

# 氢掺杂 C<sub>60</sub>薄膜的电导性质研究

谢二庆<sup>1</sup> 徐 灿<sup>1,2</sup> 王永谦<sup>1</sup> 陈光华<sup>1</sup>

(1 兰州大学物理系 兰州 730000)

(2 复旦大学物理系 上海 200433)

**摘要** 本文报道了用微波等离子法制备氢掺杂 C<sub>60</sub>薄膜。直流电导测量表明, 室温下掺杂的电导率要比未掺杂膜的大 5 个量级。经 573K 温度退火后, 掺杂膜的电导接近, 但仍要高于本征膜的电导率, 说明仍有少量的氢留在薄膜中。

**PACC:** 7340L, 7320, 7155

## 1 引言

固体 C<sub>60</sub>是分子半导体, 具有独特的结构和化学性质, 在碳笼内、碳笼外引入其他原子或基团有几种方法: (1) 包合式掺杂; (2) 替代式掺杂; (3) 径向加成式掺杂; (4) 笼外间隙式施主掺杂。化学修饰使富勒烯成为具有各种独特性质的功能材料, 应用于不同的领域<sup>[1]</sup>。多种组成的 C<sub>60</sub>H<sub>x</sub> 已有报道<sup>[2~4]</sup>, 室温下物理吸附的氢分子位于富勒烯固体的间隙位<sup>[5]</sup>, 富勒烯在高温条件下氢气气氛中氢化也有报道<sup>[6]</sup>。在众多的报道中, 氢掺杂对 C<sub>60</sub>薄膜性质的影响尚不多见。

本文报道微波等离子体掺杂的 C<sub>60</sub>膜在不同的高温退火后的直流电导特性。

## 2 实验

含 C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>等多种富勒烯的碳灰在 13.3kPa 氢气气氛中, 用高纯石墨棒(99.9%)接触放电产生。经甲苯萃取, 然后用色谱法分离, C<sub>60</sub>的纯度高于 99.5%。C<sub>60</sub>薄膜是在  $1.33 \times 10^{-3}$  Pa 的真空度下沉积的, 沉积前将 C<sub>60</sub>粉放入钼舟, 首先在  $6.65 \times 10^{-4}$  Pa 的真空下 390K 干燥 10 小时, 除去残留溶液, 然后在 570K 干燥 10 小时, 当温度升至 770K 时, 打开热源和衬底间的挡板开始蒸发沉积 C<sub>60</sub>薄膜。衬底与热源之间的距离为 8cm, 沉积时衬底不加热。沉积在玻璃片上的薄膜用于电导测量, 膜厚为 700nm。同一批制备的薄膜分成二组, 一组作为对照, 另一组经氢等离子体轰击后进行测量。

C<sub>60</sub>薄膜氢掺杂在微波氢等离子体中通过轰击完成。微波系统的功率为 250W, 预真空为

6.66Pa, 引入氢气后(氢气流量为 160sccm), 真空降到 13.3kPa, 等离子体轰击薄膜 5 分钟后获得氢掺杂的 C<sub>60</sub>, 轰击时衬底温度约为 470K

在用于直流电导测量的膜上蒸发间距为 2mm, 长 10mm 的银电极, 银电极在 100V 内均有良好的欧姆接触, 测量时升温 and 降温速率均为 2 °C/min, 所有测量均在无光照、高于  $6.67 \times 10^{-4}$ Pa 的真空下进行

### 3 结果与讨论

图 1 是氢掺杂 C<sub>60</sub>膜分别在 473、503、523、573K 和本征 C<sub>60</sub>膜在 473K 经 3 小时退火后电导率与温度的关系曲线 本征 C<sub>60</sub>膜的电导率和激活能与文献[7]相符

经氢等离子体对轰击后在 C<sub>60</sub>膜中可能产生的缺陷有: 孤立的缺陷、缺陷团和无定形层, 采用适当的热火可使损伤缺陷消除或钝化, 对孤立的缺陷或小的缺陷团在较低温度下就能退掉, 大的缺陷团或无定形层在较高温度下才能消除

C<sub>60</sub>膜经氢等离子体轰击后, 由于样品靠近等离子体, 等离子体球的温度分布造成了样品表面的不均匀轰击, 因此薄膜由贫氢相及富氢相的两相混合结构组成 C<sub>60</sub>分子的直径达 1.0nm, C<sub>60</sub>薄膜的四面体和八面体间隙分别为 0.112 和 0.207nm, 所以氢除了以成键态存在于膜中外, 还以间隙态存在 另外, 由于氢还有补偿悬挂键及某些缺陷态的作用, 故岛状结构中的缺陷较少 岛状结构之间的结缔组织是富氢区, 在富氢区存在着较高的缺陷密度, 富氢区在整个薄膜中起着联结岛状贫氢区的作用, 其体积比随工艺条件而变化 在两相结构中, 它们各具有不同的电导激活能, 贫氢相大于富氢相 因而, 在电导率对温度的曲线中, 拐点以下的低温区对应着以贫氢相导电为主的区域, 在拐点以上的高温区则以富氢相传导为主, 所以薄膜的宏观电导是两相的串联电导, 在拐点处满足

$$\sigma_1 \exp(-E_1/k_B T) = \sigma_2 \exp(-E_2/k_B T)$$

式中  $E_1$  和  $E_2$  分别是两相的电导激活能

氢掺杂样品 473K 退火后样品的电导比本征 C<sub>60</sub>薄膜高 5 个数量级(见表 1), 并且其室温电导与 473K 的电导只有两个数量级的差别, 即电导随温度的变化较小, 说明样品中是以富氢相占主导地位 随着退火温度升高, 氢不断逸出, 样品的电导率呈下降趋势 而经 523K 退火后, 掺杂薄膜和本征膜的电导随温度的变化都很大, 说明由于氢的大量逸出, 掺杂薄膜中的缺陷态浓度大大降低, 只有少量的不可逆损伤存在, 因而经高温 573K 退火后, 电导和激活能只恢复到接近于本征样品的水平

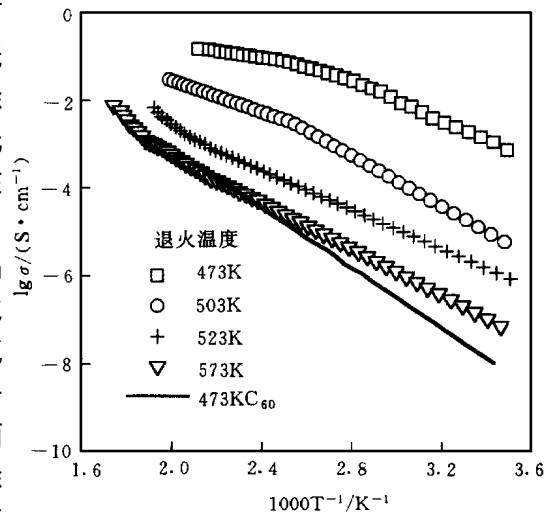


图 1 氢掺杂 C<sub>60</sub>薄膜和 C<sub>60</sub>本征薄膜电导率与温度关系

表 1 氢掺杂 C<sub>60</sub> 薄膜电导率和激活能与退火温度的关系

退火温度/K	高温段		低温段		$\sigma(298K)/(S \cdot cm^{-1})$
	$\sigma_{01}/(S \cdot cm^{-1})$	$E_1/eV$	$\sigma_{02}/(S \cdot cm^{-1})$	$E_2/eV$	
473K	$8.9 \times 10^0$	0.16	$2.9 \times 10^4$	0.43	$1.6 \times 10^{-3}$
503K	$1.0 \times 10^2$	0.35	$6.5 \times 10^4$	0.57	$1.4 \times 10^{-5}$
523K	$2.5 \times 10^5$	0.79	$5.7 \times 10^1$	0.44	$1.9 \times 10^{-6}$
573K	$2.8 \times 10^6$	0.98	$8.9 \times 10^1$	0.52	$1.5 \times 10^{-8}$
本征膜(473K)	$5.4 \times 10^3$	0.68	$5.4 \times 10^3$	0.68	$2.0 \times 10^{-8}$

傅里叶变换红外光谱中发现除 C<sub>60</sub> 的四个 F<sub>1u</sub> 模外, 还有九个由于氢掺杂激活的红外非激活模 H<sub>1u</sub>, H<sub>2g</sub>, G<sub>u</sub> 和 T<sub>2g</sub> 等。由于它们的强度较弱, 故认为氢被 C<sub>60</sub> 笼捕获成键的较少。对氢掺杂 C<sub>60</sub> 薄膜的电子自旋共振谱测试, 得知  $g = 2.0025$ , 线宽  $\Delta H_{pp} = 0.9G$ , 自旋密度  $N_s = 6.4 \times 10^{17}/g$ 。氢掺杂后, 自旋密度比 C<sub>60</sub> 粉末的要大一个数量级, 而  $g$  因子与我们 C<sub>60</sub> 粉末  $g = 2.0024$  的几乎相同。变温度电子自旋共振证实, 氢等离子体轰击后在膜中产生了大量的悬挂键。随着温度的升高, 氢被激活, 导致了在高温段激活能较小。同时由于退火消除悬挂键, 部分氢从膜中逸出, 因而随退火温度升高电导下降。经 573K 退火后电导不能达到本征膜水平, 表明还有少量的氢致不可逆损伤, 可能主要是较大尺寸的缺陷团和与 C<sub>60</sub> 分子的成键态。

## 参 考 文 献

- [1] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. and Eklund P. C., Fullerene, *J. Mater. Res.*, 1993, **8**(8): 2054~ 2097.
- [2] Haufler R. E., Conceicao J., Chibante L. P. F. *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(24): 8634~ 8643.
- [3] Henterson C. C., Cahill P. A., *Science*, 1993, **259**(5103): 1885~ 1887.
- [4] Bruhwiler P. A., Anderson S., Dippel *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **214**(1): 45~ 49.
- [5] Assink R. A., Schirber J. E., Loy D. A. *et al.*, *J. Mater. Res.*, 1992, **7**(8): 2136~ 2143.
- [6] Jin C., Hettich R., Compton R. *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(16): 4215~ 4217.
- [7] Hamed A., Sun Y. Y., Tao Y. K. *et al.*, *Phys. Rev.*, 1993, **B47**(16): 10873~ 10880.

Conduction Characteristics of Hydrogen-Doped C<sub>60</sub>Xie Erqing<sup>1</sup>, Xu Can<sup>1,2</sup>, Wang Yongqian<sup>1</sup>, Chen Guanghua<sup>1</sup>

(1 Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(2 Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 18 October 1997, revised manuscript received 1 March 1998

**Abstract** Hydrogen-doped C<sub>60</sub> films are prepared by low energy ions bombardment C<sub>60</sub> films in microwave hydrogen plasma. The room temperature conductivity of hydrogen-doped C<sub>60</sub> films is five orders of magnitude higher than that of pure C<sub>60</sub> films. After annealing, the conductivity of hydrogen-doped sample is close to but a little larger than that of pure one. This indicates that portion of hydrogen is still stayed in samples.

PACC: 7340L, 7320, 7155