

C₆₀薄膜荧光非单指数衰减的四能级模型研究

钱江 宋捷 徐灿 钱士雄

(复旦大学物理系 上海 200433)

彭文基

(中山大学超快光谱实验室 广州 510275)

提要 研究了高真空蒸发技术制备的 C₆₀薄膜在温度自 127 K 至室温范围的时间分辨荧光光谱, 在 127 K 时, C₆₀薄膜的荧光峰处于 730 nm 且其时间弛豫特性呈单指数衰减行为; 当温度上升时, 荧光峰红移, 其弛豫特性明显偏离单指数行为。采用四能级模型处理 C₆₀激发态的弛豫行为, 得到双指数衰减规律, 并用双指数函数对实验结果进行了拟合, 结果表明, 当温度上升时, 单重态至三重态 T₁ 的系间交叉速率明显增大。

关键词 富勒烯, 荧光, 弛豫

1 引 言

自 1990 年人们得到了宏观量的 C₆₀样品以来^[1], 这种新型的三维碳笼分子引起了物理、化学和材料学科领域的广泛兴趣。关于富勒烯家族分子(C₆₀, C₇₀, C₈₄等)的光学、非线性光学和光电特性研究已有大量工作报告^[2-4]。人们为了了解激光激发后 C₆₀, C₇₀分子的激发及弛豫特性, 对 C₆₀, C₇₀的溶液及薄膜等样品的荧光光谱、吸收光谱及时间分辨光谱进行了研究, Brorson, Fleisher, Dexheimer 等人利用泵浦-探测技术对 C₆₀的时间分辨吸收光谱进行了研究^[5-7], Shin 等人测量了 C₆₀分子在不同温度下的荧光光谱^[8], 宋捷等人测量了 C₆₀的甲苯溶液及用高真空蒸发制备的 C₆₀薄膜的时间分辨荧光光谱^[9], 得到了荧光的衰减寿命, 研究发现, C₆₀的甲苯溶液在室温时的荧光衰减曲线呈现很好的单指数衰减特性, 其衰减寿命为 1.1 ± 0.1 ns, 而 C₆₀高真空蒸发薄膜的荧光衰减特性与溶液明显不同, 且与温度有很大关系; 在 77 K 时, 其衰减接近单指数行为, 而在室温时, 则明显偏离单指数衰减特性。对于荧光和吸收光谱中的非单指数衰减行为, 已有人提出一些机制对它进行解释, 如激子的相互作用与湮灭^[2,5,7]、分子的内部弛豫^[6,9]、位错引起的载流子俘获^[10,11], 以及自由载流子的散射^[12]等。

我们对用高真空蒸发制备的 C₆₀薄膜的时间分辨荧光光谱进行了变温测量, 测量结果显示, 随着温度的升高, C₆₀荧光衰减特性明显偏离单指数行为, 我们采用四能级模型对此进行了讨论, 并得到了双指数衰减规律, 由此对实验数据进行了拟合, 得到了 C₆₀分子激发态的两个衰减寿命与温度的依赖关系, 并对它进行了分析。

2 实 验

实验中所用 C₆₀薄膜由高真空蒸发方法制备, 测量 C₆₀薄膜的时间分辨荧光光谱时, 将微

微秒锁模 Nd·YAG 激光器输出进行倍频, 得到波长 532 nm, 脉冲持续时间 80 ps, 重复率 82 MHz, 平均能量 240 mW 的激光, 用此激光同步泵浦一台 R6G 染料激光器, 产生波长 576 nm, 脉冲持续时间 25 ps, 重复率 4 MHz, 峰值功率 13 mW 的激光作为激发光入射到 C₆₀ 薄膜, 产生的荧光信号由单色仪色散后, 接着由同步扫描的条纹相机系统探测分析, 时间分辨达到 10 ps; 做 C₆₀ 薄膜的变温时间分辨荧光光谱测量时, 将薄膜置于杜瓦瓶中液氮容器下部的冷却头上, 由热电偶测其温度, 具体实验装置参见宋捷等人文章^[9]。

3 结果与讨论

用高真空蒸发技术镀于石英基片上的 C₆₀ 薄膜的时间积分荧光光谱(TIPL) 如图 1。在 127 K 时, 荧光峰位于 730 nm, 232 K 时, 荧光峰红移至 737 nm, 荧光峰强度随温度上升而单调减小。

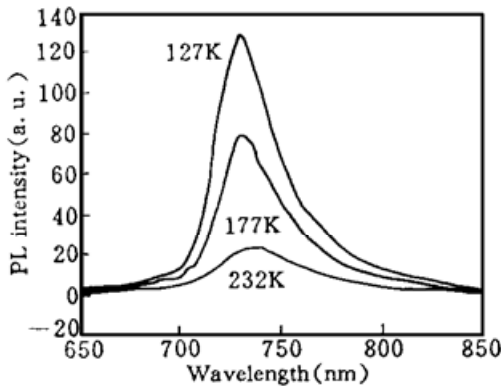


图 1 C₆₀ 薄膜在温度为 127 K, 177 K, 232 K 时的
荧光光谱图

Fig. 1 The integrated PL spectra of C₆₀ film at 127 K, 177 K and 232 K, respectively

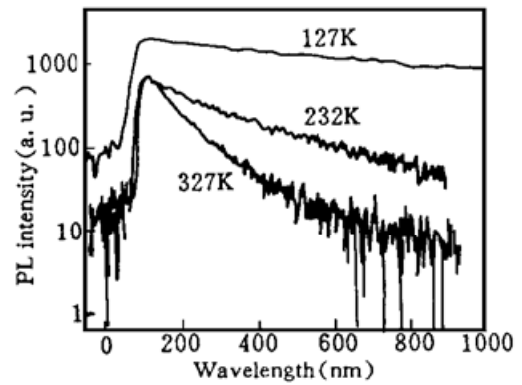


图 2 C₆₀ 薄膜在温度为 127 K, 232 K, 327 K 时的
荧光衰减曲线

Fig. 2 The time-resolved PL spectra of C₆₀ film at 127 K, 232 K and 327 K, respectively

图 2 是在几个不同温度时 C₆₀ 薄膜的荧光衰减曲线, 从中可以明显地看到, 从 127 K 到 327 K, 随着温度的上升, 荧光峰的衰减从单指数转变为非单指数。

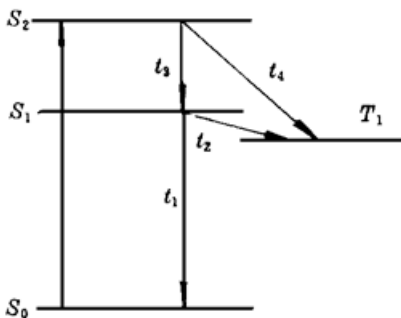


图 3 C₆₀ 荧光辐射四能级模型示意图
Fig. 3 Four-energy-level schematic diagram
of C₆₀

我们曾先采用扩展指数对荧光峰的衰减曲线进行拟合, 效果不很理想。后来根据 C₆₀ 的吸收谱^[13, 14], 以及 D. J. Van den Heule 等报道的 C₆₀ 单重态第一激发态 S₁ 附近存在多个单重态^[15, 16], 故而我们认为采用 576 nm 的染料激光泵浦之后, 分子可能由基态 S₀ 同时跃迁至单重态第一激发态 S₁ 以及其上面的态 S₂, 这样就可以给出四能级模型如图 3, 并建立相应的速率方程

$$dN_2/dt = - N_2/t_3 - N_2/t_4 \tag{1}$$

$$dN_1/dt = N_2/t_3 - N_1/t_1 - N_1/t_2 \tag{2}$$

其中, N₁, N₂ 分别为单重态 S₁, S₂ 上的粒子数, T₁ 为三重态, t₁, t₂ 分别为激发态分子 S₁ 到 S₀, T₁ 的弛豫时间, t₃, t₄ 分别为 S₂ 到 S₁, T₁ 的弛豫时间。对速率方

程组求解, 则可得到 S_1 态上的粒子数 N_1 随时间的变化关系, 它与所发射的荧光强度 $I(t)$ 成正比, 且呈双指数函数特性, $I(t)$ 的表达式为

$$I(t) = C_1 \exp(-t/\tau_{e1}) + C_2 \exp(-t/\tau_{e2}) \quad (3)$$

其中

$$\tau_{e1} = t_1 t_2 / (t_1 + t_2) \quad \tau_{e2} = t_3 t_4 / (t_3 + t_4)$$

分别为 S_1, S_2 态的有效寿命。我们利用式(3)对在温度范围从 127 K 到 327 K 的荧光峰的衰减曲线进行拟合, 得到 S_1, S_2 态的有效寿命 τ_{e1}, τ_{e2} 随温度的变化曲线如图 4 所示, 从图中可以看到, S_1, S_2 的有效寿命 τ_{e1}, τ_{e2} 都随温度上升而减小, 从 127 K 到 327 K, τ_{e1} 大约从 180 ps 减小至 50 ps, τ_{e2} 则大约从 1100 ps 减小至 110 ps, 这是一个极有意思的结果, 许多文章报道^[17-19], C₆₀ 存在一很快的单重态-三重态 (S_1-T_1) 系间交叉速率, 单重态第一激发态 S_1 的粒子会以接近 1 的量子产额交叉弛豫至三重态 T_1, t_2 很小, 有 $t_2 \ll t_1$, 故单重态的有效寿命主要取决于这些态至三重态的系间交叉速率, $\tau_{e1} \cong t_2$, 因而, τ_{e1} 随温度上升而减小说明了 t_2 的减小, 这意味着单重态 S_1 与三重态 T_1 间交叉速率的增大; 此外, 从图 4 中 τ_{e2} 随温度上升而迅速减小我们还可以得到 S_2 至 T_1 的弛豫时间 t_4 也随温度上升而减小, 这意味着随温度上升, S_2 与 T_1 间的交叉速率也增大; 因而单重态的主要弛豫过程是通过非辐射弛豫跃迁至 T_1 态, 且其随温度上升而加快。根据图 1 中荧光强度随温度上升而减小的结果, 我们还可以推论: 随着温度的上升, 由单重态 S_1, S_2 至基态 S_0 的辐射弛豫速率并未有大的变化, 这就使得相应的荧光所对应的辐射弛豫在整个分子弛豫过程中所占比例将随温度上升而减小。

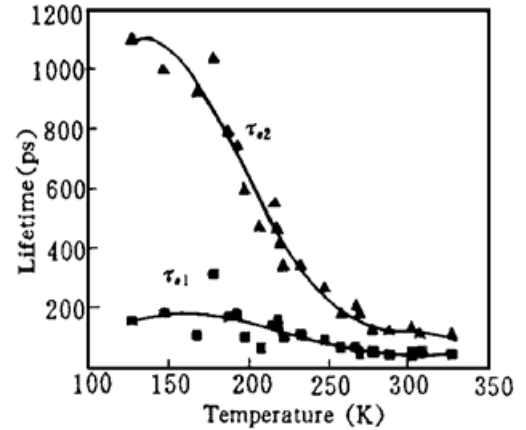


图 4 C₆₀单重态 S_1, S_2 的有效寿命随温度的变化曲线

Fig. 4 The effective decay lifetimes τ_{e1} and τ_{e2} of C₆₀ versus temperature

参 考 文 献

- 1 W. Krastchmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C₆₀ molecule. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **170**: 167
- 2 S. R. Flom, R. G. Pong, F. J. Baroli *et al.*. Resonant nonlinear optical response of the fullerenes C₆₀ and C₇₀. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**: 15598
- 3 M. Matus, H. Kuzmany. Self-trapped polaron exciton in neutral fullerene C₆₀. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**: 2822
- 4 N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang. Semiconducting polymer-buckminster fullerene heterojunctions: diodes photodiodes and photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 585
- 5 S. D. Brorson, M. K. Kelly, O. Wenschuh *et al.*. Femtosecond pump-probe investigation of electron dynamics in solid C₆₀ films. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**: 7329
- 6 S. B. Fleischer, E. P. Lppen, G. Dresslhaus *et al.*. Femtosecond optical dynamics of C₆₀ and M₃C₆₀. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 3241
- 7 S. L. Dexheimer, W. A. Vareka, D. Mittleman *et al.*. Nonexponential relaxation in solid C₆₀ via time-dependent singlet exciton annihilation. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **235**: 552

- 8 E. J. Shin, Jeunghye Park, Minyung Lee *et al.*. Temperature-dependent photoluminescence study of C₆₀ and C₇₀. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **209** : 427
- 9 Song Jie, Li Feiming, Qian Shixiong *et al.*. Time decay behavior of fullerene-C₆₀ studied by time-resolved photoluminescence. *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, 1995, **4**(3) : 175
- 10 R. A. Cheville, N. J. Halas. Time-resolved carrier relaxation in solid C₆₀ thin films. *Phys. Rev. B*, 1992, **45** : 4548
- 11 T. Juhasz, X. H. Hu, C. Suarez *et al.*. Dynamics of photoexcited carrier relaxation in C₆₀ films. *Phys. Rev. B*, 1993, **48** : 4929
- 12 V. M. Farztdinov, Yu. E. Lozovik, Yu A. Matveets *et al.*. Femtosecond dynamics of photoinduced darkening in C₆₀ films. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98** : 3290
- 13 W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos *et al.*. Solid C₆₀: A new form of carbon. *Nature*, 1990, **347** : 354
- 14 A. F. Hebard, R. C. Haddon, R. M. Fleming *et al.*. Deposition and characterization of fullerene films. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59** : 2109
- 15 D. J. Van den Heuvel, G. J. B. van den Berg, E. J. J. Groenen *et al.*. Lowest excited singlet state of C₆₀: A vibronic analysis of the fluorescence. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99** : 11644
- 16 Negri, F. Orlandi, G. Zerbetto. Interpretation of the vibrational structure of the emission and absorption spectra of C₆₀. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97** : 6496
- 17 J. W. Arbogast, A. P. Darmanyan, C. S. Foote *et al.*. Photophysical properties of C₆₀. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95** : 11
- 18 R. J. Sension, C. M. Phillips, A. Z. Szarka *et al.*. Transient absorption studies of C₆₀ in solution. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95** : 6075
- 19 J. W. Arbogast, C. S. Foote. Photophysical properties of C₇₀. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113** : 8886

Four-energy-level Model Study of the Photoluminescence of C₆₀ Films

Qian Jiang Song Jie Xu Can Qian Shixiong

(*Physics Department, Fudan University, Shanghai 200433*)

Peng Wenji

(*Ultrafast Spectroscopy Laboratory, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract C₆₀ films fabricated by high vacuum deposition technique are studied by time-resolved photoluminescence spectroscopy from 127 K to room temperature. At 127 K, the peak of the C₆₀ PL emission is at 730 nm and its decay behaviour shows single-exponential character. With the increase of the temperature, the PL peak has a red-shift and its decay obviously deviates from the single-exponential character. Adapting a four-energy-level model, we have got double-exponential decay solution for PL emission and then used this solution to fit the experimental data. The results demonstrate that the intersystem crossing rate of the singlet excited states increases rapidly with the increase of the temperature.

Key words fullerene, photoluminescence, relaxation