

Спектры характеристических потерь электронов дихалькогенидов молибдена

© А.Н. Тимошкин, В.Вал. Соболев, В.В. Соболев

Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

E-mail: sobolev@uni.udm.ru

(Поступила в Редакцию 16 марта 1999 г.
В окончательной редакции 28 июня 1999 г.)

Впервые рассмотрены полные комплексы фундаментальных оптических функций дихалькогенидов молибдена. Установлены их энергии объемных и поверхностных плазмонов двух типов, а также корреляция энергий длинноволновых плазмонов с энергиями глубоких минимумов спектров отражения и $\varepsilon_2 E^2$, а также максимумов спектров фазы отражения.

Электронную структуру твердых тел в широкой области энергии экспериментально изучают по спектрам отражения, пропускания, фотоэмиссии и т.д. [1]. При этом общепринятым источником возбуждения является свет, что позволяет получить спектр поперечных компонент переходов. Продольные составляющие спектра переходов можно получить с помощью потоков быстрых заряженных частиц. Согласно теории возмущения, интенсивность передачи энергии частиц определяется функцией потерь энергии $W(v, E, q)$, которая выражается через двойной интеграл функции от скорости v , импульса q и энергии частиц E . Обычно на основе определенных приближений и нормировок из измеренной функции W выделяют функцию $-\text{Im}(\varepsilon^{-1})$, называемую функцией объемных характеристических потерь в отличие от функции поверхностных потерь: $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$.

В области сравнительно больших энергий в окрестности очень малых значений $\varepsilon_1(E)$ и $\varepsilon_2(E)$ спектры функций потерь содержат очень широкие и интенсивные полосы, обусловленные возбуждением всех валентных электронов. Общепринято считать, что они обусловлены объемными и поверхностными плазмонами с энергиями максимумов полос при E_{PV} и E_{PS} соответственно. Кроме них наблюдаются существенно менее интенсивные и очень узкие максимумы, связанные с возбуждением продольных компонент междузонных или экситонных переходов. Наличие последних вызывает уменьшение E_{PV} и E_{PS} по сравнению с энергией плазмонов E_P свободных электронов.

Экспериментальные методики измерения потерь W весьма непросты, а погрешность определения E_{PV} достигает $\Delta E \approx 0.5$ eV. Поэтому особую актуальность приобретают методы расчетов спектров потерь по экспериментальным оптическим спектрам отражения. Цель настоящего сообщения — установление спектров объемных и поверхностных характеристических потерь кристаллов MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 и особенностей корреляции структур спектров $-\text{Im}(\varepsilon^{-1})$ и $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$, а также других оптических фундаментальных функций.

Дихалькогениды группы MoX_2 являются полупроводниками с E_g в области 1 eV. У них сильно выражена слоистая структура. Многие годы они интенсивно изучались

благодаря теоретическим предсказаниям их аномальных свойств, особенно высокотемпературной сверхпроводимости [2,3].

1. Метод расчетов

Полный комплекс оптических фундаментальных функций содержит пятнадцать оптических функций [4]: коэффициенты отражения R и поглощения μ ; показатели преломления n и поглощения k ; реальная ε_1 и мнимая ε_2 части диэлектрической проницаемости; функция $\varepsilon_2 E^2$, пропорциональная объединенной плотности состояний при постоянной силе осциллятора; эффективное количество валентных электронов $n_{eff}(E)$, участвующих в переходах до заданной энергии E , и эффективная проницаемость ε_{eff} ; характеристические потери объемных ($-\text{Im}\varepsilon^{-1}$) и поверхностных ($-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$) плазмонов; фаза Θ отраженной волны; электрооптические дифференциальные функции α, β и $R^{-1}dR/dE$. Обычно весь комплекс функций рассчитывают по одному экспериментальному спектру $R(E)$, но в очень широкой области энергии при помощи интегральных соотношений Крамерса–Кронига и аналитических функций. Метод расчета подробно описан и неоднократно применялся [4,5].

2. Результаты расчетов и их обсуждение

Экспериментально спектры отражения монокристаллов MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 для поляризации $E \perp C$ и 300 К изучены в области 1–12.5 [6], 1–30 eV [7]. На основе спектров $R(E)$ работы [7] нами получены полные комплексы оптических фундаментальных функций этих трех соединений. В настоящем сообщении кратко остановимся только на спектрах потерь (рис. 1, 2 и таблица).

Согласно нашим расчетам, энергии объемных (E_{PVO}) и поверхностных (E_{PVS}) плазмонов в ряду MoS_2 – MoSe_2 – MoTe_2 изменяются от 22.90 до 19.95 и от 19.35 до 16.30 eV соответственно. Экспериментальные данные E_{PVE} известны только для объемных плазмонов

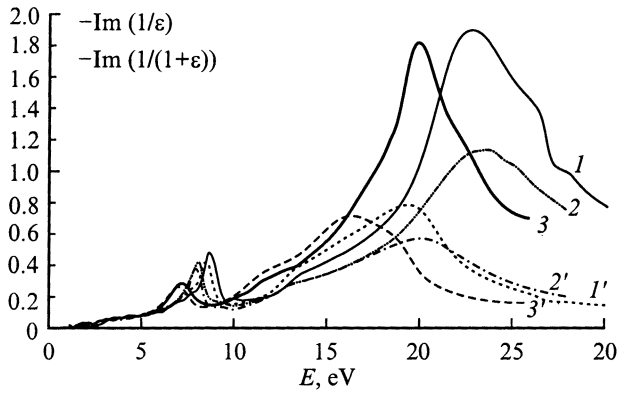


Рис. 1. Спектры $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ (1, 2, 3) $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$ (1', 2', 3') кристаллов MoS_2 (1, 1'), MoSe_2 (2, 2'), MoTe_2 (3, 3') в области 0–25 eV.

MoS_2 и MoTe_2 : приближенно они равны 22.3 и 22.2 eV соответственно [2]. Оценки для энергий плазмонов в приближении свободных электронов дают для MoX_2 значения в интервале 27.3–22.5 eV. Иногда упрощенно энергии E_{PVO} оценивают непосредственно по спектру ϵ_1 при $\epsilon_1 \approx 0$. Для MoX_2 такие оценки существенно занижают E_{PVO} : на 0.75 (MoS_2), 1.7 (MoSe_2), 0.5, eV (MoTe_2). На основе анализа наших расчетных данных для E_{PVO} легко предсказать ожидаемую энергию E_{PVE} для MoTe_2 : ~ 20 eV (она приведена в таблице в скобках). Поверхностные плазмоны MoX_2 экспериментально не изучены. Согласно нашим расчетам, их энергии меньше объемных \sim на 3.55 (MoS_2 , MoTe_2), 5.0 eV (MoSe_2). Как и ожидалось по общей теории плазмонов [1], величина E_P заметно больше, чем E_{PVO} . В случае MoX_2 $\Delta E = E_P - E_{PVO} = 4.4$ (MoS_2), 2.8 (MoSe_2) и 2.5 eV (MoTe_2).

Кроме рассмотренной самой интенсивной и широкой полосы в спектре объемных и поверхностных характеристических потерь наблюдается еще одна полоса в области меньших энергий $E \approx 7\text{--}9$ eV, существенно менее интенсивная и узкая. Необходимо отметить, что эта полоса, как и основная полоса плазмонов, не имеет аналога в спектрах отражения и поглощения, т.е. в спектрах R , ϵ_2 , k , $\epsilon_2 E^2$. Из анализа спектров оптических фундаментальных функций кристаллов MoX_2 следует, что максимум этой дополнительной полосы спектров объемных и поверхностных потерь с высокой точностью совпадает с энергией глубокого минимума функции $\epsilon_2 E^2$, ярко выраженного узкого максимума для фазы отраженной волны $\Theta(E)$ и точкой пересечения кривой $\epsilon_1(E)$ оси энергии ($\epsilon_1(E) \approx 0$). Он расположен ниже очень глубокого минимума отражения \sim на 0.3–0.4 eV. Эти особенности дополнительных к основной полосе потерь максимумов позволяют утверждать, что они также обусловлены чисто плазменными эффектами. Энергии длинноволновых объемных и поверхностных плазмонов (тип I) различаются всего лишь на 0.2–0.3 eV, т.е. в 10 раз меньше, чем для основных плазмонов (тип II). Экспериментально энергии плазмонов типа I прибли-

женно оценены по спектрам потерь MoS_2 (~ 8.7 eV) и MoSe_2 (~ 8 eV) [2]. Согласно нашим оценкам, для MoTe_2 полоса плазмонов типа I должна находиться в спектрах $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ в окрестности 7.1 eV (это значение в таблице приведено в скобках).

Два типа плазмонов, сильно различающихся по энергии и интенсивности проявления в спектрах потерь, хорошо известны для графита [8]. Они объясняются сильно выраженной слоистой кристаллической структурой графита, разделением валентных электронов на две группы (π - и σ -электроны). Соединения группы MoX_2 также имеют слоистую структуру. Не случайно оптическая ось

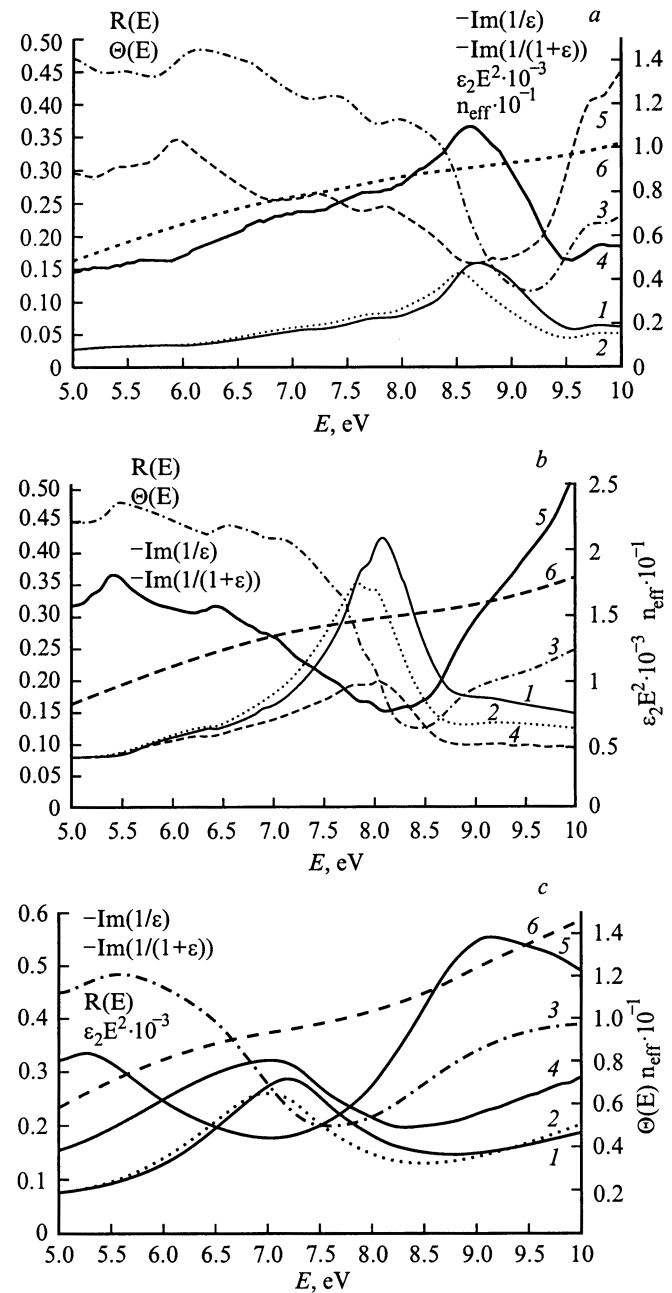


Рис. 2. Спектры $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ (1), $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$ (2), R (3), Θ (4), $\epsilon_2 E^2$ (5), n_{eff} (6) кристаллов MoS_2 (a), MoSe_2 (b), MoTe_2 (c) в области 5–10 eV.

Энергии (eV) рассчитанных плазмонов E_P , E_{PVO} , E_{PSO} , экспериментальных E_{PVE} и экстремумов ε_1 , R , $\varepsilon_2 E^2$ и фазы Θ и эффективное количество валентных электронов кристаллов MoX_2 и графита

Параметр	MoTe_2		MoSe_2		MoS_2		Графит	
	I	II	I	II	I	II	I	II
E_P	–	22.50	–	25.30	–	27.30	12.50	23.0
E_{PVO}	7.20	19.95	8.10	22.45	8.75	22.90	7.10	26.3
E_{PSO}	7.00	16.30	7.80	17.40	8.55	19.35	6.50	20.10
E_{PVE}	(~ 7.1)	(~ 20.0)	8.00	22.20	8.70	23.30	6.3–7.5	25–28
$E(\varepsilon_1 = 0)$	7.05	19.45	8.05	20.75	8.65	22.15	6.95	25.6
$E(\min R)$	7.55	–	8.40	–	9.15	–	8.3	–
$E(\min \varepsilon_2 E^2)$	7.05	–	8.05	–	8.75	–	9.9	–
$E(\max \Theta)$	7.0	–	8.1	–	8.75	–	7.29	–
N_{eff}	10	24	12	28	9	21	1.4	6

MoX_2 и графита перпендикулярна основной плоскости образцов. Кристаллическая структура и характер межатомных взаимодействий дихалькогенидов MoX_2 гораздо сложнее, чем у графита. Поэтому для MoX_2 ожидается более сложная модель ориентации связующих орбиталей и участие d -электронов в межатомных взаимодействиях внутри отдельных смежных слоев и между ними. В связи с этим было бы интересно сравнить параметры плазмонов MoX_2 и графита.

Нами аналогично кристаллам группы MoX_2 по спектру отражения в области 0–40 eV [8] рассчитан полный комплекс оптических фундаментальных функций графита. В таблице приведены наши данные, за исключением E_P , E_{PVE} [9,10]. Анализ данных таблицы свидетельствует о весьма большом сходстве особенностей двух типов плазмонов двух различных групп слоистых кристаллов: MoX_2 и графита. Поэтому можно утверждать, что два различных типа плазмонов должны наблюдаться у всех типов слоистых кристаллов. Степень разделения валентных электронов на две различные группы зависит от анизотропии кристаллической решетки. Одним из самых чувствительных методов выявления этих двух групп валентных электронов является метод характеристических потерь, особенно метод, основанный на расчетах из оптического спектра отражения.

Энергии максимумов типа I и II спектров $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ и $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$ кристаллов MoX_2 различаются \sim на 3.5–5 (II) и 0.2 eV (I). В области энергии $E < 7$ eV спектры потерь содержат много очень слабых и узких пиков, положение которых в спектрах поверхностных и объемных потерь совпадает с точностью до 0.01 eV. Эти пики обусловлены прямыми междузонными и экситонными переходами. Сопоставление спектров потерь и ε_2 для MoX_2 свидетельствует о том, что энергии пиков потерь превышают энергии пиков $\varepsilon_2 \sim$ на 0.5–1 eV в области $E > 2.5$ eV и почти совпадают при меньших энергиях. Анализ этих данных показывает, что энергия продольно-поперечного расщепления переходов очень мала — $\Delta E < 0.05$ eV для $E < 2.5$ eV и увеличивается с ростом энергии примерно на порядок в области больших энергий.

Итак, впервые установлены два типа поверхностных и объемных плазмонов кристаллов MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 ,

близость по энергиям длинноволновых плазмонов, минимума $\varepsilon_2 E^2$, максимума $\Theta(E)$, $E(\varepsilon_1 = 0)$ и резкого минимума $R(E)$ при большой аналогии с графитом. Тем самым известное четкое деление валентных электронов и межатомных взаимодействий на две различные группы у графита доказано и для существенно более сложных слоистых кристаллических структур группы MoX_2 . Модель двух различных групп валентных электронов, видимо, характерна для слоистых и сильно анизотропных кристаллов. Вероятность осуществления этой модели у конкретных кристаллов можно определить по интенсивности длинноволнового плазмона. Детальный анализ спектра функции $n_{eff}(E)$ поможет количественно разделить валентные электроны на две различные группы участвующих в переходах до данной энергии E .

Работа выполнена при поддержке Центра фундаментального естествознания при С.-Петербургском университете.

Список литературы

- [1] Д. Пайнс. Элементарные возбуждения в твердых телах. Мир, М. (1965). 382 с.; D. Pines. Elementary excitations in solids. W.A. Benjamin. N.Y.–Amsterdam (1963). 340 p.
- [2] A.D. Yoffe. Festkorperprobleme **13**, 1 (1973).
- [3] В.В. Соболев., В.В. Немощкаленко. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура дихалькогенидов редких металлов. Наукова думка, Киев (1990). 293 с.
- [4] В.В. Соболев., В.В. Немощкаленко. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Наукова думка, Киев (1988). 423 с.
- [5] В.В. Соболев, В.Вал. Соболев. ФТТ **36**, 9, 2560 (1994).
- [6] В.В. Соболев, В.И. Донецких, А.А. Опаловский, В.Е. Федоров. ФТП **5**, 6, 1025 (1971).
- [7] A.R. Beal, H.P. Hughes. J. Phys. **C12**, 5, 881 (1979).
- [8] E.A. Taft, H.R. Philipp. Phys. Rev. **A138**, 1, 197 (1965).
- [9] J.G. Carter, R.H. Huebner, R.N. Hamm, R.D. Birkhoff. Phys. Rev. **A 137**, 2, 639 (1965).
- [10] F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.G. Cavell. Phys. Rev. **B9**, 12, 5268 (1974).