

Анализ спектральных особенностей оптических констант фуллереновых и галогенофуллереновых пленок вблизи края поглощения

© Т.Л. Макарова, И.Б. Захарова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

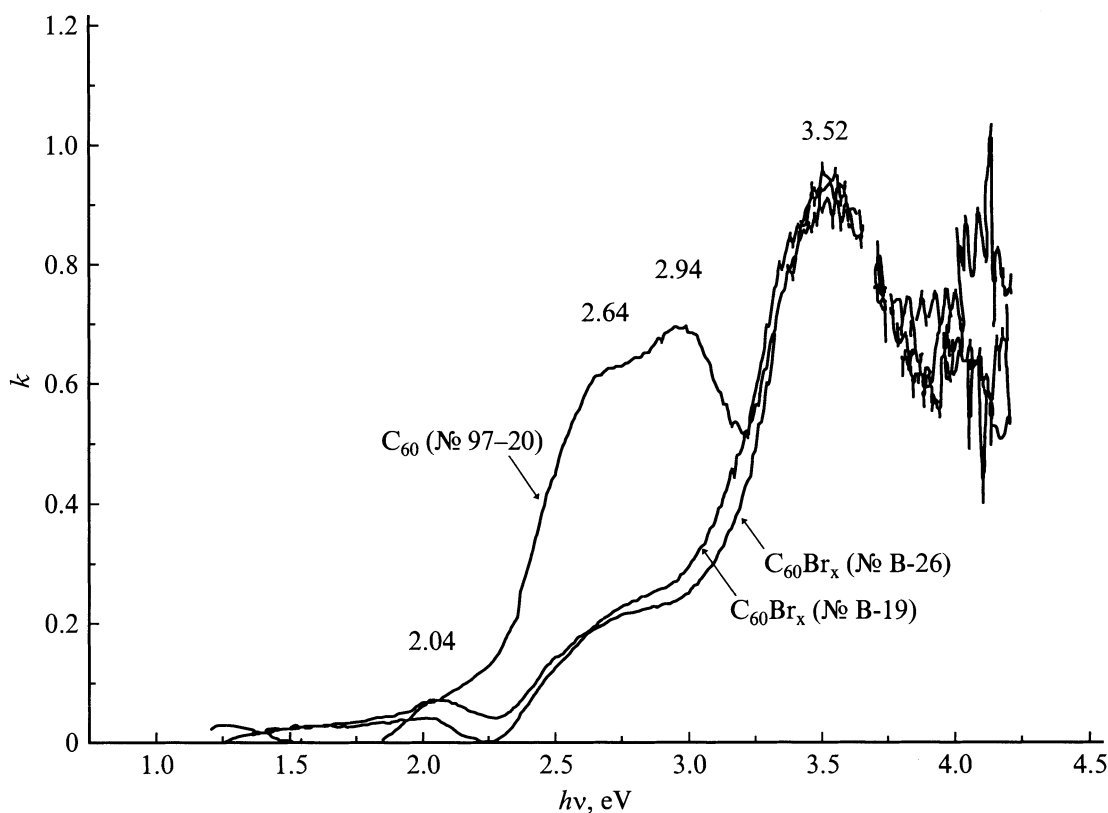
E-mail: tatiana.makarova@physics.umu.se

Представлены результаты измерений ИК-спектров и спектральных зависимостей коэффициента экстинкции в диапазоне 1.2–4.2 eV для пленок $C_{60}Br_x$ в сравнении с чистыми пленками C_{60} . Модификация электронного спектра вблизи края поглощения связана с различной структурой пленок и подавлением экситона с переносом заряда. В пленках $C_{60}Br_x$ возникает дополнительное поглощение ниже фундаментального порога поглощения C_{60} .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 99-02-18170).

В настоящее время известно несколько стабильных химических соединений фуллеренов: $C_{60}Br_6$, $C_{60}Br_8$, $C_{60}Br_{24}$, которые представляют собой молекулы с ковалентными связями C–Br, образующимися путем разрыва некоторых двойных связей в молекуле C_{60} [1,2]. Наиболее изученное из них — $C_{60}Br_{24}$ — имеет сферически-симметричную структуру, в которой атом галогена присоединен к разорванной двойной связи

кластера C_{60} . Экспериментальные исследования физических свойств и электронной структуры материала осложнены термической нестабильностью $C_{60}Br_{24}$, что затрудняет получение тонких пленок $C_{60}Br_x$ и кристаллов достаточных размеров [3]. Нужны особые условия для предотвращения разложения материала в процессе напыления тонких пленок или выращивания кристаллов.



Сравнительные спектры коэффициента экстинкции k чистых пленок C_{60} (№ 97-20) и $C_{60}Br_x$ (№ B-19 и B-26).

В данной работе пленки были получены квазиравновесными методами вакуумного напыления: методом быстрого испарения в квазизамкнутом объеме [4], а также методом горячей стенки. Исходной шихтой для получения пленок служил микрокристаллический порошок $C_{60}Br_{24}$ желто-коричневого цвета с размерами зерен 5–10 μm . Элементный состав шихты определялся методом пиролиза. Для изготовления реперных пленок использовался порошок C_{60} со степенью очистки 99.98%. В качестве подложек применялись KBr (100) и кремний КДБ-10 (111). Пленки C_{60} конденсировались при температуре подложек 250–300°C (что обеспечивало совершенную кристаллическую структуру), в то время как пленки галогенофуллеренов для предотвращения термического разложения — при температуре подложек не выше 100–120°C с высокой скоростью (100–200 nm/min). При этом процесс испарения материала $C_{60}Br_{24}$ можно представить как испарение двухкомпонентной смеси, в которой один компонент (Br) является легко испаряемым, а другой (C_{60}) — трудно испаряемым. Известно, что $C_{60}Br_{24}$ разлагается при температуре около 170°C на C_{60} и Br_2 [3], в то время как давление насыщенных паров C_{60} достигает величины, достаточной для эффективного испарения, только при 400–500°C. Ранее [4] нами было показано, что при конденсации в таких условиях получают пленки переменного состава с большим содержанием брома у поверхности раздела, и при осаждении многокомпонентного пара на подложку может происходить химическое связывание молекул фуллеренов и брома в соответствии с давлением насыщенного пара каждого из компонентов.

Кристаллическая структура и морфология поверхности полученных пленок были определены с помощью сканирующей электронной микроскопии. Пленки C_{60} на кремнии являются поликристаллическими с размерами зерна, близким к толщине пленок (300–500 nm). Пленки галогенофуллеренов являются аморфными либо мелкокристаллическими, поскольку осаждение материала происходило на более холодные подложки.

Нами был измерен ИК-спектр исходной шихты $C_{60}Br_{24}$ и пленок $C_{60}Br_x$. В таблице представлено сравнение литературных данных о линиях поглощения известных стабильных соединений фуллерена с бромом с экспериментальными данными. В спектрах пленок присутствуют линии поглощения, характерные для химических соединений $C_{60}Br_{24}$, $C_{60}Br_8$ и $C_{60}Br_6$, что позволяет предполагать формирование в пленках химической связи C–Br.

Методом спектральной эллипсометрии в диапазоне энергий фотонов 1.2–4.2 eV были определены энергии основных оптических переходов в C_{60} и $C_{60}Br_x$ в твердом состоянии. Рассмотрение края оптического поглощения в C_{60} требует учета как внутримолекулярных, так и межмолекулярных электронных процессов. Первые приводят к возникновению экситонов Френкеля, вторые — экситонов с переносом заряда, когда два заряда расположены на соседних молекулах.

Сравнение наблюдаемых линий поглощения молекул $C_{60}Br_{24}$, $C_{60}Br_8$, $C_{60}Br_6$ и пленок $C_{60}Br_x$

Положение ИК-моды, cm^{-1}					
Литературные данные [1–3]			Результаты наших измерений		Основные ИК-моды C_{60}
$C_{60}Br_{24}$	$C_{60}Br_8$	$C_{60}Br_6$	$C_{60}Br_{24}$, шихта	Пленка $C_{60}Br_x$	
	526	529		526	526
		538			
546	546	551		546	
	563	562			
		575		576	576
606	610	606	*	604	
		661			
		679			
	706	708			
720	718		720		
		742			
	750	751	750	752	
	766				
776			776	776	
		801			
		812			
	820	829			
849	845	850	850		
912			914	914	
946	947	945			
	963		970	970	
1050	1047				
		1065			
	1086	1085			
1117					
	1142	1152	1146		
	1182	1198			1183
1244	1250	1265			
		1291	1270		
1400	1422	1421		1420	1429
			1440	1435	
				1455	
		1473			
*	*	*	1600	1604	
			1650		

Спектр коэффициента экстинкции реперного образца C_{60} представлен на рисунке, в сравнении со спектрами $C_{60}Br_x$. Разложение на лоренцевы составляющие позволяет выделить для C_{60} три оптических перехода: 3.52 eV (соответствующий переходу $h_g \rightarrow t_{1u}$), 2.64 eV ($h_u \rightarrow t_{1g}$) и, наконец, 2.94 eV. Зона 2.94 eV не соответствует ни одному переходу в молекуле C_{60} , и, по-видимому, ее можно связать с проявлением экситона с переносом заряда, поскольку ее энергия выше энергии низшего экситона Френкеля. Общей чертой является наличие зоны поглощения 3.52 eV, совпадающей даже по интенсивности во всех трех спектрах, и зоны 2.64 eV. Однако сила осциллятора соответствующего перехода $h_u \rightarrow t_{1g}$ в спектре бромсодержащих пленок значительно ниже,

чем у исходного фуллерена. Важным различием спектров можно считать то, что в пленках $C_{60}Br_x$ практически подавляется переход с энергией 2.94 eV, т.е. экситон с переносом заряда. Однако дополнительные исследования показали, что величина этого пика и в случае чистых пленок C_{60} связана со структурой пленок и сильно зависит от температуры конденсации образцов, поэтому исчезновение этого пика в галогеносодержащих пленках, скорее всего, связано с их аморфностью. Особенностью пленок, связанной с наличием брома в $C_{60}Br_x$, является дополнительная область поглощения ниже 2 eV, отсутствующая в спектре C_{60} . Поглощение оказывается ненулевым вплоть до энергии ~ 1.3 eV, что совпадает с теоретическими оценками энергетического зазора HOMO-LUMO (1.5 eV).

Таким образом, показано, что при ухудшении структуры тонких пленок фуллерена происходит существенная модификация электронного спектра энергий, связанная с подавлением экситона с переносом заряда. В пленках состава $C_{60}Br_x$ обнаружено возникновение дополнительных электронных переходов в области энергий ниже фундаментального порога поглощения C_{60} .

Список литературы

- [1] P.L. Birkett, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. *Nature* **357**, 479 (1992).
- [2] F.N. Tebbe, R.L. Harlow, D.B. Chase, D.L. Thorn, G.C. Campbell, J.C. Calabrese, N. Herron, R.J. Young, E. Wasserman. *Science* **256**, 822 (1992).
- [3] A. Djordjevic, M. Vojinovic-Miloradov, N. Petranovic, A. Devcerski, D. Lazar, B. Ribar. *Fullerene Sci. Technol.* **6**, 6899 (1998).
- [4] T.L. Makarova, L.B. Zakharova, I.T. Srenkov, V.I. Sakharov. *Mol. Mater.* **13**, 105 (2000).