

富勒烯薄膜上二维金属渗流系统的 电击穿现象^{*}

吴 克 吴军桥 王志军 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)

(1996 年 4 月 8 日收到)

富勒烯(C_{60} 和 C_{70})薄膜可外延生长在新解理的云母(001)平面. 以这富勒烯层为衬底, 将金属薄膜蒸镀在其上, 便构成典型的二维渗流系统. 蒸镀过程在超高真空系统中完成, 并同时样品的电阻特性进行原位测量. 随着外加电压的增加, 观测到样品电阻可逆的变化现象与不可逆的电击穿现象. 在渗流阈值附近, 击穿电流 I_b 与样品电阻 R 之间表现出幂指数关系: $I_b \sim R^{-\alpha}$. 指数 α 比前人实验给出的数值和 Nodes-Links-Blobs 模型的预期值小得多, 而且随着衬底材料的不同而不同. 基于金属和富勒烯界面相互作用的理论, 对这些现象作了解释.

PACC: 7360D; 7290; 6480

1 引 言

富勒烯及其衍生物作为一种新型的固态材料, 具有重要的物理性质和化学性质. 近期发现, 碱金属掺杂的富勒烯表现出导电性^[1]与超导电性^[2]. 分析表明, 富勒烯可能在其中起到电子受主的作用. 除了碱金属外, 许多其他金属的功函数也都比较低, 有利于金属和富勒烯(M-F)界面之间的电荷转移^[3]. 富勒烯和金属之间的电荷转移现象, 已被光电子发射^[4-6]、Raman 散射^[6]、电子能量损失谱^[7]和扫描隧道显微镜^[8]等实验研究所证实.

研究表明富勒烯和一些金属之间存在一定的相互作用^[2,4,6], 这与金属-绝缘体(M-I)系统不同, 因此研究二维 M-F 渗流系统的临界行为, 并与 M-I 系统的结果作比较, 是一项有意义的工作. 我们的实验结果表明二者有不同的临界行为.

2 实 验

富勒烯用通常的交流弧光放电方法制得, 其纯度高于 99.8%. 在 Balzers UMS-

^{*} 高等学校博士学科点专项科研基金和国家自然科学基金资助的课题.

500 UHV系统中蒸镀薄膜,其工作真空度可低于 10^{-6} 帕.使用石英晶体振荡器来监控并测量薄膜的平均厚度和蒸发速率(约 1 纳米/分钟).新鲜解理的云母片用作衬底(尺寸约 1 厘米 $\times$ 0.5 厘米).微结构研究表明^[9],在约 200 $^{\circ}\text{C}$ 的衬底温度下, C_{60} 和 C_{70} 在 (001) 云母面上能外延生长为面心立方结构的平滑膜,其密堆积平面平行于云母衬底的表面.

由于在 200 $^{\circ}\text{C}$ 或更高的衬底温度下蒸镀时,半连续金属膜的电学性能不够稳定,所以我们在室温下蒸镀金属膜.计算表明,由于多数非碱金属有较高的凝聚能,它们很难与富勒烯混合形成三维化合物^[10].扫描电子显微镜研究证实,不论是直接蒸镀在云母衬底上,还是蒸镀在外延富勒烯膜上,半连续金属膜样品都显示了二维网络状结构^[11].

为了进行原位电输运性质的测量,在衬底上预先淀积四片平行排列的银电极,其厚度约为 200 纳米.将铜导线用银胶固定于银电极上,并且引出真空室外.所有样品有相同的尺寸和相等的电极间距(约为 1 毫米),所以任何两个样品的相对电阻大小,便代表了它们的相对电阻率的大小.最高扫描电压为 60 伏.

3 实验结果

3.1 铌和富勒烯之间的相互作用

对于金属/富勒烯系统,我们详细研究了铌样品.当铌膜非常薄时(小于 2 纳米),铌/富勒烯样品的电阻比铌/云母样品低(图 1).此效应可以部分地归因于富勒烯分子促进了铌岛间的隧穿电导.此外,由于电荷转移,铌贡献电子以填满紧邻的富勒烯分子的未占据能级.这种 M-F 界面间的电荷转移导致出现 Nb- C_{60} 偶极层,从而出现层间的库仑吸引.类比于固液界面浸润现象,由薄膜的毛细作用理论^[12]可知,这一附加的负界面能可能引起金属膜的渗流路径扩宽,从而使膜具有更高的电导率.保守地定量估计,假设界面附近每个富勒烯分子只得到一个转移电子, C_{60} 分子密堆积 (111) 面的密度为 1.11×10^{14} 分子/厘米²,靠近 Nb- C_{60} 界面的铌单层原子的有效数密度约为 10^{12} 原子/厘米².容易算得,附加的界面电偶极层能量约为 10^4 焦耳/摩尔铌原子.这与铌的表面自由能密度(表面张力) 10^5 焦耳/摩尔铌原子可相比拟^[13].

在铌膜厚度约为 2 纳米处,这两条曲线有一个交叉点.在此厚度之上,铌/云母样品的电阻反而低于铌/富勒烯样品的电阻.这是由电荷转移,金属失电子所致.一般情况下,底层富勒烯对膜电阻的两种相反的影响相互竞争.在较大的厚度下,金属膜已远离渗流阈值,富勒烯促

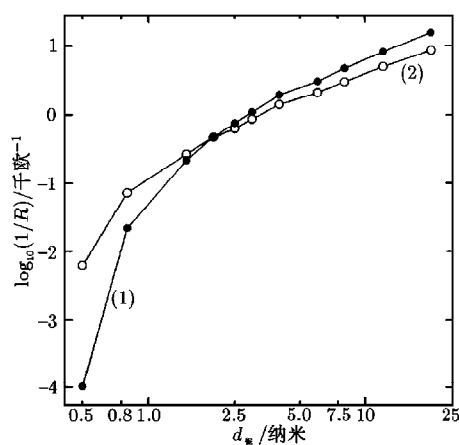


图 1 铌膜的电导与其厚度的关系 (1)为铌直接蒸镀在云母衬底上(实心符号);(2)为铌蒸镀在 C_{60} (20 纳米)膜上(空心符号).两者的蒸镀条件相同

进隧穿减小膜电阻的作用不再明显.相对而言,富勒烯夺取电子增加金属膜电阻的效应占主导地位,所以此时铌/富勒烯的总体电导落后于铌/云母.

3.2 原位 I-V 特性的测量与非线性电导

铌/富勒烯双层膜的 I-V 特性实验结果更丰富.图 2 给出 Nb/C₇₀样品的典型的 I-V 曲线.在 I-V 扫描过程中,随着电压 V 的上升,薄膜电阻 R 可逆地下降,直到 A 点,然后几乎保持恒定,直到 B 点.如果在 O—B 范围内反复地扫描外加电压 V,都将会得到重合的 O—A—B—A—O 曲线.但当外加电压略超过 B 点的电压时,电阻 R 发生不可逆突变,猛跳到 C 点.此时,样品几乎变成了绝缘体.接下来的 I-V 扫描点沿路径 O—C—O 前行,也是可逆过程.

对于 O 点与 A 点之间电阻的可逆变化过程,我们可定义一个临界点 A_c(I_c, V_c).在这一点,电阻 R = V/I 偏离线性值一个小量 ε,即 R_c = R₀/(1 + ε),其中 R₀ 为外加电压 V 趋于零时样品的线性电阻.改变金属膜厚度以改变 R₀,发现如下规律:

$$I_c \sim R_0^{-x}. \quad (1)$$

对于铌/云母薄膜,指数 x = 0.96;对于铌/富勒烯薄膜, x = 0.89(见图 3).对同一样品,指数 x 的大小与 ε 的取值几乎无关,说明这一指数反映了材料的某种本征性质.

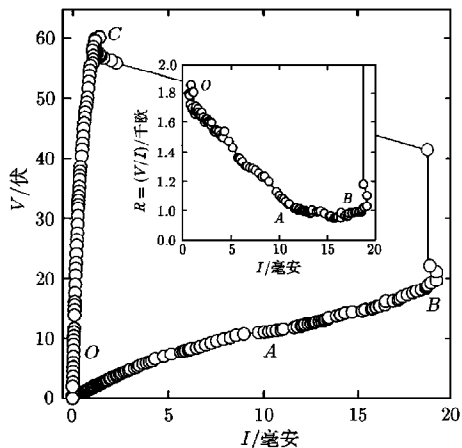


图2 Nb/C₇₀(20 纳米)样品的一条典型的 I-V 曲线
插图是在 O—A—B 的电阻可逆变化范围内样品的 R-I 关系.此铌膜的厚度为 2 纳米

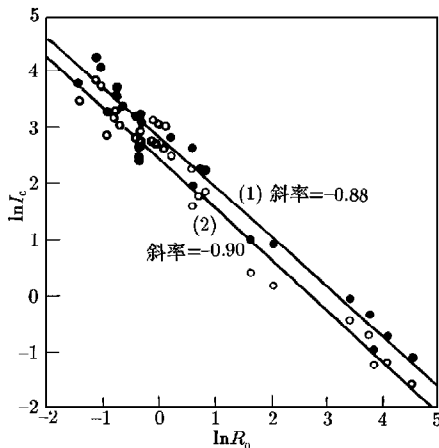


图3 取不同的参数 ε 时, Nb/C₇₀(20 纳米)样品在 O—A 范围内的 I_c-R₀ 关系 (1)为 ε = 0.4, x = 0.88 ± 0.02; (2)为 ε = 0.25, x = 0.90 ± 0.03

我们的观测结果与非线性无规电阻网络(NLRRN)模型^[14]的预期一致. NLRRN 考虑的是一个非线性键渗流系统在 $P > P_c$ 处的行为.在这个模型中,假设每个键的 $v-i$ 关系为

$$v = ri - Ai^\alpha, \quad (2)$$

其中 $\alpha > 1$.对于小电流,每一微电阻表现出线性行为,非线性项可以当作微扰处理.可对电阻网络构形进行重整化,来研究参量 r 和 A 的标度规律,从而了解网络的总体导电行

为. 对二维情形, Gefen 等分析得到 $I_c \sim R_0^{-(v/t-y)}$ 的关系^[14], 其中 t 约为 1.3, 而 $v=4/3$ 为渗流关联长度 $\xi \sim (P-P_c)^{-\nu}$ 的临界指数. 正项 $y(a) < 0.1$ 来自于微键电阻的非线性特性. 与方程(1)比较, 可得

$$x = v/t - y \sim 0.9,$$

(3)

与我们的实验结果基本一致.

3.3 不可逆的电击穿现象

M-I 系统的临界行为可由非普适的幂指数标度律表征. 例如在半连续金属膜中^[15]得到的结果: 在金属渗流阈值 P_c 以上, 薄膜的击穿电流 I_b 遵循幂指数规律 $I_b \sim (P-P_c)^z$.

这里 P 为金属膜的面积分数(面积覆盖率). 电阻 R 则遵循变化规律 $R \sim (P-P_c)^{-t}$, 其指数 $t_{2D} \approx 1.3$ 较为普适. 由以上两式得 $I_b \sim R^{-z/t} = R^{-a}$. 前人在 M-I 样品上所做的实验^[15,16] 和 Nodes-Links-Blobs (NLB) 渗流模型^[17] 的理论分析都表明, 在二维系统中此指数 a 大于 1. 然而我们发现, 铌/富勒烯样品的电阻在 B 点的行为虽然也满足幂指数律 $I_b \sim R^{-a}$ (图 4), 但指数 a 的数值很小: $a = 0.54 \pm 0.03$. 我们认为, 作为衬底的富勒烯影响了这一渗流过程, 导致了指数 a 的变化.

为了进一步了解富勒烯在击穿过程中所起的作用, 我们观测了不存在底层富勒烯时的铌膜击穿现象. 铌/云母样品的 a 值为 0.74 ± 0.04 , 也小于 1, 但比铌/富勒烯样品中的大很多. 指数 a 的一些值列于表 1. a 值的可变性

显然与常规 NLB 模型的预期值 1.33 不一致.

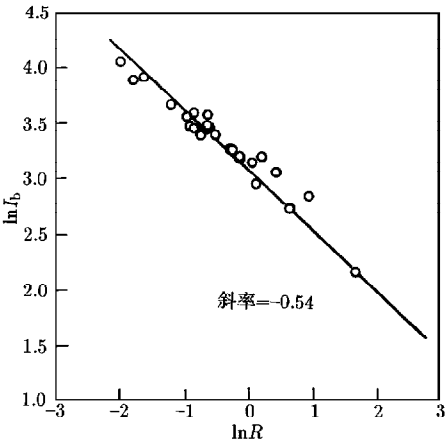


图 4 在不可逆击穿点 B, Nb/C₇₀(20 纳米)样品的击穿电流 I_b (毫安)和电阻 R (千欧)满足幂指数关系

表 1 来自各种实验的非普适指数 a 的值

材 料	衬 底	电阻范围/千欧	指数 a
Ag ^[17]	玻璃	0.2—20	1.75
Au ^[17]	玻璃	10—200	0.85
Au ^[17]	玻璃	0.1—2	1.75
Pt ^[18]	α -Al ₂ O ₃	20—5000	1.12
Nb	C ₇₀ 外延膜	0.1—20	0.54
Nb	云母	0.1—20	0.74

4 讨 论

为了解释这些差异,我们尝试考虑 M-F 界面相互作用对混合体系的影响,在更一般的意义上推广 NLB 模型.

对 M-I 渗流系统,略高于渗流阈值时用简化 NLB 图像描述:均匀间隔为 $\xi \sim (P - P_c)^{-\nu}$ 的节点(node)之间联以导电链(link),每条导电链由许多电阻键(bond)复杂地串并联而成,链的电阻标度为

$$r_{\text{链}} \sim r_{\text{键}} \cdot (P - P_c)^{-\varphi}, \quad (4)$$

指数 φ 之值依赖于键形成链的具体方式,即链的渗流扭曲度(twistedness).在外加电场 E 中,一条链两端的电压降为 ξE ,则电流为 $E\xi/r_{\text{链}}$, d 维电流密度为 $J = (E\xi/r_{\text{链}})/\xi^{d-1}$.可见在阈值点邻域,电导 J/E 表现出 $(P - P_c)^t$ 的标度行为,其中指数

$$t = (d - 2)\nu + \varphi. \quad (5)$$

考虑一个边长为 L 的 d 维超立方体.如果电流从一个表面流入,从相对的另一面流出,则此超立方体的临界电流为

$$I_b = i_b (L/\xi)^{d-1}, \quad (6)$$

其中 i_b 是链的临界击穿电流,其值可通过物理上的考虑来如下确定.击穿现象的热点熔化模型^[15,18]认为,局部的高电流密度导致此点生热.在半连续金属膜中,对于金属岛之间的导电金属窄桥(bridge 或称 isthmus),当其局部温度达到其熔化温度时,随即发生不可逆的熔断.如我们在铌膜样品中所看到的,一旦第一个热点断裂,样品的击穿过程便能自维持下去.不需要进一步提高外加电压,整个电导网络能迅速破裂,所有渗流通道全被熔断.金属薄膜变到类似 $P < P_c$ 的岛间隧穿导电状态,故其电阻跃升到很高的数值.首先熔断的金属桥通常是网络中最薄弱处,对应于 NLB 模型中的某个单连通键.由于尺寸效应,薄膜的局部熔点很可能大大地低于块体金属的熔点.方程(6)成为

$$I_b \sim \xi^{1-d} \sim (P - P_c)^{\nu(d-1)}, \quad (7)$$

可以得到 $z = \nu \cdot (d - 1)$.已知在二维情况下 $\varphi \approx 1.0$ ^[17],结合方程(5),得到一个恒定的临界指数

$$a = z/t = \nu/\varphi \approx 1.33. \quad (8)$$

这个 $a > 1$ 的预言与以前的 M-I 渗流系统的实验值一致^[15,16],但与我们在 M-F 系统中得到的结果 $a = 0.54 \pm 0.03$ 差距甚大.

据研究,在不同材料中渗流通路的扭曲度并不显著地影响 φ 值^[19],故而指数 a 随金属或衬底材料的可变性,应该是来自微电阻键本身.我们设想一个可变的键电阻

$$r_{\text{键}} = r_0 \cdot (P - P_c)^{-\delta} \quad (9)$$

来描述金属桥的生长过程.在通常的 NLB 模型中, $\delta = 0$,意味着桥的电阻值是不随膜覆盖度 P 而变的.实际上,当 P 从 P_c 开始增加时,衬底与金属的界面作用要影响两者间的浸润性,从而或多或少地影响金属桥的扩展宽度.正如连续渗流理论所描述的,在 $P \approx P_c$ 时,刚刚出现的导电桥是非常狭窄的.随着金属膜的生长, P 逐步增大,桥越来越宽,桥电

阻逐渐减小,以致最终形成连续膜,因而电阻恒定的键是不能描述这些导电桥的成长过程的.在富勒烯外延膜面上,富勒烯与铌膜之间的偶极相互作用减小了金属层的平衡浸润角,有效地加大了铌桥的宽度.从而随着 P 的增大,铌桥的成长会更加迅速.按照(9)式的描述,这对应一个较高的临界指数 δ .事实上,若指数 $a = z/t < 1$,则在 $P \approx P_c$ 处击穿电压 $V_b \sim (P - P_c)^{-1/a}$ 发散,而不是收敛,因此必须假设键电阻是可变的,它应在 P_c 点发散.这样才可避免得到局部热功率 $w \sim v^2/r \rightarrow \infty$ 的结果.对于各种不同的半连续膜/衬底系统,我们唯象地引入可变指数 δ ,来描述其金属桥的不同速度和不同程度的成长过程.在二维情形下,由方程(4)可得

$$t = \varphi + \delta, \quad (10)$$

界面指数 δ 的大小依赖于金属膜和下层衬底材料之间的界面相互作用.从方程(10)得 $I_b \sim R^{-a}$, 其中

$$a = z/t = v/(\varphi + \delta), \quad (11)$$

可见 a 是连续可变的,而且可小于 1.

在我们的模型中考虑了基底材料,如富勒烯或云母对标度指数 a 的影响.由于电荷转移或其他机制,铌和富勒烯之间有较强的相互作用,使形成的铌膜更易于连续.因此,半连续铌/富勒烯样品中,铌岛之间的铌桥能更快地成长.如果把其 a 值的降低仅仅归因于这个效应,则由方程(11)得

$$\delta_{\text{铌/富勒烯}} \approx 1.46, \quad \delta_{\text{铌/云母}} \approx 0.80. \quad (12)$$

此外,由于局部的高温和高电压,热点铌桥处会出现可观的旁路隧穿电流.这一旁路隧穿过程,可以对通过铌桥的欧姆电流分流^[15,18],从而使欧姆电流密度下降,而宏观击穿电流须增加.如 Yagil 等在高电阻的金/玻璃样品中所观察^[15],这也可能导致指数 a 的降低.由于底层富勒烯膜特别有利于降低金属岛之间的隧穿势垒,进而促进电子隧穿过程,可以预期这一效应也对指数 a 的减小有所贡献.

从这些实验结果可以看到,当与金属相互作用时,富勒烯一方面表现为具有高介电常数的电介质,另一方面表现为一种具有高电子亲和势的电子受主.前者可促进隧穿电导,后者可产生额外的负界面能.在半连续金属膜 M-F 渗流系统中,后一种功能可以用界面指数 δ 表征.事实上,与金属接触的绝缘体(M-I 系统),在一定程度上都可降低岛间隧穿势垒;同时,如果金属费密能级与绝缘体未占据能级的相对高低有利于发生电荷转移,此绝缘介质就表现为一种电子受主.这也正是铌/云母 M-I 系统也具有较小的指数 a 的原因.唯象地看来,M-F 系统与典型的 M-I 系统之差异,仅在于界面电荷转移的多少和介质促进隧穿电导的程度.

5 小 结

在金属/富勒烯界面系统中,观察到了表面增强的电输运现象.电输运性质的测量,显示了在富勒烯基底上的半连续铌膜具有非线性电阻性质.通过对其电击穿现象的研究,观察到了具有反常低指数的标度行为.基于热点熔化图像和金属与富勒烯之间的相互作用的考虑,我们推广了常规 NLB 渗流模型,解释了这里的非普适标度行为.从动力学和形貌

的角度对薄膜表面增原子的热迁徙或扩散问题的研究正方兴未艾^[20]. 我们这一实验不仅可用来研究薄膜与衬底之间的界面相互作用, 并可提供一种新的电学方法来探讨薄金属膜的生长机理.

- [1] R. C. Haddon *et al.*, *Nature*, **350**(1991), 320.
- [2] A. F. Hebard *et al.*, *Nature*, **350**(1991), 600.
- [3] E. Burstein *et al.*, *Phys. Scr.*, **T41**(1992), 1.
- [4] T. R. Ohno *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 13747.
- [5] J. E. Rowe *et al.*, *Int. J. Mod. Phys.*, **B6**(1992), 3909.
- [6] S. Chase *et al.*, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 7873.
- [7] S. Modesti *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 2469.
- [8] T. Hashizume *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 2959.
- [9] W. B. Zhao *et al.*, *Thin Solid Films*, **240**(1994), 14.
- [10] G. K. Wertheim, *Solid State Commu.*, **88**(1993), 97.
- [11] 吴军桥, 北京大学硕士毕业论文(1996).
- [12] 薛增泉等, 薄膜物理(电子工业出版社, 北京, 1991), 第二章.
- [13] G. A. Somorjai, *Treaties on Solid State Chemistry*, ed. by N. B. Nannay(Prenum Press, New York, 1976).
- [14] Y. Gefen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **57**(1986), 3097.
- [15] Y. Yagil *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 1423.
- [16] Gao-xiang Ye *et al.*, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 3020.
- [17] J. A. Straley *et al.*, *J. Phys.*, **C15**(1982), 2333; A. Coniglio, *Phys. Rev. Lett.*, **46**(1981), 250; C. J. Lobb *et al.*, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 1956; B. I. Halperin *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 2391.
- [18] Y. Yagil *et al.*, *Physica*, **A207**(1994), 323.
- [19] G. Deutscher *et al.*, *Le Journal de Physique*, **40**(1979), L-219.
- [20] S. Liu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 4495; W. Wu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 610; N. Memmel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 485; K. Bromann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 677.

ELECTRIC BREAKDOWN OF PERCOLATION SYSTEM OF 2D METAL FILM ON FULLERENE UNDERLAYER

WU KE WU JUN-QIAO WANG ZHI-JUN 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 8 April 1996)

ABSTRACT

Fullerene (C_{60} and C_{70}) films were epitaxially grown on fresh (001) mica with fcc closely-packed plane parallel to the substrate surface. Metal-overlayers were deposited onto these fullerene films in an ultra-high-vacuum(UHV) chamber and in situ resistance measurements were performed. With increasing current, we observed reversible resistance variation and irreversible breakdown. Near the percolation threshold we find power law scaling behavior $I_b \sim R^{-a}$, where I_b is breakdown current and R the sample resistance. The exponent a is much smaller than the values given by previous experiments and prediction of conventional Nodes-Links-Blobs(NLB) model. Possible explanation of these phenomena based on metal-fullerene interfacial interactions is discussed.

PACC: 7360D; 7290; 6480