

Низкочастотная дисперсия отрицательной диэлектрической проницаемости в пленках C_{70}

© В.В. Макаров, А.Б. Шерман

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

E-mail: mak@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 2 ноября 2001 г.)

Отрицательная диэлектрическая проницаемость $\epsilon' < -1000$ в пленках фуллерита C_{70} обнаружена при измерениях на частотах 0.1–10 kHz. Наибольшее падение ϵ' наблюдалось в области температур 170–270 К и сопровождалось частотной дисперсией. Отрицательный знак и низкочастотная дисперсия проницаемости объясняются влиянием поправки Лорентца к локальному полю, действующему на электроны проводимости. Возникновение этой поправки связано с поляризацией локализованных электронов на примесных центрах.

Работа выполнена в рамках Российской государственной программы „Фуллерены и атомные кластеры“ (проект № 3-2-98) и программы Президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“.

Фуллерит C_{70} представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 1.7–1.8 eV [1,2]. Измерение термоэдс после термообработки при 200°C в вакууме показало, что пленки C_{70} имеют проводимость n -типа [1]. Природа донорных центров неизвестна. Энергия активации электропроводности E и ее величина σ сильно зависят от содержания кислорода в образцах C_{70} . Выдержка на воздухе приводит к росту E от 0.52 до 0.71 eV и уменьшению σ при комнатной температуре от 10^{-9} до $10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [2]. Это говорит о том, что кислород создает в C_{70} центры компенсации, захватывающие электроны с донорных центров и тем самым понижающие уровень Ферми.

Низкочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ' , измеренная в C_{70} , при низких температурах имеет постоянную положительную величину, примерно равную 4, которая выше 300 К растет до 20 и сопровождается при этом частотной дисперсией [3]. Этот рост, по мнению авторов [3], связан с собственной дипольной релаксацией C_{70} . Кроме того, вблизи 300 К обнаружена слабая аномалия ϵ' , которую авторы [3] связывают со структурным фазовым переходом. Влияние кислорода на диэлектрическую проницаемость C_{70} не изучалось. То, что это влияние может быть достаточно сильным, показывают измерения, выполненные на образцах фуллерита C_{60} , электрические свойства которого близки к свойствам C_{70} . Так ϵ' , измеренная в C_{60} на частоте 100 Hz, в зависимости от времени выдержки в воздухе при комнатной температуре принимает значения, отличающиеся в 5 раз [4]. Здесь следует отметить, что все приведенные выше данные получены на образцах, которые после приготовления уже были подвергнуты воздействию окружающего воздуха. В то же время было показано, что с помощью отжига в вакууме полностью восстановить свойства образцов, подвергшихся окислению, не удается [5]. Особенно это справедливо в случае C_{70} , когда по мнению авторов [2], по этой причине не удается достичь величин E , меньших 0.5 eV,

тогда как в C_{60} с помощью отжига в вакууме было получено $E = 0.2$ eV. Поэтому единственным способом, позволяющим проводить исследования фуллерита с низкой концентрацией кислорода, оказывается выполнение измерений непосредственно после приготовления образцов без их извлечения из вакуумной камеры (*in situ*). Действительно, выполненные таким способом измерения проводимости C_{60} показали, что E оказалась раза в 2 меньше, а σ на несколько порядков больше по сравнению с результатами, полученными после воздействия воздуха [5]. Данных по измерению *in situ* ϵ' в фуллеритах, а также и σ в C_{70} нам обнаружить не удалось.

Цель настоящей работы — исследование диэлектрической проницаемости и электропроводности пленок фуллерита C_{70} , не подвергнутых воздействию окружающего воздуха. В результате при измерении на низких частотах (0.1–10 kHz) обнаружена частотнозависимая отрицательная диэлектрическая проницаемость (рис. 1, а).

1. Эксперимент

В настоящей работе пленки проготавливались в вакууме 10^{-5} Торр. Измерения проводились *in situ* в вакуумной камере непосредственно после осаждения исходного порошка C_{70} на подложку из слюды. Порошок C_{70} с чистотой 99% изготовлен компанией MER. Характерная температура сублимации составляла 750 К. Предварительно на подложку были нанесены планарные электроды встречно-штыревого типа. Температура подложки при напылении пленки составляла 470 К. Рентгеноструктурный анализ, проведенный при 300 К, показал, что пленки имели однофазный состав со структурой hcp и с параметрами ячейки $a = 10.593$ и $c = 17.262$ Å. Напряженность переменного электрического поля в зазоре между электродами составляла 20 V/cm. Измерения проводились в температурном интервале 100–500 К со скоростью изменения температуры 2 K/min.

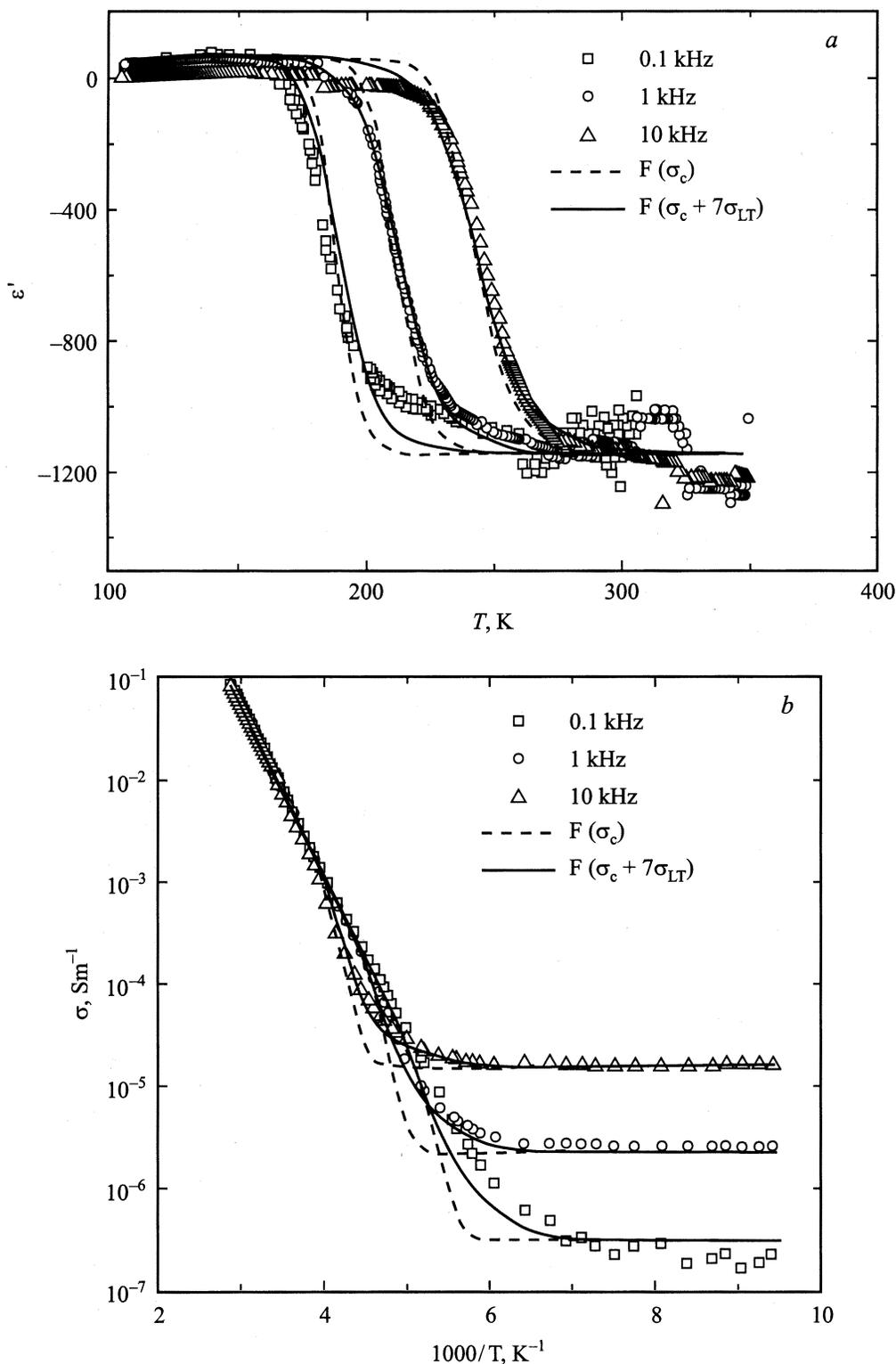


Рис. 1. Диэлектрическая проницаемость ϵ' (a) и электропроводность σ (b) пленки C₇₀ на трех указанных на графике частотах. Линии — расчетные кривые, построенные при различных типах зависимости фактора Лоренца F от проводимости.

Значения диэлектрической проницаемости ϵ' и электропроводности σ пленки рассчитаны по методике, предложенной в работе [6]. Величина емкости пленки получена вычитанием емкости подложки, измеренной

до осаждения пленки, из полной емкости, измеренной после осаждения.

Как указывалось выше, наиболее характерная особенность результатов измерений состоит в обнаружении

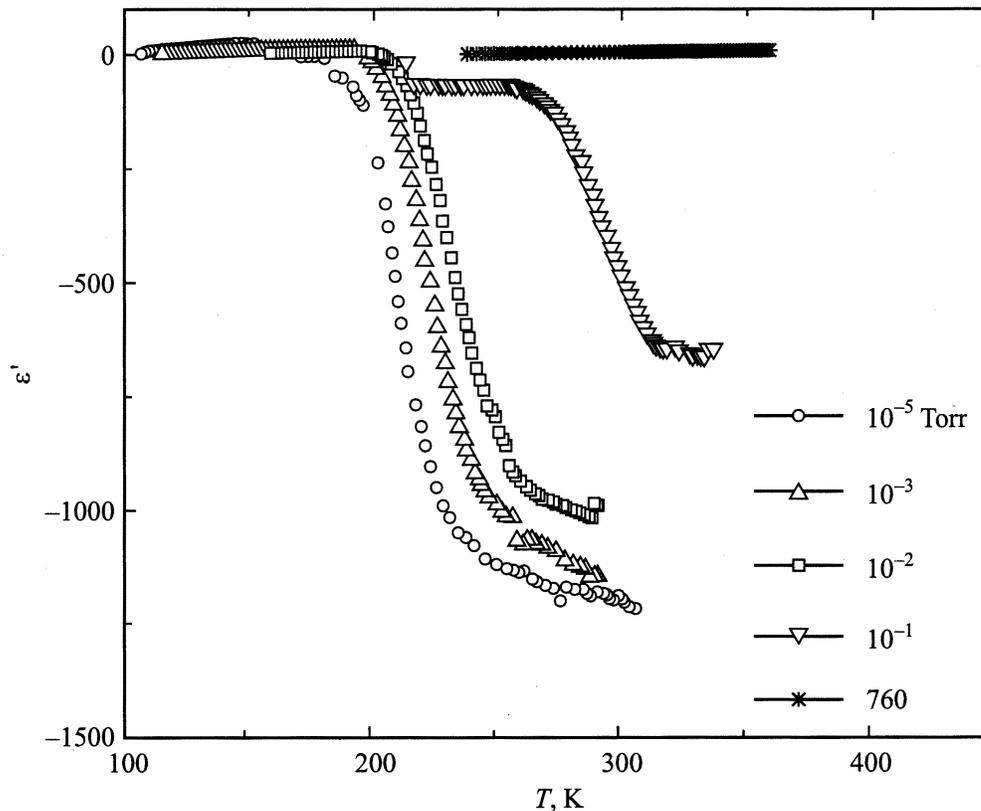


Рис. 2. Диэлектрическая проницаемость ε' пленки C_{70} на частоте 1 kHz, измеренная после ее последовательной выдержки при различных давлениях воздуха.

большой отрицательной диэлектрической проницаемости и ее частотной дисперсии в низкочастотном диапазоне (рис. 1, *a*). При низких температурах ε' имеет положительные значения, но с повышением температуры начинается быстрое падение ε' , сопровождающееся ее частотной дисперсией и сменой знака. При дальнейшем росте температуры ε' достигает насыщения и дисперсия исчезает. При этом величина ε' становится меньше -10^3 .

Температурные и частотные зависимости σ пленки C_{70} (рис. 1, *b*) имеют типично полупроводниковый характер. При низких температурах σ слабо зависит от температуры и растет пропорционально $\omega^{0.9}$ (ω — круговая частота): $\sigma_{LT} = 9 \cdot 10^{-10} \omega^{0.9}$. Такое поведение σ соответствует проводимости по примесным уровням [7]. При высоких температурах σ не зависит от частоты и, следовательно, совпадает с проводимостью на постоянном токе σ_c : $\sigma_{HT} = \sigma_c = e_0^2 n \tau_e / m^*$, где e_0 — заряд электрона, τ_e — время свободного пробега электрона, m^* — эффективная масса электрона. Концентрация электронов проводимости n в модели свободных электронов для параболических зон определяется формулой $n = (1/4)\pi^{-1.5} (2\hbar^{-2} m^* kT)^{3/2} \exp(-E/kT)$, где E — энергия активации, которая находится из наклона графика $\log \sigma(1000/T)$ и равна 0.33 eV. Проводимость при комнатной температуре составляет $1.5 \cdot 10^{-2}$ S/m. Та-

ким образом, E в пленках, измерения *in situ*, действительно существенно меньше, чем измеренная после воздействия воздуха в работе [2], а проводимость на несколько порядков больше. Полная электропроводность может быть представлена как сумма $\sigma = \sigma_{LT} + \sigma_{HT}$.

Отсюда можно найти температурную зависимость времени свободного пробега. Оказывается, что она описывается выражением: $\tau_e = 2.88 \cdot 10^{-13} T^{-3/2}$. Такая зависимость характерна для рассеяния электронов на оптических фонах.

Окисление пленок существенно влияет на величину, знак и характер температурной зависимости их диэлектрической проницаемости. На рис. 2 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости пленки после ее выдержки в течение 12 часов при различных давлениях воздуха. С увеличением давления воздуха в камере абсолютная величина ε' пленки уменьшается. При напуске воздуха до атмосферного давления ε' становится положительной, как и наблюдалось ранее в фуллерите C_{70} , подвергшемся воздействию воздуха [3].

По мере окисления пленки ее высокотемпературная проводимость уменьшается, а энергия активации растет. В результате граница высокотемпературной проводимости сдвигается в сторону более высоких температур.

2. Обсуждение

Рассмотрим условия, при которых может возникнуть отрицательная диэлектрическая проницаемость. Относительная комплексная диэлектрическая проницаемость ε^* определяется формулой Друде–Лорентца

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{Ne^2/(\varepsilon_0 m)}{\omega_0^2 - \omega_F^2 - \omega^2 + i\omega/\tau}, \quad (1)$$

где ε_∞ — относительная диэлектрическая проницаемость при $\omega \rightarrow \infty$, N — концентрация носителей заряда, вносящих вклад в $\varepsilon^* - \varepsilon_\infty$, e — заряд одного носителя, m — масса носителя заряда, ε_0 — электрическая постоянная, ω_0 — круговая резонансная частота, характеризующая упругую возвращающую силу, τ — время релаксации, характеризующее затухание. Член $\omega_F^2 = Fe^2N/(\varepsilon_0 m)$ представляет собой поправку Лорентца, характеризующую усиление локального поля вследствие поляризации зарядов, где F — фактор Лорентца, зависящий от симметрии локального окружения и степени локализации волновых функций носителей заряда. Для локализованных зарядов в случае локальной сферической симметрии $F = 1/3$, для свободных электронов $F = 0$, т.е. $\omega_F = 0$ [8].

Из формулы (1) могут быть найдены действительная часть диэлектрической проницаемости ε' и электропроводность $\sigma = \varepsilon''\varepsilon_0\omega$, где ε'' — мнимая часть ε^* ,

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m} \frac{\omega_{\text{eff}}^2}{\omega_{\text{eff}}^4 + \omega^2/\tau^2} \quad (2a)$$

$$\sigma = \frac{e^2 N}{m\tau} \frac{\omega^2}{\omega_{\text{eff}}^4 + \omega^2/\tau^2}. \quad (2b)$$

где $\omega_{\text{eff}}^2 = \omega_0^2 - \omega_F^2 - \omega^2$. Необходимое условие возникновения отрицательной ε' определяется неравенством $\omega^2 > \omega_0^2 - \omega_F^2$.

Проверим, как это условие может быть выполнено в нашем эксперименте.

Из сопоставления графиков $\varepsilon'(T)$ и $\sigma(T)$ (рис. 1) видно, что в области температур, где наблюдаются наибольшее падение и дисперсия ε' , σ определяется в основном электронами проводимости. Это наводит на мысль о том, что поведение ε' также связано с инерционными свойствами свободных электронов. В этом случае в уравнения (2) вместо e , N , m и τ следует подставить соответствующие величины для электронов проводимости, т.е. e_0 , n , m^* и τ_e . При высоких температурах, когда можно пренебречь ε_∞ , из уравнений (2a)–(2b) находим

$$\frac{\varepsilon' \varepsilon_0}{\sigma_{HT}} = \tau_e \frac{\omega_{\text{eff}}^2}{\omega^2}. \quad (3)$$

В случае свободных электронов, как уже упоминалось, ω_0 и ω_F равны нулю и $\omega_{\text{eff}}^2 = -\omega^2$. Тогда, как следует из соотношения (3), $-\varepsilon'$ и σ_{HT} должны иметь примерно одинаковую температурную зависимость и не зависеть от частоты. Поскольку, как следует из эксперимента, это

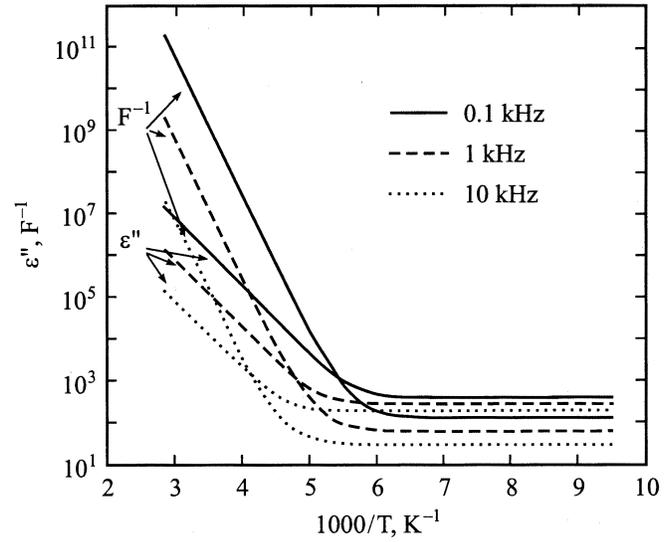


Рис. 3. Температурные зависимости ε'' и фактора Лорентца F .

не так, предположим, что $\omega_F \neq 0$. Учитывая, что влияние поправки Лорентца на ε' становится существенным, когда $\omega_F^2 > \omega^2$, заменим ω_{eff} на ω_F и найдем связь ε' и σ

$$\varepsilon' = -\frac{F}{\varepsilon_0^2} \frac{\sigma_c \sigma_{HT}}{\omega^2}. \quad (4)$$

Как было отмечено выше, при высоких температурах $\sigma_{HT} = \sigma_c$. В таком случае формула (4) принимает вид

$$\varepsilon'_{HT} = -\frac{F}{\varepsilon_0^2} \frac{\sigma_c^2}{\omega^2} = -(\varepsilon''_c)^2 F. \quad (5)$$

Для выполнения условия $\sigma_{HT} = \sigma_c$, как следует из уравнения (2b), должно выполняться неравенство $\omega_F^2 \ll \omega/\tau$, которое может быть записано в виде

$$\varepsilon''_c \ll 1/F. \quad (6)$$

Это неравенство накладывает некоторые ограничения на выбор фактора F .

В области насыщения ε' (при высоких температурах), согласно формуле (5), должно выполняться соотношение

$$F = F_0(1/\varepsilon''_c)^2, \quad (7)$$

где $F_0 = \text{const}$. Тогда $\varepsilon' = -F_0$. Сравнение с экспериментом показывает, что $F_0 = 1.2 \cdot 10^3$.

С понижением температуры ε''_c падает, произведение $F\varepsilon''_c \sim 1/\varepsilon''_c$ растет, условие (6) нарушается и сменяется обратным условием $\varepsilon''_c \gg 1/F$ (рис. 3). Выражение для ε' принимает вид $\varepsilon' = -(\varepsilon''_c)^2/F_0$, т.е. ε' зависит от частоты, а ее абсолютная величина падает с понижением температуры. Расчетные значения ε' в области дисперсии почти совпадают с экспериментальными (рис. 1, a). Одновременно соотношение $\sigma_{HT} = \sigma_c$ переходит в $\sigma_{HT} = \sigma_c^3/(\varepsilon_0\omega F_0)^2$, и с понижением температуры расчетные графики $\log \sigma(1000/T)$ отклоняются

от прямой линии в сторону меньших значений, т.е. имеют отрицательную кривизну. Отрицательная кривизна действительно наблюдается и на экспериментальных графиках. Она особенно заметна на графике для частоты 10 kHz при понижении температуры ниже 250 K (рис. 1, *b*). Меньшая величина кривизны экспериментальных графиков по сравнению с кривизной графиков, рассчитанных с помощью соотношения (7), говорит о том, что на самом деле рост F происходит медленнее, чем пропорционально величине $(1/\varepsilon_c'')^2$.

То, что рост F с понижением температуры должен быть ограничен, очевидно, так как фактор Лорентца, во всяком случае, не может быть больше единицы. Ограничение F при понижении температуры возникает естественным образом, если в выражении (7) заменить ε_c'' на ε'' , т.е. заменить высокотемпературную проводимость $\sigma_{HT} = \sigma_c$ на полную проводимость $\sigma = \sigma_c + \sigma_{LT}$. Тогда при приближении к области проводимости по примесям рост F замедлится, а затем вообще прекратится.

Замена σ_c на σ действительно приводит к некоторому уменьшению отрицательной кривизны, однако для совпадения с результатами эксперимента этого явно недостаточно. Для усиления влияния слагаемого σ_{LT} умножим его на некоторый коэффициент $k > 1$

$$F = F_0(\varepsilon_0\omega)^2/(\sigma_c + k\sigma_{LT})^2. \quad (8)$$

Наилучшее совпадение расчетной и экспериментальной кривых достигается при $k = 7$ (рис. 1, *b*). Одновременно улучшается также совпадение расчетных и экспериментальных кривых для ε' (рис. 1, *a*). Все это означает, что в переходной области влияние проводимости по примесям на фактор Лорентца существенно сильнее, чем можно ожидать только из учета ее вклада в полную проводимость.

Итак, температурные и частотные зависимости отрицательной диэлектрической проницаемости C_{70} и проводимости полностью описываются моделью Друде–Лорентца, в которой носителями заряда служат электроны проводимости. Эти электроны, однако, не могут рассматриваться как полностью свободные, и для правильного описания результатов эксперимента необходимо вводить поправку Лорентца. При низких температурах величина фактора Лорентца определяется величиной проводимости по примесям; с ростом температуры она падает в связи с ростом проводимости в зоне проводимости. Величина этого фактора в области температур, в которой наблюдается отрицательная проницаемость, ничтожно мала и составляет $10^{-2} - 10^{-11}$ (рис. 3).

Окисление образца приводит к уменьшению абсолютной величины ε' и, следовательно, коэффициента F_0 . Одновременно возрастает энергия активации проводимости и уменьшается величина проводимости. Это говорит о том, что кислород создает в C_{70} компенсирующие примесные центры, которые захватывают электроны с доноров, что приводит к понижению уровня Ферми и увеличению энергии активации электронов. Таким

образом, уменьшение F_0 в процессе окисления C_{70} коррелирует с уменьшением концентрации электронов на донорных центрах. Поэтому можно ожидать, что поляризация именно этих электронов ответственна за слабую поляризацию электронов проводимости и приводит к возникновению поправки Лорентца.

При дальнейшем окислении C_{70} начинает преобладать положительная проницаемость кристаллической решетки и полная проницаемость становится положительной. Таким образом, становится понятным, почему отрицательная ε' в фуллерите C_{70} не наблюдалась в работе [3], в которой измерения проводились на заведомо окисленных образцах. В данной работе диэлектрическая проницаемость фуллеритов впервые измерялась в неокисленных образцах (*in situ*).

Авторы признательны Н.Ф. Картенко за проведение рентгеноструктурного анализа пленок, Ю.А. Стоцкому за модернизацию экспериментальной установки и В.В. Леманову за полезное обсуждение работы.

Список литературы

- [1] D. Han, H. Habuchi, S. Nitta. *Phys. Rev.* **B57**, 7, 3773 (1998).
- [2] H. Habuchi, S. Nitta, D. Han, S. Nanomura. *J. Appl. Phys.* **87**, 12, 8580 (2000).
- [3] P. Mondal, P. Lunkenheimer, A. Loidl. *Z. Phys.* **B99**, 527 (1996).
- [4] B. Pevzner, A.F. Hebard, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev.* **B55**, 24, 16439 (1997).
- [5] T. Asakava, M. Sasaki, T. Shiraishi, H. Koinuma. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 4, 1958 (1995).
- [6] O.G. Vendik, S.P. Zubko, M.A. Nikolsky. *Technical Phys.* **44**, 349 (1999).
- [7] M. Pollak, T.H. Geballe. *Phys. Rev.* **122**, 6, 1742 (1961).
- [8] Дж. Слэтер. Диэлектрики, полупроводники, металлы. Мир, М. (1969). [J.C. Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids*. Vol. 3. Insulators, Semiconductors and Metals. McGraw-Hill Book Comp., Inc., N.Y. (1967)].