

硼掺杂富勒烯薄膜电学性质的研究

姚江宏 许京军 张光寅

(南开大学物理系 天津 300071)

陈光华

(北京工业大学应用物理系 北京 100022)

摘要 采用直流电弧放电方法利用硼碳复合棒成功合成了硼掺杂富勒烯, 质谱和 X 射线光电谱等分析手段证实我们制备的硼掺杂富勒烯主要是以 $C_{59}B$ 和 $C_{69}B$ 形式存在; 对硼掺杂富勒烯薄膜样品在 493K 进行了真空退火, 并测量了电导率随温度的变化关系, 发现硼掺杂富勒烯膜的电导激活能减小, 室温电导率比未掺杂富勒烯膜高三个量级, 同时硼掺杂富勒烯膜依然表现出明显的半导体特性

PACC: 7280, 7320, 7155

1 引言

近年来, 人们对 C_{60} 和其它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]. C_{60} 的掺杂一直是人们感兴趣的课题之一. 特别是考虑到它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, 这对于改善 C_{60} 富勒烯导电性质, 实现其在电子材料方面的应用将是非常必要的. 近年来人们对 C_{60} 膜的半导体特性研究倍加关注

理论研究早已证实, 硼或氮原子完全可以替代 C_{60} 分子中的部分碳原子, 形成一种替位式的掺杂富勒烯^[4,5]. 有关硼或氮替位式掺杂富勒烯材料的制备和特性已有报道^[6,7]. 但到目前为止, 我们还未见到有关硼掺杂富勒烯薄膜电学性质的报道. 本文报道利用直流电弧放电方法合成了含有硼掺杂的富勒烯粉末, 对其薄膜电导率进行了测量, 并对实验结果进行了初步探讨

2 实验

硼掺杂富勒烯是利用直流电弧放电方法制备的, 我们以特制的掺硼复合石墨棒作为电弧阴极, 在 2.0×10^4 Pa 氮气保护气氛中, 与高纯石墨棒接触放电, 通过合理控制放电电压、

放电电流和石墨棒接触速率,使电弧在放电过程中产生的高温将石墨碳原子与硼原子充分气化分解发生反应,在高温作用下,碳原子、硼原子和石墨碎片相互碰撞,连接形成各种富勒烯碳灰。将这些碳灰收集起来,经甲苯溶液的萃取、洗涤和水浴蒸馏,然后在 573K 左右高真空中干燥 10h,除去可能残存的少量溶剂,即得到紫黑色的含有硼掺杂的富勒烯粉末。

薄膜制备时,首先取少量硼掺杂富勒烯粉末(主要为 C_{60} 和 $C_{59}B$ 富勒烯团簇)放入钼舟中,在 2.66×10^{-4} Pa 的真空中,对样品进行预处理,以除去粉末中可能残存的有机溶剂。然后将钼舟加热至 833K 进行蒸发,蒸发时的真空度保持在 1.33×10^{-3} Pa,衬底与热源间的距离为 8cm,衬底为玻璃片,衬底温度为室温,经 8h 沉积后,薄膜厚度约为 1.0×10^{-6} m。

电导测量前,在膜上蒸发间距为 0.4cm、长 1.2cm 的银电极。实验表明银接触电压在 100V 内均为欧姆接触,因而所有测量均在 100V 以下进行。测量时升温 and 降温速率均为 2K/min,所有测量均在无光照及高真空条件下进行,以避免氧对测试结果的影响。

3 结果与讨论

我们采用质谱、XPS、Raman、红外等分析手段证实我们制备的富勒烯粉末中含有掺硼富勒烯成份,其主要成份为 C_{60} 、 $C_{59}B$ 富勒烯团簇以及少量的 C_{70} 、 $C_{69}B$ 富勒烯团簇。图 1 是制备的硼掺杂富勒烯粉末样品的快原子轰击 (FAB) 质谱图,从图上我们可以清晰地看到位于 720、721、722 的 C_{60} 质谱峰及其同位素卫星峰,以及位于 $m/z = 736C_{60}O$ 的质谱峰。此外,我们注意到在 720 之前有一高度可同 C_{60} 质谱峰相比似的 $m/z = 719$ 峰,这是在纯富勒烯质谱图上所未观察到的,考虑到自然界中硼原子同位素主要是由 20% ^{10}B 和 80% ^{11}B ,硼的原子量大体是 11,从质量数上分析,我们认为这是 $C_{59}B$ 的质谱峰。与 Guo 等人的^[6]实验结果不同的是,在我们的实验中并没有发现 $C_{58}B_2$ (718)、 $C_{57}B_3$ (717)、 $C_{56}B_4$ (716) 等质谱峰,也就是说没有形成多个硼原子取代富勒烯 C_{60} 中的碳原子,这可能同我们实验条件有关,因为两个以上的硼原子取代富勒烯壳体上的多个碳原子所需的能量更大。 $C_{59}B$ 无疑是最稳定的且丰度是最大的,这同理论研究计算结果相一致^[4,8,9]。同时,在我们的实验质谱图中并没有出现 $C_{60}B_n$ ($n = 1$) 的质谱峰,这表明我们制备的硼掺杂富勒烯是替位式掺杂而不存在硼原子悬挂在富勒烯壳体上的径向式掺杂情况,因而从实验上证实了理论计算提出的 $C_{59}B$ 存在的可能性和稳定性。

为了进一步证实硼原子是取代 C_{60} 笼状分子上的碳原子形成替位式掺杂 $C_{59}B$ 分子,我们对制成的硼掺杂富勒烯样品测定了其 XPS (X 射线光电子能谱),结果见图 2。从谱图上我们可以看到除键能位于 284.7eV 处的 C_{60} 的 C_{1s} 峰外,另一比较强的峰位于 188.8eV,它是典型的 B_{1s} 峰。经分析,此峰是硼取代碳富勒烯的 B_{1s} 峰,这一结果与电负性分析计算出的值是吻合的,该结果也完全证实了硼掺杂富勒烯分子的存在。

对硼掺杂富勒烯的 Raman、红外研究也发现有新的特征峰,其相关结果我们将另文发表。

图 3 为硼掺杂富勒烯膜在 493K、4h 退火恒温过程中电导率随时间的变化曲线。从图中可以看到,开始时电导率随退火时间的增长而逐渐增大,4h 后基本达到稳定,此时电导率比退火前增大近三个量级。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,样品再次升温与降温时,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

消除了,因此这时电学性质的变化可归于富勒烯薄膜中其它杂质的影响 当膜厚大于 $0.4 \times 10^{-6} \text{m}$ 时,我们测量发现电导率随膜厚没有明显的变化,可认为测量的电导率为薄膜体材料中的值,而非表面效应

图 4 是硼掺杂富勒烯和未掺杂富勒烯薄膜在 493K 经 4h 退火后电导率随温度变化的关系曲线,从图上可以得到硼掺杂富勒烯膜的电导率在温度低于 393K 和高于 393K 时,表

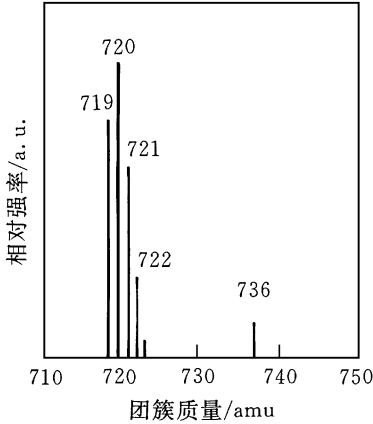


图 1 硼掺杂富勒烯 FAB 质谱图

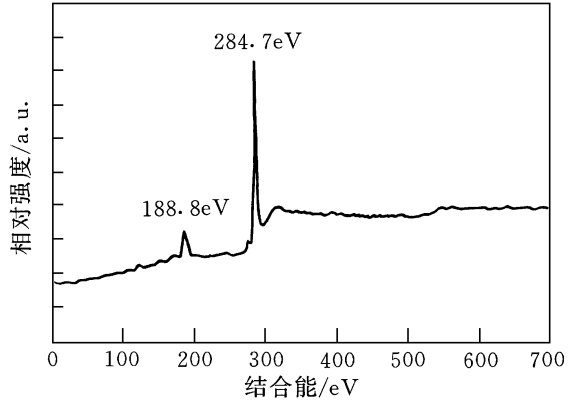


图 2 硼掺杂富勒烯 XPS 谱图

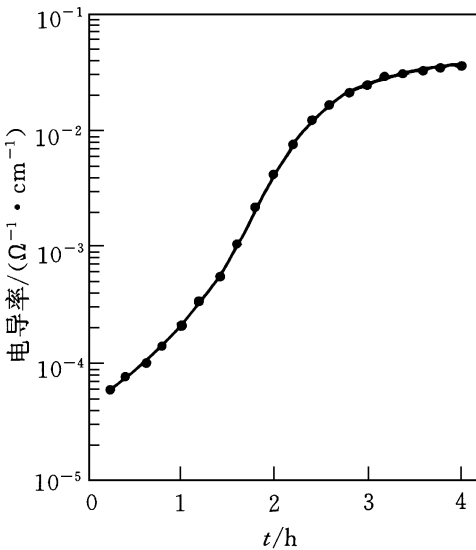


图 3 硼掺杂富勒烯薄膜 493K 恒温过程中电导率随时间的变化

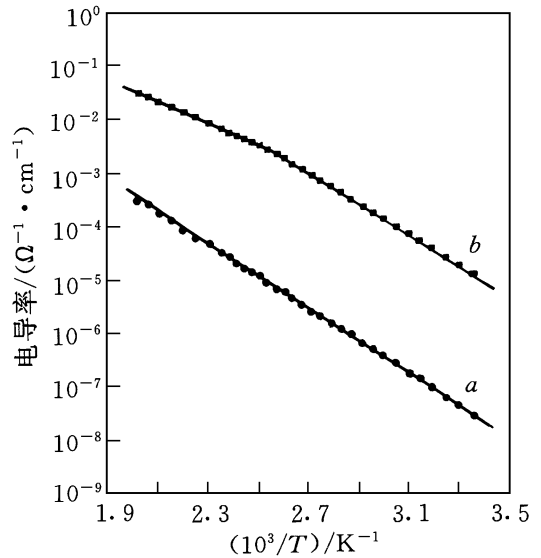


图 4 富勒烯膜(曲线 a)和硼掺杂富勒烯膜(曲线 b)在 593K 经 4h 退火后电导率与温度的关系

现为斜率不同的两段直线,它们都服从:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$$

的指数规律,表现出明显的半导体特征,式中的 σ_0 是电导率前因子, E_a 为激活能, k 为玻尔

兹曼常数, T 为绝对温度 从图 4 中曲线 b 高温段直线得到的杂质激活能为 0.56eV , $\sigma_0 = 3.7 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 从低温段直线得到杂质激活能为 0.61eV , $\sigma_0 = 1.8 \times 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 室温电导率为 $\sigma(300\text{K}) = 1.2 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 而未掺杂富勒烯膜的本征激活能为 0.69eV , $\sigma_0 = 2.4 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 室温电导率 $\sigma(300\text{K}) = 2.9 \times 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 可见硼掺杂富勒烯薄膜电导率比未掺杂富勒烯的高出约三个量级, 电导激活能比未掺杂时要小, 说明硼掺杂富勒烯具有明显的杂质导电特性, 表 1 给出了这两种薄膜的电导激活能 E_a 和室温电导率 $\sigma(300\text{K})$.

表 1 硼掺杂富勒烯膜和纯富勒烯膜的电学性质比较

	纯富勒烯薄膜	硼掺杂富勒烯薄膜	
		低温区	高温区
$\sigma(300\text{K})/(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	2.9×10^{-8}	1.2×10^{-5}	
E_a/eV	0.69	0.61	0.56

理论研究表明, C_{59}B 和 C_{59}N 中的杂质将在 C_{60} 带隙中分别形成受主态和施主态, Andreoni 等人利用 Car-Parrinello 方法从理论上模拟计算了 C_{59}B 和 C_{59}N 能带结构^[8]. 由于杂质原子的加入, 降低了 C_{60} 分子的对称性, C_{60} 分子的最高分子占据轨道 HOMO 和最低分子未占据轨道 LUMO 发生分裂, 从计算结果看, C_{59}B 的最高分子占据轨道 HOMO 分裂成四个相距很近的能级和一个位于非掺杂 C_{60} HOMO-LUMO 带隙 (1.7eV) 中央的能级 因为硼掺杂系统中宿主原子和杂质原子之间的尺寸失配很小, 掺杂后, 杂质能带从价带中分裂开, 杂质能带位于未掺杂系统的能隙中, 离未掺杂分子最高占据轨道 HOMO 大约为 0.45eV 处, 这是一个电子受主态, 十分类似于半导体中的深能级受主杂质态 如果假设费米能级在带隙中央, 那么我们测得硼掺杂富勒烯禁带宽度为 1.22eV , 与 Andreoni 等人理论计算得到的 C_{59}B 禁带宽度相一致 采用热探针测得硼掺杂富勒烯样品为 p 型导电 由于硼为替位式掺杂, 在杂质态上的电子是强局域化的, 对电学性质产生的影响不会太大, 但从我们所测电学性质上看, 掺杂后的薄膜电导率比未掺杂的还是有明显的变化

4 结论

我们利用硼碳复合棒直流电弧放电方法成功地制备了硼掺杂富勒烯, 并用质谱和 X 射线光电子谱证实硼掺杂富勒烯主要成分为 C_{59}B 和 C_{69}B . 对掺杂富勒烯薄膜样品在 493K 退火并进行电导率随温度变化的研究表明, 硼掺杂富勒烯膜从室温到 493K 的温度范围内都具有明显的半导体特性 室温下, 其电导率为 $1.2 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 电导激活能为 0.61eV , 同未掺杂富勒烯膜相比, 硼掺杂富勒烯膜的电导率要高三个量级, 电导激活能则减小, 我们实验结果与理论计算结论基本相吻合

参 考 文 献

- [1] M. S Dresselhaus, G Dresselhaus and P. C. Eklund, *J. Mater. Res.*, 1993, **8**: 2054~ 2097.
 [2] K. M. Chen, Y. Q. Jia, S. X. Jin *et al.*, *J. Phys.: Condens Matter.*, 1994, **6**: L367~ 372

- [3] J. H. Yao, Y. J. Zou, X. W. Zhang *et al* , *Thin Solid Films* , 1997, **305**: 22~ 24
- [4] J. M. Dong, J. Jiang, Z. D. Wang *et al* , *Phys Rev.* , 1995, **B51**: 1977~ 1980
- [5] K. Esfarjani, K. Ohno and Y. Kawazoe, *Phys Rev.* , 1994, **B50**: 17830~ 17836
- [6] T. Guo, C. M. Jin and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* , 1991, **95**: 4948~ 4950
- [7] T. Ddeep, V. Vijayakrishnan, A. K. Santra *et al* , *J. Phys. Chem.* , 1991, **95**: 10564~ 10565
- [8] W. Andreoni, F. Gygi and M. Parrinello, *Chem. Phys Letters*, 1992, **190**: 159~ 162
- [9] F. Chen, D. Singh and S. A. Jansen, *J. Phys. Chem.* , 1993, **97**: 10958~ 10963

Electrical Characteristics of Boron-Doped Fullerene Films

Yao Jianghong, Xu Jingjun, Zhang Guangyin

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

Chen Guanghua

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

Received 21 December 1998, revised manuscript received 14 May 1999

Abstract Boron-doped fullerene are synthesized by contact-arc vaporization of graphite. Mass spectra and XPS show that there exist mainly two species of $C_{59}B$ and $C_{69}B$ molecular clusters in boron-doped fullerene films. The dependence of their conductivity on temperature is measured after annealing in vacuum at 493K. Compare to undoped fullerene films, the activation energy of conductance for the boron-doped fullerene sample decreases, and its conductivity is three orders of magnitude higher than that of pure C_{60} films at room temperature. However, the boron-doped fullerene films display clearly semiconductive behavior.

PACC: 7280, 7320, 7155