

固体 C_{60} /Si 异质结的电学表征*

整流特性、能带模型与温偏效应

陈开茅 贾勇强 金泗轩 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)

(1994年10月6日收到)

研究了非掺杂固体 C_{60} 与 n-Si 和与 p-Si 接触的电学性质, 电流-电压 (J - V) 特性测量表明两种接触的导电性相反, 且都具有很强的整流作用, 表明在两种接触界面附近存在着阻挡载流子输运的、性质不同的势垒. 电流-温度 (J - T) 测量表明, 电流与温度的倒数呈指数依赖关系, 从中估算出 C_{60} /n-Si 和 C_{60} /p-Si 异质结的有效势垒高度分别为 0.30 和 0.48 eV. 引进异质结的能带模型, 成功地解释了上述测量结果, 由能带模型和测量数据估算出以硅为衬底的固体 C_{60} 膜的电子亲和能为 3.92 eV, 禁带宽度小于 1.72 eV. 高频电容-电压 (C - V) 测量表明: 温偏对异质结的 C - V 特性有严重影响, 用 C_{60} 膜中的可动负离子效应成功地解释了这一现象, 并估算出负离子浓度为 $3.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. 用高频 C - V 测量准确确定了 C_{60} 的相对介电常数, 在 300—370 K 温度范围内其值为 3.7 ± 0.1 .

PACC: 7340L; 7220J; 7360F

1 引 言

具有密闭壳结构的 C_{60} , C_{70} 和其它的 fullerenes 材料因具有若干重要性质^[1-4]而引起人们的普遍兴趣, 与其所含杂质有关, 他们可以是绝缘体、半导体、金属化合物或超导体^[5-7]. 一种大量生产 fullerenes 材料方法的发展^[8,9]促进了 C_{60} 或 $C_{60/70}$ 固体膜的电学性质和光学性质的研究, 非掺杂固体 C_{60} 是 n 型半导体, 掺杂与非掺杂固体 C_{60} 都有可能与其它半导体形成异质结^[10-12], 因此固体 C_{60} 的掺杂、载流子输运以及其与各种金属、各种半导体的接触性质已是十分令人感兴趣的和重要的课题之一^[5,13-16]. 扫描隧道电子显微镜 (STM)、扫描隧道谱 (STS) 和原子力电子显微镜 (AFM) 等测量指出, 硅表面与 C_{60} 膜之间因电荷转移和相互成键而有比较牢固的吸附作用^[17-19]. 但就我们所知, 目前尚少有人直接研究固体 C_{60} 与硅接触的电学性质.

本文旨在报道非掺杂固体 C_{60} /(n, p)-Si 异质结的整流特性和能带模型, 以单晶硅的

* 国家自然科学基金资助的课题.

能带为基准对固体 C_{60} 的能带参数的确定以及 C_{60}/Si 异质结高频 $C-V$ 特性的温偏效应及其解释.

2 实验与结果

2.1 样品制备

所用样品有两种,一种是以正面抛光的、背面磨平的、电阻率为 $30 \Omega \cdot cm$ 的、 $\langle 111 \rangle$ 晶向区熔 n 型硅单晶片为衬底的 $C_{60}/n-Si$ 接触,另一种是电阻率为 $2-4 \Omega \cdot cm$ 的、 $\langle 111 \rangle$ 晶向的 p 型硅外延片为衬底的 $C_{60}/p-Si$ 接触. 作为制作样品的第一步,在前者的硅片背面真空蒸发金膜(厚度约为 $500 nm$)作为欧姆接触,后者的硅片背面真空蒸发铝膜(厚度约为 $1000 nm$),并在氮气中 $500^\circ C$ 合金化 $30 min$,以便形成良好的欧姆接触. 为了去除硅片正面的氧化物,将两种硅片在稀 HF 酸溶液($HF:H_2O=1:20$)中漂洗 $20 s$,并立刻在去离子水中清洗干净和用氮气吹干,紧接着将硅片送进超高真空蒸发室进行 C_{60} 膜淀积. C_{60} 粉末用传统的交流电弧法生产,并用液体色层分析法重复提纯制备. 在真空度高于 $(10-9) \times 133.322 Pa$ 的 Balzers UMS-500 UHV 系统中,把纯度为 99.9% C_{60} 粉末加热升华到上述硅片正面上,淀积过程中硅片的温度保持为 $200^\circ C$. 在硅片上形成一层均匀的多晶 C_{60} 膜(X 射线衍射测量表明它具有面心立方结构),其淀积速率为 $1 nm/min$,膜的厚度为一个石英晶体振荡器适时监测. 在同一超高真空系统中,面积为 $5.03 \times 10^{-3} cm^2$ 的金属(钛或铌)电极通过蒸发淀积在 C_{60} 膜上,淀积时样品温度保持为 $100^\circ C$. C_{60} 膜的最终厚度用一表面剖析仪(Sloan; Dektak 3030 ST)校测为 $200 nm$.

2.2 固体 C_{60}/Si 异质结电流-电压和电流-温度特性

图 1 示出 $Ti/C_{60}/n-Si$ 结构的 $J-V$ 曲线. 由图 1 可见, $Ti/C_{60}/n-Si$ 结构具有很强的整

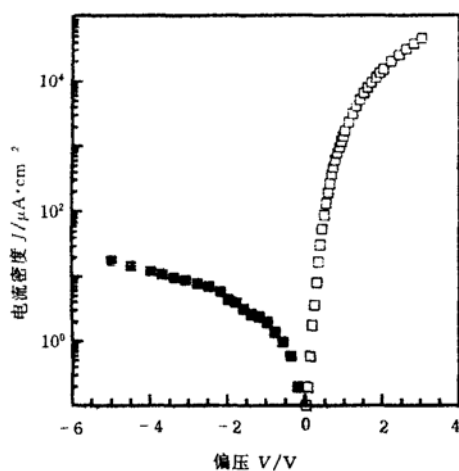


图 1 在半对数坐标中 $Ti/C_{60}/n-Si$ 结构的 $J-V$ 曲线 $T=280 K$

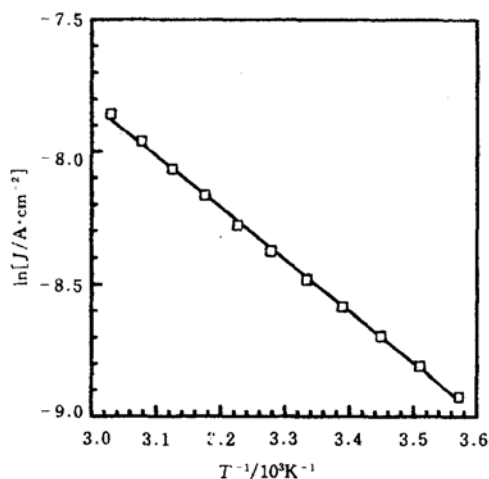


图 2 $Ti/C_{60}/n-Si$ 结构的 $J-T^{-1}$ 的关系 正向偏压为 $0.5 V$

流作用, 在偏压为 ± 2 V 时, 其整流比大于 3×10^3 倍. 在正向偏压小于 0.3 V 时, 曲线近似于直线, 表明电流随正向电压指数地增长. 当正向偏压大于 0.3 V 时, 曲线的弯曲程度逐步加大, 这是由于样品内部串联电阻 R_s 造成部分电压降随电流增大所致, 图 1 的 J - V 曲线可以用

$$J = J_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V - A_e J R_s)}{nkT} \right] - 1 \right\} \quad (1)$$

表示. 其中 J_0 为与温度有关的反向饱和电流, q 为电子电荷, A_e 为样品的电极面积, n 为理想因子, k 为玻耳兹曼常数. 由图 1 数据按(1)式拟合得出图 1 样品的 $R_s = 2.0 \times 10^4 \Omega$, $n = 3.5$.

图 2 示出图 1 样品在正向偏压为 0.5 V 时, 电流对数与温度倒数的关系. 图 2 中曲线的线性很好, 利用最小二乘法将这些数据进行拟合, 可以得出 J_0 也是温度的指数函数, 即

$$J_0 = J_{00} \exp(-q\phi_{\text{eff}}/kT), \quad (2)$$

其中 $q\phi_{\text{eff}}$ 为整流结的有效势垒高度, 一般情况下, 它与 C₆₀、硅的能带结构, 以及与它们的费密能级有关(见后文), 对于图 1 样品, $q\phi_{\text{eff}}$ 为 0.30 eV.

Ti/C₆₀/p-Si 结构也具有强整流作用, 但导电极性与 Ti/C₆₀/n-Si 结构的相反, 即前者的正向偏压为负的, 后者的为正的. 在温度为 300 K 时, Ti/C₆₀/p-Si 结构的 J - V 曲线如图 3 所示, 在偏压为 ± 2 V 时, 其整流比大于 10^4 倍. 用类似于上述的方法, 由图 3 数据按(1)式拟合得到图 3 样品的 $R_s = 2.8 \times 10^4 \Omega$, $n = 2.6$.

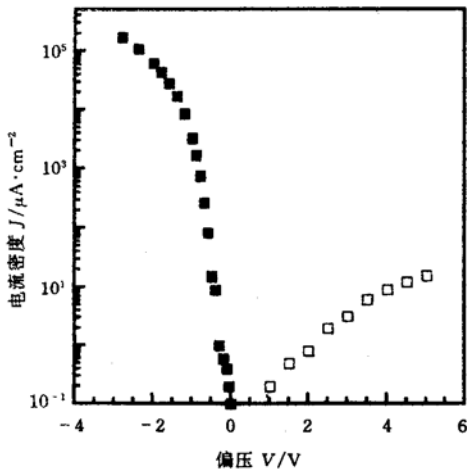


图 3 Ti/C₆₀/p-Si 结构的 J - V 曲线 $T = 300$ K

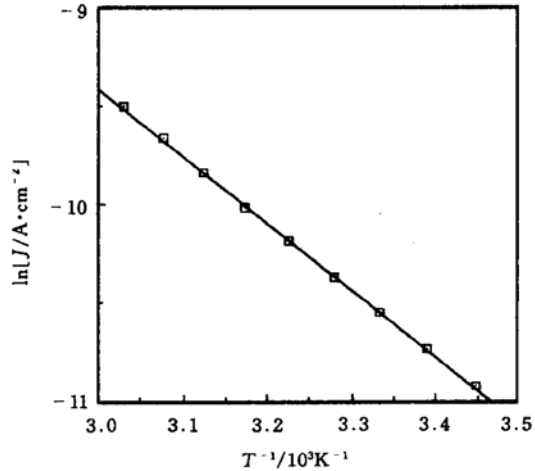


图 4 Ti/C₆₀/p-Si 结构的 J - T^{-1} 的关系 正向偏压为 -0.5 V

在偏压为 -0.5 V 时, Ti/C₆₀/p-Si 结构电流与温度关系示于图 4. 由图 4 可见, 电流是温度的指数函数. 由图 4 的数据可以求出图 3 样品有效势垒高度 $q\phi_{\text{eff}}$ 为 0.48 eV.

Ti/C₆₀/n-Si 和 Ti/C₆₀/p-Si 的导通电压极性相反这一事实表明, 造成上述强整流作用的势垒不存在于钛金属和固体 C₆₀ 的接触界面附近, 而存在于 C₆₀ 膜与硅的接触界面附近.

2.3 固体 C_{60} /Si 异质结能带模型

为了更深入地了解和解释 C_{60} 与硅形成异质结的机制, 我们引进 C_{60} /Si 异质结的能带模型, 如图 5 所示. 图 5(a) 示出非掺杂固体 C_{60} 与 n 型硅在接触之前各自的能带, 其中符号的脚注“1”表示 C_{60} , “2”表示硅. χ , $q\phi_m$, E_g 依次表示它们的亲和能、功函数、禁带宽度. E_{vac} 表示真空静止电子能级. E_c , E_v , E_F 依次表示它们的导带底, 价带顶、费密能级. ΔE_c 和 ΔE_v 分别表示 C_{60} 与硅之间导带底能量差以及价带顶能量差. 图 5(a) 中硅的费密能级 E_{F2} 高于 C_{60} 的 E_{F1} 是与 C_{60} /n-Si 异质结正导通电压相应的. C_{60} 费密能级处于禁带上半部并接近于禁带中央是因为它是非掺杂的. 图 5(b) 为 C_{60} 与 n 型硅理想接触能带图, 其中 V_{b1} 和 V_{b2} 分别表示降在空间电荷区的 C_{60} 一侧和硅一侧的电势差. 两电势差之和对应的电势能 $q(V_{b1} + V_{b2})$ 等于接触之前两费密能级之差 ($E_{F2} - E_{F1}$). 由于 C_{60} 与硅之间晶格失配等会在接触界面引进界面态, 这些界面态会俘获来自两边半导体的电子, 使界面带负电并进一步改变 C_{60} /n-Si 异质结能带的形状, 见图 5(c) 所示. 由图 5(c) 可知, 硅导带电子要转移到 C_{60} 导带需要越过 $q\phi_{eff} = (\Delta E_c + \Delta qV_{b2})$ 这样一个能量高度 (有效势垒). 当改变正反向偏压时, 它控制了 C_{60} /p-Si 异质结的导通与截止. 图 5(d) 为固体 C_{60} /p-Si 异质结的能带图. 由图 5(d) 可见, p 型硅价带的空穴要到达 C_{60} 价带需要越过一个有效势垒高度, $q\phi_{eff} = \Delta E_v + q(V_{b1} + V_{b2})$. 同样, 偏压是通过改变这一势垒高度来改变 C_{60} /p-Si 异质结的导通状态的.

图 5 所示异质结硅半导体一侧的势垒 qV_{b2} 可以通过异质结高频电容测量确定. C_{60} /Si 高频电容 C 是由 C_{60} 一侧的耗尽层电容 $C_{C_{60}}$ 和硅一侧的耗尽层电容 C_{Si} 串联而成, 即

$$1/C = 1/C_{C_{60}} + 1/C_{Si}. \quad (3)$$

一般在异质结自建势的驱动下, 厚度 (200 nm) 很薄的非掺杂固体 C_{60} 膜是完全耗尽的 (见后文), 因此 $C_{C_{60}}$ 可以表示为

$$C_{C_{60}} = A_e \epsilon_{C_{60}} \epsilon_0 / d_{C_{60}}, \quad (4)$$

其中 $d_{C_{60}}$ 为 C_{60} 膜厚度, 我们已测定固体 C_{60} 的相对介电常数 $\epsilon_{C_{60}}$ 为 3.7 ± 0.1 (见后文). 利用这一结果和已知的

C_{60} 膜厚以及样品的电极面积 A_e 由 (4) 式求得 $C_{C_{60}}$ 为 82.4 pF. 硅表面势垒电容是由表面势 ϕ_s (在偏压为零时, $\phi_s = V_{b2}$) 决定的^[20], 在少数载流子可以忽略的情况下, 对于 p 型半

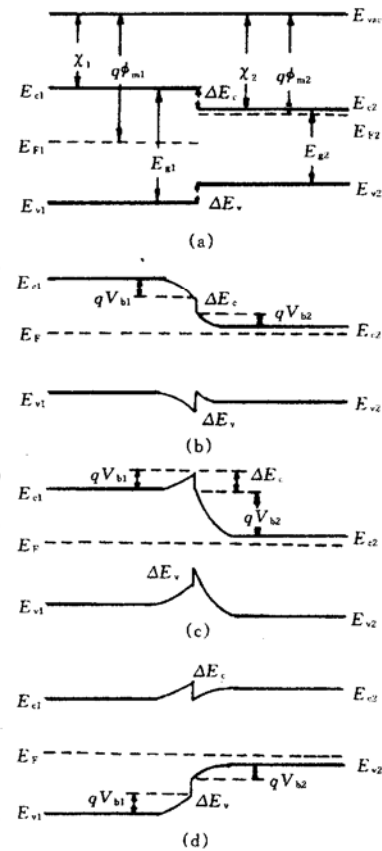


图 5 非掺杂固体 C_{60} /Si 异质结能带示意图 (a) 为接触前 C_{60} 和 n 型硅的能带; (b) 为理想 C_{60} /n-Si 异质结能带; (c) 为实际 C_{60} /n-Si 异质结能带; (d) 为 C_{60} /p-Si 异质结能带

导体, 它可以表示为

$$C_{\text{Si}} = A \epsilon_{\text{Si}} \epsilon_0 [1 - e^{-\beta \psi_s}] / \{2L_D F(\beta \psi_s)\} \quad (5)$$

和

$$F(\beta \psi_s) = [e^{-\beta \psi_s} + \beta \psi_s - 1]^{1/2} \quad (6)$$

以及

$$L_D = (\epsilon_{\text{Si}} \epsilon_0 kT / N_A q^2)^{1/2}, \quad (7)$$

其中 L_D 为德拜长度, $\beta = q/kT$, N_A 为硅中的浅受主浓度. 由稳态高频 C-V 曲线测量分析得知, 图 3 Ti/C₆₀/p-Si 样品硅半导体中的浅受主浓度为 $6.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 零偏压对应的样品电容为 74.5 pF, 根据这些数据和已知的 $C_{\text{C}_{60}}$ 由(3)和(5)–(7)式可以计算出 qV_{b2} 为 0.01 eV. 用同样的测量方法得到图 1 Ti/C₆₀/n-Si 样品硅半导体中的浅施主浓度为 $5.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, 零偏压样品的电容为 19.9 pF, 利用这些数据和同样的方法可以算出样品的 qV_{b2} 为 0.17 eV.

由上述测量数据和图 5 的 C₆₀/Si 异质结的能带模型可以推算出固体 C₆₀ 能带结构的若干参数, 从 Ti/C₆₀/n-Si 的 qV_{b2} 和有效势垒高度可知, 固体 C₆₀ 和硅导带底的能量差 ΔE_c 为 0.13 eV, 以及固体 C₆₀ 的电子亲和能 χ_1 , $\chi_1 = \chi_2 - \Delta E_c = 3.92 \text{ eV}$, 其中硅的亲和能 χ_2 为 4.05 eV. 由 Ti/C₆₀/p-Si 的 qV_{b2} 和有效势垒高度可知固体 C₆₀ 和硅价带顶的能量差 $\Delta E_v < 0.47 \text{ eV}$, 并进一步得知固体 C₆₀ 的禁带宽度 $E_{g1} < 1.72 \text{ eV}$, 其中用到 300 K 时硅的禁带宽度 1.12 eV.

2.4 Nb(或 Ti)/C₆₀/Si 结构温偏效应

Nb(或 Ti)/C₆₀/Si 结构的高频(1 MHz) C-V 特性与样品是否在某一温度和某一时间间隔内施加过某偏压(简称温偏)有关. 图 6 示出温度 360 K 时, 温偏对 Nb/C₆₀/p-Si 的 C-V 特性的影响. 其中曲线 a 为温偏之前的 C-V 曲线, 曲线 b 为结构经负温偏(−3.0 V, 10 min)之后正扫描 C-V 曲线, 曲线 c 为紧接曲线 b 末了再经正温偏(40 V, 10 min)后的回扫 C-V 曲线, 曲线 b 的平台意味着在 0–23 V 的电压范围内, 结构总电容不随偏压变化. 这一事实表明, 整个 C₆₀ 层处于耗尽状态以及硅表面处于空穴(多子)强累积状态. 在 C₆₀ 层完全耗尽的情况下, Nb/C₆₀/p-Si 结构与 MIS 结构类似, 只有一条例外, 即前者的硅表面不会出现反型, 因为有微弱的反向电流存在. 由于存在这种相似, 可以用 MIS 结构的理论^[20]解释图 6 的温偏效应. 根据 MIS 结构理论, Nb/C₆₀/p-Si 的平带电压可以表示为

$$V_{\text{FB}} = -A_e (Q_{\text{C}_{60}} + Q_{\text{it}}) / C_{\text{C}_{60}} + \phi_{\text{NbSi}}, \quad (8)$$

以及

$$Q_{\text{C}_{60}} = \frac{1}{d_{\text{C}_{60}}} \int_0^d x \rho_{\text{C}_{60}}(x) dx, \quad (9)$$

其中 Q_{it} 为硅表面处于平带时, 单位面积 C₆₀/p-Si 界面缺陷束缚电荷, ϕ_{NbSi} 为铌和硅的功函数差, $Q_{\text{C}_{60}}$ 为单位面积 C₆₀ 膜中影响硅半导体表面层的有效电荷, $\rho_{\text{C}_{60}}$ 为 C₆₀ 层中体电荷密度, 如果假设 C₆₀ 膜中含有可动负离子, 则图 6 所示的温偏效应可以获得圆满的解释, 即

在温偏处理之前, 可动负离子处于热平衡态, 主要分布在靠铌电极一侧, 它们对硅表面层的影响比较小, 结构的平带电压也在零电压附近. 在负温偏过程中, 负离子被电场赶到 $C_{60}/p\text{-Si}$ 界面附近, 造成 p 型硅表面层出现多数载流子(空穴)强积累, 使得在负温偏后的 $C\text{-}V$ 曲线向正电压方向移动, 并具有大的正平带电压 28.0 V (平带电容 $C_{\text{FB}} = 56.2\text{ pF}$). 在紧接着的正温偏处理中, 可动负离子被电场吸引到铌电极附近, 使它们对硅表面层的影

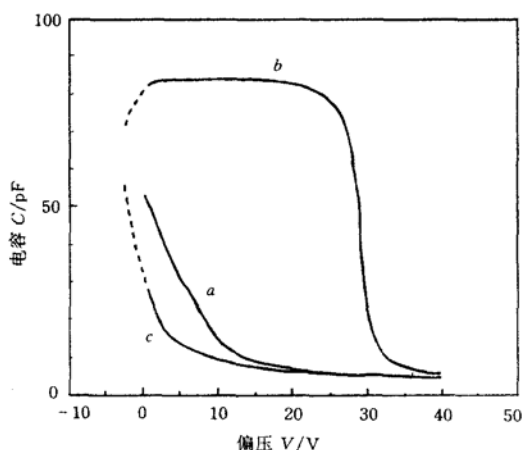


图6 温偏处理对 $\text{Nb}/C_{60}/p\text{-Si}$ 结构的高频 $C\text{-}V$ 曲线的影响 电子扫描速度为 25 V/s ; 虚线为进入正偏压部分

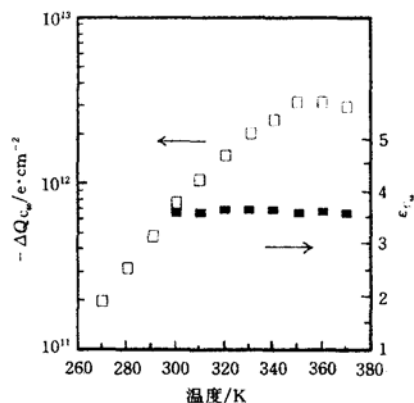


图7 C_{60} 层中热激活可动负离子电荷密度和 C_{60} 相对介电常数与温度的关系 $\square$ 为可动负离子电荷; $\blacksquare$ 为相对介电常数

响最小, 相应地 $C\text{-}V$ 曲线向负电压方向移动到原始曲线 a 的左边, 平带电压为 -2.5 V . 将负温偏后结构的平带电压减正温偏后的平带电压, 可得

$$\Delta V_{\text{FB}} = -A_e \Delta Q_{C_{60}} / C_{C_{60}}, \quad (10)$$

其中 $\Delta Q_{C_{60}}$ 为单位面积 C_{60} 层热激活动可动负离子电荷. 对于图 6 所示的样品, $\Delta V_{\text{FB}} = 30.5\text{ V}$, 由(10)式可得 $\Delta Q_{C_{60}} = 3.1 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$. 随着温偏和测量温度的降低, 温偏效应越来越小, 测量的热激活可动负离子也越来越少, 见图 7 的空心方形数据. 由图 7 可见, 当温度低于 260 K 时, 只有很少一部分可动负离子是热激活并为电场所动, 在 260 到 310 K 的温度范围内, 热激活可动负离子浓度几乎是随温度指数上升的, 在温度高于 350 K 以后, 可动负离子完全进入松弛状态. 根据图 7 中数据可以估算固体 C_{60} 膜中可动负离子的激活能为 0.365 eV .

如前所述, 负温偏后, $\text{Nb}/C_{60}/p\text{-Si}$ 结构 $C\text{-}V$ 曲线的平台是 C_{60} 层电容. 利用这一电容由(4)式可以计算出 C_{60} 的相对介电常数 $\epsilon_{C_{60}}$, 见图 7 的实心方形数据. 由图 7 可见, 在 $300\text{-}370\text{ K}$ 的温度范围内, C_{60} 的相对介电常数与温度无关, 其数值为 3.7 ± 0.1 .

3 讨 论

固体 C_{60}/Si 异质结强整流作用的发现, 以及固体 C_{60} 电子亲合能和禁带宽度的实验

确定, 对于进一步研究固体 C_{60} 的载流子输运、 C_{60} 与硅半导体的相互作用(如电荷转移、成键状态等等)以及异质结的导电机制, 甚至还有光电转换等都是十分有意义的。我们测量的固体 C_{60} 的电子亲和能 3.92 eV 比用紫外光电子能谱(UPS)测量的带负电的孤立 C_{60} 分子所得到的 2.6–2.8 eV^[21] 大得多。关于 C_{60} 的分子轨道与范德瓦耳斯固体 C_{60} 的能带之间的联系和差别, 理论上作了不少考虑, 实验上也用了多种测量技术(主要是 X 射线光电子能谱和从紫外到红外的光电子能谱等)进行测量, 力求以精确的数据确定它们的关系, 但就电子亲和能而言, 目前尚少有关于这种差别的报道。

我们测量的以硅为衬底的固体 C_{60} 膜的禁带宽度 $E_g < 1.72$ eV, 与固体 C_{60} 膜光电导测量的 1.7 eV^[22] 以及用固体 C_{60} 膜光吸收得到的 1.64 eV^[23] 是一致的, 但是与电子能量损失谱(EELS)测量得到的 1.8 eV^[24], 与 X 射线光电子能谱测量得到的 1.9 eV^[25], 以及与椭圆偏振光测量的 2.3 eV^[26] 等结果是不同的。它们都超出我们结果给的限制范围。

Nb/ C_{60} /p-Si 结构的温偏效应揭示出固体 C_{60} 膜包含着为数不少的可动负离子。关于这些离子的起源是我们关心的问题。很清楚固体 C_{60} 晶格是个相当空旷的结构, 在室温附近, 它是面心立方结构, 晶格常数为 1.4 nm, 最近邻距离为 1 nm(C_{60} 的半径为 0.35 nm)。这样的材料能以间隙的方式包含大量的其它分子。新近陈等^[27] 的工作指出固体 C_{60} 能包含大量的氮, 而且在其晶格中是可动的, 但未提供这些氮是否带电的信息。目前常用的生产 C_{60} 粉末的方法是在氮气中进行的, C_{60} 的粉末难免有氮的沾污, 而且我们的测量是在空气中进行的, 受空气的污染也是有可能的。这些污染都有可能是可动负离子的起源。

我们测量的固体 C_{60} 的相对介电常数 3.7 ± 0.1 比 Hebard 等用 Al/ C_{60} /Al 结构低频电容测量的 4.4^[28] 以及 Hansen 等用椭圆偏振光测量固体 C_{60} 晶体的电子能量损失谱测量的结果 4.6^[24] 小得多, 但是与 Ren 等用椭圆偏振光测量固体 C_{60} 膜的结果 3.6^[26] 一致。Hebard 等在测量时把非掺杂的固体 C_{60} 视为绝缘体, 未计及漏电的影响, 其测量结果偏大是很自然的。在我们的测量中, 反向偏置的 C_{60} /p-Si 异质结的漏电是微小的, 它对高频电容测量的影响可忽略不计, 因此由平台电容算得的 C_{60} 介电常数是准确的。

4 结 论

报道了非掺杂固体 C_{60} /Si 异质结的强整流作用, 结合异质结的 J - V , J - T 和 C - V 等测量以及能带图求出固体 C_{60} 膜的电子亲和能为 3.92 eV 和禁带宽度为 $E_g < 1.72$ eV。Nb/ C_{60} /p-Si 结构的温偏效应揭示出固体 C_{60} 膜含有可观的可动负离子电荷, 其热激活能为 0.365 eV。利用 Nb/ C_{60} /p-Si 结构的高频电容准确测定固体 C_{60} 的相对介电常数为 3.7 ± 0.1 。上述结果对于进一步研究固体 C_{60} 的物理性质以及固体 C_{60} /Si 异质结的特性是十分有用的。

工作中我们和韩汝珊教授进行过十分有益的讨论以及邢妙香帮助做了实验样品, 在此表示谢意。

[1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **318**(1985), 162.

[2] R. F. Curl and R. E. Smalley, *Science*, **242**(1988), 1017.

- [3] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Hosamili, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh and F. A. Thiel, *Nature (London)*, **350**(1990), 320.
- [4] H. Kroto, *Science*, **242**(1988), 1139.
- [5] J. Mort, R. Ziolo, M. Machonkin, D. R. Huffman and M. I. Ferguson, *Chem. Phys. Lett.*, **186**(1991), 248.
- [6] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature*, **350**(1991), 606.
- [7] M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, R. C. Haddon, A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zahurak, A. V. Makhija, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2930.
- [8] W. Kratschmer, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.*, **170**(1990), 167.
- [9] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, **347**(1990), 354.
- [10] H. Yonehara and C. Pac, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 575.
- [11] K. M. Chen, Y. Q. Jia, S. X. Jin, K. Wu, W. B. Zhao, C. Y. Li and Z. N. Gu, *J. Phys.: Condensed Matter*, **6**(1994), L367.
- [12] 陈开茅、贾勇强、金酒轩、吴克、李传义、顾镇南、周锡煌, *半导体学报*, **15**(1994), 716.
- [13] K. Pichker, M. G. Harrison, R. H. Friend and S. Pekker, *Synthetic Metals*, **55-57**(1993), 3229.
- [14] J. Mort, M. Machonkin, R. Ziolo and I. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 1829.
- [15] S. Modesti *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 2469.
- [16] T. R. Ohono, Y. Chen, S. E. Harvey, G. H. Kroll, J. H. Weaver, R. E. Haufler and R. E. Smalley, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 13747.
- [17] S. Maruno, K. Inanaga and T. Izu, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 1339.
- [18] X. D. Wang, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Nishina and T. Sakurai, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 15923.
- [19] T. Thundat, R. J. Warmack, D. Ding and R. N. Compton, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 891.
- [20] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981), p. 362.
- [21] S. H. Yang, C. L. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **139**(1987), 233.
- [22] M. Hosoya, K. Ichimura, Z. H. Wang, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus and P. G. Eklund, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 4981.
- [23] A. Skumanich, *Chem. Phys. Lett.*, **182**(1991), 486.
- [24] P. L. Hansen, P. J. Fallon and W. Kratschmer, *Chem. Phys. Lett.*, **181**(1991), 367.
- [25] J. H. Weaver, J. L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. R. Ohno, G. H. Kroll, N. Troullier, R. E. Haufler and R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 1741.
- [26] S. L. Ren, Y. Wang, A. M. Rao, E. McRae, J. M. Holden, T. Hager, Kaian Wang, Wen-Tse Lee, H. F. Ji, J. Selegue and P. C. Eklund, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 2678.
- [27] C. P. Chen, S. Mehta, L. P. Fu, A. Petrou, F. M. Gasparini and A. Hebard, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 739.
- [28] A. F. Hebard, R. C. Haddon, R. M. Fleming and A. R. Kortan, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 2109.

ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF SOLID C_{60} /Si HETEROJUNCTIONS

RECTIFYING PROPERTIES, ENERGY-BAND MODELS, AND BIAS-TEMPERATURE EFFECT

CHEN KAI-MAO JIA YONG-QIANG JIN SI-XUAN WU KE LI CHUAN-YI

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

GU ZHEN-NAN ZHOU XI-HUANG

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

(Received 6 October 1994)

ABSTRACT

This work investigates electrical properties of contacts between undoped solid C_{60} and n- or p-type Si. Current-voltage measurements show that the two contacts result in strong rectification with opposite conduction directions, indicating two different kinds of barriers for carrier transportation at the interface of the two contacts. Current-temperature measurements show that the current is an exponential function of reciprocal temperature, from which we estimate the effective barrier height to be 0.30 and 0.48 eV for C_{60} /n-Si and C_{60} /p-Si, respectively. Within energy-band models we interpret successfully the above experimental results. Based on the energy-band model and experimental data we derived the electron affinity of solid C_{60} film to be 3.92 eV and its energy gap to be below 1.72 eV. High-frequency capacitance-voltage measurements show that bias-temperature treatments have considerable effect on the C-V characteristics of the heterojunction. Assuming the existence of mobile negative charges in the solid C_{60} film we explain the effect successfully and estimate the density of the negative charges to be $3.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. By use of the C-V results we determine the dielectric constant of the solid C_{60} film to be 3.7 ± 0.1 in the temperature range of 300–370 K.

PACC: 7340L; 7220J; 7360F