

05.2;12

©1995

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК C_{60}

*А.Б.Шерман, О.В.Шакин, В.В.Леманов,
П.П.Сырников, А.В.Талызин*

Исследованию электропроводности C_{60} посвящено значительное число работ [1-8]. Изучались температурные зависимости проводимости пленочных [1,3,4,6,7] и монокристаллических [2,8] образцов. И в том и в другом случае обнаружено чрезвычайно сильное влияние адсорбированного кислорода на проводимость C_{60} [2,3,6]. Температурная зависимость проводимости имеет хорошо выраженный экспоненциальный характер аррениусовского типа, однако энергия активации по данным разных работ меняется в пределах от 0.15 до 1.06 эВ. Ширина запрещенной зоны в C_{60} по разным данным составляет от 1.5 до 2.3 эВ. Такой весьма значительный разброс экспериментальных данных вызывает необходимость более детального изучения электрических свойств C_{60} . В настоящем сообщении приводятся результаты наших исследований электропроводности пленок C_{60} .

Пленки C_{60} напылялись методом сублимации на подложки из оптически однородной слюды, на которые предварительно наносились золотые электроды в форме встречно-штыревой структуры. Указанная форма электродов была выбрана в связи с необходимостью уменьшить измеряемое сопротивление пленки, особенно в области низких температур.

Схема эксперимента по напылению представлена на рис. 1. В качестве эффузионной ячейки использована ячейка Кнудсена, выполненная в виде перевернутой "чернильницы-непроливайки". Предлагаемая конструкция, как мы полагаем, позволяет за счет диффузионного турбулентного движения сублимированных кластеров C_{60} внутри ячейки при сравнительно малых расстояниях получать на ее выходе сформированный молекулярный поток. Между эффузионной ячейкой и подложкой расположен экран. Температура ячейки в режиме распыления равна 450°C. Эффузия C_{60} производится из фуллеренсодержащей сажи при давлении в вакуумной камере $\sim 10^{-5}$ Тор. Использованная схема напыления имеет определенные технологические удобства, связанные с тем, что распыляемый поток направлен на подложку, расположенную внизу под ячейкой. Рас-

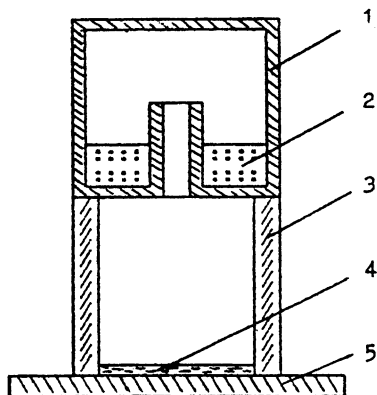


Рис. 1. Схема напыления пленок C_{60} .

1 — эффузионная ячейка, 2 — распыляемое вещество, 3 — экран, 4 — пленка, 5 — подложка.

стояние от ячейки до подложки составляет 15 мм. Для удаления различных летучих примесей перед напылением ячейка с сажей прогревается в течение часа при температуре $\cong 250^\circ\text{C}$. При этом благодаря тепловому излучению ячейки подложка нагревается до температуры $\cong 100^\circ\text{C}$.

Время напыления составляло 1 ч. Толщина пленок равнялась 1–1.5 мкм.

Фрагмент пленки (увеличение 500) показан на рис. 2. Как видно из рисунка, пленка имеет хорошо выраженную поликристаллическую структуру. Средние размеры зерен на свободной поверхности слюды (в промежутке между элект-



Рис. 2. Микрофотография пленки C_{60} .

Крупнокристаллическая структура — область пленки, расположенная непосредственно на слюде в промежутке между электродами, мелкокристаллическая структура — на золотом электроде.

тромами) на порядок больше размеров зерен на поверхности золотой пленки и составляют соответственно ~ 10 и ~ 1 мкм. Такое отличие связано, по-видимому, с различными тепловыми условиями роста пленки на этих поверхностях: теплоотвод с подложки, покрытой золотом выше; соответственно, более холодная поверхность способствует увеличению плотности центров зародышеобразования и формированию более мелкозернистой структуры.

Для оценки содержания в пленках высших фуллеренов был использован метод комбинационного рассеяния света, показавший, что с точностью до погрешности метода (несколько процентов) кристаллическая структура исследуемых пленок содержит только молекулы C_{60} . Рентгеновские дифрактограммы пленок обнаруживают хорошо выраженные "кристаллические пики" с характерным для совершенных структур соотношением интенсивностей и угловых расходимостей. Какие-либо признаки аморфной компоненты в пленках отсутствуют.

После напыления пленки извлекались на воздух, в течение нескольких минут устанавливались в измерительную ячейку и откачивались вновь до давления $\sim 10^{-5}$ Тор. Так же как и в [3], исходное сопротивление пленок после установки в вакуумную камеру и последующей откачки зависело от времени нахождения их на воздухе. При нагреве в вакууме сопротивление образца уменьшалось приблизительно на три порядка, так что при $T = 465$ К оно достигало величины 250 Ом. Мы обнаружили, что чувствительность пленок к остаточным газам (точнее, к кислороду, как показано в [2,3,6]) даже при комнатной температуре такова, что при увеличении давления до $P \cong 10^{-2}$ Тор ее сопротивление со временем постепенно возрастает на порядок. После трехкратного повторения последовательного нагрева пленки в вакууме (10^{-6} Тор) до температуры ~ 465 К и охлаждения до ~ 220 К достигается воспроизведение экспериментальной зависимости $R(T)$. Эта зависимость показана на рис. 3.

Как следует из экспериментальных данных, в широком интервале температур зависимость сопротивления исследуемых пленок представляет собой кривую с убывающей при понижении температуры энергией активации. На экспериментальной кривой можно выделить две характерные области, которые хорошо аппроксимируются в представленных координатах линейными зависимостями. Оценки показывают, что в интервале температур $\sim 360-465$ К энергия активации электропроводности исследуемых пленок составляет 0.45 эВ, а в интервале 220-360 К — 0.16 эВ. По-видимому, изменение энергии активации проводимости в указанных выше температурных интервалах может быть связано с раз-

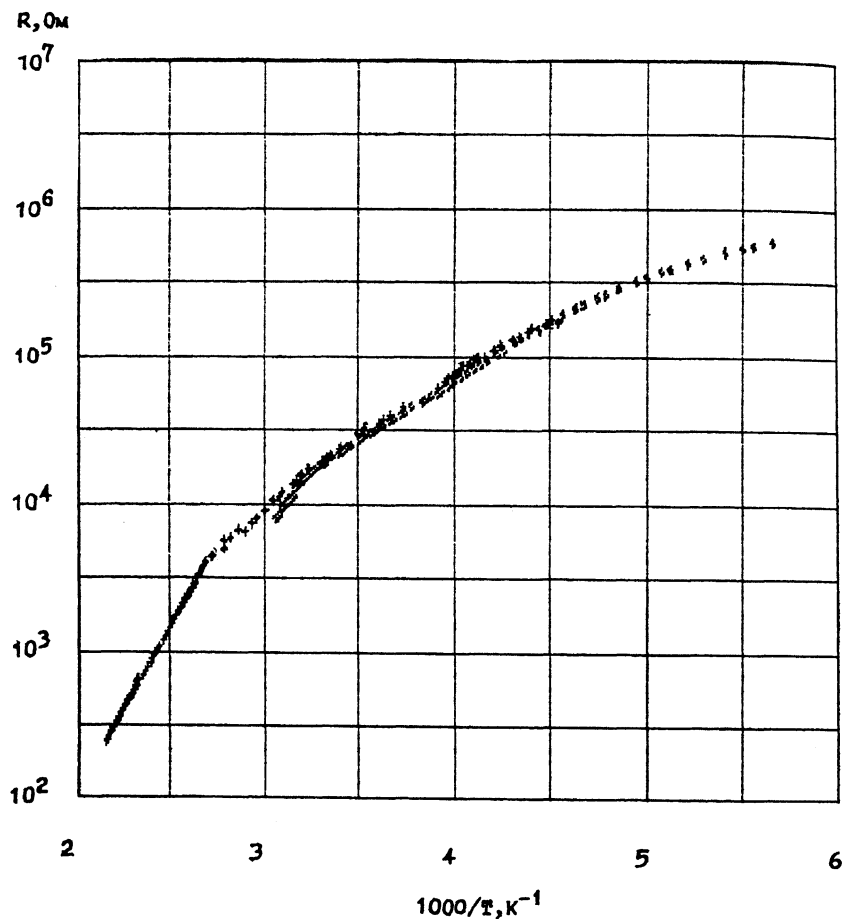


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления пленок C_{60} .
 + — постоянный ток, ◇ — переменный ток, 1 МГц.

ным эффективным вкладом в проводимость различных по глубине примесных уровней. Возможно также, что это изменение обусловлено смещением положения только одного уровня благодаря, например, структурным превращениям в кристаллической решетке C_{60} [2].

Аналогичная температурная зависимость наблюдается при измерении сопротивления на частоте 1 МГц (рис. 3). Как следует из рисунка, обе зависимости практически совпадают, что указывает на отсутствие в рассматриваемом интервале температур дисперсии сопротивления вплоть до частоты 1 МГц. Низкотемпературная часть экспериментальной кривой $R(T)$, измеренная на переменном токе, характеризуется более медленной, плавно убывающей зависи-

мостью. Эта зависимость может быть связана с прыжковой проводимостью [9].

Представляется интересным сравнить полученные нами результаты с литературными данными. Насколько нам известно, наиболее полные данные по температурной зависимости S_{60} имеются в работе [2], в которой исследовались монокристаллические образцы. Сравнение показывает, что полученная нами температурная зависимость сопротивления пленок S_{60} в целом подобна температурной зависимости сопротивления монокристаллов S_{60} [2]. Ряд характерных особенностей сравниваемых кривых совпадает. Имеются, однако, и качественные различия: несколько отличаются энергии активации в области промежуточных температур; на нашей зависимости отсутствует скачок сопротивления при $T_c = 250$ К, хорошо выраженный на аналогичной зависимости для монокристаллов [2]. В настоящее время не представляется возможным установить причину отмеченных различий. Возможно, они связаны с различной степенью совершенства кристаллической структуры исследуемых нами пленок и монокристаллических образцов в [2]. Так, оценка длины структурной когерентности наших пленок, которая следует из анализа рентгеновских дифрактограмм, дает величину около 300 \AA , что, очевидно, меньше соответствующего параметра для монокристаллов [2]. Возможными причинами расхождения наших результатов с обсуждаемыми литературными данными могут быть также различная степень очистки S_{60} от кислорода или наличие каких-либо неидентифицированных примесей.

Для дальнейшего анализа полученных результатов требуются более детальные исследования таких характеристик изучаемых объектов, как их структурное совершенство, морфология, тип и концентрация присутствующих в них примесей и др.

Авторы признательны В.Ю. Давыдову за проведение экспериментов по комбинационному рассеянию, Н.Н. Фалееву и В.В. Ратникову за рентгеноструктурные исследования пленок S_{60} и группе Г.А. Дюжева за предоставление фуллеренсодержащей сажи.

Работа выполнена в рамках межотраслевой научно-технической программы России "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 20).

Список литературы

- [1] *Mort J., Ziolo R., Machonkin M., Huffman D.R., Ferguson M.I.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 186. P. 284.
- [2] *Arai T., Murakami Y., Suematsu H., Kikuchi K., Achiba Y., Ikemoto I.* // Sol. St. Comm. 1992. V. 84. N 8. P. 827-829.
- [3] *Zahab A., Firlej L.* // Sol. St. Comm. 1993. V. 87. N 10. P. 893-897.
- [4] *Takahashi N., Dock H., Matsuzawa N., Ata M.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. N 9. P. 5790-5798.
- [5] *Rabenau T., Simon A., Kremer R.K., Sohmen E.* // Z. Phys. 1993. B 90. P. 69-72.
- [6] *Fujimori S., Hoshimono K., Fujita S.* // Sol. St. Comm. 1994. V. 89. N 5. P. 437-440.
- [7] *Hosoya M., Ichimura K., Wang Z.H., Dreselhaus C., Dresselhaus M.S., Eklund P.S.* // Phys. Rev. 1994. B 49. P. 4981-4986.
- [8] *Peimo H., Yabo X., Xuanjia Z., Wenzhou L.* // Sol. St. Comm. 1994. V. 89. N 4. P. 373-374.
- [9] *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1, 2. М.: Мир, 1982.

Физико-технический институт
им.А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
11 января 1995 г.