

# 退火对 C<sub>60</sub>薄膜电学性质的影响 \*

巩金龙 李亚虹 马国斌 陈光华

(兰州大学物理系 兰州 730000)

**摘要** 本文研究了退火对 C<sub>60</sub>膜电导率的影响。结果表明,从室温到 200℃的温度范围内,C<sub>60</sub>膜具有明显的半导体性质,室温电导率在 10<sup>-5</sup>~10<sup>-7</sup>(Ω·cm)<sup>-1</sup>的范围内。薄膜在 200℃温度下恒温保持过程中,当时间小于 2.5 小时时电导率的增大是由于薄膜中不稳定的 hcp 相的减少引起的;而相互通连的晶粒数目的减少导致退火时间大于 2.5 小时的薄膜电导率的减小。相互通连的晶粒数目的减少使得晶间势垒变高,从而使电导率变小。通连晶粒间缺陷的减少导致激活能变大,这些缺陷在 C<sub>60</sub>膜的能带中引入缺陷态。 $\sigma$ -1/T 图中高温区域电导偏离直线是由于在退火过程中不稳定的结构相向稳定的 fcc 相转变。

PACC: 6110, 6480, 7220

## 1 引言

C<sub>60</sub>的发现<sup>[1]</sup>以及采用简单的方法进行大量制备的成功<sup>[2]</sup>,引起了国际学术界的广泛关注<sup>[3]</sup>。碱金属(Na, K, Rb, Cs)掺杂的 C<sub>60</sub>化合物具有导电性或超导电性,这一发现吸引了众多的研究者对这一化合物电子输运性质的研究<sup>[4~7]</sup>。但对纯 C<sub>60</sub>电子输运性质的研究却为数较少<sup>[8~17]</sup>。纯 C<sub>60</sub>固体是一种分子半导体<sup>[6, 8, 19]</sup>,C<sub>60</sub>分子位于 fcc 晶格的格点上,点阵常数  $a=1.417\text{ nm}$ <sup>[20]</sup>。由于 C<sub>60</sub>分子独特的结构和化学性质,可以从球内、球上或球外加上其他原子或基团,从而经化学修饰成具有各种独特性质的化合物,提供于不同的应用领域。但这一切研究必须以对纯 C<sub>60</sub>的性质的深入了解(包括研究不同的实验条件对 C<sub>60</sub>本征性质的影响)作为基础,对于纯 C<sub>60</sub>本征性质的研究有很多报道。惟其电学性质的研究尚处于初级阶段,报道甚少,且由于不同研究者的实验条件不同,所考虑的影响因素不同,因此所报道的结果中存在较大出入。

包括理论计算在内的一系列方法得到的 C<sub>60</sub>薄膜的固有带隙为 1.5~2.3eV<sup>[11, 12]</sup>,最早对 C<sub>60</sub>电学性质的研究得到 C<sub>60</sub>薄膜的室温电导率的上限为 10<sup>-5</sup>(Ω·cm)<sup>-1</sup><sup>[11]</sup>。对碱金属轻掺杂的 C<sub>60</sub>(K<sub>x</sub>C<sub>60</sub>)薄膜也进行过电导率对温度依赖性的研究<sup>[21]</sup>。Mort 等人<sup>[10]</sup>指出 C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>薄膜的室温电导率为 10<sup>-14</sup>(Ω·cm)<sup>-1</sup>。对 C<sub>60</sub>单晶电学性质的研究,得到室温电导率为 10<sup>-8</sup>(Ω·cm)<sup>-1</sup><sup>[14~16]</sup>。Hamed 等人<sup>[12]</sup>报道了不含氧的 C<sub>60</sub>多晶膜的激活能和室温电导率分别是 0.54~0.58eV 和 10<sup>-6</sup>~10<sup>-7</sup>(Ω·cm)<sup>-1</sup>,且薄膜电导率对氧和光照非常敏感,说明氧

\* 国家自然科学基金资助项目

巩金龙 男,1964 年生,博士,讲师,主要从事富勒烯薄膜的结构和电学性质的研究工作  
1995 年 1 月 22 日收到初稿,1995 年 6 月 18 日收到修改稿

能很快渗入  $C_{60}$  薄膜内, 产生一无序势场, 导致 HOMO 和 LUMO 所致能带中电子态的定域化。此外, 氧可能在  $C_{60}$  的导带中对电子起有效陷阱的作用。光照加速了氧与  $C_{60}$  的反应, 导致  $C_{60}$  薄膜内缺陷态的增加。因此对  $C_{60}$  薄膜性质的研究过程中, 首先应排除氧的影响<sup>[12]</sup>。

本文报道我们对  $C_{60}$  膜暗电导的测量结果。我们研究了真空退火对  $C_{60}$  薄膜电学性质的影响。由于退火温度高于 170°C, 可以认为氧的影响被消除了。

## 2 实验

含  $C_{60}$  和其它形态碳的碳灰是在  $1.33 \times 10^4$  Pa 的氮气氛中高纯石墨棒间放电生成的。用甲苯从灰中萃取出  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  等富勒烯, 并用色谱方法进行提纯。得到的  $C_{60}$  经丙酮洗涤、甲苯重结晶, 其纯度为 99.9%。将  $C_{60}$  粉在高真空中 120°C 干燥 10 小时, 然后在真空中 300°C 干燥 10 小时后, 保存在避光的地方。薄膜制备时, 取少量  $C_{60}$  粉放入钼舟中, 在  $6.65 \times 10^{-4}$  Pa 真空度下, 将  $C_{60}$  加热至 300~350°C 保持几个小时, 然后加热到 500~550°C 进行蒸发, 蒸发时的真空度为  $1.33 \times 10^{-3}$  Pa, 衬底与热源间的距离为 8cm, 衬底为玻璃, 沉积温度为室温。

为保证电导率测量的可比较性, 测量所用的薄膜都是用同一批  $C_{60}$  粉末制备的。电导率测量前, 在  $C_{60}$  膜上蒸发间距 0.3cm、长 0.5cm 的银电极, 并在银电极上用银胶粘接铜导线。我们发现银电极在高达 100V 的电压下仍为欧姆接触, 因此所有测量均在 100V 以下的电压下进行。我们在 25~200 °C 的温度范围内测量了  $C_{60}$  膜的电导率, 测量时升温和降温速度为 2°C/min。

薄膜厚度为 460nm, X 射线衍射表明薄膜是多晶的, 结构非常复杂, 包括 hcp 相和其它的一些未知相, 但主要是 fcc 相。

## 3 结果和讨论

在首次加热时, 电导在一个很大的范围内变化, 与文献[12]的结果一致, 25°C 时的电导率为  $10^{-13} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。因为膜中氧的存在, 而氧改变了  $C_{60}$  能带中的电子态, 所以得到的  $\log \sigma \sim 1/T$  曲线并不代表纯  $C_{60}$  电导率的变化特征。J. Mort 等人<sup>[10]</sup>研究  $C_{60}$  薄膜电导率时的测量温度范围是 60~40°C, 他们得到的室温电导率是  $10^{-14} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。因为在这个温度范围内, 吸附在  $C_{60}$  膜中的氧不能被解吸或排出, 所以他们所得的低电导可能与膜中吸附的氧有关。

200°C 温度下退火一小时后, 我们测量了降温过程中电导对温度的依赖曲线(图 1(a)); 然后又在再次加热时测量了电导率对温度的依赖关系。在低于 130°C 的温度范围内这两条曲线是重合的, 说明薄膜中的氧已经全部逸出。这时反映出的性质应是纯  $C_{60}$  的性质。图 1(a)中的直线表明电导率在温度低于 130°C 时服从  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$  的指数规律, 表现出明显的半导体特性。式中  $\sigma_0$  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。这条直线所对应的 25 °C 时的电导率  $\sigma(25^\circ\text{C}) = 2.86 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , 这个值与文献[11]报道的数值接近, 而比文献[12]报道的数值高两个量级左右。当温度高于 130°C 时,  $\sigma$  偏离直线而向下弯曲, 这些现象可以从后面的讨论予以说明。

在真空中 200°C 分别退火 2, 3.5, 5, 8, 10 小时后, 我们测量电导率与温度的关系, 其

结果示于图1(b, c, d, e, f)中。从图中我们看到除图1(a)外,图1(b)中也存在高温区电导率偏离直线向下弯曲的现象,而当退火时间为3.5小时时(图1(c)),这种偏离消失。退火时间5小时及更长时间以后,在整个测量范围内,电导率的变化呈直线形。据此,我们认为电导率在高温区偏离直线的弯曲是由于不稳定的结构或缺陷造成的。这种结构的不稳定性使得高温下电导率发生变化,从而导致电导率与温度关系中的高温区出现偏离直线向下弯曲的现象。

从图1中的各条直线可以得到不同退火时间下的激活能E<sub>a</sub>、σ<sub>0</sub>和25℃时的电导率σ(25℃),如表1所示。图2是25℃时的电导率σ(25℃)对退火时间的关系曲线。在退火时间小于2.5小时时,σ(25℃)随退火时间而增大,之后σ(25℃)减小。退火10小时的电导率比退火2小时的电导率降低了约两个量级,且退火10小时的室温电导率数值接近文献[12]所报道的fcc多晶C<sub>60</sub>膜的结果,所以我们

表1 退火1, 2, 3.5, 5, 8, 10小时后的σ<sub>0</sub>、σ(25℃)和E<sub>a</sub>

退火时间/h	σ <sub>0</sub> /(Ω·cm) <sup>-1</sup>	σ(25℃)/(Ω·cm) <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> /eV
1	3.72×10 <sup>3</sup>	2.86×10 <sup>-5</sup>	0.48(2)
2	1.11×10 <sup>4</sup>	6.90×10 <sup>-5</sup>	0.48(4)
3.5	1.50×10 <sup>3</sup>	8.30×10 <sup>-6</sup>	0.48(8)
5	3.80×10 <sup>3</sup>	5.60×10 <sup>-6</sup>	0.52(2)
8	1.10×10 <sup>4</sup>	9.50×10 <sup>-7</sup>	0.59(5)
10	8.30×10 <sup>3</sup>	4.70×10 <sup>-7</sup>	0.61(2)

认为我们的膜在退火过程中可能发生了从不稳定相到稳定的fcc多晶相的转变过程。因为

C<sub>60</sub>分子间是以弱的Van der Waals力结合,所以退火过程中结构很容易发生弛豫,弛豫过程中fcc多晶相增加,不稳定相减少。X射线衍射支持了这个结果。详细的X射线衍射结果将另文发表,这里给出一些主要结果。图3是我们所制备的C<sub>60</sub>薄膜的XRD谱,从中可以看出,即有fcc多晶相,同时还存在hcp多晶相,另外还存在一面间距0.95nm的衍射峰,这一衍射峰的起因尚不清楚,可能起源于fcc多晶晶粒间的C<sub>60</sub>分子在堆积过程中存在的某种应力,它起到了通连fcc晶粒的作用。经200℃退

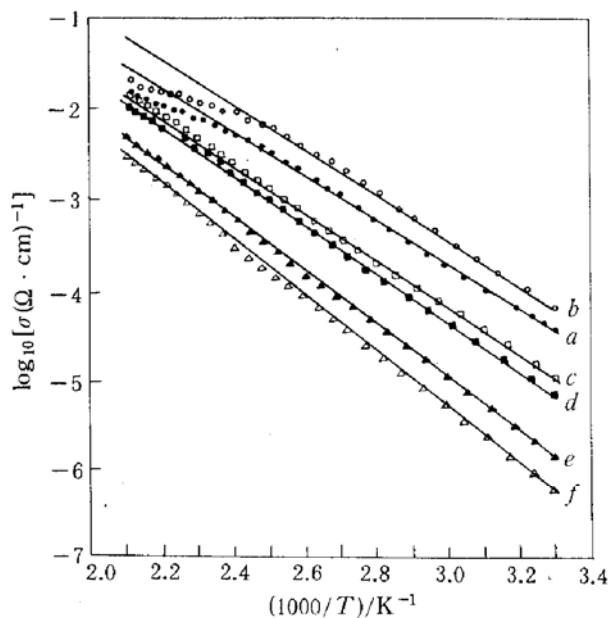


图1 在200℃温度下保持(a)1小时(●), (b)2小时(○), (c)3.5小时(□), (d)5小时(■), (e)8小时(△), (f)10小时(▲)后降温时C<sub>60</sub>膜电导率随温度的变化关系

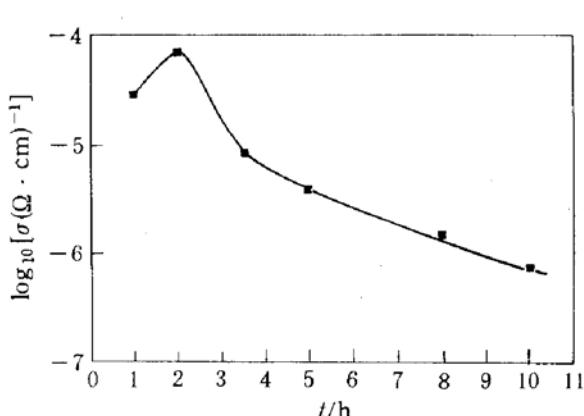


图2 25℃时C<sub>60</sub>膜的电导率σ(25℃)与退火时间的关系

火 10 小时后,这一衍射峰消失,而在 180℃、190℃退火 10 小时后并无任何变化,在 200℃退火 2 小时后,此衍射峰亦存在。而在 180℃、190℃ 和 200℃ 经 10 小时退火后,hcp 相完全消失,表明高温下 hcp 相较 fcc 相更不稳定。

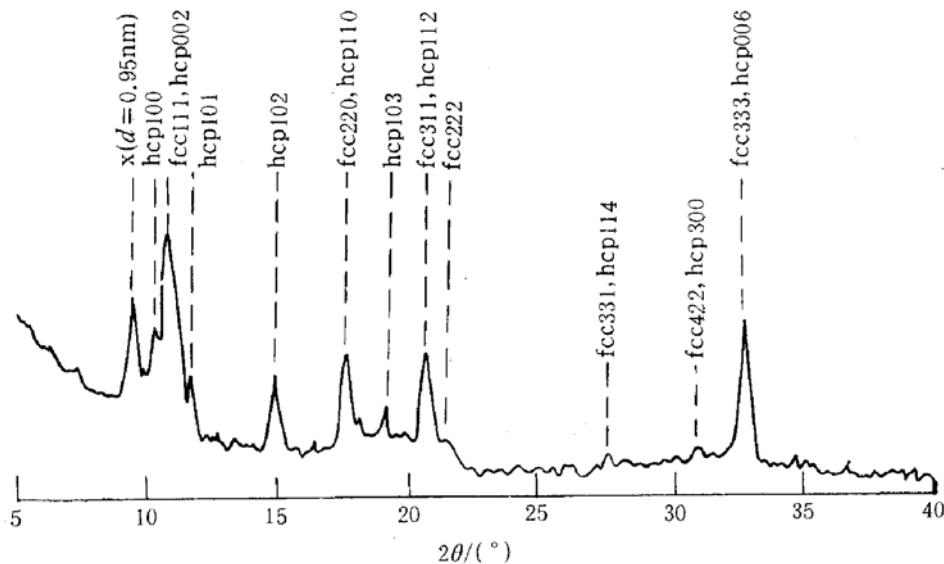


图 3  $C_{60}$  膜的 XRD 谱

由此可见,退火前薄膜中的晶粒,可能彼此由面间距为 0.95nm 的相所通连,这一相的存在,对  $C_{60}$  膜的电导率有很大影响。互相通连的晶粒具有较小的晶间势垒,因此薄膜电导率高。退火 10 小时后,  $d=0.95\text{nm}$  的相消失,晶粒彼此分开,因此晶间势较高,降低了薄膜的电导率。

图 4 是电导激活能  $E_a$  随退火时间的变化关系,可以看到在退火时间小于 2.5 小时和大于 8 小时以后,激活能的变化趋于平缓,而在 2.5 和 8 小时之间,激活能的变化较快。我们对

此做了如下解释:当退火时间小于 2.5 小时时,薄膜是一个混合相结构,随着退火时间的增加不稳定相减少。当退火时间大于 8 小时后,薄膜只有 fcc 结构。在这两个区域之间,薄膜经历一个弛豫过程,相互通连的晶粒数目减少。晶界间的相互通连可能产生一些缺陷,这些缺陷导致带隙中缺陷态的存在,因而对应的激活能  $E_a$  较小。退火使得相互通连的晶粒数目减少,从而减少相应的缺陷态,使得激活能增加。

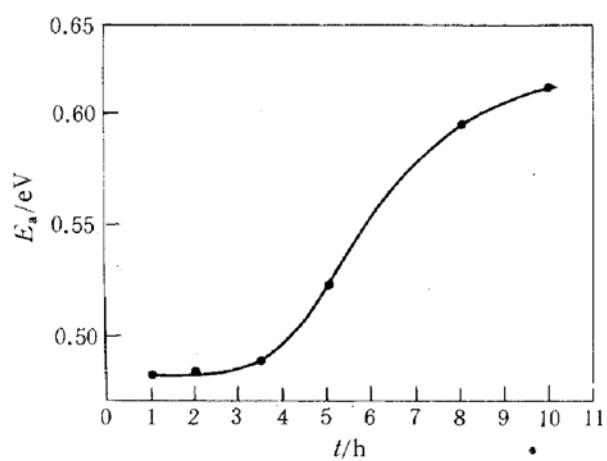


图 4 激活能  $E_a$  与退火时间的关系

为了理解电导率随退火时间的变化中所出现的上述现象,图 5 给出了在 200℃ 恒温测得的电导率随时间的变化曲线。在 2.5 小时前,电导率呈上升趋势,而在 2.5 小时以后,电导率呈下降趋势,并逐渐接近一稳定值(20 小时的长时间退火测得这个值约为  $2 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ )。我们在 180℃ 和 190℃ 也对电导率随

时间的变化进行了观测,在 10 小时的恒温观测过程中,电导率的值上升到一稳定值,没有出现电导率随时间的变化而下降的现象。也就是说,只有当退火温度在 200℃左右以上时,才出现电导率随时间下降的现象。基于实验结果,包括 XRD 结果,首先,我们可以看到在 2.5 小时前,不稳相随时间减少,而相互通连的 fcc 晶粒数目增加,使得电导率增大。当退火时间大于 2.5 小时后,  $d=0.95\text{nm}$  的相逐渐消失,从而相互通连的 fcc 晶粒数目减少,使得晶间势垒增大,导致电导率减小。其次,180℃和 190℃退火后薄膜的 XRD 谱与 200℃退火 2 小时的相似,我们认为 180℃和 190℃的退火仅仅使得 hcp 相消失。只有当退火温度高于 200℃时,才导致  $d=0.95\text{nm}$  的相消失,即相互通连的晶粒数减少。

从图 5 的电导率曲线,我们可以对图 1(a,b,c)中高温区电导率偏离直线的现象给出解释。当退火时间小于 2.5 小时时,电导率呈上升趋势,而这时降温使电导率下降,由于同时存在上升和下降两种趋势,使电导率随温度的变化减慢,高温区就出现了电导率偏离直线向下弯曲的现象。当退火时间大于 2.5 小时后,电导率呈下降趋势,而降温时电导率也呈下降趋势,总的效果是使电导率随温度变化加快,所以在高温区,曲线应该向上弯曲。但是因为当退火温度下降到低于 200℃,与 fcc 晶间有关的  $d=0.95\text{nm}$  的相不再变化,因此降温时不存在结构变化,所以电导率保持直线型变化规律。但是当退火时间小于 2.5 小时时,膜中存在着不稳定的 hcp 相,当温度高于 130℃时这些不稳相将转变为稳定的 fcc 相,因此对退火时间小于 2.5 小时的膜,电导率在高温区存在偏离直线的现象。由此我们看到电导率在高温区偏离直线的弯曲是由于薄膜结构的不稳定性造成的。

Hamed 等人<sup>[12]</sup>认为,在高温区,由范德华力所维持的 C<sub>60</sub>晶格发生热膨胀,使分子间距增大,作用力减弱,导致 C<sub>60</sub>电子能带变窄,而带隙增宽,从而电导率减小,使高温区电导率向直线下方弯曲。且当膜厚大于 200nm 时,随着膜厚的增加,这一现象尤为明显。但在退火 20 小时后,他们得到的电导率随温度变化呈完全直线,从这一现象看,用晶格热膨胀解释电导率在高温区的弯曲似乎不太合适。我们认为,在 Hamed 等人的结果中,当膜厚大于 200nm 时,由于继续沉积 C<sub>60</sub>分子与衬底之间的作用力减弱,C<sub>60</sub>分子运动不能有效地被衬底所限制,从而在沉积过程中会出现缺陷等不稳定因素,且随膜厚的增加,结构的不稳定因素更多,这种不稳定结构在 180℃沉积条件下将向稳定结构过渡,表现为电导率的上升趋势,从而使电导率与温度关系中出现高温区向下弯曲的现象。

## 4 结论

对 C<sub>60</sub>薄膜进行 200℃退火并进行电导率随温度变化的研究表明,C<sub>60</sub>薄膜在从室温到 200℃的范围内都有明显的半导体特性,其室温电导率的值在  $10^{-5} \sim 10^{-7}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  之间。

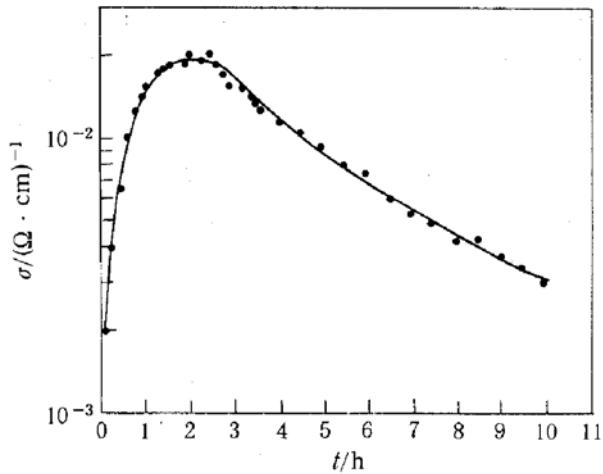


图 5 当温度保持在 200℃时 C<sub>60</sub>膜电导率对时间的依赖关系

通过 200℃恒温观测的 C<sub>60</sub>薄膜电导率随时间的变化过程中电导率出现下降的现象以及对退火后薄膜所作的 XRD 的分析, 可给出如下解释: 当退火温度小于 2.5 小时时电导率的增大是由于薄膜中不稳定相的减少和相互通连的晶粒数目的增加引起的; 而相互通连的晶粒数目的减少导致退火时间大于 2.5 小时的薄膜电导率的减小。相互通连的晶粒数目的减少使得晶间势垒变高, 从而使电导变小。相互通连的晶粒间缺陷(这些缺陷在 C<sub>60</sub>膜的能带隙中引入缺陷态)的减少导致激活能变大。 $\sigma \sim 1/T$  图中高温区域电导偏离直线是由于在退火过程中不稳定的结构相向稳定的 fcc 相转变。

### 参 考 文 献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brian *et al.*, Nature, 1985, **318**: 162.
- [2] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos *et al.*, Nature, 1990, **347**: 354.
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, J. Mater. Res., 1993, **8**(8): 2054.
- [4] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon *et al.*, Nature, 1991, **350**: 600.
- [5] M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1991, **66**: 2830.
- [6] S. P. Kelty, C. C. Chen and C. M. Lieber, Nature, 1991, **352**: 223.
- [7] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito *et al.*, Nature, 1991, **352**: 222.
- [8] J. Mort, K. Okumura, M. Machonkin *et al.*, Chem. Phys. Lett., 1991, **186**: 281.
- [9] J. Mort, R. Ziolo, M. Machonkin *et al.*, Chem. Phys. Lett., 1991, **186**: 284.
- [10] J. Mort, M. Machonkin, R. Ziolo *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**: 1735.
- [11] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky *et al.*, Nature, 1991, **350**: 320.
- [12] A. Hamed, Y. Y. Sun, Y. K. Tao *et al.*, Phys. Rev. 1993, **B47**: 10873.
- [13] H. Yonehara and C. Pac, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**: 575.
- [14] C. Wen, J. Li, K. Kitazawa *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**: 2162.
- [15] R. K. Kremer, T. Rabenau, W. K. Maser *et al.*, Appl. Phys., 1993, **A56**: 211.
- [16] T. Aral, Y. Mursakami, H. Suematsu *et al.*, Solid State Commun., 1992, **84**: 827.
- [17] D. Sarkar and N. J. Halas, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 2438.
- [18] P. J. Benning, J. L. Martins, J. H. Weaver *et al.*, Science, 1991, **252**: 1417.
- [19] J. H. Weaver, J. L. Martins, T. Komeda *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1991, **66**: 1741.
- [20] P. A. Heiney, J. E. Fisher, A. R. McGhie *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1991, **66**: 2911.
- [21] G. P. Kochanski, A. F. Hebard, R. C. Haddon *et al.*, Science, 1992, **255**, 184.

## Effects of Annealing on Electrical Conductivity of C<sub>60</sub> Films

Gong Jinlong, Li Yahong, Ma Guobin and Chen Guanghua

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Received 22 January 1995, revised manuscript received 18 June 1995

**Abstract** We report the annealing effects on the electrical conductivity of C<sub>60</sub> films. The studies show that the C<sub>60</sub> films have clear semiconducting behavior in the temperature range from room temperature to 473K. The room temperature conductivity is in the range of 10<sup>-5</sup>~10<sup>-7</sup>(Ω·cm)<sup>-1</sup>. From the measurements of the conductivity versus time when the film is maintained at 473K, we explained that the increase of conductivity before 2.5 hours of annealing is the result of decrease of unstable phases and increase of the number of connected crystallites, the decrease of conductivity after 2.5 hours of annealing is due to the decrease of the number of connected crystallites; the decrease in the number of connected crystallites makes intercrystalline potential barrier higher, thus decrease the conductivity. The reason for the increase of activation energy is the decrease of defects between connected crystallites. These defects may introduce states in the energy gap of C<sub>60</sub> film. The deviation of the conductivity from straight lines in the high temperature region in the σ versus 1/T plots are due to unstable structural phases transform toward stable fcc phase in the annealing process.

PACC: 6110, 6480, 7220