

## РОЛЬ АБСОРБИРОВАННЫХ ПРИМЕСЕЙ В ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНОК $C_{60}$

© А.Б.Шерман, Ю.А.Стоцкий, О.В.Шакин

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 26 декабря 1995 г.)

Представлены результаты исследования влияния примесей органического растворителя и кислорода на электрические параметры пленок  $C_{60}$ . Показано, что при удалении примеси растворителя значительно увеличивается удельное сопротивление пленки, вдвое возрастает энергия активации проводимости, достигая 0.5 eV, и полностью исчезает температурный гистерезис сопротивления. Обнаружено, что заметный выход ранее абсорбированной пленкой кислорода наблюдается при температурах выше 160°С.

Электрические характеристики  $C_{60}$  являются предметом многочисленных исследований этого еще недостаточно хорошо изученного молекулярного полупроводника, причем данные по его электропроводности зачастую противоречивы. Так, например, в пленках  $C_{60}$  в весьма широких пределах варьируются и электропроводность, и ее энергия активации [1–5]. Ясно, что основная причина такого многообразия данных — наличие примесей в кристаллической решетке  $C_{60}$ , которые попадают в пленку либо из исходного порошка  $C_{60}$ , из которого она готовится, либо из окружающей среды благодаря эффективной абсорбции кристаллической решеткой  $C_{60}$  окружающих газов [6].

Наиболее распространенный метод получения пленок  $C_{60}$  — сублимация их из порошка  $C_{60}$ . Этот порошок, полученный методом хроматографической экстракции [7], содержит остатки органического растворителя, которые при сублимации могут переноситься в пленку. Обычно для удаления растворителя порошок длительное время отжигают в вакууме. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют данные о влиянии молекул растворителя на электропроводность  $C_{60}$ .

Кроме того, на электропроводность пленок  $C_{60}$  большое воздействие оказывает также абсорбция кислорода [2,5]. Это воздействие неизбежно, в частности, при контакте осажденной пленки с воздушной атмосферой. Поэтому для определения собственных параметров пленок  $C_{60}$  необходимо проведение исследований *in situ*, т. е. непосредственно в той же установке, в которой осуществляется их осаждение. Такой подход позволяет одновременно изучить влияние абсорбции кислорода и на собственные электрические характеристики пленки  $C_{60}$ , и на последующую их эволюцию.

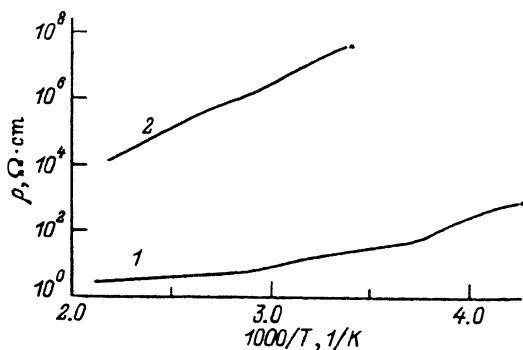


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок  $C_{60}$ , полученных из неотожженного (1) и отожженного (2) порошка.

Учитывая сказанное, мы провели исследование пленок, осажденных сначала из порошка  $C_{60}$ , полученного непосредственно после хроматографической очистки, а затем из порошка, подвергнутого термической обработке. Осаждение пленок и измерение их электропроводности осуществлялись в одной и той же вакуумной камере. При исследовании влияния на сопротивление пленки кислорода камера заполнялась им до заданного давления в интервале  $10^{-4} - 10^{-5}$  Па. Для осаждения пленок использовался порошок  $C_{60}$  с чистотой относительно высших фуллеренов 99.8%, полученный методом жидкостной хроматографии из раствора в ксилоле. Технология осаждения пленок и особенности методики измерения их электропроводности описаны в [8].

На рис. 1 показаны температурные зависимости удельного сопротивления пленок двух типов. Пленки типа 1 осаждены из неотожженного порошка  $C_{60}$ , пленки типа 2 — из отожженного. Отжиг порошка осуществлялся в динамическом вакууме ( $\approx 10^{-4}$  Па) при температуре  $300^\circ\text{C}$  в течение 10 h. Для пленок типа 1 показана только кривая охлаждения, которая воспроизводится при любой скорости изменения температуры в пределах 1–60 мК/с. Ход кривых нагрева существенно зависит от скорости изменения температуры. В случае пленок типа 2 температурный гистерезис сопротивления отсутствует.

Как следует из рис. 1, и удельное сопротивление, и энергия активации для двух исследованных типов пленок отличаются существенно: сопротивление более чем на два порядка, энергия активации вдвое. Следует отметить, что в литературе имеются данные, которые согласуются с приведенными экспериментальными результатами как для пленок типа 1, так и для пленок типа 2 [2,5]. Что касается наших результатов, то они с очевидностью указывают на то, что в процессах проводимости в пленках типа 1 определяющую роль играют примеси, конкретно молекулы органического растворителя. Напротив, энергия активации проводимости 0.5 eV, характеризующая пленки типа 2 и отвечающая фактически наибольшей энергии активации  $C_{60}$ , которая известна из литературы для наиболее чистых пленок [5], указывает в этом случае, скорее, на близкий к собственному тип проводимости с шириной запрещенной зоны 1 eV.

Возможно, однако, энергия активации 0.5 eV не является собственной характеристикой материала  $C_{60}$  и обусловлена наличием в пленках типа 2 малых количеств каких-либо других примесей, например

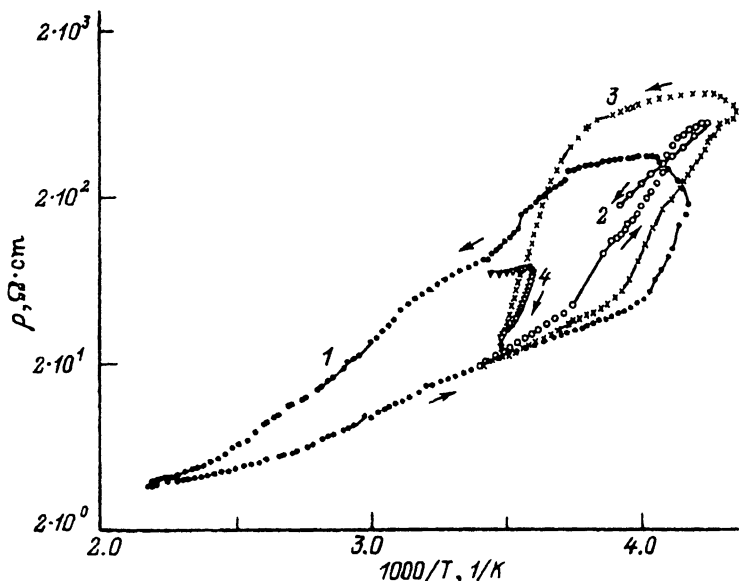


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок типа 1 при различных скоростях изменения температуры в процессе измерения.

высших фуллеренов. В принципе возможен вклад в примесную структуру уровней в запрещенной зоне и других примесей, которые могут содержаться в исходном графитовом сырье при производстве фуллеренсодержащей сажи, присоединяться к молекулам  $C_{60}$  уже в процессе их синтеза и переноситься в пленку при сублимации, так как известно, что молекулы  $C_{60}$  являются сильными окислителями.

На рис. 2 более подробно показаны температурные зависимости удельного сопротивления пленок типа 1 при их нагреве и охлаждении, снятые при различных скоростях изменения температуры. Видно, что ход кривых нагрева существенно определяется скоростью изменения температуры в процессе измерения удельного сопротивления. Так, зависимость 1 получена при охлаждении пленки от комнатной температуры до 240 K, последующем ее нагреве до 450 K и вновь охлаждении, но уже до комнатной температуры. Скорость изменения температуры вдоль зависимости 1 составляла 60 mK/s. При такой скорости сопротивление пленки при нагреве оказывается выше, чем при охлаждении. Зависимость 2, которая получена при охлаждении пленок от комнатной температуры и последующем нагреве, демонстрирует тот факт, что при уменьшении скорости изменения температуры до величины 1 mK/s, при которой она измерялась, зависимости нагрева и охлаждения практически совпадают.

При выдержке пленки при постоянной температуре в течение достаточно длительного времени (порядка нескольких десятков минут) после охлаждения и последующего нагрева до заданной температуры величина ее сопротивления медленно возвращается к тому значению на кривой охлаждения, которое соответствует этой температуре. Это утверждение следует из рассмотрения хода зависимостей 3 и 4, которые были получены при охлаждении пленок от комнатной температуры и последующем нагреве их с той же скоростью (60 mK/s для зависимости 3 и несколько бóльшая скорость для зависимости 4) вновь до

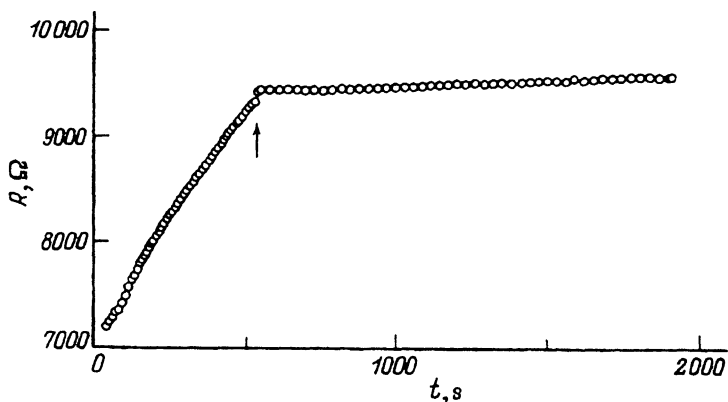


Рис. 3. Зависимости изменения сопротивления пленки от времени при увеличении давления кислорода от  $10^{-4}$  Па до атмосферного и при последующей откачке (момент времени, отмеченный стрелкой) до  $10^{-4}$  Па.

комнатной температуры. Далее пленки выдерживались при этой температуре в течение нескольких десятков минут.

Значительный температурный гистерезис сопротивления пленок с примесью органического растворителя обусловлен, по-видимому, чрезвычайно медленными процессами переориентации молекул растворителя, слабо связанных с решеткой  $C_{60}$ . При этом в случае относительно быстрого роста температуры при наличии внешнего измерительного электрического поля встроенные в структуру  $C_{60}$  молекулы растворителя не успевают занять энергетически наиболее выгодные положения в решетке, и сопротивление пленки оказывается выше равновесного. При охлаждении пленки в измерительном поле разогретые молекулы органического растворителя успевают «замерзнуть» в энергетически выгодных положениях, и зависимость  $\rho(T)$  оказывается квазистационарной. Показанные на рис. 2 температурные зависимости сопротивления при нагреве пленок, определяемые скоростью изменения температуры, можно было бы сравнить с процессами, протекающими в области плавления стекла или вязкой жидкости [9].

Еще одним сильным фактором, воздействующим на электрические параметры  $C_{60}$ , является абсорбция кристаллической решеткой  $C_{60}$  молекул кислорода, поэтому мы провели серию измерений зависимости сопротивления пленок от давления кислорода в окружающей среде при различных температурах.

Как показали эксперименты, скорости изменения сопротивления пленок при входе кислорода в решетку  $C_{60}$  и при выходе его из нее в случае относительно низкой температуры существенно не одинаковы. Так, если при напуске в вакуумную камеру кислорода при комнатной температуре сопротивление пленок начинает расти, то при вакуумировании образца, абсорбировавшего кислород, его сопротивление практически не изменяется (рис. 3). Фактически, это указывает на отсутствие выхода кислорода при комнатной температуре. Измерения показали, что существует пороговая температура  $T^* \cong 160^\circ\text{C}$ , выше которой сопротивление пленки начинает существенно изменяться не только при напуске в вакуумную камеру кислорода, но и при последующей его откачке.

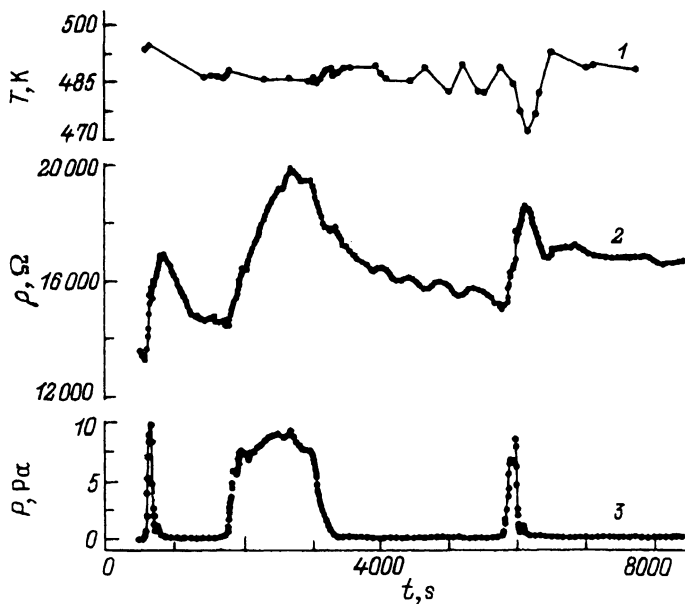


Рис. 4. Зависимости сопротивления пленки  $C_{60}$  от времени при импульсном напуске кислорода при температуре  $220^{\circ}C$ .

1 — температура пленки в процессе измерений, 2 — зависимость изменения сопротивления пленки, 3 — изменение давления кислорода.

На рис. 4 приведена зависимость изменения сопротивления пленки от времени для трех циклов напуска кислорода при приблизительно постоянной температуре  $220^{\circ}C$ . Как видно из этого рисунка, уже в интервале давлений кислорода несколько единиц Па сопротивление пленки плавно реагирует на импульсное изменение этого давления, что объясняется конечной скоростью диффузии кислорода в решетке  $C_{60}$ . Откачка кислорода при повышенной температуре приводит к уменьшению сопротивления пленки. Слабые колебания сопротивления, наблюдающиеся на средней кривой, связаны с колебаниями температуры пленки во время эксперимента. Из рис. 4 видно, однако, что скорость выхода кислорода (скорость уменьшения сопротивления) заметно меньше скорости его входа (приблизительно в 3 раза). Кроме того, из сравнения рис. 3 и 4 видно, что скорость входа кислорода практически не зависит от температуры и от окружающего давления.

Отсутствие выхода кислорода при низких температурах, вплоть до обнаруженной нами пороговой температуры, указывает на определенную энергию связи сорбированной молекулы кислорода в решетке  $C_{60}$ , которую можно грубо оценить как  $U^* \cong kT^*$ . Такая оценка дает для  $U^*$  величину около 30 meV.

Как следует из рис. 4, после каждого цикла напуска-откачки кислорода сопротивление необратимым образом постепенно возрастает. Такая деградация пленки при повышенной температуре связана, по-видимому, с возможным последовательным уменьшением ее толщины [10] за счет разрушения молекул  $C_{60}$  при химическом взаимодействии кислорода с углеродом и с образованием газообразных окислов. Более вероятно, что рост сопротивления обусловлен изменением связей между молекулами  $C_{60}$  в результате образования внутри кристалличе-

ской решетки новых химических соединений кислорода с молекулами  $C_{60}$  [11], отвечающих новому фазовому составу и соответственно новой энергетической зонной структуре [12]. Следует обратить внимание на то, что деградация пленки отсутствует в случае, если напуск кислорода осуществляется при более низких температурах, а его удаление — при температуре выше  $T^*$ .

Авторы признательны В.В.Леманову за поддержку и полезное обсуждение и Ю.С.Грушко за предоставление качественного порошка  $C_{60}$ .

Настоящая работа выполнена в рамках Межотраслевой научно-технической программы России «Фуллерены и атомные кластеры» (проект № 94020).

### Список литературы

- [1] Mort J., Machonkin M., Ziolo R. Appl. Phys. Lett. **60**, 14 1735 (1992).
- [2] Zahab A., Firlej L. Solid State Commun. **87**, 10, 893 (1993).
- [3] Takahashi N., Dock H., Matsuzawa N., Ata M. J. Appl. Phys. **74**, 9, 5790 (1993).
- [4] Fujimori Sh., Hoshimono K., Fujita Sh., Fujita Sh. Solid State Commun. **89**, 5, 437 (1994).
- [5] Hamed A., Sun Y.Y., Tao Y.K., Meng R.L., Hor P.H. Phys. Rev. **B47**, 16, 10873 (1993).
- [6] Schirber J.E., Assink R.A., Samara G.A., Morosin B., Loy D. Comments Mod. Phys. **B16**, 4, 213 (1993).
- [7] Ajie H., Alvares M.M., Anz S.J., Beck R.D., Diederich F., Fostiropoulus K., Kratschmer W., Rubin Y., Schriver K.E., Sensharma D., Whetten R.L. J. Phys. Chem. **94**, 24, 8630 (1990).
- [8] Шерман А.Б., Шакин О.В., Леманов В.В., Сырников П.П., Талызин А.В. Письма в ЖТФ **21**, 6, 19 (1995).
- [9] Hochli V.T., Knorr K., Loidl A. Adv. Phys. **39**, 405 (1990).
- [10] Nemchuk N.I., Makarova T.L., Konkov O.I., Biriulin Yu.F., Vul' A.Ya. Abstr. Int. Workshop Fuller. Atom. Clust. St. Petersburg (1995). P. 94.
- [11] Vasallo A.M., Pang L.S.K., Cole-Clarke P.A., Wilson M.A. J. Am. Chem. Soc. **113**, 7820 (1991).
- [12] Harigaya K. J. Phys. **4**, 6769 (1992).