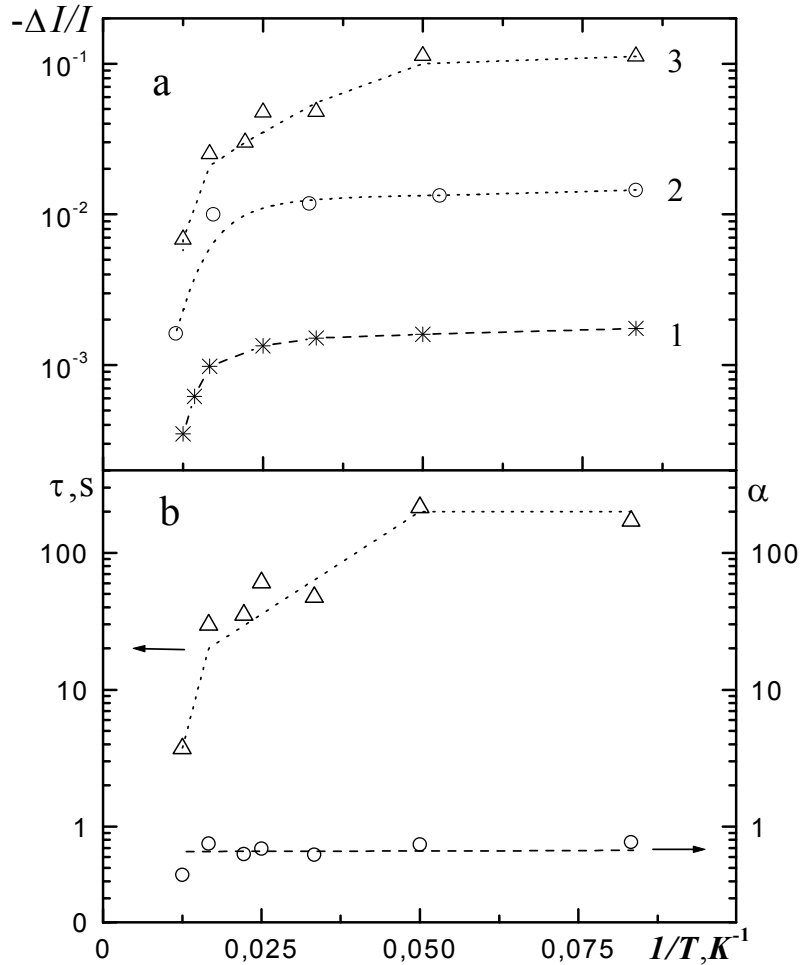
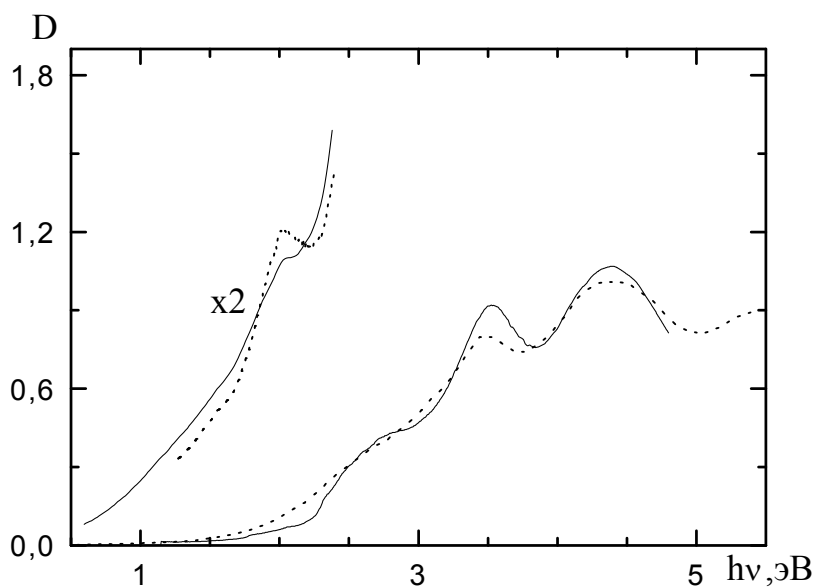


Рис. 5.9. а) Температурная зависимость фотоиндуцированного поглощения в пленках фуллерита при $h\nu = 1,2$ эВ. 1 – свежеприготовленная пленка 1b, 2 – частично состарившаяся пленка 2a, 3 – состарившаяся пленка 2b. Плотность мощности лазерного возбуждения $P=1,5$ Вт/см². б) Температурная зависимость параметров τ и α , определяющих спад импульса фотоиндуцированного поглощения, в состарившейся пленке 2b в соответствии с формулой (3).

В результате исследований выяснилось, что со временем меняются не только амплитуда и форма импульсов ФИП, но также и спектр оптической плотности пленок C_{60} в диапазоне от 0,2 до 5 эВ. На рис. 5.10 приведен спектр оптической плотности свежеприготовленной пленки толщиной $2\mu\text{m}$ (сплошная кривая слева). Видно, что в области энергий, меньших ширины запрещенной зоны $E_g \approx 2,3$ эВ [119], имеется поглощение, монотонно уменьшающееся к $h\nu \approx 0,6$ эВ. Это поглощение свидетельствует о наличии в исследованных нами пленках хвоста плотности состояний. Через месяц в этой пленке время спада ФИП увеличилось в 5 раз. При этом изменился и

спектр оптической плотности (левая пунктирная кривая рис. 5.10). На этом же рисунке приведены спектры оптической плотности свежеприготовленной пленки (1a) толщиной 0,1 мкм и состарившейся (2b) (сплошная и пунктирная кривые справа). В области электронного поглощения ($h\nu=2,3\div 5$ эВ) в состарившейся пленке наблюдается уширение линий, а именно, размытие запрещенного в молекуле C_{60} перехода 2,7 эВ, и уширение разрешенных в дипольном приближении переходов 3,5 и 4,5 эВ.

Рис. 5.10. Спектры оптической плотности пленок фуллерита при $T=15K$. Левая и правая сплошные кривые – спектры свежеприготовленных пленок толщиной 2 мкм (пленка 1a) и 0,1 мкм, соответственно. Пунктир – спектр частично состарившейся пленки

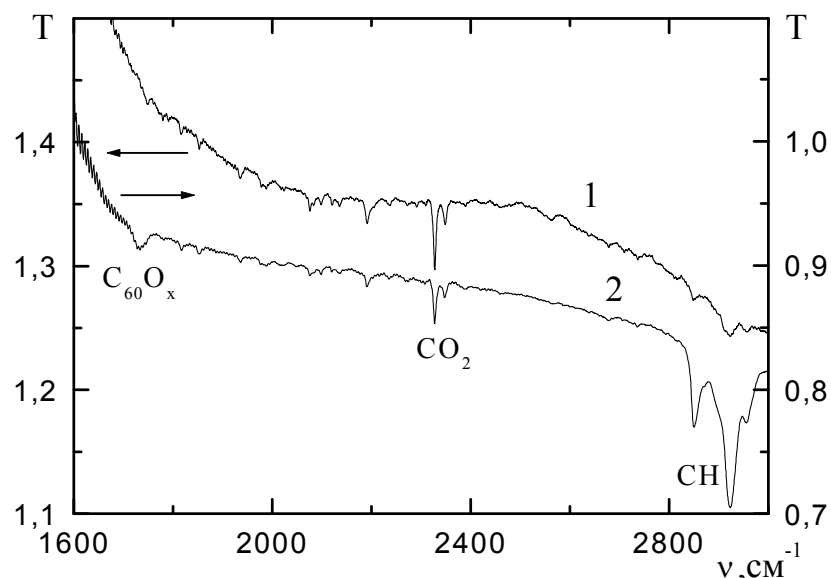


1b и состарившейся пленки толщиной 0,1 мкм.

Спектры пропускания свежеприготовленной (1a) и частично состарившейся (1b) пленки в диапазоне $1600\div 3000\text{см}^{-1}$ также показали различие между этими пленками (рис. 5.11). Пленка 1b примерно 3 месяца находилась в вакуумной полости криостата, и в ней периодически измерялось ФИП. Оказалось, что в ней возросла интенсивность линий, соответствующих колебаниям C-H (около 2900 см^{-1}), уменьшилась интенсивность линии CO_2 (2350 см^{-1}) и появилась линия, которая в [129] приписана валентным колебаниям $C_{60}-O_x$ (1730 см^{-1}). В пленках 2a, 2b интенсивности линий $C_{60}-O_x$ и C-H были существенно больше. Линии 2900 и

1730 см^{-1} практически отсутствовали в спектре свежеприготовленной пленки. Таким образом, в процессе старения адсорбированный пленкой атмосферный газ, либо остаточный газ вакуумной полости отогретого до $T=300\text{K}$ гелиевого криостата диффундирует в пленку. (На рис. 5.11 величина пропускания, большая 1, объясняется тем, что измерялся спектр пропускания пленки, находившейся на сапфировой подложке, и соотносился со спектром пропускания сапфировой подложки без учета коэффициента отражения на границе фуллерит-сапфир.)

Рис. 5.11. Спектры пропускания свежеприготовленной (1а) и частично состарившейся (1b) пленок фуллерита (1 и 2, соответственно) при 300К. Величина



пропускания выше 1 связана с тем, что спектр пропускания пленки на сапфировой подложке соотносился со спектром пропускания подложки без учета отражения на границе фуллерит-сапфир.

5.3. Обсуждение экспериментальных результатов.

5.3.1. Высокий уровень импульсного возбуждения

В соответствии с [132] первичными фотовозбуждениями в пленках фуллерита, также как и в изолированных молекулах C_{60} , являются синглетные экситоны Френкеля, которые могут конвертироваться в долгоживущие триплетные экситоны. Именно синглетные экситоны формируют спектр фотоиндуцированного поглощения в пикосекундном временном диапазоне

при высоком уровне возбуждения. Авторы [132] на основании одинаковой четности основного состояния молекулы C_{60} и синглетного экситона предположили, что при высоком уровне импульсного фотовозбуждения спектр ФИП должен быть подобен спектру поглощения основного состояния фуллерита, но сдвинут на величину энергии синглетного экситона (1,8 эВ). Таким образом, разрешенным в дипольном приближении переходам 3.5, 4.4 и 5.7 эВ (рис. 5.2а) в спектре поглощения фуллерита C_{60} должны соответствовать линии $\beta=1,7$, $\gamma=2,6$ и $\delta=3,9$ эВ в спектре ФИП. Последняя линия практически совпадает с энергией возбуждающего лазера, и поэтому не может быть зарегистрирована в нашем случае. В [132] наблюдалась линия ФИП с максимумом при 1,8 эВ, которая связывалась с поглощением света фотовозбужденными синглетными экситонами (переход β на рис. 5.2а). При этом было отмечено, что форма спектра ФИП в диапазоне 0,6÷2,2 эВ остается неизменной в интервале времени от 5 пс до 3 нс. Это свидетельствует о существенно большем времени конверсии синглетных экситонов в триплетные по сравнению с $\tau_{S1 \rightarrow T1}=1,3$ нс, характерным для молекул C_{60} в растворе. В нашем случае ФИП при импульсном возбуждении измерялось во временном диапазоне более 10 нс. При этом спектр при $T=15K$ (рис. 5.2г) подобен наблюдавшемуся в [132] при $T=300K$ в области энергий, меньших 2,2 эВ. В отличие от [132] мы измерили ФИП и при энергиях, больше 2,2 эВ. Следуя [132], естественно связать особенность γ в районе 2,3÷3,0 эВ с переходом 4,4 эВ в спектре оптической плотности. Таким образом, можно заключить, что, по крайней мере, при низких температурах в фуллерите C_{60} синглетные экситоны доминируют во временном диапазоне вплоть до десятков наносекунд, т.е. время синглет-триплетной конверсии $\tau_{S1 \rightarrow T1} \geq 10$ нс.

Спектр ФИП при комнатной температуре (рис. 5.2б) существенно отличается от спектра при $T=15K$. В нем отсутствует доминирующая при низких температурах линия β , ответственная за переход 1,8→3,5 эВ в

системе синглетных экситонов. В то же время наблюдается широкая линия поглощения с максимумом при 2,7 эВ, спектральное положение которой практически совпадает с одной стороны с расчетным значением спектрального положения перехода γ в системе синглетных экситонов и с другой стороны с энергией запрещенного перехода $F2$ (рис. 5.2а) из основного состояния фуллерита. По нашему мнению, при комнатной температуре основной вклад в спектр ФИП дает фотоиндуцированное изменение спектра поглощения основного состояния фуллерита. Наиболее вероятным объяснением спектра ФИП при $T=300\text{K}$ является фотоиндуцированное увеличение поглощения, связанного с дипольно-запрещенным в молекуле C_{60} оптическим переходом $F2$ с $h\nu=2,7$ эВ, вследствие обсуждавшегося в [118] эффекта кристаллического поля. В [118] была предложена модель смешивания симметричных волновых функций состояний, определяющих поглощение $h\nu=2,7$ эВ, с антисимметричной функцией состояний, формирующей разрешенный переход $h\nu=3,5$ эВ. Смешивание приводит к частичному снятию запрета на дипольно запрещенный переход $F2$ с $h\nu=2,7$ эВ. Оно определяется эффектом кристаллического поля и растет как при понижении температуры, так и при фотовозбуждении фуллерита. Таким образом, именно доминирующим влиянием эффекта кристаллического поля можно объяснить отсутствие линии 1,8 эВ и наличие интенсивной линии 2,7 эВ в спектре фотоиндуцированного поглощения при $T=300\text{K}$. Вкладом в сигнал ФИП поглощения синглетными экситонами при $T=300\text{K}$, по-видимому, следует пренебречь, так как в противном случае не удастся объяснить отсутствие линии поглощения β и присутствие линии γ .

5.3.2. Низкий уровень непрерывного возбуждения.

При низком уровне возбуждения непрерывным лазером, как было показано в [132], спектр ФИП пленок фуллерита формируется долгоживущими нейтральными фотовозбуждениями и носителями заряда – триплетными

экситонами и поляронами, соответственно. Линии около 1,2 и 1,8 эВ, наблюдаемые в спектре ФИП при 80К, интерпретировались в [132] как поглощение света фотовозбужденными триплетными экситонами. При 300К наблюдались линии поглощения 0,8 и 2,0 эВ, которые были отнесены к оптическим переходам в системе фотовозбужденных долгоживущих поляронов. В наших экспериментах спектры ФИП при низком уровне возбуждения непрерывным лазером, также как и в [132], существенно отличались от случая импульсного возбуждения с высокой плотностью мощности, прежде всего, наличием интенсивной линии поглощения с максимумом в районе 1,1 эВ (рис. 5.3). В спектре ФИП свежеприготовленных пленок (рис. 5.3а) наблюдалась также и линия поглощения E_2 с энергией 1,9 эВ. Интенсивности этих линий, определяемых триплетными экситонами в соответствии с [132], должны одинаковым образом зависеть от температуры и плотности мощности возбуждения. Последнее условие достаточно хорошо выполняется в нашем случае (рис. 5.5). Однако температурная зависимость интенсивности линии с энергией 1,9 эВ существенно слабее, чем линии с энергией 1,1 эВ (рис. 5.6). Это различие можно объяснить тем, что в нашем случае, помимо триплетных экситонов, заметный вклад в спектр ФИП вносит переход $h\nu=1,9$ эВ в системе фотовозбужденных синглетных экситонов [132]. Об этом же свидетельствуют близкие температурные зависимости интенсивности люминесценции синглетных экситонов с энергией 1,7 эВ и линии фотоиндуцированного поглощения с энергией 1,9 эВ (рис. 5.6).

Как уже отмечалось выше, со временем оптические свойства пленок фуллерита изменяются. В частности, в спектре ФИП пленки 2а, хранившейся в течение года, отсутствуют особенности E_0 и E_2 , а величина ФИП при 1,1 эВ на порядок больше, чем в свежеприготовленной пленке 1б (ср. рис. 5.3а,б). Исследовавшиеся пленки 1 и 2 были выращены в одинаковых условиях. Поэтому исходные концентрации дефектов в них были одинаковыми. Нами было установлено, что рекомбинационные параметры пленок медленно

меняются со временем. Так, в свежеприготовленной пленке 1а, находившейся постоянно в вакуумной полости гелиевого криостата, примерно через месяц время релаксации τ увеличилось в 5 раз при заданном уровне фотовозбуждения. Сравнение импульсов ФИП в пленках типа 2 (рис. 5.8b и 5.8c) показывает, что время спада импульса ФИП возросло в 10 раз после месяца работы с ней. При $P=1,5 \text{ W/cm}^2$ время спада импульса ФИП в ней стало равным примерно $\tau \cong 100 \text{ s}$, что в 10^6 раз превышает τ в свежеприготовленных пленках 1а. При этом стационарная величина ФИП составила 10%, т.е. в 10^2 раз больше, чем в свежеприготовленных пленках.

5.3.3. Исследование рекомбинационных параметров

Исследование рекомбинационных параметров спектров позволяет проанализировать механизм рекомбинации фотовозбуждений, а также изменение этого механизма по мере старения пленок фуллерита.

Полученная в наших экспериментах форма импульса ФИП, а также зависимость амплитуды сигнала ФИП от плотности мощности возбуждающего лазера для свежеприготовленных пленок указывают на бимолекулярный механизм рекомбинации фотовозбуждений, определяемый кинетическим уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = \beta k P - \gamma n^2$$

Решение этого уравнения при прямоугольных импульсах возбуждения дает временные зависимости нарастания и спада концентрации фотовозбуждений n , определяемые, соответственно, соотношениями [175]

$$n = (\tau\gamma)^{-1} th(t/\tau) \quad (1)$$

$$n = (\tau\gamma)^{-1} [1/(1 + t/\tau)] \quad (2),$$

где $\tau = (\gamma\beta kP)^{-0.5}$, γ - коэффициент рекомбинации; β - квантовый выход при P , соответствующей количеству фотовозбуждающих квантов в секунду в единице объема; k - коэффициент поглощения света, t - время.

В случае свежеприготовленных пленок кривые нарастания и спада удается аппроксимировать зависимостями (1) и (2), соответственно, (пунктиры рис. 5.8a) со среднеквадратичной ошибкой на точку менее 3%. Причем нарастание и спад ФИП могут быть описаны единым $\tau = 0,7 \cdot (1 \pm 0,1)$ мс при $P = 1,5$ Вт/см² и $T = 15$ К. 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 $\tau \cong P^{0.5}$. Контрольные измерения зависимости τ от P при $P = 0,3; 0,8$ и $4,0$ Вт/см² подтвердили эту закономерность. Таким образом, в свежеприготовленных пленках рекомбинация фотовозбуждений, определяющих ФИП $0,6 \div 2,1$ эВ, описывается бимолекулярным механизмом при плотности мощности лазерного возбуждения $P \leq 4$ Вт/см².

О том, что в частично состарившихся пленках наряду с доминирующим бимолекулярным механизмом появляется новый канал рекомбинации, свидетельствуют два факта: отклонение от корневой зависимости величины ФИП от плотности мощности P при $P > 1,5$ Вт/см² (зависимость 2 на рис. 5.7) и заметное отклонение кривых нарастания и спада от зависимостей (1), (2), наблюдаемое на рис. 5.8b. Штриховая кривая нарастания ФИП (рис. 5.8b) – приближение зависимостью (1) с $\tau = 4$ с. Приближение спада импульса ФИП зависимостью (2) с тем же τ (пунктир) уже заметно отличается от экспериментальной кривой, т.е. асимметрия нарастания и спада более сильная, чем для бимолекулярной рекомбинации. Последняя особенность усиливается в состарившейся пленке 2b (рис. 5.8c). Такая асимметрия кривых нарастания и спада качественно согласуется с трехчастичной, "кубической"

рекомбинацией. Однако, хотя зависимость стационарной величины ФИП от плотности возбуждения P удовлетворительно аппроксимируется зависимостью $f \cong P^{0.3}$, согласующейся с трехчастичным механизмом рекомбинации, форма спада импульса ФИП не описывается зависимостью $f(t) \cong (1+t/\tau)^{-0.5}$, характерной для трехчастичной рекомбинации свободных носителей в полупроводнике [175]. По нашему мнению, это связано с тем, что фотовозбуждения локализованы в хвостах плотности состояний. На то, что в исследованных пленках имеется высокая концентрация дефектов, формирующих хвост плотности состояний, указывают результаты измерения спектров оптической плотности пленок в спектральном диапазоне 0,2 ÷ 5,0 эВ, в которых наблюдается заметное поглощение в области энергий, меньших ширины запрещенной зоны $E_g = 2,3$ эВ (рис.5.10).

Исследования фотопроводимости фуллерита C_{60} [128], а также формы спада импульса ФИП при $h\nu = 2,05$ эВ в случае высокой плотности мощности лазерного излучения $P \cong 10^8$ Вт/см² [134] показали, что фуллерит следует рассматривать как разупорядоченную систему, подобную аморфному Si:H. Причем отсутствие температурной зависимости рекомбинационных параметров в широком диапазоне температур от 150 до 400К позволило авторам [134] заключить, что фотовозбуждения локализованы в хвостах плотности состояний и их рекомбинация происходит путем туннелирования. В наших экспериментах, как и в случае высокого уровня фотовозбуждения фуллерита [134], релаксация ФИП в пленке 2b хорошо аппроксимируется Kohlrausch-Williams-Watts зависимостью, наблюдавшейся в разупорядоченных системах,

$$f(t) \cong \exp[-(t/\tau)^\alpha], \quad (3)$$

где $0 < \alpha < 1$. Точки на рис. 5.8с являются приближением результатов эксперимента формулой (3) со среднеквадратичной ошибкой на точку 1% при параметрах $\tau = 180$ с и $\alpha = 0,7$.

Неэкспоненциальный спад (3) может описывать рекомбинацию локализованных фотовозбуждений как путем туннелирования, так и путем многократного захвата фотовозбуждений, термически активированных выше уровня подвижности. При этом туннелирование может быть двух типов: туннелирование между дефектами с одинаковыми энергетическими состояниями и термически активированные прыжки по ближайшим соседям. Наши измерения температурной зависимости стационарной величины ФИП в свежеприготовленных и частично состарившихся пленках показывают, что в температурном интервале $10\div 60\text{K}$ эта зависимость довольно слабая. В соответствии с [134] ее можно объяснить туннелированием локализованных фотовозбуждений между потенциальными ямами дефектов, формирующих хвост плотности состояний.

Аналогично температурной зависимости ФИП ведет себя и зависимость $\ln\tau$ от $(1/T)$ для состарившейся пленки (рис. 5.9b). При этом α , как видно из этого же рисунка, практически не зависит от температуры. В соответствии с механизмом многократных захватов фотовозбуждений экспоненциально распределенными состояниями дефектов, формирующих хвост плотности состояний, τ описывается законом Аррениуса, что близко к наблюдаемому нами, но при этом α должна линейно расти с повышением температуры [176,177]. В нашем же случае α от температуры практически не зависит (рис. 5.9b). Поэтому в состарившихся пленках фотовозбуждения не активируются теплом выше уровня подвижности. Рекомбинация осуществляется термически активированным туннелированием между ближайшими дефектами.

Представляется интересным выяснить механизм постепенного уменьшения коэффициента рекомбинации γ в случае бимолекулярного механизма в свежеприготовленных и частично состарившихся пленках, а также изучить переход к термически активированному туннелированию между ближайшими дефектами. Предположим, что в свежеприготовленных

пленках концентрация дефектов столь высока, что волновые функции локализованных фотовозбуждений эффективно перекрываются с ближайшей потенциальной ямой, образуя зону электронных состояний. Подвижность фотовозбуждений в такой зоне высока. При снижении концентрации дефектов зона постепенно разрушается, что приводит к уменьшению γ в пленках 2а. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты исследования спектров оптической плотности в диапазоне 0,5÷5 эВ (рис. 5.10) Монотонный хвост поглощения, простирающийся до 0,6 эВ, указывает на то, что, в исследованных свежеприготовленных пленках имеется высокая концентрация дефектов, формирующих хвост плотности состояний. Пунктирная кривая слева на рис. 5.10 показывает, что по мере старения пленки коэффициент поглощения в диапазоне от 1,2 до 2,4 эВ уменьшается везде, кроме усиливающейся особенности около 1,9 эВ. Это уменьшение поглощения свидетельствует в пользу того, что по мере старения пленок снижается концентрация дефектов, формирующих мелкие состояния.

Весьма вероятно, что возникающие при старении пленок дефекты формируют глубокие хвосты плотности состояний, которые также приведут к уменьшению γ . Из рис. 5.11 видно, что старение пленок сопровождается образованием дефектов в виде $C_{60}O_x$, СН. Известно [178], что, по крайней мере при комнатной температуре, освещение фуллерита приводит к увеличению коэффициента диффузии кислорода примерно в 10 раз и активирует взаимодействие C_{60} с кислородом. В результате образуются соединения $C_{60}O_x$, где x может принимать значения от 1 до 4. При этом в спектре оптической плотности в области электронных переходов ($h\nu=2\div5$ эВ) наблюдалось уширение линий, аналогичное обнаруженному нами в состарившейся пленке (рис. 5.10). При фотоокислении C_{60} в [178] наблюдалось также уменьшение интенсивностей линий фононов фуллерита. Эти особенности фотоокисленного фуллерита объяснялись взаимодействием молекул C_{60} с кислородом, в результате чего концентрация неискаженных

молекул C_{60} уменьшается. Не исключено, что именно дефекты типа $C_{60}O_x$ и, возможно, SH ответственны за изменение механизма рекомбинации в процессе старения пленок фуллерита.

Причина уменьшения концентрации дефектов, формирующих мелкие состояния в хвосте плотности электронных состояний, остается невыясненной. Этими дефектами могут быть границы зерен поликристаллической пленки, разориентированные молекулы C_{60} , примеси и т.д. Рентгеноструктурные исследования показали наличие текстуры в свежеприготовленной пленке (ось (001) преимущественно перпендикулярна поверхности подложки) в отличие от состарившейся (разориентированный поликристалл). Не исключено, что лазерное освещение способствует перестройке структуры границ зерен. Однако этот вопрос требует специальных исследований.

Следует отметить, что ФИП во всех исследованных пленках резко уменьшается при $T \cong 80K$ (рис. 5.9). В [83] было показано, что в монокристалле C_{60} при T_g от 80 до 90 К (в зависимости от скорости охлаждения кристалла) происходит фазовый переход, соответствующий замораживанию ориентационного беспорядка. Концентрация разориентированных молекул (гексагон, а не пентагон молекулы обращен к двойной С-С связи соседней молекулы) составляет примерно 18% при $T < 90K$ и монотонно возрастает с увеличением температуры от 90 до 260К. Не исключено, что такие дефекты структуры могут влиять на изменение скорости рекомбинации и соответственно стационарной величины ФИП. Против такого объяснения говорит то, что в соответствии с [83] концентрация разориентированных молекул слабо меняется с увеличением температуры. Возможно, что уменьшение ФИП во всех рассмотренных пленках при $T \cong 80K$, близкой к T_g , является случайным совпадением и определяется термоактивацией фотовозбуждений выше уровня подвижности.

В заключение отметим, что фотоинжекция электронно-дырочных пар в фуллерите C_{60} приводит, в частности, к формированию поляронов, как и в

полупроводниковых фазах купратных ВТСП. Основное отличие спектров ФИП фуллерита от купратов заключается в отсутствии дополнительных электронных переходов, проявляющих свойства многочастичных комплексов в купратах. В спектре ФИП купратов при увеличении темпа фотовозбуждения интенсивность дополнительных переходов росла сверхлинейно по отношению к интенсивности перехода, связанного с одиночным поляроном [124]. Этого не наблюдалось в фуллерите. Возможно, это является результатом отсутствия подрешетки спинов в фуллерите. В купратах взаимодействие спина дырки с антиферромагнитной подрешеткой меди может приводить к формированию спин-полярона.

5.4. Заключение.

Предложенная в [132] модель фотоиндуцированного поглощения (ФИП) пленок фуллерита C_{60} , объясняющая ФИП оптическими переходами в системе фотовозбужденных синглетных экситонов в случае короткоживущих фотовозбуждений и переходами в системе триплетных экситонов и поляронов для долгоживущих возбуждений, несомненно, применима. Однако необходимо принять во внимание и другой, дополнительный механизм, а именно, фотоиндуцированное увеличение коэффициента поглощения для запрещенных в дипольном приближении в молекуле C_{60} оптических переходов из основного состояния фуллерита (НОМО-LUMO) вследствие эффекта кристаллического поля.

Исследование кинетики фотоиндуцированного поглощения при низком уровне возбуждения позволило выяснить механизм релаксации ФИП. Было установлено, что в свежеприготовленных пленках фуллерита C_{60} триплетные экситоны и поляроны рекомбинируют в соответствии с бимолекулярным механизмом. По мере старения пленок ФИП возрастает до 10^2 раз. Кинетические измерения показали, что постепенное возрастание ФИП происходит вследствие уменьшения скорости рекомбинации

фотовозбуждений, в результате чего характерные времена их релаксации возрастают в 10^6 раз. Для объяснения полученных данных привлекается модель, в соответствии с которой пленки фуллерита относятся к классу разупорядоченных систем, в которых фотовозбуждения локализованы на дефектах структуры, формирующих хвост плотности состояний.

В частично состарившихся пленках, в которых времена релаксации фотовозбуждений в 10^3 - 10^4 раз больше, чем в свежеприготовленных пленках, сохраняется механизм рекомбинации, близкий к бимолекулярному. Анализ изменения спектров поглощения пленок указывает на то, что возрастание времени релаксации в этом случае обусловлено уменьшением концентрации дефектов, формирующих мелкие состояния.

В состарившихся пленках рекомбинация фотовозбуждений происходит иным образом, а именно, путем термоактивированного туннелирования фотовозбуждений, локализованных на глубоких состояниях дефектов.

Фотоинжекция электронно-дырочных пар в фуллерите C_{60} приводит, в частности, к формированию поляронов, как и в полупроводниковых фазах купратных ВТСП. Основное отличие спектров ФИП фуллерита от купратов заключается в отсутствии дополнительных электронных переходов, проявляющих свойства многочастичных комплексов в купратах. Возможно, это является результатом отсутствия подрешетки спинов в фуллерите. В купратах взаимодействие спина дырки с антиферромагнитной подрешеткой меди может приводить к формированию спин-полярона и его многочастичных комплексов. Таким образом, отсутствие дополнительных поляронных переходов в фуллерите можно рассматривать как дополнительный аргумент в пользу существования спин-поляронов в купратах.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы ИК спектры отражения света монокристаллами $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ в спектральном диапазоне $50\div 5500\text{ см}^{-1}$ для полупроводниковых фаз с различным содержанием кислорода.

2. Впервые получен полный спектр дипольно-активных оптических фононов стехиометрических монокристаллов La_2CuO_4 в поляризации $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$. Установлено, что спектр фононов не удается интерпретировать в рамках тетрагонального приближения при $T\leq 300\text{K}$. Показано, что при $T\leq 300\text{K}$ его необходимо интерпретировать в соответствии с орторомбической структурой кристалла. Произведено отнесение фононных мод орторомбической фазы.

3. Установлено, что при легировании кристаллов La_2CuO_4 кислородом в спектре оптических фононов появляются дополнительные линии. В результате исследования температурной зависимости отражения эти линии интерпретируются как колебательные моды, активные в спектре комбинационного рассеяния света и проявляющиеся в ИК спектре вследствие локальной потери центра инверсии и взаимодействия с автолокализованными дырками.

4. Установлено, что легирование диэлектрических монокристаллов La_2CuO_4 кислородом приводит к появлению в среднем ИК диапазоне серии электронных переходов, активных в поляризации $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$. Для объяснения прыжкового механизма проводимости по постоянному току, электронного континуума в дальней ИК области и серии переходов в среднем ИК-диапазоне в полупроводниковых фазах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ привлекается модель спин-поляронов и их многочастичных комплексов.

5. Получены устойчивые в аэробных условиях при $T=300\text{K}$ монокристаллы $\text{C}_{60}/\text{ТФА}$, $\text{C}_{60}/\text{ТМПД}$, в которых молекулы ТФА и ТМПД могли играть роль доноров электронов, и измерены спектры их оптического пропускания в спектральном диапазоне $600\div 16000\text{ см}^{-1}$. Обнаружен частичный перенос электрона с ТМПД на молекулу C_{60} . Показано, что

введение в фуллерит третичных аминов не приводит к появлению свободных носителей, в отличие от щелочных металлов.

6. Обнаружено расщепление линии внутримолекулярного колебания C_{60} 1428 см^{-1} , связываемое с замораживанием вращения молекул C_{60} в результате их взаимодействия с молекулами ТФА или ТМПД.

7. Установлено, что монокристаллы C_{60} /ТМПД отличаются от C_{60} /ТФА смягчением частоты внутримолекулярного колебания C_{60} 1428 см^{-1} , частоты колебаний связей С-С молекулы ТМПД и перераспределением интенсивностей линий, определяемых колебаниями ее связей, а также наличием электронного поглощения около 1,2 эВ. Эти результаты объясняются частичным переносом электрона с ТМПД на C_{60} , а электронный переход 1,2 эВ интерпретируется как переход с переносом заряда с молекулы ТМПД на C_{60} .

8. Показана необходимость учета эффекта кристаллического поля для описания фотоиндуцированного поглощения пленок фуллерита в развитие предложенной в литературе модели оптических переходов в системе фотовозбужденных синглетных экситонов для короткоживущих фотовозбуждений и переходов в системе триплетных экситонов и поляронов для долгоживущих возбуждений.

9. Обнаружено, что фотоиндуцированное поглощение в области энергий $0,6\div 2,1\text{ эВ}$ в пленках фуллерита C_{60} увеличивается в 100 раз по мере их старения. При этом время релаксации фотовозбуждений возрастает в 10^6 раз.

10. В результате исследования кинетики фотоиндуцированного поглощения впервые установлено, что в свежеприготовленных и частично состарившихся пленках фуллерита C_{60} фотовозбуждения (триплетные экситоны и поляроны) рекомбинируют в соответствии с бимолекулярным механизмом, а в состарившихся – путем термоактивированного туннелирования локализованных фотовозбуждений по ближайшим дефектам.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.G. Bednorz and K.A. Müller. Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
2. J. Bardin, L.N. Cooper, J.R. Schriffer. Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
3. Proc.Intern.Conf.on Materials and mechanisms of Superconductivity. High Temperature Superconductors III. Physica C **185-189**, (1991).
4. W.A. Little. Phys. Rev. A **134**, 1416 (1964).
5. В.Л. Гинзбург. ЖЭТФ **47**, 2318 (1964).
6. M.R. Schafroth. Phys. Rev. **96**, 1149,1442 (1954); **100**, 463 (1955).
7. А.И. Ахиезер. И.Я.Померанчук, ЖЭТФ **36**, 859 (1959).
8. Ю.А. Изюмов. УФН, **169**, 225 (1999).
9. A. Alexandrov, J. Ranniger. Phys. Rev. B **24**, 1164 (1981).
10. В.Л. Гинзбург, Е.К. Максимов. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, **5**, 1543 (1992).
11. J.D. Jorgenson et al. Phys.Rev.Lett. **58**, 1024 (1987).
12. J.D. Jorgensen, B.Dabrowski, Shiyou Pei, D.G.Hinks, L.Soderholm, B.Morosin, J.E.Schirber, E.L.Venturini, D.S.Ginley. Phys.Rev.B **38**, 11337 (1988).
13. B. Dabrowski, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, S. Pei, D.R. Richards, H.B. Vanfleet, and D.L.Decker. Physica C **162-164**, 99 (1989).
14. A.V. Bazhenov, C.B. Rezchikov, I.S. Smirnova, Physica C **273**, 9 (1996).
15. Т. Kajitani, Т. Onozuka, Y. Yamaguchi, M. Hirabayashi, Y. Syono. Jap. J.Appl. Phys. **26**, L1877 (1987).
16. D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton, D.C. Johnston, J.M. Newsam, C. R. Safinga, H.E. King. Phys. Rev. Lett., **58**, 2802 (1987).
17. R.D. Shannon. Acta Cryst. A. **32**, 751 (1976).
18. M. Zhang, R. Tao, S. Zhou, Chinese. Phys. Lett. **5**, 149 (1988).
19. W.E. Pickett. Rev. Mod. Phys., **61**, 433 (1989).
20. E.F. Skelton, W.T. Elam, D.V. Gubser, V. Letournean, M.S. Osofsky, S.B. Qadri, L.E. Toth, S.A. Wolf. Phys. Rev. B **36**, 5713 (1987).

21. N. Nücker, H. Romberg, M. Alexander, J. Fink to appear in *Studies of High Temperature Superconductors*, ed. By A. Narlikar, Nova Science Publishers.
22. L.F. Mattheiss. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1028 (1987)
23. R.L. Kurtz, R.L. Stockbauer, D. Mueller, A. Shih, L.E. Toth, M. Osofsky, and St.A. Wolf. *Phys. Rev. B* **35**, 8818 (1987).
24. J.C. Fuggle, P.J.W. Weijs, R. Schoorl, G.A. Sawatzky, J. Fink, N. Nücker, P.J. Durham, and W.W. Temmerman. *Phys. Rev. B* **37**, 123 (1988)
25. J.C. Fuggle, J. Fink, N. Nücker. *Int. J. Mod. Phys. B* **1**, 1185 (1988)
26. J. Orenstein, G. A. Thomas, D.H. Barkin, C.G. Bethea, B.F. Zevine, R. J. Cava, A.S. Cooper, D.W. Jr. Johnson, J.P. Remeika, E.A. Rietman. *Proceedings of the International Workshop on Novel Superconductivity*. Berkeley, 693, (1987).
27. V.I. Anisimov, M.A. Korotin, I.V. Afanasyev. *Ibidem.* **159**, 412 (1989).
28. J. Saylor, L. Takacs, C. Hohenemser, I.I. Budnik, B. Chamberland. *Phys. Rev. B* **40**, 6854 (1989).
29. D.C. Johnson, S.K. Sinha, A.J. Jacobson, J.M. Newsam. *Physica C* **153-155**, 572 (1988).
30. R.J. Birgeneau, G. Shirane. *Physical Properties of High Temperature Superconductors/ Ed. D.M. Ginsberg. – Singapore: World Scientific, (1989).*
31. M.A. Kastner, R.J. Birgeneau, T.R. Thurston, H.P. Jenssen, D.R. Gabbe, M. Sato, K. Fukuda, S. Shanuto, Y. Endoh, K. Yamada, G. Shirane. *Phys. Rev. B.* **38**, 6636 (1988).
32. А.С. Боровик-Романов, А.И. Буздин, Н.М. Крейнс, С.С. Кротов. *Письма ЖЭТФ*, **47**, 600 (1988).
33. D.A. Bonn, J.E. Greedan. C.V. Stager, and T. Timusk. *Solid State Commun.* **62**, 383 (1987)
34. Z. Schlesinger, R.L. Green, J.G. Bednorz, and K.A. Muller. *Phys. Rev. B* **35**, 5334 (1987).

35. P.E. Sulewski, A.J. Sievers, R.A. Buhrman, J.M. Tarascon, and L.H. Greene. Phys. Rev. B **35**, 5334 (1987).
36. D.A. Bonn, J.E. Greedan, C.V. Stager, T. Timusk, M.G. Doss, S.L. Herr, K. Kamaras, C.D. Porter, D.B. Tanner, J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, and L.H. Greene. Phys. Rev. B **35**, 8843 (1987).
37. N. Ogita, M. Udagawa, K. Kojima, K. Ohbayashi. J. of Phys. Society of Japan **57**, 3932 (1988).
38. G.L. Doll, J.T. Nichols, M.S. Dresselhaus, A.M. Rao, J.M. Zhang, G.W. Lehman, P.C. Eklund, G. Dresselhaus, A.J. Strauss. Phys. Rev. B **38**, 8850 (1988).
39. S.I. Herr, K. Kamaras, C.D. Porter, M.G. Doss, D.B. Tanner, D.A. Bonn, J.E. Greedan, C.V. Stager, T. Timusk. Phys. Rev. B **36**, 733 (1987).
40. G.A. Thomas, A.J. Millis, R.N. Bhatt, R.J. Cava, E.A. Rietman. Phys. Rev. B **36**, 736 (1987).
41. J. Orenstein, G.A. Thomas, D.H. Rapkine, C.G. Bethea, B.F. Levine, R.J. Cava, E.A. Rietman, D.W. Johnson. Phys. Rev. B **36**, 729 (1987).
42. Z. Schlesinger, R.T. Collins, V.W. Shafer, Phys. Rev. B **35**, 7232 (1987).
43. S. Sugai. Jap. J. of Appl. Phys. **26**, L1517 (1987).
44. G.L. Doll, J. Steinbeck, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A.J. Strauss, H.J. Zeiger. Phys. Rev. B **36**, 8884 (1987).
45. P.E. Sulewski, T.W. Noh, J.T. McWhirter, A.J. Sievers. Phys. Rev. B **36**, 5735 (1987).
46. P.C. Eklund, A.M. Rao, G.M. Lehman, G.L. Doll, M.S. Dresselhaus, P.J. Picone, D.R. Gabbe, H.P. Jenssen, G. Dresselhaus. J. Opt. Soc. Am. B **6**, 389 (1989).
47. M. Bassat, P. Odier and F. Gervais. Phys. Rev. B **35**, 7126 (1987).
48. Z. Schlesinger, R.T. Collins, M.F. Shafer, E.M. Engler. Phys. Rev. B **36**, 5275 (1987).

49. T. Brun, V. Grimsditch, K.E. Gray, R. Bhadra, V. Maroni, C.-K. Loong. *Phys. Rev. B* **35**, 8837 (1987).
50. G. Burns, F.H. Dacol, G. Kliche, W. König, M.W. Shafer. *Phys. Rev. B* **37**, 3381 (1988).
51. F. Gervais, P. Echegut, J.M. Bassat, P. Odier. *Phys. Rev. B* **37**, 9364 (1988).
52. F. Gervais, P. Echegut, J.M. Bassat, P. Odier. *Physika C* **153-155**, 637 (1988).
53. S. Tajima, S. Uchida, S. Knabe, K. Kitazawa, K. Fueki, S. Tanaka. *Jpn.J.Appl.Phys.* **26**, L432 (1987).
54. A.C. Nichol, F.L. Pratt, W. Hayes, C. Chen, B.E. Watts, B.M. Wanklyn. *J.Opt.Soc.Am.B* **6**, 403 (1989).
55. R.T. Collins, Z. Schlesinger, G.V. Chandrashekar, M.F. Shafer. *Phys. Rev. B* **39**, 2251 (1988).
56. S. Tajima, T.I do, S. Ishibashi, T. Itoh, H. Eisaki, Y. Mizuo, T. Arima, H. Takagi, S. Ushida. *Phys. Rev. B* **43**, 10496 (1991).
57. M. Shimada, M. Shimizu, J. Tanaka, H. Kojima. *Physika C* **193**, 277 (1992).
58. S.M. Varma, S. Schmitt-Rink and E. Abrahams. *Solid State Commun.* **62**, 681 (1987).
59. J. Orenstein, G.A. Thomas, D.H. Rapkine, C.G. Bethea, B.F. Levine, B. Batlogg, R.J. Cava, D.W. Jonson, Jr., and E.A.Rietman. *Phys. Rev. B* **36**, 8892 (1987).
60. J. Orenstein, D.H. Rapkine. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 968 (1988).
61. K. Kamaras, C.D. Porter, M.G. Doss, S.L. Herr, D.B. Tanner, D.A. Bonn, J.E. Greedan, A.H. O'Reilly, C.V. Stager, T. Timusk. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 969 (1988).
62. G.A. Thomas, D.H. Rapkine, S.L. Cooper, S-W. Gheong, A.S. Cooper, L.F. Schneemeyer, and J.V. Waszczak. *Phys. Rev. B* **45**, 2474 (1992).
63. S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura and S. Tajima. *Phys. Rev. B* **43**, 7942 (1991).
64. А.В. Баженов, В.Б. Тимофеев. *Сверхпроводимость* **3**, 1174 (1990).

65. G.A. Thomas, D.H. Rapkine, S.L. Cooper, S-W. Cheong and A.S. Cooper. Phys. Rev. Lett. **67**, 2906 (1991).
66. T. Koyama and M. Tachiki. Physica C **162-164**, 1509 (1989).
67. H.J. Ye, R.P. McCall, W.E. Farneth, E.M. McCarron and A.J. Epstein, Phys. Rev. B **43**, 10574 (1991).
68. D. Mihailovic, C.M. Foster, K. Voss and A.J. Heeger. Phys. Rev. B **42**, 7989 (1990).
69. W. Stephan and P. Horsch. Phys. Rev. B **42**, 8736 (1990).
70. J. Orenstein, G. A. Thomas, A.J. Millis, S.L. Cooper, D.H. Rapkine, T. Timusk, L.F. Schneemeyer, and J.W. Waszczak. Phys. Rev. B **42**, 6342 (1990).
71. H.W. Kroto J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. Nature **318**, 162 (1985).
72. Д.А. Бочвар, Д.Е. Гальперн. ДАН, сер. хим. **209**, 610 (1973).
73. R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S.J. Duclos, K.B. Lyons, B. Miller et al. Nature **350**, 320 (1991).
74. A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan. Nature **350**, 600 (1991).
75. N.B. Hannay et al. Phys. Rev. Lett. **14**, 225 (1965).
76. J.H. Schön, Ch. Kloc, B. Batlog. Nature **408**, 549 (2000).
77. K. Hedberg et al. Science **254**, 410 (1991).
78. J.M. Havkins et al. Science **252**, 312 (1991).
79. W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Haffman Nature **347**, 354 (1990).
80. Y. Saito, H. Shinohara, A. Ohshita. Jap.J.Appl.Phys. **A30**, L1068 (1991).
81. W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman et al. Nature **353**, 147 (1991).
82. P.A. Heiney, J.E. Fisher, A.R. McGhie, W.J. Romanov et al. Phys. Rev. Lett. **66**, 2911 (1991).
83. F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wühl, M. Haluska, H. Kuzmany. Phys. Rev. Lett. **69**, 3774 (1992).

84. R.E. Stanton, M.D. Newton. *J.Phys.Chem.* **92**, 2141 (1988).
85. F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbertto. *Chem. Phys. Lett.* **144**, 31 (1988).
86. K. Raghavachari, C.McM. Rohlfing Newton. *J.Phys.Chem.* **95**, 5768 (1991).
87. R. Jones, C.D. Latham, M.I. Heggie, V.J.B. Torres, S. Öberg, S.K. Estreicher. *Philos. Mag. Lett.* **65**, 291 (1992).
88. Y.H. Kim, F. Li, F. Diederich. *Phys. Rev. B* **45**, 10169 (1992).
89. L.R. Narashimhan, D.N. Stoneback, A.F. Hebard, R.C. Haddon, C.A.K. Patel. *Phys. Rev. B* **46**, 2591 (1992).
90. R.J. Nemanich, S.A. Solin, and D. Guerard. *Phys. Rev. B* **16**, 2965 (1977).
91. T. Pichler, R. Winkler and H. Kuzmany. *Phys. Rev. B* **49**, 15879 (1994).
92. D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flagan, R. E. Haufler, L. P. F. Chobante, L. J. Wilson. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4364 (1991).
93. D. Dubois, K.M. Kadish, S. Flagan, L.J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7773 (1991).
94. Y. Wang. *J. Chem. Phys.* **96**, 764 (1992).
95. L.Biczok, H. Linschitz, R.I. Walter. *Chem. Phys. Lett.* **195**, 339 (1992).
96. P.V. Kamat. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 9705 (1991).
97. J.W. Arbogast, C.S. Foote, M.Kao. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2277 (1992).
98. V.A. Nadtochenko, N.N. Denisov, I.V. Rubtsov, A.S. Lobach, P.P. Levin. In *Fullerenes. Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials*, Eds. K. M. Kadish, R. S. Ruoff, The electrochemical Society Inc., Pennington, 1645, (1994).
99. P.M. Allemand, K.C. Khemani, A.Koch, P. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Guner and J.D. Thompson. *Science* **253**, 301 (1991).
100. H. Klos, Rystau, W. Schultz, B. Gotschy, A. Skiebe, A. Hirsch. *Chem. Phys. Lett.*, **224**, 333 (1994).
101. S. Saito, A. Oshiiyama. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991).
102. H. Ajie et al. *J.Phys. Chem.* **94**, 8630 (1990).

103. W.Y. Ching, M.-Z. Huang, Y.-N. Xu, W.G. Harter, F.T. Chan Phys. Rev. Lett. **67**, 2045 (1991).
104. S. Narita, K. Ohashi, H. Kobayashi, T. Shibuya. Fullerene Science&Technology **1**, 291 (1993).
105. I. Laszlo, L. Udvardi Chem. Phys. Lett. **136**, 418 (1987).
106. K. Yabana, G.F. Bertsch. Chem. Phys. Lett. **197**, 32 (1992).
107. F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto. J.Chem. Phys. **97**, 6496 (1992).
108. S. Leach, M. Vervloet, A. Despres, E. Breheret, J.P. Hare, T.J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor, and D.R.M. Walton. Chem. Phys. **160**, 451 (1992).
109. C. Reber, L. Yee, J.Mc Kiernan, J.I. Zink, R.S Williams, W.M. Tong, D.A.A. Ohlberg, R.L. Whetten, F.Diederich. Chem. Phys. Lett. **95**, 2127 (1991).
110. Z. Gasyna, P.N. Schatz, J.P. Hare, T.J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. Chem. Phys. Lett. **183**, 283 (1991).
111. S.P. Sibley, S.M. Argentine, A.H. Francis. Chem. Phys. Lett. **188**, 187 (1992).
112. Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, W.-T. Lee, X.X. Bi, S.L. Ren, G.W. Lehman, G.T. Hager, P.C. Eklund. Phys. Rev. B **45**, 14396 (1992).
113. M. Matus, H. Kuzmany, E. Sohmen. Phys. Rev. Lett. **68**, 2822 (1992).
114. W. Guss, J. Feldmann, E.O. Göbel, C. Taliani, H. Mohn, W. Müller, P. Häussler, H.-U.ter Meer. Phys.Rev.Lett. **72**, 2644 (1994).
115. C. Hartmann, M. Zigone, G. Martinez, E.L. Shirley, L.X. Benedict, S.G. Louie, M.S. Fuhrer, A. Zettl. Phys. Rev. B **52**, R5550 (1995).
116. S. Kazaoui, R. Ross, N. Minami. Phys. Rev. B **52**, R11665 (1995).
117. Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Venkateswaran, D. Eastwood, R.L. Lidberg, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B **51**, 4547 (1995).
118. А.В. Баженов, А.В. Горбунов, К.Г. Волкодав. Письма в ЖЭТФ **60**, 326 (1994).

119. R. W.Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3924 (1992).
120. G. Gensterblum, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, J.P. Vigneron, Ph. Lambin, and A.A. Lucas. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2171 (1991).
121. J.M. Ginder, M.G. Roe, Y. Song, R.P. McCall, J.R. Gaines, and E. Ehrenfreund. *Phys. Rev. B* **37**, 7506 (1988).
122. A.V. Bazhenov, A.V. Gorbunov, K.B. Rezhnikov, T.N. Fursova, A.A. Zakharov, and M.B. Tsetlin, *Physica C* **208**, 197 (1993).
123. Y.H. Kim, S-W. Cheong, Z. Fisk. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2227 (1991).
124. А.В. Баженов, А.В. Горбунов, В.Б. Тимофеев. *ЖЭТФ* **104**, 3193 (1993).
125. А.С. Давыдов. *Теория молекулярных экситонов*, Наука, М., (1968).
126. J. Mort, R. Ziolo, M. Machonkin et al. *Chem. Phys. Lett.* **186**, 281 (1991).
127. C.H. Lee, G. Yu, D. Moses et al. *Phys. Rev. B* **48**, 8506 (1993).
128. M. Hosoya, K. Ichimura, Z.H. Wang, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, and P.C.Eklund. *Phys. Rev. B* **49**, 4981 (1994).
129. A. Hamed, H. Rasmussen, and P.H. Hor. *Phys. Rev. B* **48**, 14760 (1993).
130. H. Yonehara and C. Pac. *Appl.Phys.Lett.* **61**, 575 (1992).
131. J. Mort, M. Machonkin, R. Ziolo, and I. Chen. *Appl.Phys.Lett.* **61**, 1829 (1992).
132. D. Dick, X. Wei, S. Jeglinski, R.E. Benner, Z.V. Vardeny, D. Moses, V.I. Srdanov, and F. Wudl. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2760 (1994).
133. A.V. Bazhenov, A.V. Gorbunov, V.B. Timofeev In: *Proc. of "Anharmonic Properties of High-T Cuprates"*, Slovenija, Bled, September 1994, Ed. by D.Mihailovic, G.Ruani, E.Kaldis, and K.A.Muller, World Scientific, 267 (1994).
134. R.A. Cheville, N.J. Halas. *Phys. Rev. B* **45**, 4548 (1992).
135. C. R. Bock, J. A. Conner, T. J. Meyer, D. C. Whitten, B. P. Sullivan, J. K. Nagle. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4815 (1979).
136. С.Н. Барило, А.П. Гель, С.А. Гурецкий, Д.И. Жигунов, А.А. Игнатенко, И.Д. Ломако, А.М. Лугинец, В.Н. Шамбалев. *СФХТ*, **2**, 138. (1989),

137. G. Shirane. Int. Conference on HT_c Superconductors. Santa—Barbara, USA, (1987).
138. S. Tanaka. Int. Conference on HT_c Superconductors. Singapore, (1988).
139. K. Yamada, E. Kudo, Y. Endoh, Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, T. Murakami. Sol. St. Comm. **64**, 753 (1987).
140. A.V. Bazhenov, V.K. Vlasko-Vlasov, and M.V. Indenbom. Sov. Phys.Solid State **31**, 4 (1989).
141. X. Wang, T. Namba, M. kesawa, et al. Jpn. J.Appl. Phys. Part 2 **26**, L2023 (1987).
142. Z. Schlesinger, R. T. Collins, D. L. Kaiser, F. Holtzberg, G. V. Chandrashekar, M. W. Shafer, T.M. Plaskett. Physica C **153-155**, 1734 (1988).
143. R.E. Cohen, W.E. Pickett, H. Krakauer, L.L. Boyer. Physica B **150**, 61 (1988).
144. A.V. Bazhenov and V.B. Timofeev. Physica C **162-164**, 1247 (1989).
145. Н.В. Абросимов, А.В. Баженов. ФТТ **33**, 452 (1991).
146. N.W. Preyer, R.J. Birgeneau, C.Y. Chen, D.R. Gabbe, H.P. Jenssen, M.A. Kastner, P.J. Picone, Tineke Thio, Phys. Rev. B **39**, 11563 (1989).
147. K.F. McCarty, J.E. Schirber, SW. Cheong, Z. Fisk. Phys.Rev.B **43**, 7883 (1991).
148. S. Sugai. Phys. Rev. B **39**, 4306 (1989).
149. S. Sugai, S. Shamoto, M. Sato, T. Ido, H. Takagi and S. Uchida. Solid State Comm. **76**, 371 (1990).
150. C. Chailout, S.W. Cheong, Z. Fisk, M.S. Lehmann, M. Marezio, B. Morosin, J.E. Schirber. Physica C **158**, 183 (1989).
151. C. Chailout, J. Chenavas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Marezio, B. Morosin, J.E. Schirber. Physica C **170**, 87 (1990).
152. U. Fano. Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).

153. P. Zolliker, D.E. Cox, J.B. Parise, E.M. McCarron III and W.E. Farneth, Phys. Rev. B **42**, 6332 (1990).
154. J.-C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J.-P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau, M. Pouchard, J.B. Goodenough and J.S. Zhou. Physica C **202**, 209 (1992)
155. H. Takagi, T. Ido, S-Ishibashi, M. Uota. S. Ushida, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **40**, 2254 (1989).
156. R.F. Wood and J.F. Cooke. Phys. Rev. B **45**, 5585 (1992).
157. Е. Нагаев. УФН **117**, 437 (1975).
158. V. Hizhnyakov and E. Sigmund. Physica C **156**, 655 (1988).
159. V. Hizhnyakov, N. Kristoffel, and E. Sigmund. Physica C **160**, 119 (1989).
160. G.Y. Chen, R.J. Birgeneau, D.R. Gabbe, H.P. Jenssen, M.A. Kastner, P.J. Picone, N.W. Preyer, and T. Thio. Physica C **160-164**, 1031 (1989).
161. Б.И.Шкловский. А.Л.Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. "Наука", Москва (1979).
162. Ю.А. Изюмов, Н.М. Плакида, Ю.Н. Скрыбин. УФН **159**, 621 (1989).
163. М. Вайсбергер, Е. Прокауер, Дж. Риддик, Е. Тупс. Органические растворители. "Иностранная литература", Москва (1958).
164. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. "Наука", Москва (1970).
165. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул. "Иностранная литература", Москва (1957).
166. L.R. Narasimhan, D.N. Stoneback, A.F. Hebard, R.C. Haddon, and C.K.N. Patel. Phys. Rev. B **46**, 2591 (1992).
167. V.A. Nadtochenko, A.P. Moravskiy, V.V. Gritsenko, G.V. Shilov, O.A. Dyachenko, in Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers, International workshop "Fullerenes and Atomic Clusters, June 19-24, St.-Petersburg, Russia, 53, 1995.

168. T. Pichler, M. Matus, J. Kurti, and S. Koda. *Solid State Commun.* **81**, 859 (1992).
169. Y. Iwasa, K. Tanaka, T. Yasuda, T. Koda and S. Koda. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2284 (1992).
170. А.В. Ванников, А.Д. Гришина. *Успехи химии* **LVIII**, 2056 (1989)
171. Y. Kajii, T. Nakagawa, S. Suzuki, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 100 (1991).
172. R.C. Yu, N. Tea, M.B. Salamon, et al. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2050 (1992).
173. T. Atake, T. Tanaka, H. Kawaji et al. *Physica C* **185-189**, 427 (1991).
174. А.В.Баженов, А.В.Горбунов, К.Б.Резчиков, *ФТТ* **37**, 760 (1995).
175. С.М. Рывкин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках*. Москва (1963).
176. J. Kakalios, R.A. Street, and W.B. Jackson. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1037 (1987).
177. J. Orenstein and M.A. Kastner. *Solid State Commun.* **40**, 85 (1981)
178. A.M. Rao, K-A. Wang, J.M. Holden, Y. Wang, P. Zhou, P.C. Eklund, C.C. Eloi, and J.D. Robertson, *J. Mater.Res.* **8**, 2277 (1993).

