

表面增强电输运:研究 C_{60} -金属 相互作用的一个新尝试

赵文兵 吴军桥 张晓东 叶志远 吴 克

张金龙 李传义 尹道乐

(北京大学物理系, 北京 100871)

顾镇南 周锡煌 金朝霞

(北京大学化学系, 北京 100871)

(1993 年 4 月 11 日收到; 1994 年 6 月 6 日收到修改稿)

通过在超薄金属层上蒸镀 C_{60} 时的电阻原位测量, 发现在平均厚度约一个 C_{60} 单层范围内样品电阻有明显可观测的变化, 主要表现为电导增强, 电阻变化的程度与金属层厚度有关, 最多近一个数量级. 这一新的现象揭示出有可能利用宏观物理性质测量来间接研究 C_{60} -金属界面相互作用, 从而对常规喇曼谱和各种电子谱测量的结果给出旁证和补充.

PACC: 7340

1 引 言

碱金属掺杂 C_{60} 可以形成金属或绝缘化合物, 其中 AC_{60} ($A = K, Rb, Cs$ 或它们的混合) 具有超导电性^[1-5]. 最新的实验表明, 碱土金属掺杂 C_{60} 也具有超导电性^[6-8]. 另外, 已有消息报道, 个别稀土元素掺杂 C_{60} 也有可能成为新的超导体^[9,10]. 但对于多数金属元素而言, 在常规条件下, 都不大可能与 C_{60} 反应形成体化合物, 它们二者间的相互作用仅存在于界面附近. 对于这些金属- C_{60} 体系, 在界面处存在的相互作用以及电荷转移对该体系物理性质的影响, 是人们十分关心的问题^[11-15]. 目前较为常用的研究手段是表面光电子谱 (PES)^[11-14] 和表面增强喇曼谱 (SERS)^[14]. Chase 等^[14] 发现在贵金属 (Ag, Cu) 表面蒸镀 C_{60} 时, 将会产生一金属性界面层, 并指出除电荷转移外, 其它衬底-吸附物界面作用也可能对金属- C_{60} 体系的物性起重要影响. 最近, Ohno 等^[15] 又发现某些金属可与 C_{60} 表面作用形成金属碳化物.

在实验中, 我们发现, 在多数金属表面沉积 C_{60} 时, 其电导都有明显可观测的变化, 主要表现为电导增强, 电阻变化的程度与金属层厚度有关, 最多近一个数量级. 这一新的现象揭示出有可能利用宏观物理性质测量来间接研究 C_{60} -金属界面相互作用, 从而对常规喇曼谱和各种电子谱测量的结果给出旁证和补充.

2 实 验

实验中所用 C_{60} 由北京大学化学系提供,纯度高于 99.8%。金属- C_{60} 两层(或多层)膜的蒸镀以及电阻原位测量在进口 Balzers UMS-500 超高真空镀膜机中完成。蒸发时真空度在 10^{-6} Pa 以上。薄膜厚度及沉积速率由石英晶体测厚仪原位监测。实验时采用两引线法测量样品电阻,电极间距约为 1 mm,样品宽约为 5 mm。衬底材料选用 NaCl, 玻璃,云母及白宝石片。蒸发速率保持 $1 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,衬底温度控制为室温不变。除 Sn- C_{60} 外,其它金属 (Cu, Cr, Ag 等)- C_{60} 薄膜的制备均是在衬底材料上直接蒸镀金属,而后再沉积 C_{60} 。由于在衬底上直接蒸镀 Sn 薄膜,当厚度大于 100 nm 时其电阻仍高于 200 M Ω (我们所能检测到的最高电阻值),因此,在研究 Sn- C_{60} 体系时,先在衬底上沉积厚度约为 10 nm 的 C_{60} 薄膜,然后再按 Sn- C_{60} -Sn- C_{60} 的次序蒸发,同时观测 C_{60} 添加到不同 Sn 层时的电阻变化。

3 结果与讨论

实验发现,在超薄金属层上蒸镀 C_{60} 时,样品电阻有不同程度的变化,并与金属层的

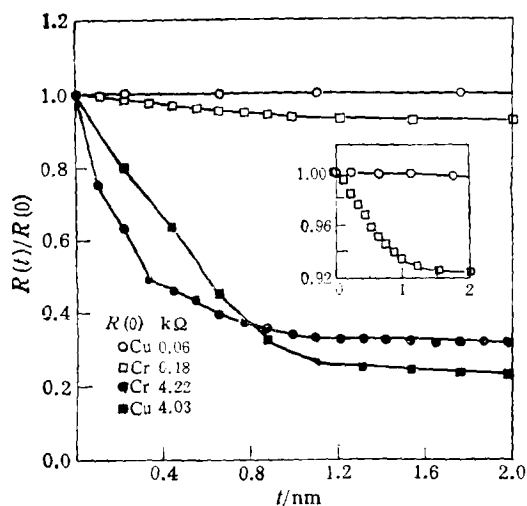


图1 在金属 Cu 和 Cr 层上蒸镀 C_{60} 时的电阻变化 插入的小图是在高度连续(低阻)的金属膜上沉积 C_{60} 时电阻变化曲线的放大

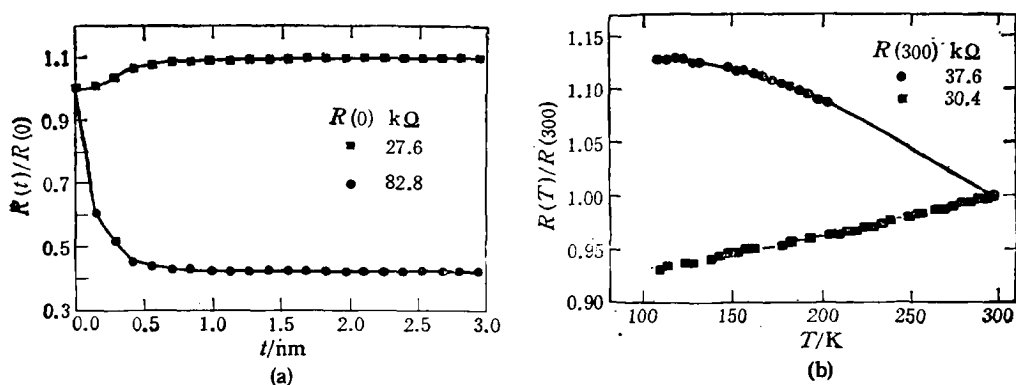
厚度有关。图 1 给出在不同厚度 Cu, Cr 薄膜上蒸镀 C_{60} 时的电阻变化情况。由图 1 可见,当金属 Cu, Cr 层电阻较高(大于 1 k Ω , 厚度分别为 8 和 3 nm),沉积 C_{60} 后其电阻下降了近一个数量级,即其电导增加了近一个数量级。当金属层电阻较小时(厚度分别为 16 和 5 nm)沉积 C_{60} 后样品电阻仍有 0.5% 和 8% 的下降。 C_{60} 本身是绝缘的(电导率小于 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[16], 因此, 这种电运输的增强行为反映出了金属 Cu, Cr 与 C_{60} 间有较强的相互作用。

由于我们观察的是在超薄金属薄膜上蒸镀 C_{60} 过程中整个样品的电阻变化,因此,这一变化的来源是多方面的。

我们认为,主要的因素有两方面:一方面是由于金属- C_{60} 界面的键合作用导致与金属临近的界面层得到电子而电导率增加,另一方面是金属层本身因 C_{60} 的添加而发生一系列变化,如失去电子、表面重构的变化或金属团分布的变化等等,从而使金属层的电阻增加或减小。样品电阻的整体变化是上述两方面因素综合作用的结果。为了验证 C_{60} 添加到金属表面后的形态,我们曾作过多种金属- C_{60} 体系的透射电子显微镜 (TEM) 观察^[19],发现 C_{60} 仍保持 fcc 结构 ($a =$

1.42nm), 没有非晶衍射环出现。对类似体系的表面光电子谱观测也表明 C_{60} 分子的壳层结构基本未变^[11-15]。这就排除了因非晶碳的出现而导致样品电阻下降的可能。

如图 1 所示, 金属层越薄, 添加 C_{60} 过程中整个样品的电阻变化越为明显。对此作如下解释: 首先, 我们的实验结果发现, C_{60} 与金属的作用区域主要局限于一个 C_{60} 单层, 各种其它手段的观察也证实了这一点^[11-15], 这样, 对于同一种金属而言, 其表面沉积 C_{60} 层的导电状况应是类似的。其次, 金属层越薄, 其电阻就越容易受其表面状态的影响, 例如, 表面金属原子与 C_{60} 团形成键合而导致表面重构的改变以及电荷转移等等, 这种金属层电阻的变化取决于金属材料本身的性质及其与 C_{60} 相互作用的类型(范德瓦耳斯、共价抑或离子性键合)与强弱。另外, 金属层很薄时, 其电阻值很高, 当 C_{60} 层由绝缘变为具有一定电导率时, 它对样品整体电阻下降的贡献是比较显著的; 相反, 若金属层较厚时, 其电阻值已相当低, C_{60} 层电阻有同样程度的变化对样品整体电阻变化的作用就很小。PES 和 SERS 实验已经表明, Cu, Cr 与 C_{60} 间有一定的电荷转移, 并在 Cu- C_{60} 间有金属性界面层出现。这与我们的实验结果是一致的。



(a) 在不同厚度(即不同连续程度)的 Ag 层上蒸镀 C_{60} 时的电阻变化曲线
(b) 与 (a) 相应的电阻温度系数测量曲线

图 2

图 2(a) 给出在不同厚度的 Ag 层上沉积 C_{60} 的电阻变化过程。Ag- C_{60} 体系与 Cu- C_{60} 及 Cr- C_{60} 有着明显的不同。当 Ag 层电阻较小时(厚度为 8 nm, 其电阻温度系数(TCR)大于零, 见图 2(b)), 蒸镀 C_{60} 后其电阻不仅没有下降, 反而略有上升。只有 Ag 层电阻很高时(即其 TCR 小于零, 厚度为 3 nm), 其电阻才有一定下降, 但下降幅度与在具有同样电阻值的 Cu 及 Cr 层上添加 C_{60} 后的变化相比要小。究其原因, 是由于 Ag- C_{60} 相互作用引起 Ag 层电阻发生变化所致。进一步的理解, 需要明确这样一个物理图象: 在金属薄膜的成膜初期, 先是呈孤立岛状生长, 随其名义厚度的增加, 岛的面积增大并发生岛与岛之间的融合, 金属的面积占有率提高, 即金属薄膜的连续程度提高, 最终形成完全连续的薄膜。当 Ag 层较厚, 即比较连续时(此时电阻较低), 对导电起主要作用的是处于 Ag 团间的“地峡”(狭窄金属区域)的电阻变化, 这样, 一旦该处因 C_{60} 的添加而导致 Ag 层失去电子甚至表面 Ag 原子重新排列使得其电阻增加, 则有可能导致样品整体电阻的增加。反之, 当 Ag 层很薄, 即十分不连续时, 对导电起关键作用的恐怕是在

Ag 团间“搭桥”的 C_{60} 颗粒,一旦 C_{60} 团因得到电子而导电率提高,亦即造成了更为连续的微观导电通路,则样品电阻将有所下降。

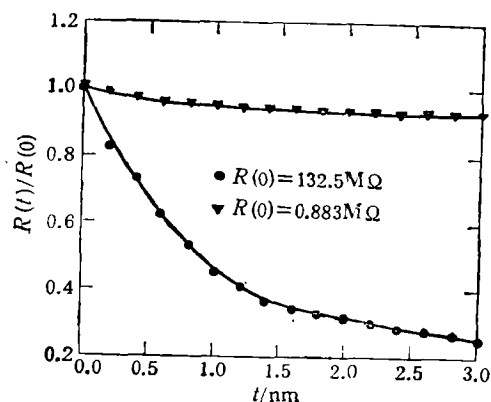


图 3 在 Sn 层上沉积 C_{60} 时的电阻变化

上蒸镀 C_{60} 时,电阻下降很大,这说明 Sn 与 C_{60} 间必然存在其它形式的作用,例如负的界面键合能^[11]。前面已经提到,在我们所用的几种衬底材料上蒸镀金属 Sn 薄膜,厚度至 100 nm 时其电阻值仍大于 200 MΩ;但是以 C_{60} 为衬底制备的 Sn 薄膜,厚度为 10 nm 时其电阻值就达到 200 MΩ 以下。由上述现象可以看出,在 C_{60} 表面的 Sn 薄膜更容易连续生长,这从另一个侧面给出了 Sn 与 C_{60} 间存在负界面键合能的证据。此外, Zhao 等^[12]也曾利用喇曼及吸收光谱的办法研究过 Sn- C_{60} 体系的相互作用问题。结果也表明 Sn 与 C_{60} 间确存在某种相互作用。与 Cu, Cr 比较, Sn 的电负性较大,它与 C_{60} 的作用形式似应与以上所述几种体系有所不同,进一步的分析还在进行之中。

总之,我们发现,在超薄金属薄膜上添加 C_{60} 后样品整体电阻有可观测的变化,这一有趣的新现象揭示出有可能利用这一宏观物理性质测量来间接研究 C_{60} 与各种金属间的界面相互作用。当然,我们的尝试是初步的,对实验结果的分析还具有很程度的猜测性。进一步研究 C_{60} 及金属薄膜因相互作用而引起的电阻变化规律及其机制,可以使这种手段更为定量及精确化。

当然,上述解释只是一种可能的假设,其它未知因素的存在仍是可能的。

由 SERS 给出的贵金属 Ag, Cu, Au 与 C_{60} 间电荷转移量的顺序由大到小分别为: Ag, Cu, Au, 但由 XPS 的 Cls 峰偏移量所给出的顺序由强到弱却是: Cu, Ag, Au^[13]。这一事实说明,金属- C_{60} 的界面作用是非常复杂的,有众多的因素影响着用各种手段测量的结果。

图 3 为 Sn- C_{60} 多层膜的情况。尽管光电子谱研究表明, Sn 与 C_{60} 间几乎无电荷转移^[14],但我们发现,在 Sn 层

- [1] R. C. Haddon *et al.*, *Nature*, **350** (1991), 320.
- [2] A. F. Hebard *et al.*, *Nature*, **350** (1991), 600.
- [3] M. J. Rosseinsky *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991), 2830.
- [4] R. M. Fleming *et al.*, *Nature*, **352** (1991), 701.
- [5] O. Zhou *et al.*, *Nature*, **351** (1991), 462.
- [6] A. R. Kortan *et al.*, *Nature*, **355** (1992), 529.
- [7] A. R. Kortan *et al.*, *Nature*, **360** (1992), 566.
- [8] Y. Chen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B45** (1992), 8845.
- [9] R. S. Ruoff *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **203** (1993), 438.
- [10] A. Bharathi *et al.*, submitted to *Phys. Rev. Lett.*
- [11] T. R. Ohno *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44** (1991), 15747.
- [12] T. R. Ohno *et al.*, *Phys. Rev.*, **B46** (1992), 10437.
- [13] A. K. Santra *et al.*, *Solid State Commun.*, **85** (1993), 77.
- [14] S. J. Chase *et al.*, *Phys. Rev.*, **B46** (1992), 7873.
- [15] T. R. Ohno *et al.*, *Phys. Rev.*, **B47** (1993), 2389.

- [16] T. T. M. Palstra *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992), 1054.
[17] J. Z. Deng *et al.*, *Solid State Commun.*, **84** (1992), 793.
[18] W. B. Zhao *et al.*, *Solid State Commun.*, **83** (1992), 853.
[19] W. Zhao *et al.*, *Solid State Commun.*, **84** (1992), 323.

SURFACE-ENHANCED ELECTRONIC TRANSPORT: A NEW APPROACH TO PROBE THE INTERACTIONS BETWEEN C_{60} AND NON-ALKALI-METALS

ZHAO WEN-BING WU JUN-QIAO ZHANG XIAO-DONG YE ZHI-YUAN

WU KE ZHANG JIN-LONG LI CHUAN-YI YIN DAO-LE

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

GU ZHEN-NAN ZHOU XI-HUANG JIN ZHAO-XIA

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

(Received 11 April 1993; revised manuscript received 6 June 1994)

ABSTRACT

By measuring the resistance in situ during the deposition of C_{60} on ultrathin metal layers in UHV system, we find the resistance decreases sharply at most cases. This enhanced electronic transport in metal- C_{60} multilayers (bilayers), may be related to the charge transfer of metal to C_{60} and surface bonding effects, hence can be used as a new possible approach to probe the interfacial interactions between C_{60} and metals.

PACC: 7340N