

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 535.343.2

О. А. Гудаев, В. К. Малиновский, Б. Д. Сандитов, А. А. Соколов  
(Новосибирск)

ЭКСИТОННАЯ ПРИРОДА КРАЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО  
ПОГЛОЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Проведены измерения спектров оптического поглощения в пленках фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{60}$ , интеркалированного медью. Показано, что край оптического поглощения в пленках  $C_{60}$  при  $T = 300$  К находится при  $\epsilon_g = 1,5$  эВ. Форма края фундаментального поглощения определяется переходами с образованием экситонов Френкеля. Температурная зависимость  $\epsilon_g(T)$  имеет особенность при  $T = 200$  К. Установлено, что интеркалирование пленок  $C_{60}$  медью не приводит к существенным изменениям в спектре оптического поглощения, однако сильно изменяет поведение пленок в области фазового перехода. Как в чистых пленках  $C_{60}$ , так и в  $C_{60} : Cu$  до и после фазового перехода вблизи края фундаментального поглощения наблюдается экситонная полоса. В области фазового перехода в пленках  $C_{60} : Cu$  экситонное поглощение исчезает. Это связывается с деструктурированием пленок в области фазового перехода, появлением сильных внутренних полей, обусловленных наличием ионов меди, и разрушением экситонов. Термоциклирование пленок  $C_{60} : Cu$  приводит к их быстрому старению. Это проявляется в необратимом деструктурировании пленок  $C_{60} : Cu$  и исчезновении экситонной полосы поглощения. Тип подложки при выращивании пленок  $C_{60} : Cu$  оказывает существенное влияние на структуру и оптические свойства этих пленок.

**Введение.** С момента открытия физические свойства фуллерена  $C_{60}$  и его производных привлекают большое внимание исследователей. Однако к настоящему времени по ряду его свойств в литературе имеются неоднозначные сведения или пробелы. Это касается таких важных характеристик электронного строения твердого  $C_{60}$ , как ширина запрещенной зоны и ее температурная зависимость, природа электронного перехода, формирующего край оптического поглощения, влияние фазовых переходов, происходящих в фуллерене, на его электронные и оптические свойства. Интерес к электронной структуре  $C_{60}$  связан также с тем, что, как было установлено, интеркалирование  $C_{60}$  щелочными металлами приводит к появлению сверхпроводимости в полученном материале (для  $Rb_3C_{60}$   $T_c = 18$  К [1]). В работе [2] авторы сообщают о том, что они наблюдали переход в сверхпроводящее состояние в образцах фуллеренов, интеркалированных медью, однако этот вопрос пока остается неясным, так как независимых подтверждений нет.

Проблемам электронного строения  $C_{60}$  посвящено большое количество работ (обзоры [3, 4]). Согласно теоретическим расчетам, ширина запрещенной зоны твердого  $C_{60}$  составляет 1,34—1,5 эВ [5, 6]. Однако значения ширины запрещенной зоны, получаемые в экспериментах, отличаются не только в разных методах (фотоэлектронная спектроскопия, потери энергии электронов, оптическое поглощение, фотопроводимость), но и в экспериментах, про-

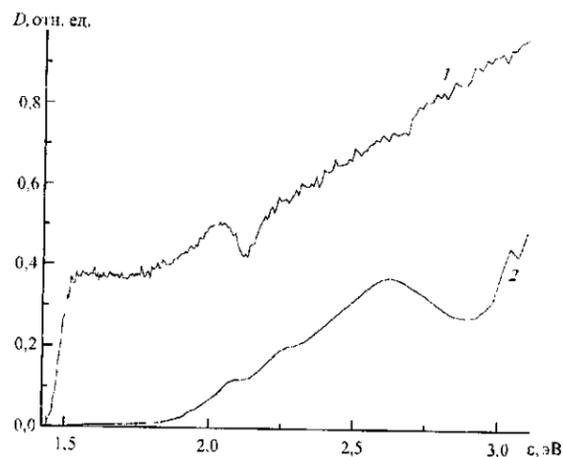


Рис. 1. Спектр поглощения в пленках  $C_{60}$  (1) и растворе  $C_{60}$  в гексане (2)

водимых разными исследователями по одной методике. Эти отличия, видимо, связаны с разными технологиями приготовления образцов, что может приводить к различиям в структуре исследуемых образцов.

В настоящей работе изучались электронные свойства пленок  $C_{60}$  и  $C_{60} : Si$  методами спектроскопии оптического поглощения в диапазоне температур 100—300 К.

**Приготовление образцов и эксперимент.** Пленки  $C_{60}$  приготавливались методом газофазного осаждения в среде сухого аргона (ИНХ СО РАН). Содержание фуллеренов в пленке 99,99 %. Синтез производных ( $C_{60} : Si$ ) осуществлялся впрыскиванием в камеру соответствующих лигандов. Для получения пленок  $C_{60} : Si$  использовалось металлоорганическое соединение на основе меди. Так были получены пленки с содержанием меди 1 молекула Si на 10 молекул  $C_{60}$ , а также с большим содержанием меди. Все образцы имели поликристаллическую структуру. Размер кристаллитов 0,3—0,5 мкм. Толщина пленок ~1—3 мкм.

Спектры оптического поглощения фуллеренов измерялись на спектрофотометре фирмы «Шимадзу-3100» с использованием оптического криостата.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1 приведены спектры оптического поглощения в пленках  $C_{60}$  ( $T = 100$  К) и растворе  $C_{60}$  в гексане (300 К). Согласно теоретическим расчетам электронных переходов в отдельной молекуле  $C_{60}$ , переход с энергией 1,5 эВ является запрещенным из-за симметрии волновых функций начального и конечного состояний в дипольном приближении [5]. Наимизшим разрешенным переходом является переход 1,9 эВ. В соответствии с этим спектр раствора  $C_{60}$  в гексане не имеет поглощения в области 1,5—1,9 эВ. В молекулярном кристалле  $C_{60}$  запрет на переход  $h_u - t_{1u}$  при энергии 1,5 эВ частично снимается. Таким образом, фундаментальный край оптического поглощения в твердом  $C_{60}$  при энергии 1,5 эВ должен быть связан с прямым запрещенным переходом и зависимость коэффициента оптического поглощения  $K$  от энергии фотона  $\epsilon$  имеет вид

$$K = A \left( \frac{\epsilon - \epsilon_g}{\epsilon} \right)^{3/2}. \quad (1)$$

Однако форма края поглощения в пленках  $C_{60}$  (см. рис. 1) не соответствует этому закону. Вид спектра вблизи края позволяет высказать предположение, что в формировании фундаментального края поглощения важную роль играют экситоны. Для свободного экситона большого радиуса, когда размер экситона много больше постоянной решетки (экситон Ванье — Мотта), зависимость

коэффициента оптического поглощения от энергии фотона при  $\epsilon \geq \epsilon_g$  имеет вид [7]

$$K = \frac{K_0}{\epsilon} (1 + 1/\gamma^2) e^{-\pi\gamma} / \text{sh}\pi\gamma, \quad (2)$$

где

$$\gamma = [Ry/(\epsilon - \epsilon_g)]^{1/2}, \quad (3)$$

$Ry$  — экситонный ридберг:

$$Ry = m_e e^4 / 8\epsilon_0^2 \epsilon^2 h^2, \quad (4)$$

$m_e$  — приведенная масса электронно-дырочной пары,  $\epsilon$  — статическая диэлектрическая проницаемость.

Подгонка спектра  $S_{60}$  по формуле (2) приводит к нереальным значениям для  $Ry > 10$  эВ. Согласно теоретическим расчетам, эффективные массы носителей заряда в долине вблизи перехода 1,5 эВ составляют: 1,3—1,5 $m_0$  для электронов, 1,17—1,5 $m_0$  для легких и 3,4 $m_0$  для тяжелых дырок [3, 4]. Оценка  $Ry$  по этим значениям дает величину  $Ry < 1$  эВ.

В молекулярных кристаллах, таких как нафталин, антрацен и другие, к которым относится и  $S_{60}$  в твердом состоянии, силы, действующие между отдельными молекулами, слабее внутримолекулярных. В этих условиях чаще реализуется случай, когда экситон представляет собой возбуждение молекулы, передающееся по кристаллу. Другими словами, верно приближение Френкеля экситонов малого радиуса, когда электрон и дырка локализованы на одной молекуле. При конечной температуре экситонная линия уширяется. Поэтому экспериментальный спектр (см. рис. 1) подгонялся суммой гауссовой линии экситона и спектра поглощения при прямом запрещенном переходе (рис. 2). Хорошее соответствие расчетной кривой с экспериментальной удается получить при следующих параметрах:  $\epsilon_g = 1,5$  эВ,  $Ry < 0,1$  эВ. При  $\epsilon < \epsilon_{gopt}$  край спектра имеет экспоненциальный спад. Это соответствует так называемому краю Урбаха. Результаты авторов [8] о наблюдавшихся в спектрах

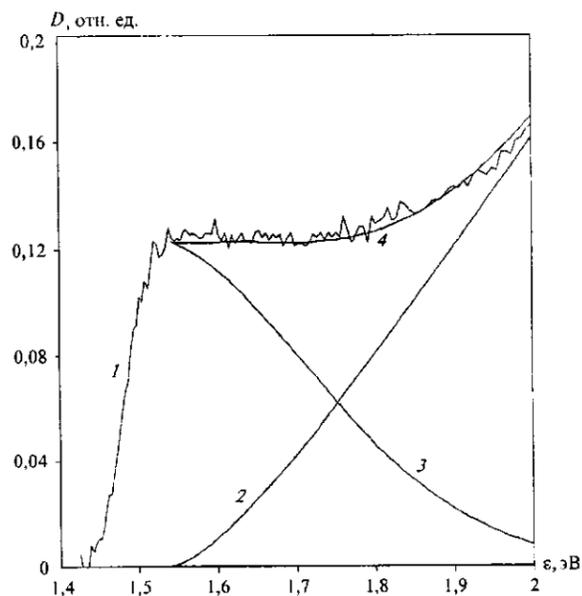
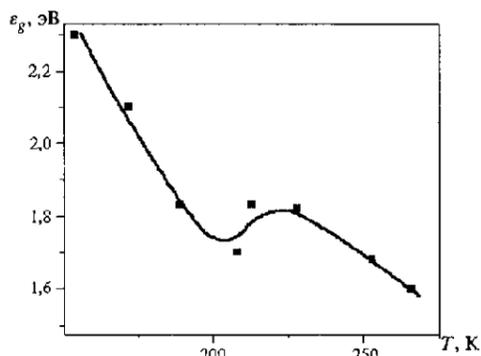


Рис. 2. Подгонка спектра поглощения в пленках  $S_{60}$ :

1 — экспериментальный спектр, 2 —  $(\epsilon - \epsilon_g)^{3/2}/\epsilon$ , 3 — гауссова кривая экситонного поглощения, 4 — подгоночная кривая

Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны  $\epsilon_g$  пленок  $C_{60}$  от температуры



пикосекундного поглощения в пленках  $C_{60}$  автолокализованных экситонов согласуются с нашими выводами о том, что спектры  $C_{60}$  вблизи фундаментального края поглощения имеют экситонную природу.

Спектры оптического поглощения в пленках  $C_{60}$  были измерены в диапазоне температур 100—300 К. Ширина запрещенной зоны определялась по перегибу спектра поглощения (см. рис. 1). На рис. 3 приведена зависимость  $\epsilon_g$  от температуры. Как можно видеть, зависимость  $\epsilon_g(T)$  имеет особенность в виде пика при  $T \sim 200$  К. Аналогичная особенность при  $T \sim 200$  К наблюдалась в [4] в экспериментах по измерению диэлектрической постоянной в твердом  $C_{60}$ . Появление такой особенности связано со следствиями фазовых переходов в  $C_{60}$  вблизи этой температуры.

Таким образом, температурная зависимость оптического поглощения в пленках  $C_{60}$  проявляется в смещении всего спектра без заметного изменения вида спектра. Для исследования влияния интеркалирования фуллерена  $C_{60}$  медью были измерены спектры оптического поглощения в образцах  $C_{60} : Cu$ . На рис. 4 приведены спектры поглощения в пленках  $C_{60} : Cu$  для нескольких температур в диапазоне 100—300 К. Видно, что в отличие от пленок чистого  $C_{60}$  спектры пленок  $C_{60} : Cu$  сильно зависят от температуры. При  $T = 100$  и 300 К спектры поглощения близки. Однако в области фазового перехода они сильно отличаются. При этом следует отметить, что ширина запрещенной зоны (экситонный пик) так же, как и в чистых пленках  $C_{60}$ , слабо смещается при изменении температуры (см. рис. 3).

Вид оптического спектра пленок  $C_{60} : Cu$  при температурах выше и ниже фазового перехода близок к спектру пленок  $C_{60}$ . Это позволяет предположить, что и в данном случае край фундаментального поглощения обусловлен пря-

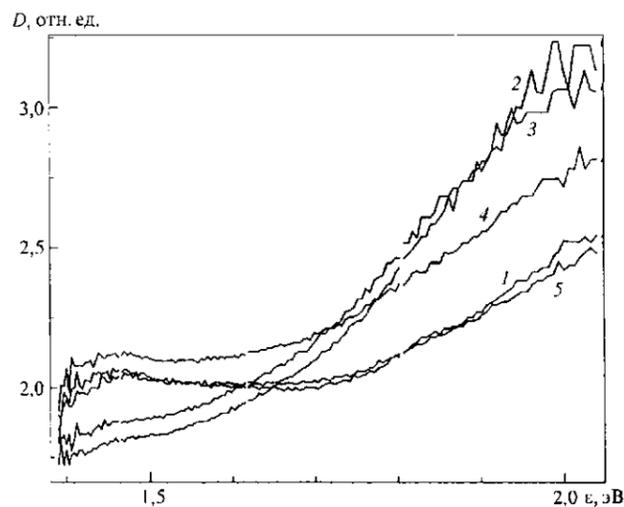


Рис. 4. Спектр поглощения в пленках  $C_{60} : Cu$  (К):

1 -  $T = 110$ ; 2 - 200; 3 - 230; 4 - 270; 5 - 300

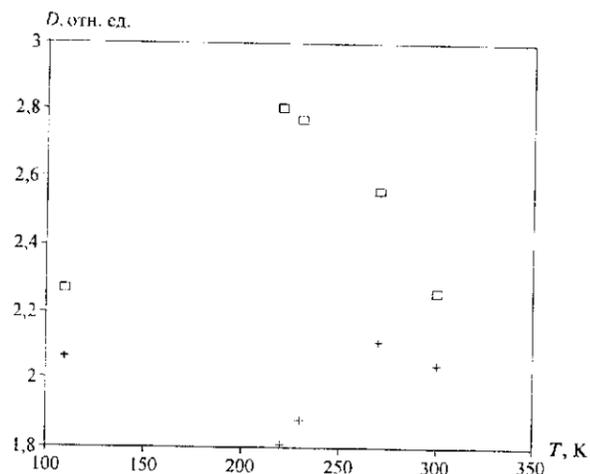


Рис. 5. Зависимость поглощения в пленках  $C_{60} : Si$  от температуры: в области экситонного поглощения 1,46 эВ (+) и за краем фундаментального поглощения 1,9 эВ (□)

мыми запрещенными переходами, а форма края определяется электронными переходами с образованием экситона Френкеля. Подгонка спектра поглощения в пленках  $C_{60}$  теоретическими кривыми дает следующие параметры:  $\epsilon_g = 1,5$  эВ, экситонный ридберг  $Ry < 0,1$  эВ.

На рис. 5 приведены температурные зависимости поглощения в пленках  $C_{60} : Si$  для двух длин волн: в области экситонного поглощения 1,46 эВ и за краем фундаментального поглощения 1,9 эВ. Обе зависимости имеют особенности при  $T \sim 220$  К. Причем вблизи фазового перехода поглощение в области экситонного пика уменьшается, в то время как за краем поглощения сильно возрастает.

Уменьшение поглощения в области экситонной полосы связано с разрушением экситонов. Наиболее очевидной причиной этого являются внутренние микрополя. При фазовом переходе в пленках фуллеренов происходит изменение структуры кристаллической решетки. Можно предположить, что в пленках  $C_{60} : Si$  в области фазового перехода резко возрастает степень деструктуризации. Наличие ионов меди способствует сильному возрастанию величины внутренних флуктуаций потенциала. Величина ридберга экситона  $< 0,1$  эВ. Таким образом, флуктуации потенциала  $> 0,1$  эВ будут разрушать экситоны в пленках  $C_{60} : Si$ .

Одним из наиболее важных различий между свойствами кристаллических и неупорядоченных твердых тел является то, что в неупорядоченных средах нарушается правило отбора по импульсу при оптических переходах. Это связано с тем, что неопределенность волнового вектора по порядку величины близка к величине самого волнового вектора. Деструктуризация пленок  $C_{60} : Si$  вблизи фазового перехода должна таким образом приводить к частичному или полному снятию запрета на прямой электронный переход  $\sim 1,5$  эВ, при этом вероятность его возрастает. Это, по-видимому, и является причиной увеличения поглощения за краем фундаментального поглощения в области фазового перехода.

Пленки  $C_{60} : Si$  оказываются неустойчивыми к термоциклированию. Один—два цикла «нагрев—охлаждение» приводят к тому, что после этого достаточно быстро (сутки) в пленках происходят необратимые процессы и спектр поглощения изменяется. Интересно отметить, что при этом спектр поглощения становится таким, как в области фазового перехода свежеприготовленной пленки (рис. 6), т. е. старение пленки связано с необратимой деструктуризацией.

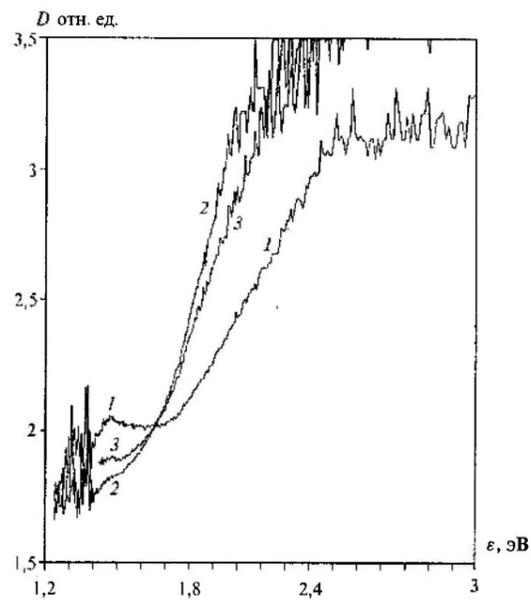


Рис. 6. Спектр поглощения в пленках  $C_{60} : Si$ :  
 1 — свеженанесенной (300 К); 2 — свеженанесенной (200 К); 3 — после старения (300 К)

Наличие или отсутствие экситонного пика в оптических спектрах позволяет качественно судить о степени совершенства структуры выращиваемых пленок. Так, оказывается, что вид подложки сильно влияет на структуру пленок и соответственно поглощение в области экситонного пика.

На рис. 7 приведены оптические спектры пленок  $C_{60} : Si$  для подложек трех типов:  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ . Видно, что наиболее совершенные пленки полу-

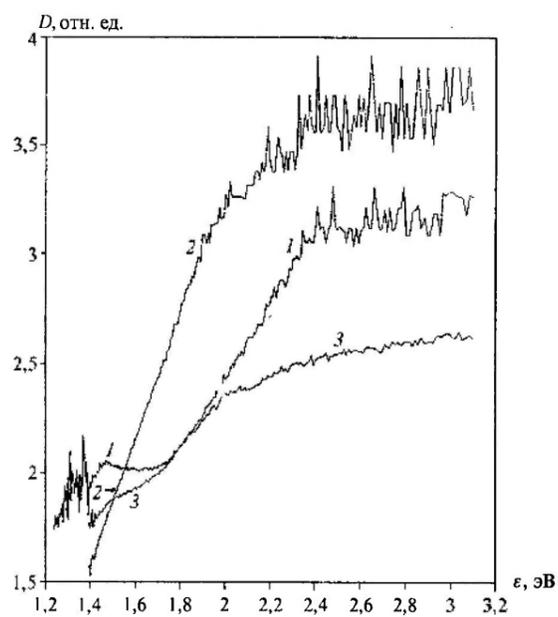


Рис. 7. Спектр поглощения в пленках  $C_{60} : Si$ :  
 1 — на  $ZrO_2$ , 2 — на  $Al_2O_3$ , 3 — на  $MgO$

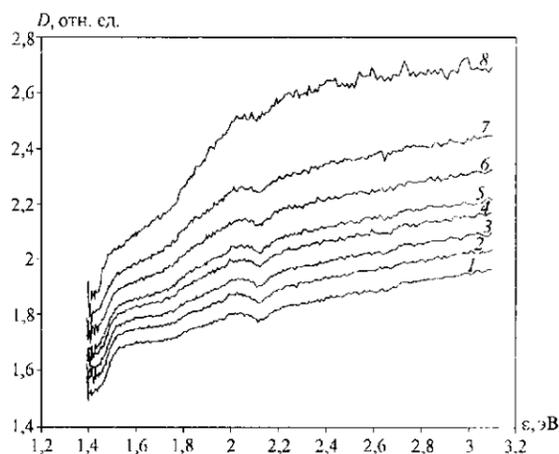


Рис. 8. Спектр поглощения в пленках  $C_{60} : Pd$  при разных температурах (К):  
 1 —  $T = 80$ ; 2 — 130; 3 — 160; 4 — 190; 5 — 210; 6 — 240; 7 — 275; 8 — 300

чены на подложках из окиси циркония. Пленки на подложках из сапфира оказались наиболее разупорядоченными.

По-видимому, не все ионы металлов оказывают на пленки  $C_{60}$  такое же воздействие, как медь. На рис. 8 приведены спектры пленок  $C_{60} : Pd$  при разных температурах. На этих пленках незаметно исчезновение экситонной полосы вблизи фазового перехода. Незаметно было также старение пленок после термоциклирования. Тем не менее величина экситонного поглощения в пленках  $C_{60} : Pd$  изначально несколько ниже, чем в чистых пленках  $C_{60}$ .

Таким образом, полученные результаты показывают важную роль ионов меди в протекании структурного фазового перехода в фуллеренах. Экситонное поглощение оказывается чувствительным инструментом наблюдения за совершенством структуры пленок  $C_{60} : Cu$ .

Авторы благодарят А. В. Окотруба и Ю. В. Швецова за предоставленные образцы.

Работа выполнена в рамках государственной научно-технической программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред», направление «Фуллерены и атомные кластеры».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мастеров В. Ф. и др. Высокотемпературная сверхпроводимость в системе углерод—медь // Письма в ЖТФ. 1994. 20, вып. 15.
2. Zhao W. B. et al. Rubidium doped epitaxial  $C_{60}$  thin films: synthesis and electronic transport // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. 5. L. 409.
3. Козырев С. В., Роткин В. В. Фуллерены. Строение, динамика кристаллической решетки, электронная структура и свойства // ФТП. 1993. 27. С. 9.
4. Hebard A. F. Buckminsterfullerene // Ann. Rev. Mater. Sci. 1993. P. 23.
5. Ching W. Y. et al. First-principles calculation of optical properties of  $C_{60}$  in fcc lattice // Phys. Rev. Lett. 1991. 67. P. 15.
6. Satio and Oshiyama. Cohesive mechanism and energy bands of solids  $C_{60}$  // Phys. Rev. Lett. 1991. 66. P. 20.
7. Мосс Т. С. и др. Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир, 1976.
8. Ebbesen T. W. et al. Direct observation of  $C_{60}$  exciton // Europhys. Lett. 1994. 25. P. 503.

Поступила в редакцию 13 февраля 1996 г.