

07;11;12

## ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ С60-ПЛЕНОК

© *Е.И.Теруков, В.Ю.Давыдов, О.И.Коньков*

Известно, что под действием видимого и ультрафиолетового облучения наблюдается эффект фотополимеризации С60-пленок [1], связанный с димеризацией С60-кластеров [2,3].

В настоящей работе впервые осуществлено исследование влияния этого эффекта на электрические и фотоэлектрические свойства поликристаллических С60-пленок.

Пленки С60 получались путем сублимации С60-порошка (99.3%) на подложки из *c*-Si и кварца, температура которых во время напыления составляла 200°C. Толщина пленок определялась на профилографе фирмы ДЕКТАК и в данном конкретном случае составляла 0.7 мкм. Характеризация пленок методами ИК и Рамановской спектроскопии свидетельствовала в пользу формирования на подложках С60-пленок. Типичный Рамановский спектр для пленки, полученной в вышеуказанных условиях, представлен на рис. 1. Рентгеноструктурный анализ пленок, осуществленный на дифрактометре D/MAX-RS (Rigaki), свидетельствовал в пользу монокристаллического характера С60-пленок с размером кристаллита  $\sim 600 \text{ \AA}$ . Для измерения электро- и фотопроводимости на пленку методом вакуумного напыления наносились контакты из Mg. Расстояние между электродами контактов составляло 0.5 мм.

Известно, что на электрические характеристики монокристаллов и пленок С60 существенное влияние оказывает кислород, диффузия которого в объем материала меняет исходное сопротивление на порядок [4,5]. Поэтому перед осуществлением экспериментов с облучением исходный образец отжигался в вакууме ( $P \sim 10^{-5} \text{ Тор}$ ) при 300°C в течение 10 ч. Согласно [4], такой отжиг ведет к эффузии кислорода из материала. Облучение образцов осуществлялось на воздухе белым светом с удельной мощностью  $P = 50 \text{ мВт/см}^2$ .

Влияние отжига и облучения на электрические параметры пленок представлено в таблице.

Следует отметить, что характер поведения электрических характеристик при отжиге (а именно, увеличение энергии активации  $E_a$  и уменьшение значения проводимости при

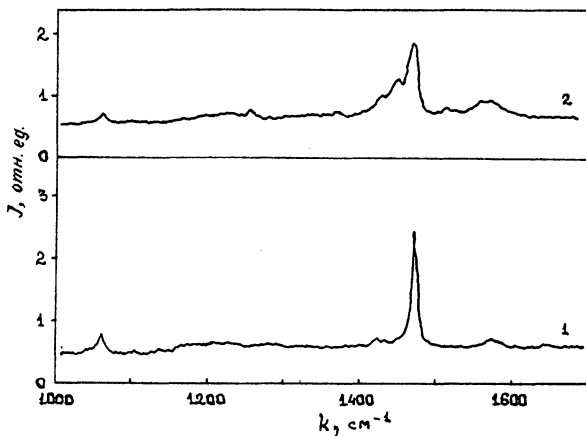
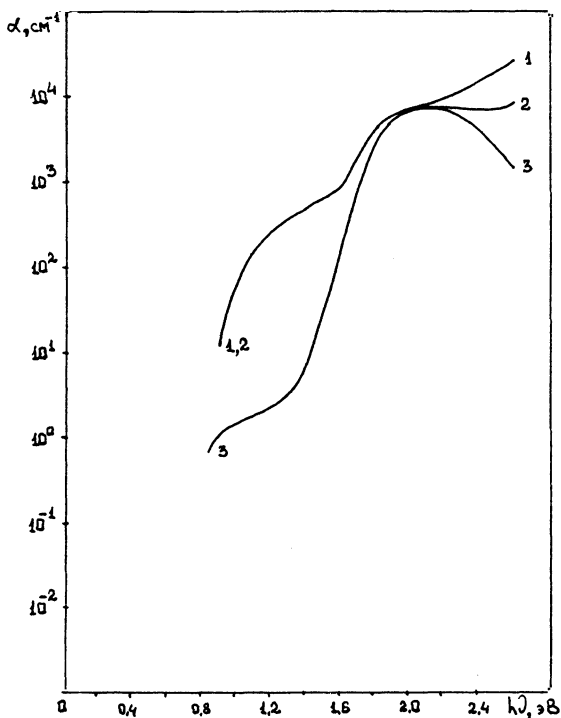


Рис. 1. Рамановские спектры пленок С60 после напыления (1) и после облучения (2).

комнатной температуре) наших пленок находится в согласии с данными работы [4,5], в которых подобное поведение связывается с влиянием интеркалированного кислорода на эти характеристики. Новым экспериментальным фактом является существенное увеличение фотопроводимости пленок после их облучения. Для понимания этого обстоятельства нами были исследованы спектральные характеристики фотопроводимости С60-пленок, снятые в режиме постоянного фототока (метод СРМ-Constant Photocurrent Method) и представленные на рис. 2. Как видно из рисунка, исходная С60-пленка характеризуется повышенной поверхностной рекомбинацией в области энергий, превышающих  $E_g$ , и нали-

№	Состояние образца	$E_a$ , эВ	$\sigma_T$ , Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup> при $T = 300$ К	$\sigma_\Phi$ , Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup> $h\nu = 2$ эВ $F = 4 \cdot 10^{15}$ см <sup>-2</sup> · с <sup>-1</sup>	$\frac{\sigma_\Phi}{\sigma_T}$
1	Исходная С60-пленка	0.76	$1.33 \cdot 10^{-12}$	$8.3 \cdot 10^{-12}$	6.3
2	После отжига в вакууме ( $10^{-5}$ Тор, 300° С, 10 ч)	0.82	$2.38 \cdot 10^{-11}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$	6.4
3	После облучения на воздухе (50 мВт/см <sup>2</sup> , белый свет, 1.5 ч)	0.84	$1.7 \cdot 10^{-11}$	$6.8 \cdot 10^{-10}$	40.3



**Рис. 2.** Спектральные зависимости коэффициента поглощения, полученные методом постоянного фототока, пленок С60 после напыления (1), отжига (2) и облучения (3). Пояснения см. в тексте.

чем максимума плотности состояний внутри запрещенной зоны при 1.2 эВ.

Поглощение внутри запрещенной зоны наблюдается, в частности, в аморфных гидрированных полупроводниках и связывается с наличием в них оборванных связей (см., например, [6]). Такой подход для объяснения этой особенности в пленках С60 был предложен в работе [7]. Однако авторы [8] подвергают сомнению это предположение и связывают поглощение внутри  $E_g$  с ориентационной разупорядоченностью молекулярных кластеров.

Как показали наши эксперименты (рис. 2), отжиг в вакууме меняет лишь состояние поверхности образца, практически не оказывая влияния на состояния внутри  $E_g$  в объеме материала. Таким образом, можно утверждать, что состояния внутри запрещенной зоны не связаны с кислородом.

С другой стороны, облучение образцов на воздухе существенно модифицирует СРМ-спектр. Мы наблюдаем дальнейшее улучшение состояния поверхности, небольшое уменьшение ( $\sim 0.2$  эВ)  $E_g$  и резкое (на порядок) уменьше-

ние плотности состояний в запрещенной зоне, которое проявляется также в улучшении фотопроводящих характеристик образца (см. таблицу).

Наблюдаемое изменение фотоэлектрических характеристик мы связываем с процессом фотополимеризации пленки С60 в процессе облучения. Проведение Рамановских исследований облученных пленок подтверждает это предположение (рис. 1).

Таким образом, наблюдаемое поглощение внутри запрещенной зоны в пленках С60 действительно связано с ориентационной разупорядоченностью С60-кластеров, а не с оборванными связями, как в аморфных гидрированных полупроводниках. Образование димеров в процессе облучения меняет, на наш взгляд, характер ориентационного разупорядочения и, как следствие, ведет к уменьшению плотности локализованных состояний.

В заключение подчеркнем, что фотохимическая активность С60-фуллеренов является элегантным способом синтеза новых соединений на основе фуллеренов, изучение свойств которых, с одной стороны, позволяет лучше понять сам фуллерен, а с другой — создает новые объекты для исследований.

Работа выполнена при частичной поддержке Межотраслевой научно-технической программы России "Фуллерены и атомные кластеры" и US Department of Defence.

Авторы выражают благодарность кафедре физики и полупроводников Университета им. Филиппа г. Марбург, Германия, за предоставление возможности осуществить часть измерений на их аппаратуре.

#### Список литературы

- [1] Zhou P., Dong Z., Rao A.M., Eklund P.C. // Science. V. 259. 1993. P. 1831-1834.
- [2] Duclos S.J., Haddon R.C., Glarum S.H., Herbard A.F., Lyons K.B. // Solid State Commun. 1991. V. 80. N 7. P. 481-484.
- [3] Yoo R.K., Ruscic B., Berkowitz J. // J. Chem. Phys. 1992. V. 92. N 2. P. 911-919.
- [4] Arai T., Murakami Y., Suematsu H., Kikuchi K., Achiba Y., Ikemoto I. // Solid State Commun. 1992. V. 84. N 8. P. 827-829.
- [5] Fujimory S., Hoshimono K., S. Fujita Shizio // Solid State Commun. 1994. V. 89. N 5. P. 437-440.
- [6] Физика гидрогенизированного аморфного кремния / Под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски. Пер. с англ. Мир, 1987.
- [7] Skumanich A. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 182. P. 486.
- [8] Kaiser M., Reichenbach J., Byrne H.J., Anders J., Maser W., Roth S., Zahub A., Bernier P., // Solid State Commun. V. 81. N 3. 1992. P. 261-264.

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

Поступило в Редакцию  
25 октября 1995 г.