

Электронная структура пленок C_{60}

© В.В. Соболев, Е.Л. Бусыгина

Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

(Получена 12 января 1998 г. Принята к печати 28 мая 1998 г.)

Рассчитан полный комплекс фундаментальных оптических функций пленок фуллерита (C_{60}) в области $1.5 \div 7$ эВ на основе известных спектров мнимой и реальной частей диэлектрической проницаемости. Интегральный спектр диэлектрической проницаемости разложен на элементарные компоненты. Определены три основных параметра каждой компоненты (энергия максимума, полуширина полосы, сила осциллятора). Предложена интерпретация этих компонент диэлектрической проницаемости на основе известных теоретических расчетов зон фуллерита.

В последние годы появилось много публикаций, посвященных третьей (кроме алмаза и графита) модификации углерода — гигантской молекуле C_{60} — в виде свободной молекулы (фуллерен), в растворах, а также в твердом состоянии (фуллерит) в виде тонких пленок и небольших монокристаллов [1–5]. По спектрам поглощения свободных молекул C_{60} и молекул C_{60} в различных растворителях, а также по спектрам поглощения и отражения фуллерита установлено, что индивидуальность электронной структуры молекулы C_{60} в основном сохраняется и в кристалле [5–8].

Фуллерит C_{60} является низшим представителем группы фуллеритов C_n . Интеркалированием различных примесных атомов удается сильно изменить свойства фуллеритов, в том числе повысить температуру сверхпроводимости до 30 К. Поэтому фундаментальный интерес приобретают исследования электронной структуры фуллерита в широкой области энергии собственного поглощения.

Цель настоящего сообщения состоит в исправлении недостатков работ [7,8], получении полного комплекса оптических функций фуллерита в области $1.5 \div 7$ эВ, а также в определении наиболее полного спектра оптических переходов и их параметров.

Наиболее точные спектры мнимой (ε_2) и реальной (ε_1) частей диэлектрической проницаемости пленок C_{60} в области $1.5 \div 7$ эВ получены в [7] по спектрам отражения и пропускания при комнатной температуре. Пленки были напылены на подложки из флюорита и плавленного кварца при температуре подложки 393 К. Со временем поверхность пленки, соприкасающаяся с воздухом, изменяется. Поэтому для расчетов ε_2 и ε_1 были использованы спектры отражения $R(E)$ от пленок через подложку (рис. 1, 2). На основе спектров работы [7] с помощью хорошо известных формул [9,10] нами были рассчитаны все остальные оптические функции (рис. 1). Экспериментальный спектр ε_2 содержит максимумы при 2.75, 3.55, 4.50, 5.50 эВ, слабую полосу при ~ 2.05 эВ и ступеньку при 2.5 эВ. Расчетные функции поглощения μ (коэффициент поглощения), k (коэффициент экстинкции) и $E^2\varepsilon_2$ имеют аналогичную структуру, но максимумы смещены в область больших энергий примерно на 0.05 эВ, причем коэффициент поглощения μ максимален

в двух самых коротковолновых полосах. Максимумы реальной части диэлектрической проницаемости ε_1 находятся при 2.4, 3.18, 4.1 и 5.3 эВ, т.е. смещены в область больших энергий относительно максимумов ε_2 примерно на $0.3 \div 0.4$ эВ. Спектры отражения R и показателя преломления n также содержат четыре основных полосы, причем максимумы n и ε_1 весьма близки по положению, а полосы отражения сильно смещены в область больших энергий с максимумами R вблизи максимумов ε_2 . Кривая количества валентных электронов $n_{\text{эф}}$, участвующих в переходах до данной энергии E , хорошо повторяет спектр ε_2 , причем $n_{\text{эф}} \simeq 0.25$ и 1.5 в первых двух длинноволновых переходах ($E < 4$ эВ) и $\sim 6 \div 10$ в двух следующих наиболее интенсивных переходах ($E \simeq 4.5 \div 5.5$ эВ). Максимумы объемных и поверхностных характеристических потерь электронов $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ и $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$, расположенные при ~ 6.5 и 6 эВ, обусловлены возбуждением π -плазмонов [3]; остальные максимумы при 2.8, 3.7, 4.9 и структуры при ~ 6.1 эВ смещены относительно максимумов ε_2 приблизительно на $0.05 \div 0.5$ эВ и обусловлены переходами аналогичной с максимумами ε_2 природы.

Впервые представленный полный комплекс оптических фундаментальных функций монокристалла фуллерита C_{60} в области энергии $1.5 \div 7$ эВ наглядно свидетельствует о соотношении их структур и дает их абсолютные численные значения. Он позволяет более детально анализировать спектр возможных переходов, теоретические расчеты электронной структуры.

В [11] измерен спектр пропускания толстого (толщиной $d = 0.3$ см) монокристалла C_{60} . Согласно расчету прямые разрешенные переходы начинаются с энергии $E \approx 1.7$ эВ (300 К). Экспериментальные данные спектров поглощения тонких пленок C_{60} в области $1 \div 6$ эВ [12] хорошо согласуются с нашими расчетными данными по положениям максимумов полос и величинам коэффициента поглощения. Спектр характеристических потерь электронов пленок C_{60} , полученный на установке с высоким разрешением, содержит пики при 2.8, 3.7 и 4.8 эВ [13,14], что хорошо совпадает с нашими расчетами. Хорошее согласие экспериментальных данных работ [11–14] с нашими расчетными данными для спектров поглощения и характеристических потерь электро-

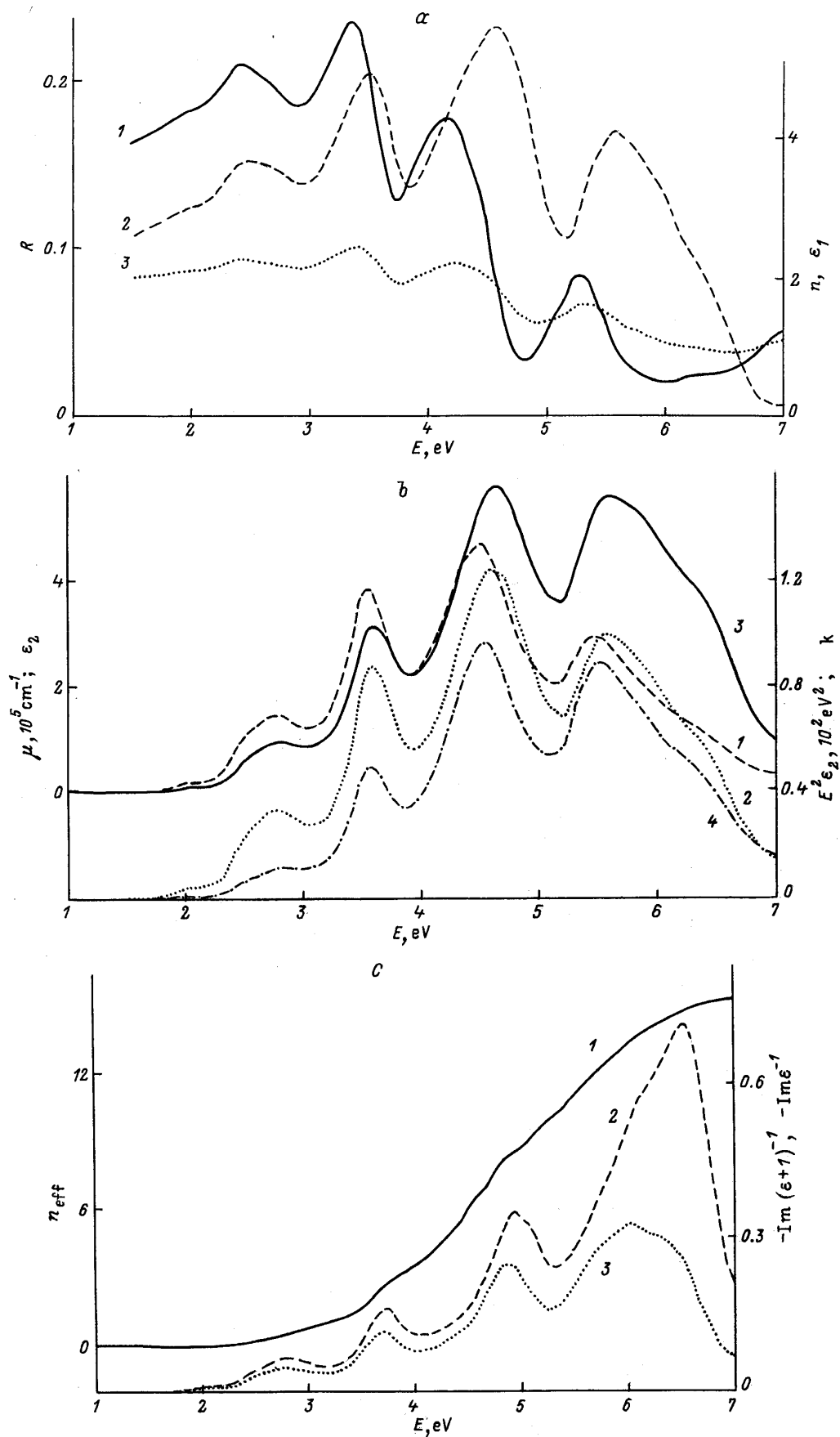


Рис. 1. *a* — экспериментальный спектр ϵ_1 (1) из работы [7] и расчетные спектры R (2), n (3). *b* — экспериментальный спектр ϵ_2 (1) из работы [7] и расчетные спектры k (2), μ (3), $E^2 \epsilon_2$ (4). *c* — расчетные спектры n_{eff} (1), $-\text{Im}(\epsilon+1)^{-1}$ (2), $-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$ (3).

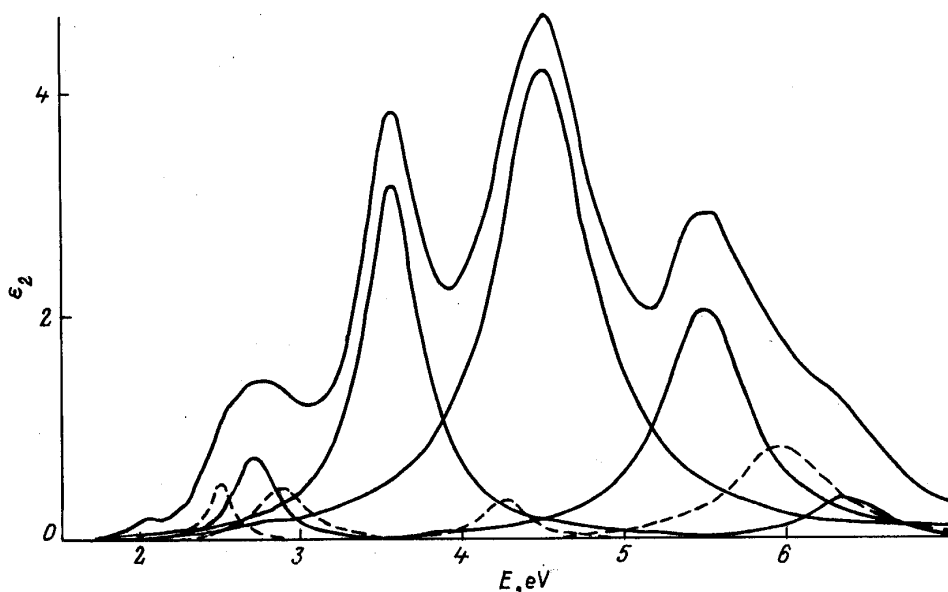


Рис. 2. Интегральный спектр $\varepsilon_2(E)$ (верхняя кривая) из работы [7] и его компоненты для пленок фуллерита.

нов свидетельствует о надежности измерений ε_2 и ε_1 работы [7] и наших расчетов всего комплекса оптических функций пленок C_{60} в области $1.5 \div 7$ эВ.

Следующая принципиально новая информация была получена нами в результате разложения интегральной кривой ε_2 на компоненты. Для этого применен многократно ранее использовавшийся метод диаграмм Арганда [15,10]. Часто воспроизводят спектр интегральной кривой набором N симметричных лоренцевских осцилляторов с параметрами E_i (энергия), H_i (полуширина), f_i (сила осциллятора) при помощи подгонки $3N$ параметров, несмотря на очевидную неоднозначность и слишком большое количество подгоночных параметров (например, для десяти полос, как в [8], их количество достигает 30!). Метод диаграмм Арганда совсем не использует подгоночные параметры. Он основан на одновременном учете спектров двух функций: не только мнимой части диэлектрической проницаемости, но и ее реальной части. Непосредственно по экспериментальным спектрам ε_2 и ε_1 [7] интегральная кривая ε_2 была разложена на девять полос (рис. 2). Естественно, в первую очередь проявились самые интенсивные полосы E_8 (4.51 эВ), E_5 (3.56 эВ), E_9 (5.51 эВ), хорошо структурно наблюдаемые в интегральном спектре ε_2 . Вместо широкой полосы с максимумом при 2.75 эВ и слабо выраженной ступенькой при ~ 2.5 эВ выделились полосы E_2 (2.71 эВ) и E_3 (2.89 эВ). Кроме них установлены полосы E_1 , E_7 , E_{10} , E_{11} . Для всех выделенных девяти полос кроме энергий их максимумов E_i определены полуширины H_i , силы осцилляторов f_i , а также площади полос P_i (таблица). Интенсивности полос и силы осцилляторов с точностью до постоянного множителя соответствуют их площади P_i в спектре $\varepsilon_2(E)$. Обычно для простоты их абсолютные значения рассчитываются

усреднением по общему количеству валентных электронов N_v , т.е. делением на N_v , независимо от энергии переходов; этот случай передается через параметр P_i (P_i/P_{\max}). Однако, возможно, правильнее оценивать силы осцилляторов в долях не от общего количества валентных электронов N_v , а только от того общего их количества, которое участвует в переходах до данной энергии $n_{\text{eff}}(E)$; оценки по этому методу обозначены в таблице через f_i .

В результате этих расчетов кроме четырех полос, хорошо наблюдаемых в интегральной кривой ε_2 , установлены еще пять скрытых в интегральном спектре ε_2 полос, а также определены все параметры этих девяти полос (E_i , H_i , f_i , P_i). Следует подчеркнуть, что в общепринятом приближении представления интегральной диэлектрической проницаемости как суммы вкладов лоренцевских осцилляторов примененный нами метод диаграмм Арганда позволяет однозначно разложить интегральный спектр ε_2 на минимальный набор полос без каких-либо подгоночных параметров. В каждой полосе суммированы переходы с близкими энергиями, но не обязательно близкой природы. Поэтому на основе теоретических моделей, предполагающих тонкую структуру полос, они могут быть дополнительно разложены на несколько компонент каждая.

Недавно в работе [8] рассчитан только спектр ε_2 тонких пленок C_{60} в области $2.4 \div 6.0$ эВ на основе эллипсометрических измерений ($2 \div 3.4$ эВ) и спектров отражения ($1.4 \div 6.0$ эВ). Спектры ε_2 работ [7,8] хорошо согласуются. Интегральная кривая $\varepsilon_2(E)$ в работе [8] воспроизводится с помощью набора одиннадцати осцилляторов с общим числом подгоночных параметров 41 и использования громоздкого общего выражения для $\varepsilon_2(E)$ через параметры, в том числе E_i , H_i и S_i , опре-

Энергии максимумов полос E_i , их полуширины H_i , силы осцилляторов f_i и S_i , оптические площади полос S_i/S_{\max} , P_i/P_{\max} пленок фуллерита C_{60}

Номер осциллятора (полосы)	E_i , эВ		H_i , эВ		f_i	P_i/P_{\max}	S_i	S_i/S_{\max}	Природа перехода
	расчет	[8]	расчет	[8]	расчет	[8]	расчет	[8]	
1	(2.5)	(2.41)	0.17	0.05	0.02	0.03	0.002	(0.007)	$h_u \rightarrow t_{1g}$
2	2.75	2.70	0.29	0.30	0.03	0.07	0.174	0.5	$(v_1 \rightarrow c_2)$
3	2.89	(3.2)	0.34	0.20	0.02	0.05	0.015	0.05	$h_g, g_g \rightarrow t_{1u}$
4	—	3.49	—	0.24	—	—	0.07	0.2	$(v_2 \rightarrow c_1)$
5	3.55	3.54	0.46	0.30	0.05	0.46	0.33	1	
6	—	3.99	—	0.13	—	—	0.01	(0.03)	
7	4.26	4.36	0.28	0.47	0	0.04	0.23	0.7	$h_u \rightarrow h_g$
8	4.50	4.54	0.75	0.29	0.06	1	0.27	0.8	$(v_1 \rightarrow c_3)$
9	5.50	5.50	0.62	0.65	0.03	0.43	0.18	0.55	$h_g, g_g \rightarrow t_{2u}$
10	5.97	5.77	0.69	1.25	0.02	0.19	0.32	0.9	$(v_2 \rightarrow c_2)$
11	6.36	—	0.57	—	0.01	0.06	—	—	$g_u, t_{2u} \rightarrow h_g$ $(v_3 \rightarrow c_3)$

деляющие интенсивность полос (таблица: полосы E_1 , E_3 и E_6 оказались весьма слабыми и почти в пределах погрешностей, поэтому они заключены в скобки; полоса E_1 находится за пределами области измерения ε_2 , поэтому ее выделение в работе [8] вообще проблематично). Интересно отметить, что значения E_i для полос 2, 5, 8, 9 по нашим данным и результатам [8] совпадают с точностью до $\Delta E = 0.01 \div 0.03$ эВ, а для остальных полос $\Delta E \approx 0.1 \div 0.2$ эВ. Полуширины совпадают для полос 2, 9, а для остальных полос заметно различаются. Для сопоставления данных о силах осцилляторов f_i обеих работ необходимы дополнительные пересчеты результатов работы [8] для параметра S_i . Полосы 4 и 5 [8] из-за их близости по E_i ($\Delta E \approx 0.05$ эВ) фактически должны быть объединены в одну полосу 5, а самая длинноволновая полоса 1 в [8] введена искусственно и потому, видимо, ее параметры заметно отличаются от наших данных. Кроме того, для воспроизведения кривой ε_2 в области 2.4 ÷ 6.0 эВ десятью осцилляторами в работе [8] потребовалось искусственно вводить дополнительную очень интенсивную полосу в области 10 эВ, а также пытаться решать неоднозначную задачу экстраполяции спектра диэлектрической проницаемости в широкую область энергий, где измерений нет (см. формулу (1) в [8]).

Приведенный краткий анализ особенностей разложения спектров ε_2 и ε_1 фуллерита методом диаграмм Арганда и воспроизведение спектра ε_2 с помощью громадного количества подгоночных параметров (41!) и дополнительного использования произвольных приближений свидетельствует в пользу первого метода. Метод диаграмм Арганда беспараметрического и однозначного разделения спектральных кривых ε_2 и ε_1 на элементарные компоненты еще недостаточно совершенен и является как бы "нулевым" приближением более совершенного решения этой задачи.

Теоретическим расчетам электронной структуры и спектров поглощения молекул и кристаллов C_{60} посвящено много работ [3,16–21]. Они существенно упрощаются благодаря уникальным свойствам молекул C_{60} и известным особенностям их экспериментальных спектров поглощения: спектры в основном состоят из трех интенсивных слабо перекрывающихся полос, параметры которых (E_i, H_i, f_i) сравнительно мало изменяются в ряду свободная молекула $\rightarrow C_{60}$ в растворах \rightarrow кристалл. Поэтому заранее принимается, что по крайней мере интенсивные полосы обусловлены экситонами малого радиуса типа френкелевских, обычно характерных для молекулярных кристаллов.

Самая верхняя узкая валентная зона (v_1) фуллерита (общая ширина 0.4 эВ) состоит из пяти подзон. Ниже ее в интервалах 1 ÷ 2 и 2.8 ÷ 3.8 эВ расположены вторая v_2 и третья v_3 валентные зоны, причем частично они имеют сильную дисперсию по некоторым направлениям зоны Бриллюэна. Две нижние зоны проводимости (c_1, c_2) также узкие (ширина ~ 0.4 эВ) и имеют триплетное строение. Благодаря одинаковой нечетной симметрии зон v_1 и c_1 переходы между ними запрещены; частично этот запрет снимается благодаря экситон-фононному, электрон-фононному взаимодействиям. Самые длинноволновые интенсивные переходы связаны с зонами v_1 и c_2 , за которыми следует ожидать переходы типа $v_2 \rightarrow c_1$, $v_1 \rightarrow c_3$, $v_2 \rightarrow c_2$, $v_3 \rightarrow c_3$. В последней колонке таблицы предложена общая возможная модель природы полос поглощения и ε_2 по известным результатам теоретических расчетов в приближении молекулярных термов h_u, h_g, g_u, g_g, t_u и зон. Это дает общее удовлетворительное объяснение весьма сложной структуры установленного спектра переходов в фуллерите. Для детального количественного анализа параметров установленных нами переходов в фуллерите необходимы соответствующие более совершенные теоретические расчеты. С другой

стороны, использование принципиально более обширной полученной нами новой информации поможет разработать существенно более точные модели электронной структуры фуллерита и родственных ему материалов.

Основные результаты работы состоят в том, что впервые получен полный комплекс фундаментальных оптических функций пленок фуллерита в области $1.5 \div 7$ эВ, впервые общий спектр диэлектрической проницаемости разложен на 9 полос переходов без подгоночных параметров, предложена их природа в модели экситонов Френкеля на основе известных расчетов зон.

Авторы благодарны за отписки статей и обзоров А.Я. Вулю, В.Р. Белослудову, Y. Jwasa, H. Kataura, W.E. Pickett, J.H. Weaver, Y. Wang, T. Tsubo, K. Harigaya, M. Braga, R. Kuzuo, P.A. Thiry, S. Saito, M.K. Kelly, P. Milani, G. Guizzetti.

Работа выполнена при поддержке Центра фундаментальных исследований (Санкт-Петербургский государственный университет).

Список литературы

- [1] С.В. Козырев, В.В. Роткин. ФТП, **27**, 1409 (1993).
- [2] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. УФН, **165**, 977 (1995).
- [3] W.E. Pickett. Sol. St. Phys., **48**, 225 (1994).
- [4] T.L. Makarova, J.T. Serenkov, A.Ya. Vul. Mol. Mat., **7**, 183 (1996).
- [5] Y. Iwasa. *Optical properties of low-dimensional materials*, ed. by T. Ogawa and Y. Kanemitsu (Singapore, World Scientific, 1995) ch. 7, p. 340.
- [6] H. Kataura, N. Jrie, N. Kobayashi, Y. Achiba, K. Kikuchi, Sh. Yamaguchi. Japan. J. Appl. Phys. B, **32**, L1667 (1993).
- [7] H. Kataura, J. Endo, J. Achiba, K. Kikuchi, T. Hanyu, Sh. Yamaguchi. Japan. J. Appl. Phys. B, **34**, L1467 (1995).
- [8] J. Hora, P. Panek, K. Navratil, B. Handlirova, J. Humlicek, H. Sitter, D. Stifter. Phys. Rev. B, **54**, 5106 (1996).
- [9] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. *Методы вычислительной физики твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1988).
- [10] В.В. Соболев, В.Вал. Соболев. ФТТ, **36**, 2560 (1994).
- [11] K.-Ch. Chiu, J.-Sh. Wang, Ch.-You Lin. J. Appl. Phys., **79**, 1784 (1996).
- [12] Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, P.S. Eklund, U.D. Venkateswaran. Phys. Rev. B, **51**, 4547 (1995).
- [13] R. Kuzuo, M. Terauchi, M. Tanaka, Y. Saito, H. Shinohara. Japan. J. Appl. Phys. A, **30**, L 1817 (1991).
- [14] G. Gensterblum, J.J. Pareaux, P.A. Thiry, R. Caudano, J.P. Vigneron, Ph. Lambin, A.A. Lucas, W. Kratschmer. Phys. Rev. Lett., **67**, 2171 (1991).
- [15] В.В. Соболев. *Собственные энергетические уровни твердых тел группы A⁴* (Кишинев, Штиинца, 1978).
- [16] Y.-N. Xu, M.-Z. Huang, W.Y. Ching. Phys. Rev. B, **44**, 1371 (1991).
- [17] M. Braga, A. Rosen, S. Larsson. Z. Phys. D, **19**, 435 (1991).
- [18] T. Tsubo, K. Nasu. J. Phys. Soc. Japan, **63**, 2401 (1994).
- [19] K. Harigaya, S. Abe. Phys. Rev. B, **49**, 16 746 (1994).

- [20] A.A. Remova, V.A. Shpakov, U-Hyon Paek, V.R. Belosludov. Phys. Rev. B, **52**, 13 715 (1995).
- [21] S. Saito, S. Okada, S. Sawada, N. Hamada. Phys. Rev. Lett., **75**, 685 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

The electronic structure of C₆₀ films

V.V. Sobolev, E.L. Busygina

Udmurt State University
426034 Izhevsk, Russia

Abstract A full complex of fundamental optical functions of fullerite (C₆₀) films in the energy region $1.5 \div 7$ eV was calculated on the base of known spectra of the imaginary and real parts of the dielectric function. An integral spectrum of the dielectric function was decomposed into elementary components. The three general parameters of every component (the energy of maximum, the half-width, and the oscillator strength) were obtained. A general model of the nature of these components has been suggested due to approved theoretical band structure calculations of fullerite.

E-mail: sobolev@matsim.udmurtia.su(Sobolev)