

## Оптические и электрические свойства пленок $C_{60}Te_x$

© Т.Л. Макарова, В.Г. Мелехин, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров, И.Б. Захарова,\* В.Э. Гасумянц\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: zakharova@rphf.spbstu.ru

(Поступила в Редакцию 9 декабря 2000 г.)

Представлено исследование структуры, состава, электрических и оптических свойств тонких пленок фуллерена  $C_{60}Te_x$ , интеркалированных теллуром. Методом термического испарения получены образцы составом от  $C_{60}Te_{0.1}$  до  $C_{60}Te_6$ . Состав образцов и распределение примеси контролировались методом обратного резерфордского рассеяния. Исследование колебательных спектров рамановского рассеяния выявило изменения симметрии молекулы  $C_{60}$ : увеличение деформации при малых концентрациях Te и уменьшение ее при возрастании концентрации примеси. Изменение спектров оптического поглощения и удельной проводимости показало, что внедрение примеси Te модифицирует электронную структуру материала, при этом наблюдаются сдвиг и изменение формы края оптического поглощения, а также изменения удельной электропроводности пленок в зависимости от состава на несколько порядков. Минимум удельной электропроводности достигается при малом содержании примеси Te.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 99-02-18170) и государственной научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект "Пленка").

Внедрение атомов примеси в фуллереновую пленку может осуществляться двумя способами. В первом из них атомы примеси распределяются в кристалле в виде микровключений или примесных кластеров; во втором наблюдается интеркаляция, т.е. расположение атомов примеси в пустотах кристаллической решетки фуллерита. Равновесная твердая фаза  $C_{60}$  при комнатной температуре представляет собой молекулярный кристалл с кубической гранцентрированной решеткой (постоянная решетки 1.417 nm) [1]. Элементарная ячейка содержит восемь тетраэдрических пустот и четыре октаэдрические пустоты, которые могут быть заняты атомами примеси. Интеркаляция может существенно влиять на физические и электронные свойства материала. Например, при введении в фуллерит примеси щелочных металлов происходит полный перенос заряда к  $C_{60}$  вследствие низкого потенциала ионизации атомов щелочных металлов. Электрические свойства таких соединений зависят от количества атомов металла, приходящихся на элементарную ячейку  $C_{60}$  [2,3]. В литературе часто употребляется термин "легируемые фуллерены" применительно к введению примесей в фуллереновую матрицу, но в большинстве случаев речь идет именно об интеркалированных соединениях.

В настоящее время для легирования фуллеренов в основном используют щелочные, щелочно-земельные металлы и редкоземельные элементы. Практически не изучены материалы, в которых в фуллереновую матрицу введены полупроводниковые соединения. Взаимодействие атомов интеркалированных полупроводников с фуллереновыми молекулами должно приводить к радикальному изменению электронных свойств материала,

а изменением состава и концентрации примеси можно направленно изменять электрические и оптические свойства этих соединений. Задачей данной работы является получение пленок фуллеренов, интеркалированных теллуром, и экспериментальное исследование их электрических и оптических свойств в зависимости от структуры, состава и концентрации введенной примеси.

### 1. Методика эксперимента

Пленки  $C_{60}Te_x$  на стеклянных и кремниевых подложках были получены методом термического испарения в вакууме из механической смеси двух компонентов: микрокристаллического порошка  $C_{60}$  со степенью очистки 99.98% и порошка спектрально чистого Te. Температура испарения составляла 400–450°C, температура конденсации 100–200°C. Толщина полученных пленок изменялась в диапазоне 200–400 nm. Состав образцов рассчитывался по закладке с учетом давлений насыщенного пара компонентов при различных температурах испарения; фактическая концентрация теллура в полученных пленках контролировалась методом резерфордского обратного рассеяния (РОР). Экспериментально определенный состав отличался от расчетного в сторону увеличения содержания Te. В аналогичных режимах были изготовлены контрольные образцы пленок  $C_{60}$ .

Пленки, полученные таким методом, могут представлять собой или композитный материал, где примесь в матрице распределена в виде включений отдельных кластеров (как в случае пленок  $Cu_nC_{60}$ , получаемых испарением из механической смеси компонентов [4]),

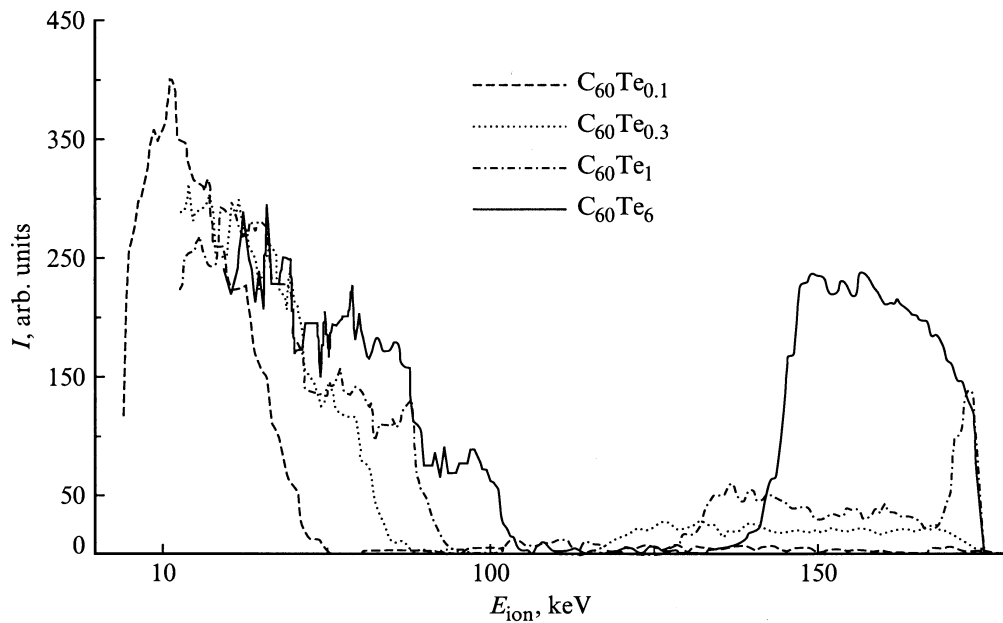


Рис. 1. Спектры резерфордского обратного рассеяния образцов  $C_{60}Te_x$ . Энергия ионов  $He^+$  190 keV.

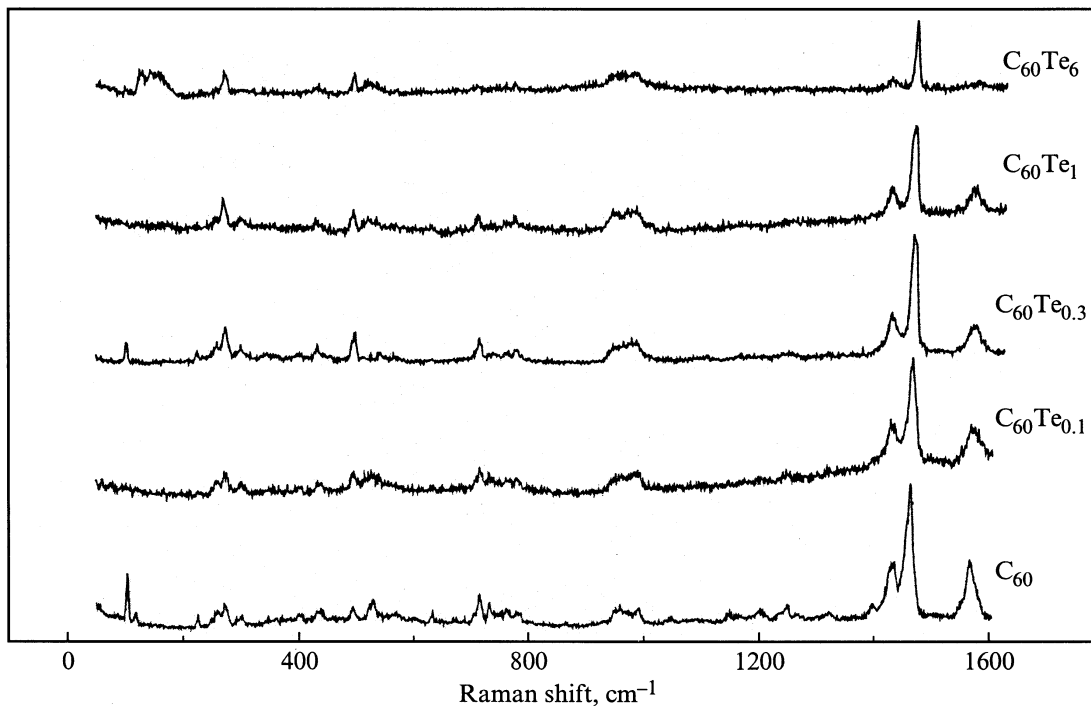


Рис. 2. Полные спектры рамановского рассеяния образцов  $C_{60}Te_x$ .

или интеркалированную структуру. В первом случае материал можно рассматривать как совокупность двух компонентов и оценивать его диэлектрическую проницаемость в рамках модели эффективной среды [5]. Для материалов  $C_{60}Te_x$  на основе теории эффективной среды были рассчитаны значения вещественной ( $\epsilon_1$ ) и мнимой ( $\epsilon_2$ ) частей диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ). Результаты таких расчетов не со-

гласуются с экспериментальными значениями  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , полученными из эллипсометрических измерений образцов с содержанием теллура до шести атомов на молекулу  $C_{60}$ , что свидетельствует о невысокой степени кластеризации пленок. Этот вывод подтверждается и результатами POP. Таким образом, наиболее вероятной для полученных образцов является интеркалированная структура.

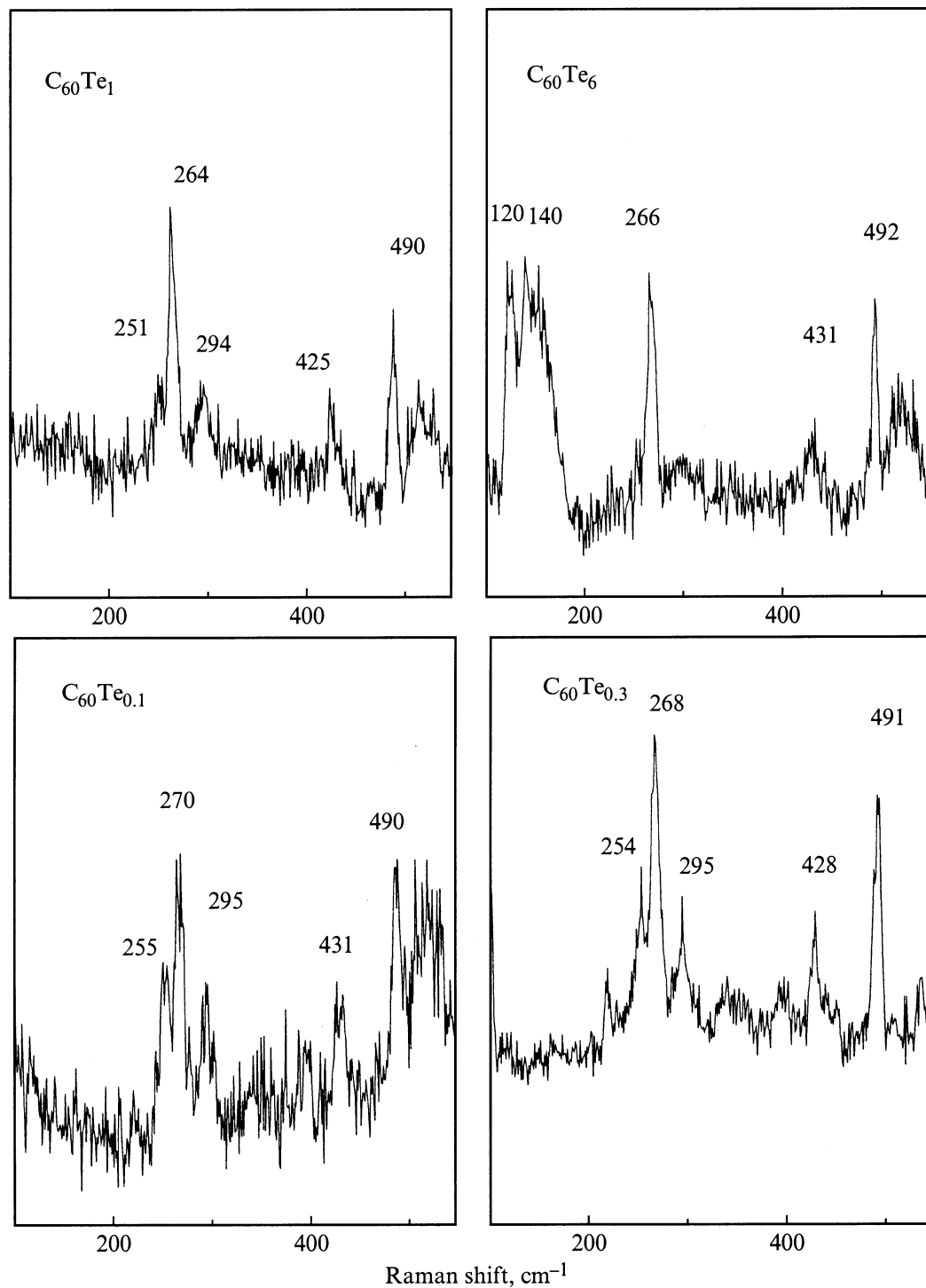


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния образцов  $C_{60}Te_x$  вблизи "тыквенной" моды колебаний молекулы  $C_{60}$ .

## 2. Исследование элементного состава пленок методом резерфордовского обратного рассеяния

Исследования методом ROP проводились путем зондирования пленок пучком ионов  $He^+$  с энергии 190 keV. На рис. 1 изображены спектры ROP образцов  $C_{60}Te_x$ .

В спектрах видны два пика — в области высоких и низких энергий. Более высокой энергии рассеянных ионов соответствуют более тяжелые атомы теллура, при уменьшении энергии виден порог, отвечающий атомам углерода, составляющим молекулу фуллера. Второй порог, который наблюдается вплоть до самых низких энергий, по своему положению соответствует атомам

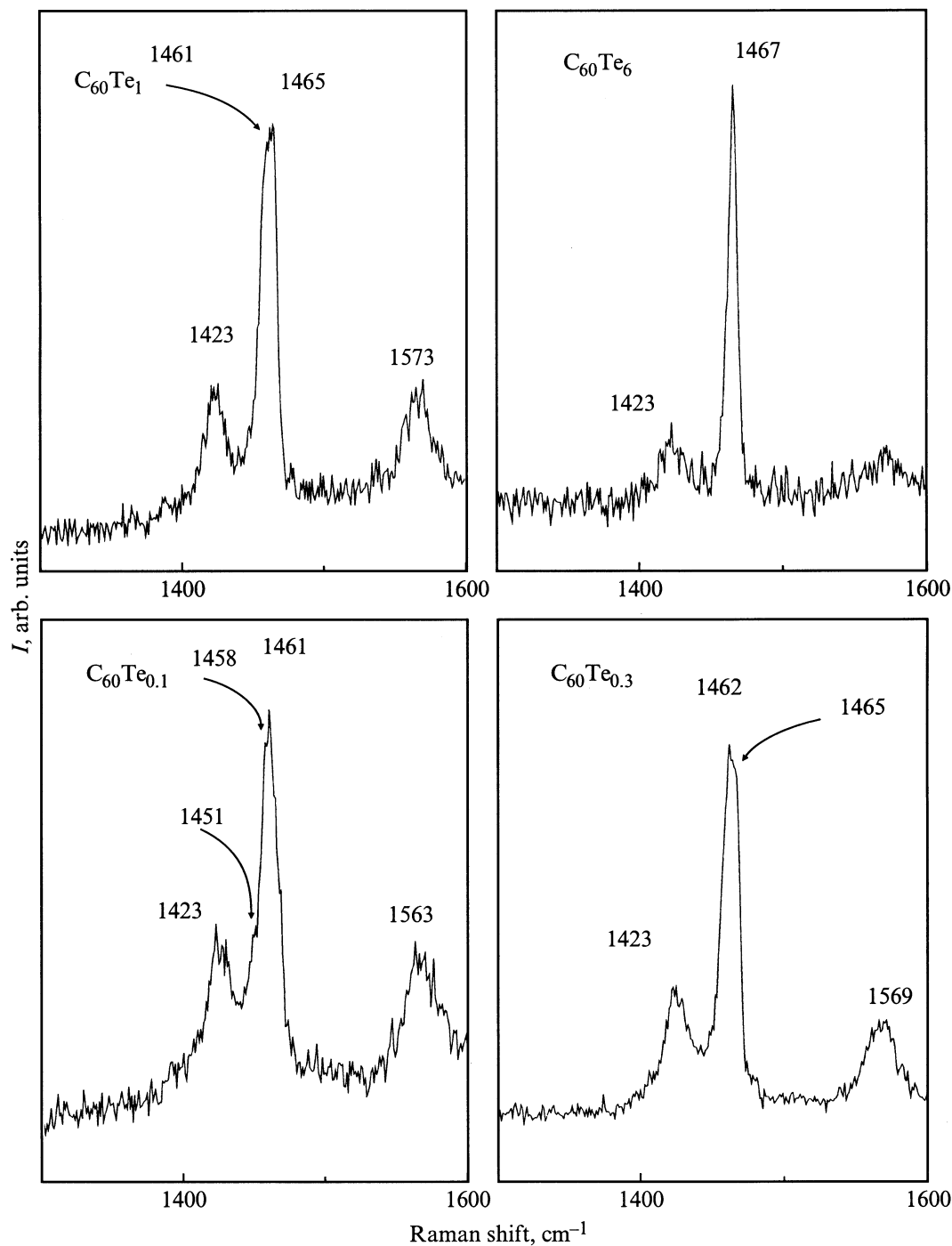


Рис. 4. Спектры рамановского рассеяния образцов  $C_{60}Te_x$  вблизи пентагональной пинч-моды колебаний молекулы  $C_{60}$ .

кремния и возникает из-за рассеяния ионов  $He^+$  от подложки. Исходя из соотношения интенсивностей пиков, их ширины и формы, можно сделать вывод о количественном соотношении элементов и распределении состава по глубине пленки. Анализ спектров ROP показал, что распределение концентрации атомов теллура по глубине образцов однородно и с достаточной степенью точности составляет 0,1, 0,3, 1, 3 и 6 атомов Te на молекулу  $C_{60}$ . В образце № 3 на поверхности имеется тонкий

слой (порядка 20 nm), в котором концентрация примеси соответствует составу  $C_{60}Te_3$ , далее — тонкий слой (10 nm) с составом  $C_{60}Te_{0.3}$ , остальная же часть образца однородно легирована и имеет состав  $C_{60}Te_1$ . При общей толщине пленки около 400 nm можно считать, что эта неоднородность не будет заметно влиять на электрические и оптические свойства образца, поэтому в дальнейшем тексте статьи этому образцу приписан состав  $C_{60}Te_1$ .

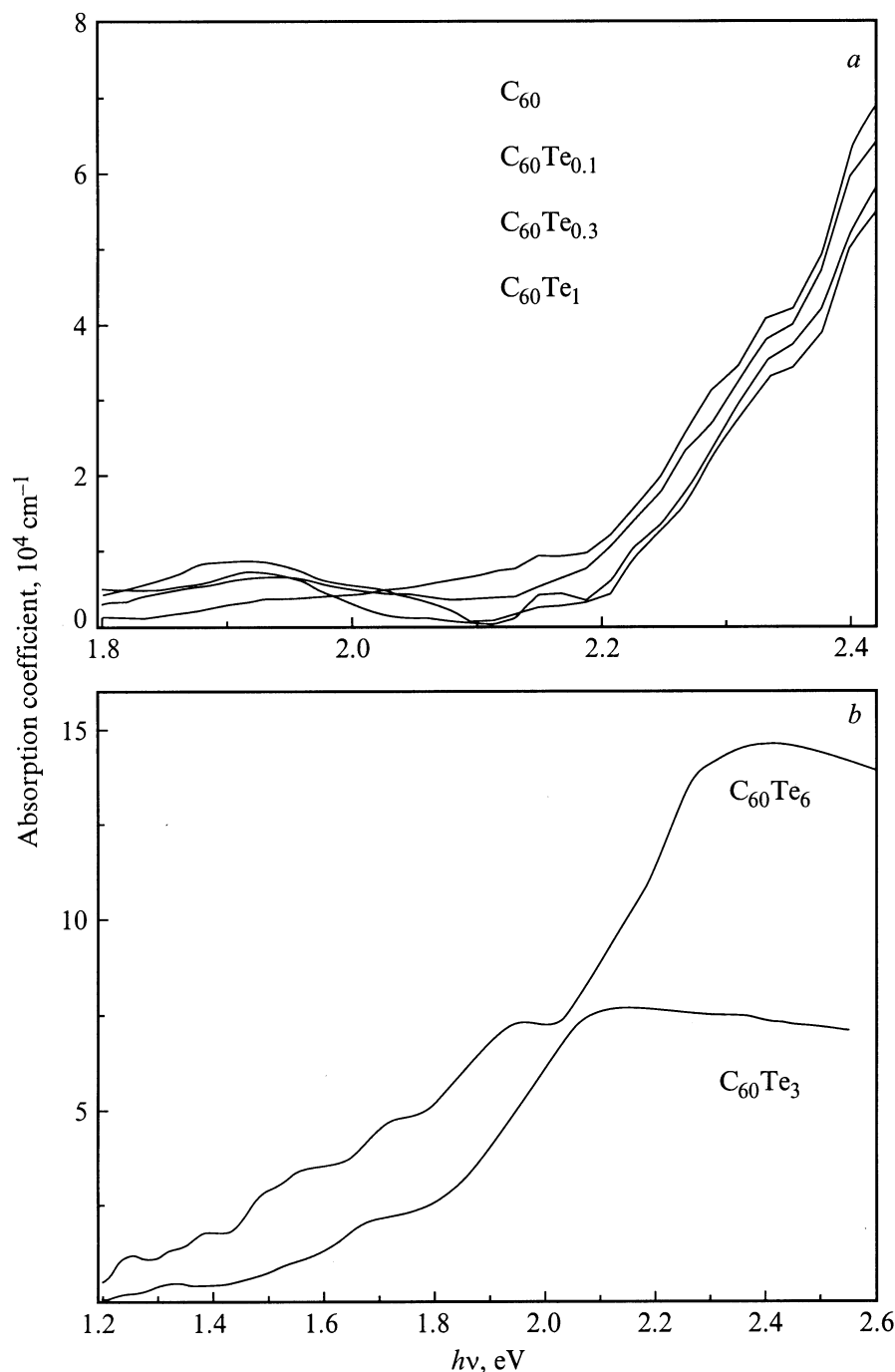


Рис. 5. Зависимость коэффициента оптического поглощения от энергии для пленок  $C_{60}Te_x$  вблизи порога поглощения.

### 3. Спектры рамановского рассеяния пленок $C_{60}Te_x$

Спектры рамановского рассеяния (РР) света, полученные для пленок  $C_{60}Te_x$  в диапазоне обратных волн  $50\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , представлены на рис. 2. Характерные особенности спектров образцов с различным содержанием Te показаны вблизи двух основных РР-активных колебаний  $C_{60}$  (рис. 3,4).

Сопоставим моды колебаний пленок чистого  $C_{60}$  и спектры образцов  $C_{60}Te_x$ . Линия  $272\text{ cm}^{-1}$  (рис. 3) — так называемая "тыквенная" мода, соответствующая одностороннему сжатию фуллереновой молекулы, сдвигается в область низких частот:  $270, 268, 264$  и  $266\text{ cm}^{-1}$  для  $x = 0.1, 0.3, 1, 6$  соответственно, при этом наблюдается расщепление линии на три: появляются два сателлита — низкочастотный и высокочастотный. Это свидетельствует о том, что фуллереновая молекула испытывает де-

формацию и длины связей во всех трех направлениях изменяются, т.е. снимается вырождение колебания. Высота сателлитов наибольшая при малом содержании Te и уменьшается с ростом  $x$ . При концентрации 6 атомов Te на молекулу  $C_{60}$  сателлиты исчезают; следовательно, асимметрия молекулы становится незначительной, что совпадает с представлением о симметричном распределении примеси в пустотах решетки  $C_{60}$ .

Линия  $1468\text{ cm}^{-1}$  — пентагональная пинч (pinch)-мода — связана с колебаниями пентагонов в молекуле  $C_{60}$ . Изменение положения этой линии часто используют для обнаружения полимеризованных состояний фуллерена, так как пентагональная мода чувствительна даже к небольшому искажению пятиугольных граней молекулы при деформации  $C_{60}$ . В спектрах (рис. 4) пентагональная пинч-мода смещена в область более низких частот по сравнению с чистым  $C_{60}$ :  $1461, 1465, 1465, 1467\text{ cm}^{-1}$  для  $x = 0.1, 0.3, 1, 6$  соответственно.

Наблюдается появление дополнительного пика, наличие которого может быть связано с искажением формы молекулы  $C_{60}$  вследствие деформации. Положение сателлита совпадает с положением дополнительной линии, наблюдающейся при полимеризации фуллерена, однако подтвердить или опровергнуть предположение о возможном процессе полимеризации  $C_{60}$  при интеркаляции теллуром пока не представляется возможным. Интенсивность дополнительной линии становится максимальной при  $x = 0.3$  и уменьшается с ростом содержания Te. При  $x = 0.1$  следует заметить наличие еще одной дополнительной линии ( $1451\text{ cm}^{-1}$ ), которая отвечает еще большей деформации молекулы  $C_{60}$ . При  $x = 6$  этот дополнительный пик отсутствует, что подтверждает незначительность деформации молекулы  $C_{60}$ .

В спектрах образцов  $C_{60}Te_x$  видны несколько сдвинутые линии "сквошинг" (squashing)-мод, которые для чистого  $C_{60}$  наблюдаются при частотах  $709, 771, 1424, 1574\text{ cm}^{-1}$ . В ростом содержания Te интенсивность моды  $1574\text{ cm}^{-1}$  уменьшается, и в пленке  $C_{60}Te_6$  эта мода почти полностью исчезает. Остальные "сквошинг"-моды ( $485, 1100, 1250\text{ cm}^{-1}$ ) очень слабые. Смещенная "дыхательная" мода, отвечающая за всестороннее растяжение и сжатие фуллереновой молекулы ( $496\text{ cm}^{-1}$  в  $C_{60}$ ), слабо изменяется в разных образцах. Во всех спектрах имеется линия ( $431, 428, 425, 431\text{ cm}^{-1}$  для  $x = 0.1, 0.3, 1, 6$  соответственно), природу которой установить не удалось. Сдвиг всех линий в область низких частот по сравнению со спектром  $C_{60}$  может объясняться тем, что за счет смещения части электронной плотности от интеркалированных атомов теллура к  $C_{60}$  несколько увеличиваются длины связей в молекуле фуллерена.

#### 4. Оптические спектры пленок

Спектры оптического поглощения были получены в диапазоне  $500\text{--}1000\text{ nm}$ . Спектры поглощения представляют собой кривые с порогом поглощения вблизи

$2\text{ eV}$ . Кривая в области порога поглощения достаточно хорошо спрямляется в координатах  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ . Величина  $E_g$  для чистого  $C_{60}$  составляет  $2.16\text{ eV}$  и согласуется с литературными данными [6]; у образцов с малым содержанием теллура наблюдается незначительное увеличение  $E_g$  с ростом содержания Te в пленках вплоть до состава  $C_{60}Te_1$  ( $2.17, 2.19, 2.20\text{ eV}$  для  $x = 0.1, 0.3, 1.0$  соответственно) (рис. 5, a). Небольшой рост  $E_g$  при малых концентрациях Te можно объяснить понижением симметрии кристалла и как следствие уменьшение интеграла перекрытия между отдельными фуллереновыми молекулами. При концентрации примеси 3 и 6 атомов Te на молекулу  $C_{60}$  происходит значительное смещение порога поглощения (рис. 5, b). Значение ширины запрещенной зоны выявить не удается из-за наличия нескольких зон сильного дополнительного поглощения, которые простираются в инфракрасную область. Наиболее сильное поглощение наблюдается в области  $1.70\text{--}1.75\text{ eV}$ . Эти результаты могут объясняться возникновением дополнительных электронных уровней, создаваемых интеркалированными атомами примеси, а также энергетических уровней дефектов, возникающих при высокой концентрации Te.

#### 5. Проводимость пленок $C_{60}Te_x$

Измерение зависимости удельной электропроводности образцов различного состава от температуры проводилось в интервале температур от  $4.2$  до  $300\text{ K}$  на постоянном токе.

На рис. 6 показано изменение удельной проводимости при комнатной температуре с изменением содержания Te в соединении  $C_{60}Te_x$ . При значении  $x$ , меньшем единицы, введение примеси Te уменьшает проводимость образца почти на два порядка по сравнению с проводимостью чистого  $C_{60}$ . Это можно объяснить или понижением симметрии кристалла (что подтверждается спектрами РР), или неупорядоченностью среды, возникающей при хаотическом распределении атомов Te в пустотах ре-

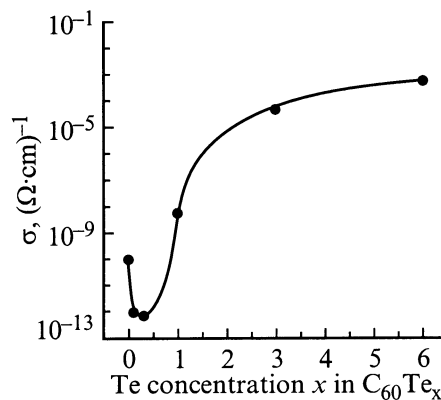


Рис. 6. Зависимость удельной проводимости пленок  $C_{60}Te_x$  от содержания теллура (в расчете на одну молекулу  $C_{60}$ ).

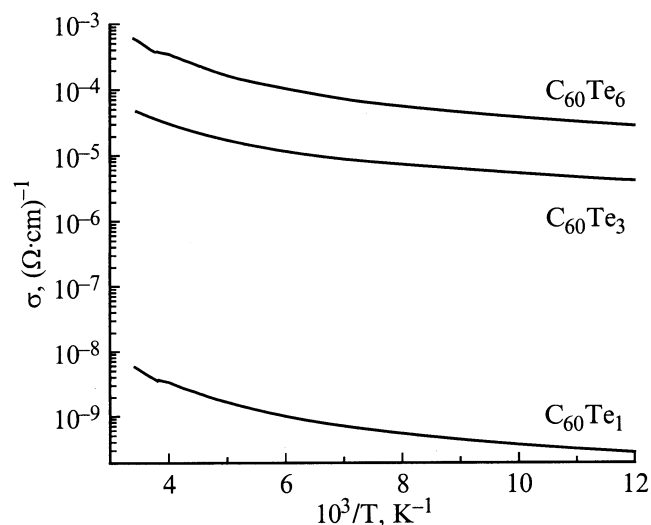


Рис. 7. Температурная зависимость удельной проводимости пленок  $C_{60}Te_x$ .

сетки и возрастанием рассеяния носителей тока. Температурную зависимость проводимости пленок с малым содержанием Te измерить не удалось из-за чрезвычайно высокого сопротивления образцов. При увеличении содержания Te удельная электропроводность возрастает на несколько порядков, что может быть связано с появлением канала протекания тока через примесь. Возможен также перенос заряда с примеси на молекулу  $C_{60}$ , что приводит к увеличению интеграла перекрытия между ними и росту концентрации проводящих цепочек в кристалле. Экспоненциальный характер температурных зависимостей (рис. 7) означает, что для всех концентраций теллура поведение проводимости остается полупроводниковым. Можно отметить наличие нескольких механизмов проводимости с разными активационными энергиями (от  $E_A = 0.05$  eV при низких температурах до 0.3 eV при высоких температурах). При температурах, близких к гелиевым, механизм проводимости, по видимому, имеет прыжковый характер. При температуре около 250 K имеются особенности, связанные с ориентационным фазовым переходом в  $C_{60}$  [1]. При этой температуре происходит небольшой скачок энергии активации (это особенно заметно для  $C_{60}Te_6$ ).

Таким образом, в настоящей работе впервые разработана методика получения пленок фуллерена  $C_{60}Te_x$ , интеркалированных теллуром с различной концентрацией примеси. Исследование колебательных спектров РР выявило изменение симметрии кластера  $C_{60}$ . Значения удельной проводимости пленок изменяются на несколько порядков при изменении содержания примеси Te, при этом минимум проводимости достигается при  $x = 0.1$ . Изменение спектральной зависимости оптического поглощения и значений удельной проводимости показало, что внедрение примеси Te модифицирует электронную структуру материала. Дополнительное оптическое по-

глощение при энергиях кванта меньше 2 eV в пленках  $C_{60}Te_x$  с большим содержанием примеси свидетельствует о появлении электронных уровней, создаваемых интеркалированными атомами примеси, или уровней дефектов, возникающих при высокой концентрации Te.

Авторы выражают благодарность О.Е. Квятковскому за многочисленные полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. УФН **165**, 9, 977 (1995).
- [2] R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rossinsky et al. Nature **350**, 320 (1991).
- [3] O. Gunnarson. Rev. Mod. Phys. **69**, 575 (1997).
- [4] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, Т.Р. Степанова, В.Ю. Давыдов, О.И. Коньков. ФТТ **40**, 3, 580 (1998).
- [5] D.A.G. Bruggeman. Ann. Phys. **24**, 636 (1935).
- [6] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A.M. Rao, P.C. Eklund. Synth. Met. **78**, 313 (1996).