

Nb/C₆₀/p型Si结构的特性

陈开茅 金泗轩 贾勇强 吴克 李传义

(北京大学物理系 北京 100871)

顾镇南 周锡煌

(北京大学化学系 北京 100871)

摘要 研究了 Nb/C₆₀/p 型 Si 结构的电学特性. I-V 结果表明这一结构具有强整流效应,这意味着在 C₆₀/Si 界面附近存在着一个势垒,或称 C₆₀/Si 异质结. 高频 C-V 结果表明在 C₆₀ 层中存有约 10¹²~10¹³cm⁻² 的可动负离子,这些离子的松弛温度高于 350K,冻结温度低于 260K,以及在 300—370K 的测量温度范围内, C₆₀ 膜的相对介电常数与温度无关,即 $\epsilon_{c_{60}} = 3.7 \pm 0.1$.

PACC: 7340L, 7360F, 7280J, 6860

由于制造 fullerenes C₆₀ 和 C₇₀ 技术的发展,使得 fullerenes 材料能成批量地生产^[1,2],于是许多研究者对 C₆₀ 固体膜的电学特性^[3-5]和光学特性^[6-9]作了大量的研究. 但就我们所知,到目前为止尚少有人对 C₆₀/Si 接触的电学特性作过研究. 我们发现 C₆₀/p 型 Si 是个异质结,它具有非常强的整流特性,以及在其 C₆₀ 层中存在有相当大数量的可动负离子.

用于本实验的硅材料有两种,一是<111>晶向的、电阻率为 50Ω·cm 的、抛光 P 型 Si 单晶片,另一是电阻率为 2Ω·cm 的 P 型 Si 外延片. 我们用的 C₆₀ 粉末是用常规 AC arc 法生产并用液相色谱法反复提纯的. 在 Balzers UMS-500 超高真空系统中,真空度为 10⁻⁷Pa,衬底温度为 200℃,将纯度为 99.9% 的 C₆₀ 热蒸发在 Si 片的正面上, C₆₀ 的沉积速率(~1nm/min)和 C₆₀ 膜的厚度随时由一石英晶体振荡器监测. 打开真空系统,在 C₆₀ 膜上加掩膜(历时约 15min),在同一真空系统中蒸发上铌(Nb)电极,电极面积为 5.03 × 10⁻³cm². C₆₀ 膜的最后厚度(~200nm)由一台表面测量仪(Sloan: Dektak 303ST)校测. C₆₀ 膜的 X-射线衍射实验显示出面心立方对称的衍射图形,以及它的光吸收谱基本上与先前报告的面心立方对称 C₆₀ 多晶膜的谱^[10]是重叠的. 这说明这里的 C₆₀ 膜也是面心立方对称的多晶膜.

在我们的 Nb/C₆₀/Nb 结构中,并未发现有任何的整流现象存在,表明在 Nb/C₆₀ 界面附近不存在或者只有很小的势垒存在. 然而 Nb/C₆₀/p 型 Si 结构具有很强的整流特性,见图 1 所示. 在偏置电压为 ±2V 时其整流比大于 10⁴ 倍. 鉴于 Nb/C₆₀/Nb 结构不存在整流特性,以及目前的非掺杂 C₆₀ 膜是一种 n 型半导体^[6,9],在 C₆₀/p 型 Si 界面附

近必定存在一个很强的势垒,即 C₆₀/p 型 Si 异质结。

图 1 示出的是以 <111> 晶向、电阻率为 50Ω·cm 的 P 型单晶 Si 抛光片为衬底的 Nb/C₆₀/Si 异质结的 I-V 特性,另一种以 P 型 Si 外延片为衬底的 I-V 特性和图 1 示的基本相同,所不同的是以外延片为衬底的 I-V 特性受串联电阻的影响更小,反向击穿电压也较低。

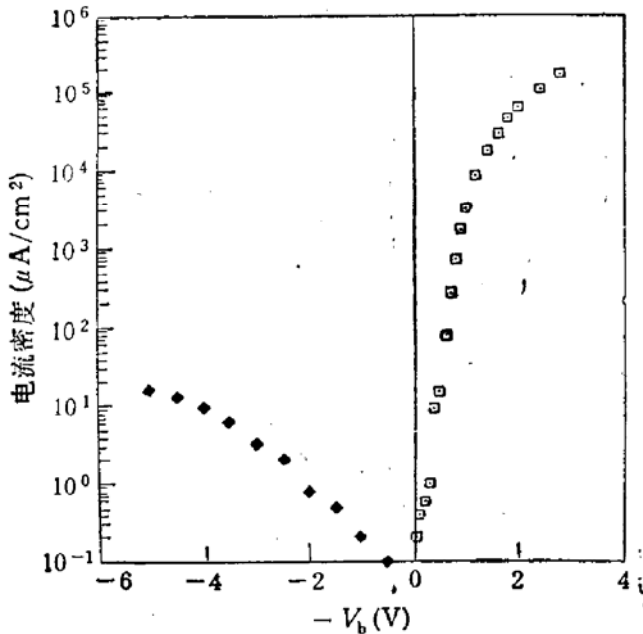


图 1 Nb/C₆₀/p 型 Si 结构的 I-V 特性

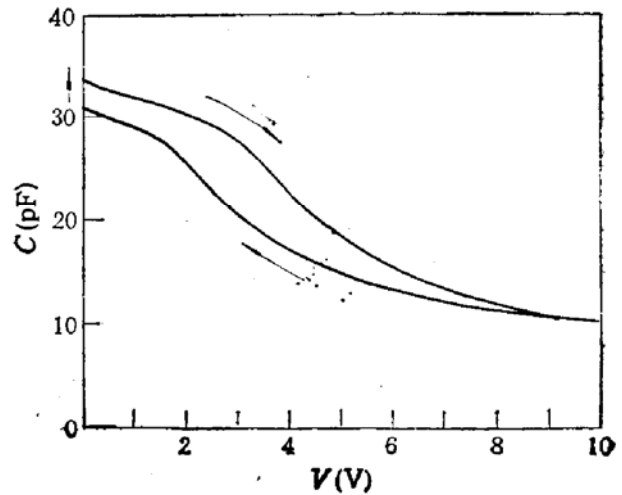


图 2 在反向偏置下, C₆₀/p 型 Si 异质结势垒的 1MHz 高频 C-V 曲线
($\frac{dV}{dt} = 0.1V/s$ 室温)

图 2 示出 C₆₀/p 型 Si 异质结势垒的高频 (1MHz) 电容随反向偏压 V 的变化。由图可见反向偏压由小扫到大 (正扫描) 时的 C-V 曲线和紧接着反向偏压回扫时的 C-V 曲线完全不重合,并且在偏压回到零以后,随着时间的推移,结电容逐步变回到初始状态电容。C₆₀/p 型 Si 结电容是由 C₆₀ 膜一侧的耗尽层电容 C_{C60} 和 Si 一侧的耗尽层电容 C_{Si} 串联的结果,即

$$1/C = 1/C_{C60} + 1/C_{Si} \quad (1)$$

由于非掺杂的 C₆₀ 膜接近于本征半导体^[1]以及这里的膜比较薄 (~200nm), C₆₀/p 型 Si 的自建势使整个 C₆₀ 层处于耗尽状态,于是有

$$C_{C60} = A\epsilon_{C60}\epsilon_0/d_{C60} \quad (2)$$

其中 A 为铌 (Nb) 电极的面积, ϵ_0 为真空电容率, ϵ_{C60} 和 d_{C60} 分别为 C₆₀ 膜的相对介电常数和厚度。这就是说在目前的这种异质结中, C_{C60} 是个与偏压无关的常量,也就是说图 2 所示的异质结电容-电压特性的不稳定性是由 Si 的表面势垒电容引起的。但是我们观测到作为控制样品的和 Nb/C₆₀/p 型 Si 制作在同一 Si 片上的 Nb/p 型 Si 肖特基势垒 C-V 曲线是很稳定的。这就意味着在 P 型 Si 中不存在带电的可动离子,以及在某一偏压下,在 Nb/C₆₀/p 型 Si 中, Si 表面势垒的变化只可能是 C₆₀ 层中存在着可动离子造成的。

在反向偏置以及整个 C₆₀ 层处于耗尽状态的情况下, Nb/C₆₀/p 型 Si 的特性应该是和 MIS 结构^[11]相类似的,只有此处的 Si 表面不会出现反型这一点是不同的。因此

Nb/C₆₀/p 型 Si 的反向偏压 V 可以近似地表示为

$$V = V_{FB} - Q_{si}/C_{c_{60}} + \psi_s \quad (3)$$

以及

$$V_{FB} = -(Q_m + Q_f + Q_{it})/C_{c_{60}} + \phi_{c_{60}/si} \quad (4)$$

其中 V_{FB} 是使 Si 表面处于平带时加在异质结上的偏压, Q_{si} 是单位面积 Si 表面空间电荷区电荷, ψ_s 是 Si 的表面电位势, Q_m 和 Q_f 是单位面积的 C₆₀ 中靠近 C₆₀/Si 界面的可动离子电荷和固定电荷, Q_{it} 是单位面积 C₆₀/Si 界面陷阱的束缚电荷, $\phi_{c_{60}/si}$ 是 C₆₀ 与 Si 的功函数差。(3)和(4)式指出,在某一偏压下,如有可动离子在 C₆₀ 层中因电场驱动而漂移,将引起 Si 表面电位势的变化,并引起 Si 表面势垒电容的变化,造成 Nb/C₆₀/p 型 Si 电容的不稳定。

为了判别 C₆₀ 层中可动离子的电荷性质以及估算可动离子的数量,我们对 Nb/C₆₀/p 型 Si 在不同温度下,先做负偏压热处理(-BT),后做正偏压热处理(+BT),观测两种处理对 Nb/C₆₀/p 型 Si 的 $C-V$ 曲线的不同影响。图 3 示出了温度为 360K 时这种研究的实例。将样品恒温在 360K 处,先对样品施加 -2.5V 偏压 10min,紧接着让偏压从 -2.5V 扫到 40V,电压扫描速度为 25V/s,这样就得到偏压正扫描 $C-V$ 曲线。然后在同一温度对样品施加 40V 偏压 10min,接着让偏压从 40V 回扫到 -2.5V,得到相应的 $C-V$ 曲线(图 3 中的下面一条曲线)。 $-BT$ 后,高频 $C-V$ 曲线的平坦部分(0—23V)相应于 p 型 Si 表面处于空穴强累积状态,曲线的降落部分(26—40V)对应于 Si 表面层处于耗尽状态,以及处于这两者之间的平带状态对应的电容和电压 (V_{FB}) 分别为 57.9pF 和 25.5V。 $-BT$ 以后 p 型 Si 表面变成空穴强累积和产生大的正平带电压的事实说明 C₆₀ 层中存在着为数不少的可动负离子, $-BT$ 处理把这些离子赶到 C₆₀/p 型 Si 界面附近。 $+BT$ 处理后,样品的平带电压变为 -2.0V,这进一步说明在 C₆₀ 层中存在的主要是可动负离子, $+BT$ 加在 C₆₀ 层中的强大电场(指向 Si)可以把它们吸引到 Nb 电极附近并使他们对 Si 表面的影响降低到最小。

利用 $-BT$ 和 $+BT$ 处理使 Nb/C₆₀/p 型 Si 结构的平带电压移动以及(4)式可以

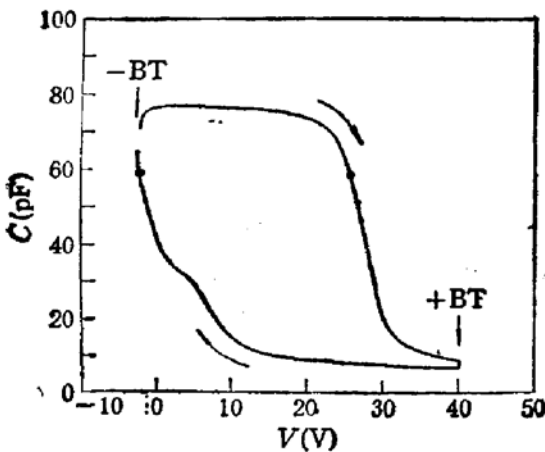


图 3 $-BT$ 和 $+BT$ 对 Nb/C₆₀/p 型 Si $C-V$ 曲线的影响 $-BT$: -2.5V10min; $+BT$: 40V

$$10\text{min}; T = 360\text{K} \quad \left| \frac{dV}{dt} \right| = 25\text{V/s}$$

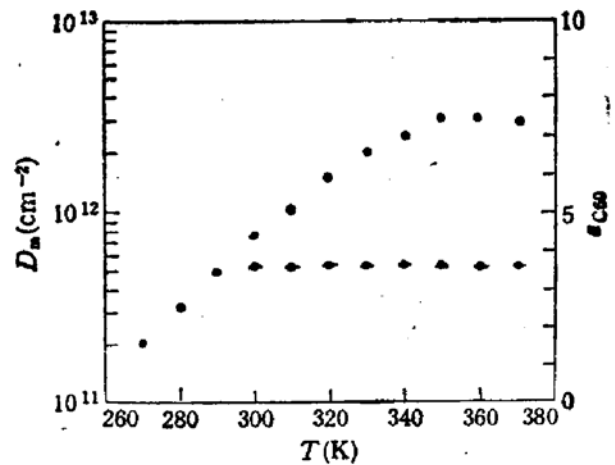


图 4 C₆₀ 膜相对介电常数和热激活可动离子密度与温度的关系

●代表可动负离子 ▲相对介电常数

测算出其中 C₆₀ 层中可动离子密度 D_m , 见图 4 的实心圆数据所示。由图可见, 在目前的 C₆₀ 膜中含有约 $3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 的可动负离子, 这种离子的松弛温度大于等于 350K, 冻结温度低于 260K。

-BT 以后, 样品的 C-V 曲线的平坦部分不仅表明 Si 表面处于多数载流子(空穴)累积的状态, 而且也表明在我们的样品中, 确实是整个 C₆₀ 层处于完全耗尽的状态, 那么这个平坦电容就应该是(2)式所表示的 C₆₀ 层电容。测量这个电容并利用(2)式可以求出 C₆₀ 的相对介电常数 $\epsilon_{c_{60}}$, 图 4 的另一组数据示出这一测量结果, 即在测量温度范围内 (300~370K), C₆₀ 膜的相对介电常数与温度无关, 其数值为 3.7 ± 0.1 。

另一值得注意的物理现象是, +BT 处理后, 回扫的 C-V 曲线在 2V 附近有一个明显的扭结(台阶), 而在 -BT 后的正扫 C-V 曲线上不出现这种扭结。这很可能是因为在 +BT 过程中, C₆₀ 层中的负离子绝大部分被赶到 Nb 电极附近, 不对 C₆₀/p 型 Si 界面产生影响, 同时束缚在界面类分立能级上的空穴得到充分的发射, 使得类分立能级界面陷阱充分变空。在紧接 +BT 之后的偏压回扫过程中, 空穴填充变空的界面类分立陷阱, 使 C-V 曲线出现扭结。而在 -BT 过程中, 负离子被赶到界面附近, -BT 之后的偏压正扫描中, 这些负离子阻碍了界面陷阱发射空穴, 使相应的 C-V 曲线不显示扭曲。

C₆₀/Si 接触具有很强的整流特性, 这对于 C₆₀ 物理属性的应用研究来说, 是一个重要的实验结果。它有力地说明固体 C₆₀ 膜(或单晶体)是一种新型的半导体, 而且说明它在未来的光电技术领域可能具有被开发利用的价值。一年前文献[9]曾发现将蒸发在 Al 膜上的 C₆₀ 层直接暴露于空气(室温)一天后再制成 Al/C₆₀/Al 结构也具有一定的整流特性, 如在偏压为 $\pm 2\text{V}$ 时, 其整流比为 66 倍, 其作者认为这是一种类 MIS 结构 (Al/AlO_x/C₆₀) 的电子隧道过程所致。而这里的 C₆₀/p 型 Si 的强整流特性是异质结势垒所致, 它和文献[9]所说的毫无共同之处。这里异质结的整流比也比文献[9]的强两个至三个数量级, 如同为偏压 $\pm 2\text{V}$, 这里的整流比大于 10^4 。

这里提出的利用 C₆₀/p 型 Si 异质结在不同偏温处理后的反向高频 C-V 特性测量 C₆₀ 膜的可动负离子的数量(即膜的纯度或完整性)的方法, 对于改进 C₆₀ 原材料的制备方法以及改善 C₆₀ 器件的制作工艺都是十分有用的。关于 C₆₀ 膜中可动负离子的起源问题, 我们正在对之研究之中, 目前尚没有明确的答案, 但是可以对其提出几种可能性: (1) 目前作为原始材料的 C₆₀ 粉末的纯度不够高, 它是在氦气氛下生成的, 难免有大量氦原子吸附在 C₆₀ 粉末中。文献[12]用实验证实 C₆₀ 膜可以吸附过量的氦气, 而且这些吸附物在 C₆₀ 固体膜中是可动的; (2) 空气粘污, 当在高真空系统中淀积好 C₆₀ 膜以后, 为了后道工序, 需要打开真空系统, 不可避免地(目前是这样子)使 C₆₀ 膜直接暴露于空气 10—20 分钟, 此间, 空气可以直接进入 C₆₀ 层中; (3) 在非真空中长期保存, 空气从无金属覆盖的 C₆₀ 进入并慢扩散到 M/C₆₀/Si 中。

我们测量 C₆₀ 膜相对介电常数为 3.7 ± 0.1 。这一结果与用椭圆偏振光测量的 3.6 是很一致的^[13], 但是与用 Al/C₆₀/Al 的 100kHz 电容测量的 4.4 ± 0.2 ^[10], 以及与电子能量损失谱 (EELS) 测量的 4.6^[14] 等差别甚大。文献[10]把未掺杂的 C₆₀ 膜视为类绝缘介质, 可能与实际不符, 会影响他们测量结果的准确性, 而这里 Nb/C₆₀/p 型 Si 结构的反向漏电流很小, 不会影响其测量结果。

总之,我们发现并制造了 C_{60}/p 型 Si 异质结,该结具有很强的整流特性。我们还发现了目前的 C_{60} 膜中存在大量的可动负离子,利用这些离子对 Nb/ C_{60}/p 型 Si 高频 C-V 特性的影响,可以并且我们已经准确测出 C_{60} 膜的相对介电常数。我们提出的利用 M/ C_{60}/p 型 Si 高频 C-V 特性测量 C_{60} 膜中可动离子的技术是检测 C_{60} 纯度的有效方法之一,它对发展 C_{60} 材料和 C_{60} 器件都是十分有用的。关于 C_{60}/p 型 Si 异质结的其它特性以及可动离子的起源,我们正在对其研究之中。

参 考 文 献

- [1] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, Chem. Phys. Lett., 1990, **170**: 167.
- [2] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, Nature, 1990, **347**:354.
- [3] R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky *et al.*, Nature, 1991, **350**: 320.
- [4] A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon *et al.*, Nature, 1991, **350**:600.
- [5] J. Mort, R. Ziolo, M.Machonkin, D.R. Huffman and M.I. Ferguson, Chem. Phys. Lett., 1991, **186**:284.
- [6] B. Miller, J.M. Rosamilia, G. Dabbagh *et al.*, Chem. Soc., 1991, **113**:6291.
- [7] J.Mort, K. Okumura, M.Machonkin and R. Ziolo, Chem. Phys. Lett., 1991, **186**:281.
- [8] K.Pichler, S. Graham, O.M. Gelsen *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter, 1991, **3**: 9259.
- [9] H. Yonehara and C. Pac, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**: 575.
- [10] A.F. Hebard, R.C. Haddon, R.M. Fleming and A.R. Kortan, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**:2109.
- [11] E.H. Snow, A.S. Grove, B.E. Deal and C.T. Sah, J. Appl. Phys., 1965, **36**:1664.
- [12] C.P. Chen, S.Metta, L.P. Fu, A. Petrou and F.M. Gasparini, Phys. Rev. Lett., 1993, **71**:739.
- [13] S.L. Ren, Y. Wang, A.M. Rao, E. McRae *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**: 2678.
- [14] P.L. Hansen and P.J. Fallon, Chem. Phys. Lett., 1991, **181**: 367.

Characteristics of Nb/ C_{60}/p -Si Structure

Chen Kaimao, Jin Sixuan, Jia Yongqiang, Wu Ke, Li Chuanyi Gu Zhennan*
and Zhou Xihuang*

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Studied the electrical properties of Nb/ C_{60}/p -Si structure. The I-V results show that this structure has strong rectifying effect which means that a potential barrier exists at the C_{60}/Si interface, or C_{60}/Si heterojunction. The high frequency C-V results show that there are mobile negative ions with density of $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ in the C_{60} layer. The relaxation temperature of those ions is above 350K while the freezing temperature is below 260K. In the temperature range of measurement (300~370K), the dielectric constant is found independent of temperature and determined as 3.7 ± 0.1 .

PACC: 7340L, 7360F, 7280J, 6860