

06.2;12

©1995

ЗАВИСЯЩАЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ C_{60}

*О.А.Гудаев, В.К.Малиновский, Л.Н.Мазалов, А.В.Окотруб,
Э.Э.Пауль, А.Л.Чувиллин, Ю.В.Шевцов*

Проводимость фуллеренов и фуллеридов интенсивно исследуется уже с 1990 г., однако до сих пор появляются сообщения об открытии новых явлений, присущих этим объектам. В данной работе сообщается о наблюдавшемся нами эффекте сильной зависимости проводимости термически отожженных пленок фуллеренов от атмосферного давления в диапазоне $10^2 - 1.5 \cdot 10^5$ Па. Наблюдавшееся явление помимо научного может представлять прикладной интерес при разработке полупроводниковых датчиков давления.

Пленки фуллеренов C_{60}/C_{70} (чистотой 99.99%) были получены методом газофазного осаждения. В качестве газонаполнителя использовали очищенный аргон. Температура сапфировой подложки поддерживалась $\sim 200^\circ\text{C}$. Время осаждения ~ 0.5 ч. Были получены поликристаллические пленки толщиной несколько микрон. Размер кристаллитов $\sim 0.3 - 0.5$ мкм. Содержание C_{70} в пленке по данным масс-спектрометрии $\sim 12\%$.

Измерения спектров оптического поглощения и фотопроводимости показали, что полученные пленки проявляют свойства, характерные для пленок C_{60}/C_{70} [1]. Ширина запрещенной зоны ~ 1.9 эВ. Для измерения проводимости на поверхность пленки наносились планарные серебряные или медные электроды.

Проводимость свежеприготовленных пленок C_{60}/C_{70} при комнатной температуре $\leq 10^{-13}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Температурная зависимость проводимости имеет две явно выраженные области. В области низких температур до фазового перехода ориентационного упорядочения проводимость мала и слабо зависит от температуры. Выше температуры фазового перехода проводимость начинает быстро возрастать с энергией активации ~ 0.7 эВ, хотя зависимость $\sigma(T)$ не является строго аррениусовской. С ростом температуры энергия активации уменьшается. Фазовый переход ориентационного упорядочения отчетливо наблюдается на зависимости проводимости от температуры в виде интенсивного

пика в области 260–275 К. Пики в проводимости наблюдаются в процессе как нагрева образца, так и охлаждения. Это позволяет утверждать, что они не могут быть связаны с термоактивационными зарядовыми процессами.

На пленках фуллеренов, отожженных на воздухе при температуре $\sim 350\text{--}400^\circ\text{C}$ в течение 30–40 мин, нами наблюдался эффект сильной зависимости проводимости образца от атмосферного давления. При помещении образца в криостат и откачке проводимость уменьшалась более чем на порядок. При напуске атмосферы исходная величина проводимости восстанавливалась.

Как известно, фуллерены могут быть очень чувствительны к взаимодействию с кислородом и парами воды [2]. Чтобы проверить, не связан ли наблюдающийся эффект с адсорбцией паров воды, откаченный криостат наполнялся сухим кислородом. Зависимость проводимости от давления $\sigma(P)$ при этом не изменилась. Для проверки роли кислорода в наблюдаемом явлении откачанный криостат наполнялся инертным газом аргоном. Эффект полностью повторился. Напуск аргона в вакуумную камеру осуществлялся через натекаль со скоростью ~ 1 атм/10 мин. При этом проводимость точно отслеживала величину давления в камере (рис. 1).

Таким образом, было показано, что проводимость пленки, полученной в результате отжига поликристаллической пленки C_{60}/C_{70} , зависит от величины атмосферного давления и в диапазоне давлений $10^2\text{--}1.5 \cdot 10^5$ Па может изменяться более чем на порядок. Пленка, возникшая в результате отжига C_{60}/C_{70} , сохраняет свои полупроводниковые свойства, проводимость растет с ростом температуры. Однако пика в проводимости при 260–275 К, соответствующего ориентационному фазовому переходу, на отожженном образце не наблюдается.

Проводимость полученной при отжиге пленки значительно чувствительней к изменению давления (до 10 раз) при быстром его изменении, чем при медленном. Кривая 3 на рис. 1 получена при измерении $\sigma(P)$ на образце № 2 при изменении давления небольшими скачками (~ 300 Па за 1 с) в отличие от кривой 2, полученной при плавном медленном натекании газа (~ 1 атм за 10 мин). Достигнутое более высокое значение проводимости не релаксирует к значению, полученному при плавном изменении $\sigma(P)$. Однако оно может быть к нему сведено путем создания эффекта отрицательного давления. Создав в камере небольшое избыточное давление, надо быстро его сбросить. Повторив эту процедуру несколько раз, мы вернемся к значениям $\sigma(P)$, полученным при плавном изменении P . При давлении $\sim 10^3$ Па пленка возвращается в исходное состояние. Таким образом, плотность пленки из-

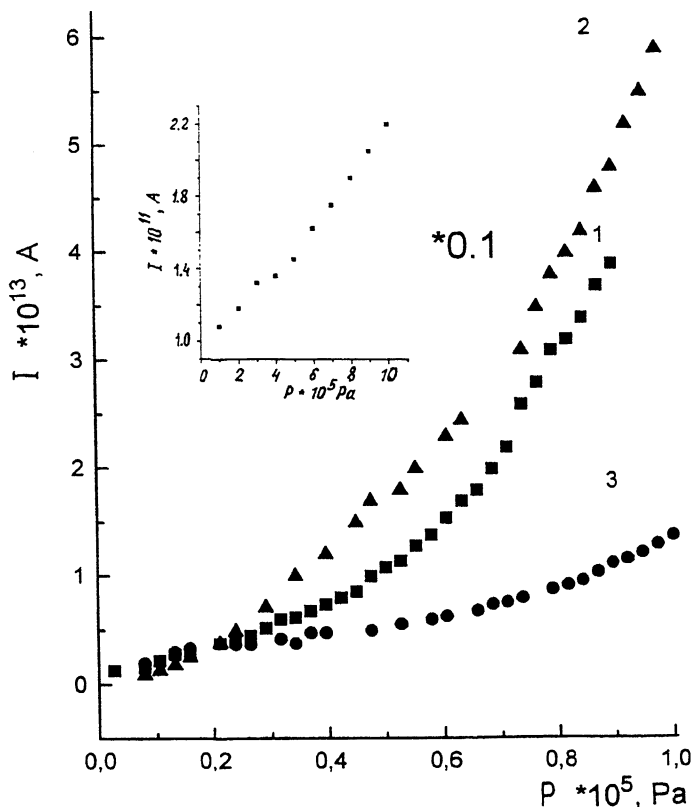


Рис. 1. Зависимость тока через образец от давления газа в камере. 1 — образец № 1, 2, 3 — образец № 2; кривые 2 и 3 получены при разных скоростях изменения давления, вставка — порошок фуллеренов.

меняется сильнее при скачкообразном изменении давления, чем при плавном, на ту же величину.

Крутизна кривой $\sigma(P)$ зависит от технологии получения пленок фуллеренов. Образцы № 1 и 2 получены по разным технологиям. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований.

Чтобы понять, что происходит с пленкой фуллерена при отжиге, были проведены эксперименты с поликристаллическим порошком C_{60}/C_{70} . Порошок фуллеренов после экстракции из раствора бензола отжигался как в вакууме ($\sim 10^3$ Па), так и на воздухе. Температуры отжига выбирались в диапазоне $400-600^\circ C$. После сублимации фуллеренов в течение 3 ч объем насыпного порошка практически не уменьшился, а вес уменьшился в 30 раз. Для порошка фуллерена, отожженного в кварцевой ампуле с закрепленными платиновыми электродами, была проверена зависи-

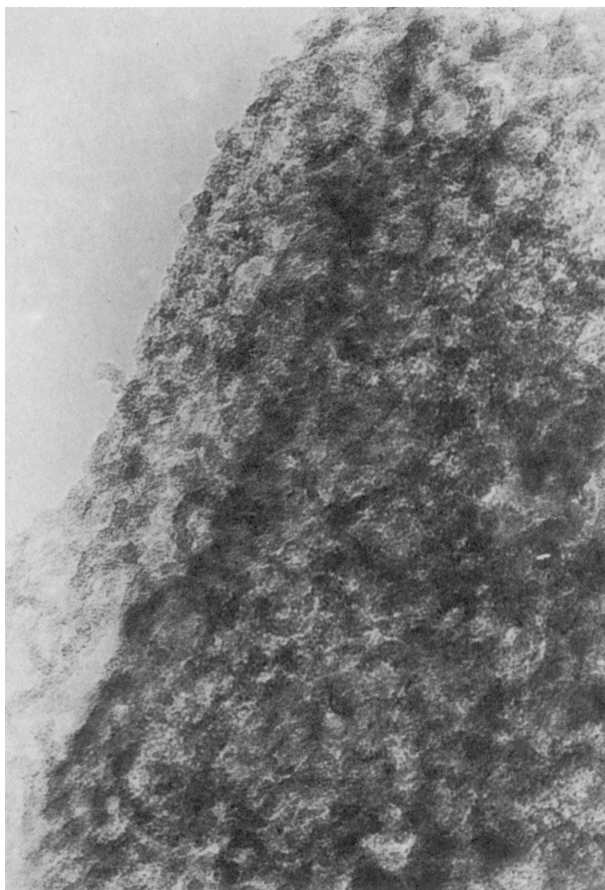


Рис. 2. Микрофотография полимерной структуры, полученной при отжиге C_{60} .

мость проводимости от внешнего давления. В исходном состоянии порошок не чувствует изменения давления. После отжига величина проводимости возрастает на два порядка и появляется зависимость от давления (рис. 1, вставка). Полученное в результате отжига вещество является рентгеноаморфным, и исследование его структуры проводилось на электронном микроскопе УЕМ-100СХ. На рис. 2 приведена микрофотография полученного образца с увеличением $4 \cdot 10^5$. В результате отжига мелкокристаллического фуллерена образуется вещество, напоминающее связанные неупорядоченным образом пузырьки. Оценка размера пузырьков дает ~ 1 нм, что соответствует характерному размеру молекулы фуллерена.

Можно предположить, что в результате отжига пленок фуллеренов в тех же условиях, как и в эксперименте с порошком, получается пленка с аналогичной структурой. Если плотность полученного вещества может изменяться под действием атмосферного давления, то зависимость проводимости от давления может быть объяснена. Проводимость вещества, полученного при отжиге фуллеренов, носит, по-видимому, перколяционный характер. Увеличение числа параллельных проводящих путей в сетке бесконечного кластера ведет к степенному росту проводимости [3].

$$\sigma(\xi) \sim (\xi - \xi_c)^b, \quad b > 0.$$

Здесь параметр ξ характеризует пространственную неоднородность проводимости неупорядоченной среды $\sigma(r) = \sigma_0 \exp[-\xi(r)]$, а ξ_c — критическое значение параметра ξ , соответствующее порогу протекания.

Проводятся более детальные исследования обнаруженного эффекта. Результаты будут опубликованы.

Работа выполнена в рамках Межотраслевой научно-технической программы России "Фуллерены и атомные кластеры".

Список литературы

- [1] *Kaise M., Reicherbach J., Byrne M.J., Anders J., Maser W., Roth S., Zahab A., Bernier P.* // Solid State Comm. 1992. V. 81. N 3. P. 261–264.
- [2] *Arai T., Murakomi Y., Suematsu H., Kikuchi K., Achiba Y., Ikemoto I.* // Solid State Comm. 1992. V. 84. N 8. P. 827–829.
- [3] *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 418 с.

Институт автоматизации
и электрометрии СО РАН
Новосибирск
Институт неорганической
химии СО РАН
Новосибирск
Институт катализа СО РАН
Новосибирск

Поступило в Редакцию
16 февраля 1995 г.
В окончательной редакции
27 апреля 1995 г.