

硫掺杂 C_{60} 薄膜电学性质研究^{*}

陈光华¹⁾²⁾ 姚江宏²⁾ 王永谦²⁾ 邹云娟²⁾

1)(北京工业大学应用物理系, 北京 100022)

2)(兰州大学物理系, 兰州 730000)

(1996 年 10 月 8 日收到)

对硫掺杂 C_{60} 薄膜样品在 433 K 进行真空退火, 并测量了其电导率随温度的变化关系. 发现硫掺杂后 C_{60} 薄膜的电导激活能减小, 电导率显著增大. 电导率随温度的变化曲线在 368 K 到 388 K 的范围内, 存在一个电导率与温度的关系不严格遵循指数规律的过渡区, 在过渡区的两侧硫掺杂的 C_{60} 薄膜则表现出明显的半导体特性, 这是由于在不同温度范围内样品中硫分子的结构相变所引起的.

PACC: 7280; 7290; 7360F

1 引 言

近年来, 人们对 C_{60} 和其他富勒烯分子材料进行了大量的研究, 揭示出富勒烯许多有趣的物理、化学特性和潜在的应用前景^[1-3]. 由于 C_{60} 分子独特的结构和化学性质, 可在球内、球上或球外加上其他原子或分子基团, 经化学修饰或间隙掺杂成为具备各种独特性质的各类衍生物, 从而应用于不同领域. 因此, C_{60} 掺杂效应一直是人们所感兴趣的课题之一. 由于 C_{60} 是一种直接带隙型分子半导体, 经过掺杂可以形成 n 型和 p 型半导体材料, 也有希望制成 pn 结, 故近来人们对 C_{60} 的半导体特性倍加关注. 有关硼或氮替位式掺杂富勒烯^[4,5]以及碘或磷的间隙式掺杂 C_{60} ^[6,7]的制备和特性已有报道. 最近, 已有人对硫掺杂 C_{60} 膜的制备、结构以及电子自旋共振 (ESR) 特性进行了研究^[8,9], 但到目前为止, 我们还没有见到有关硫掺杂 C_{60} 薄膜电学性质的报道. 本实验对 C_{60} 薄膜进行硫掺杂, 目的在于实现 C_{60} 的 n 型掺杂, 从而改善其导电性能. 本文用 C_{60} 粉和硫粉共蒸发的方法制备硫掺杂 C_{60} 薄膜, 并对其电学性质进行了研究, 最后对实验结果进行了初步探讨.

2 实 验

实验所用 C_{60} 粉末由常规的交流电弧方法得到. 硫掺杂 C_{60} 薄膜是采用升华硫和高纯 C_{60} 粉末同时蒸发的方法制备的. 制备时, 首先取 20 mg 纯度为 99.9% 的 C_{60} 粉末放入钼

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

舟中, 5 mg 高纯升华硫放入相邻的石英舟中, 在 2.66×10^{-4} Pa 的真空中, 对粉末样品进行预热处理, 以除去 C_{60} 粉末中残存的有机溶剂. 然后将钼舟加热至 833 K, 使 C_{60} 开始蒸发, 并根据不同掺硫量的要求, 同时将石英舟的温度控制在 363—393 K, 使硫与 C_{60} 同时蒸发, 蒸发时真空度为 7.98×10^{-4} Pa, 衬底与热源间的距离为 6 cm, 衬底为玻璃和高阻硅片, 衬底温度为 333 K, 经 8 h 沉积后, 薄膜厚度约 800 nm. 所得薄膜中的硫含量是通过元素分析法测定的.

测量电导率前, 在膜上蒸发间距 0.4 cm、长 1.2 cm 的银电极. 实验表明银电极在 100 V 内均为欧姆接触, 因而所有测量均在 100 V 以下进行. 测量时升温 and 降温速率均为 2 K/min, 所有测量均在无光照、高于 6.67×10^{-4} Pa 的真空下进行, 以避免氧对测量结果的影响.

3 结果与讨论

图 1 为共蒸发硫掺杂 C_{60} 膜在 433 K 下, 8 h 退火的恒温过程中电导率随时间的变化曲线. 从图中可看到, 开始时电导率随退火时间的增长而逐渐增大, 6 h 后基本达到稳定, 此时电导率比退火前增大约三个数量级. 另外需要指出的是: 在随后的电导率随温度的变化关系测试中, 样品再次升温 and 降温时, 电导率随温度的变化曲线基本都能重合, 因而可以认为氧的影响已被消除. 所以硫掺杂 C_{60} 薄膜的电学性质的变化可归因于 C_{60} 薄膜中硫杂质的影响. 图 2 曲线 a 是该膜在 433 K, 8 h 退火后, 电导率与温度的依赖关系曲线. 很明显该曲线可分为三段, 在较高温区和较低温区, 表现为斜率不同的两段曲线, 它们均服从 $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ 的指数规律, 表现出明显的半导体特性, 式中 σ_0 是电导率前因子, E_a 为激活能, k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度. 而在中间温区为过渡区, 不再严格服从指数规律, 该现象可以从下面的讨论予以说明. 从低温区的直线, 我们可以得到样品的

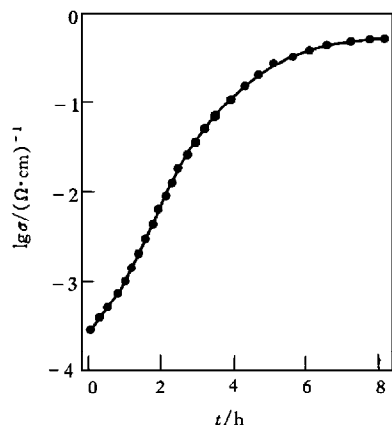


图 1 硫掺杂 C_{60} 薄膜 433 K 恒温过程中电导率随时间的变化

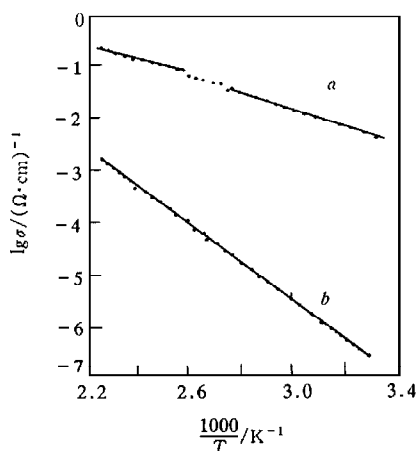


图 2 硫掺杂 C_{60} 薄膜(曲线 a)和 C_{60} 薄膜(曲线 b)在 433 K 经 8 h 退火后电导率与温度的关系

杂质激活能为 0.28 eV , 室温电导率 $\sigma(298 \text{ K}) = 4.8 \times 10^{-3} (\text{S/cm})$; 从高温区的直线得到杂质激活能为 0.22 eV . 为对比起见, 图 2 曲线 *b* 给出了 C₆₀ 薄膜的电导率与温度的关系, 从该曲线可得到 C₆₀ 薄膜的激活能为 0.69 eV , 室温电导率为 $\sigma(298 \text{ K}) = 2.4 \times 10^{-7} (\text{S/cm})$. 通过与纯 C₆₀ 薄膜电导率比较, 可发现硫掺杂后, C₆₀ 薄膜的电导率显著提高, 室温电导率提高约 4 个数量级; 电导激活能却显著减小. 我们测得硫掺杂 C₆₀ 膜具有 n 型导电性, 这表明对 C₆₀ 膜进行硫掺杂后, 在引入施主能级的同时, 也提供了多余电子, 从而使薄膜的电导率显著增大.

我们测量了不同硫掺杂浓度的 C₆₀ 膜电导率与温度的依赖关系, 结果如图 3 所示. 从图中可以明显看出, 一定量的硫掺杂即可以使 C₆₀ 膜的电导率显著提高, 而且对不同硫掺杂浓度的样品, 其电导率随温度的变化关系曲线都很类似, 均遵循指数规律, 具有明显的半导体特性. 从图 3 中的各条直线, 可以得到不同硫掺杂浓度的 C₆₀ 薄膜的室温电导率 $\sigma(298 \text{ K})$ 、高温区电导激活能 E_{ah} 和低温区激活能 E_{al} , 结果如表 1 所示. 可以看出室温电导率随硫含量的增加而迅速增大, 当硫含量从 $0.01 \text{ wt\%}$ 增加到 $0.1 \text{ wt\%}$ 时, 室温电导率增加了 3 个数量级, 而样品低温区的激活能 E_{al} 则从 0.59 eV 减小到 0.20 eV , 并趋于饱和. 我们认为这是由于随杂质浓度的升高, C₆₀ 薄膜的费密能级逐渐上移, 从而激活能减小; 而当杂质硫浓度达到 $0.05 \text{ wt\%}$ 时, 费密能级开始进入导带底的尾部定域态, 因而费密能级随杂质浓度的升高移动缓慢, 表现为激活能随杂质浓度的变化趋于平缓.

从图 3 中我们看到了另一个令人感兴趣的现象, 硫掺杂 C₆₀ 薄膜的电导率与温度的关系曲线上都存在一个过渡区, 其温度范围为 $368\text{--}388 \text{ K}$. 过渡区两侧电导率与温度的关系都遵循指数规律, 而过渡区本身却并不严格服从指数规律. 另外, 对每条曲线而言, 过渡区左侧即高温区的激活能 E_{ah} 总是小于过渡区右侧(低温区)的激活能 E_{al} , 这表明相对于低温区而言, 在高温区样品的费密能级更接近导带底. 我们知道, 对于固态单质硫, 在室温时属于正交晶系, 当加热到 368 K 时发生相变, 变成单斜结构的硫; 进一步加热到 388 K 左右, 将融化为液态的硫. 不难发现硫融化的温度以及从正交结构变为单斜结构的温度, 正好与硫掺杂 C₆₀ 薄膜的电导率-温度曲线中过渡区的上下限温度相同. 由此我们认为, 在硫掺杂 C₆₀ 薄膜的电导率与温度的关系曲线中, 出现过渡区的现象与掺入 C₆₀ 薄膜中的硫分子的存在状态有关; 在不同温度范围内, 硫分子间的相互作用以及 C₆₀ 分子间的作用不同, 从而作为有效施主对电运输的贡献不同, 导致了不同温度区电导激活能的不同.

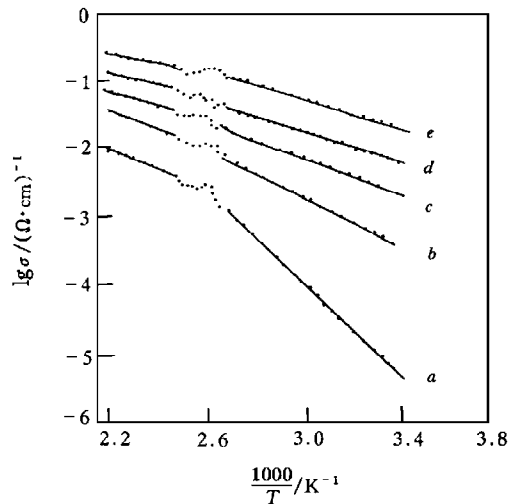


图 3 硫掺杂的 C₆₀ 薄膜在 433 K 经 8 h 退火后电导率与温度的关系 硫含量($\text{wt\%}$)分别是: 曲线 *a* 为 0.01 ; 曲线 *b* 为 0.03 ; 曲线 *c* 为 0.05 ; 曲线 *d* 为 0.08 ; 曲线 *e* 为 0.10

表 1 不同硫掺杂浓度的 C₆₀薄膜的 $\sigma(298\text{ K})$, E_{ah} 和 E_{al}

硫含量/wt %	$\sigma(298\text{ K})/(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$	E_{ah}/eV	E_{al}/eV
0.01	1.0×10^{-5}	0.35	0.59
0.03	4.0×10^{-4}	0.31	0.34
0.05	2.2×10^{-3}	0.22	0.24
0.08	6.7×10^{-3}	0.19	0.22
0.10	1.9×10^{-2}	0.17	0.20

4 结 论

我们用同时蒸发的方法制备了硫掺杂的 C₆₀薄膜, 实现了 C₆₀薄膜的 n 型掺杂. 对 C₆₀薄膜进行 433 K 退火并进行电导率随温度变化的研究表明, 一定量硫掺杂能使 C₆₀薄膜的电导率显著提高; 在室温到 368 K 以及 388—433 K 范围内, 硫掺杂 C₆₀薄膜都有明显的半导体特性, 但其激活能不同; 而在 368—388 K 的温度范围内, 电导率与温度的关系不严格遵循指数规律. 我们认为这是由于掺入 C₆₀薄膜中的硫分子在不同温度范围内的分子状态不同, 从而硫作为有效施主所引入的施主能级以及多余电子有差异, 导致了不同温区电导激活能的不同.

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heach, S. C. O'Brian *et al.*, *Nature* **318**(1985), 162.
- [2] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos *et al.*, *Nature*, **347**(1990), 354.
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, *J. Mater. Res.*, **8**(1993), 2054.
- [4] T. Guo, C. Jin and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 4948.
- [5] T. Pdeep, V. Vijayakrishnan, A. K. Santra *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 10564.
- [6] M. Kobayashi, Y. Akahama, H. Kawamura *et al.*, *Materials Science and Engineering*, **B19**(1993), 100.
- [7] I. Wynlocke, A. D. Darwish, H. W. Kroto *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **225**(1994), 186.
- [8] G. Roth and P. Adelmann, *Appl. Phys.*, **A56**(1993), 169.
- [9] K. Tanaka, H. Ago, K. Yoshizawa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **235**(1995), 217.

ELECTRICAL PROPERTIES OF SULFUR-DOPED C_{60} FILMS

CHEN GUANG-HUA^{a)b)} YAO JIANG-HONG^{b)} WANG YONG-QIAN^{b)} ZOU YUN-JUAN^{b)}

a) (*Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022*)

b) (*Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000*)

(Received 8 October 1996)

ABSTRACT

The temperature dependencies of electrical conductivity of sulfur-doped C_{60} films were measured after annealing at 433K. The results showed that the conductive activation energy decreased and electrical conductivity of C_{60} films increased after sulfur-doping. From the logarithmic curve of the electrical conductivity versus temperature, a transition zone was seen where the conductivity did not vary with temperature exponentially; however, when above 388K or below 368K, sulfur-doped C_{60} films showed obvious semiconductive properties. This phenomenon is due to the phase transformation of sulfur molecules in the film.

PACC: 7280; 7290; 7360F