

固体 C₆₀/n 型 GaAs 接触电学性质*

陈开茅 张亚雄 秦国刚 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)

摘要 本文研究了固体 C₆₀和 n 型 GaAs 构成的异质结的电学特性. 电流-电压测量结果表明这种接触具有相当理想的整流特性, 其理想因子接近于 1. 电流-温度测量表明, 在固定正向偏压下, 其电流是温度的指数函数, 从中可以确定接触的有效势垒高度为 1.02eV. 高频 C-V 和深能级瞬态谱(DLTS)测量结果表明, 在 GaAs 导带以下 0.35eV 附近存在着密度为 10¹¹/cm² 的界面态, 这些界面态可能起源于 C₆₀和 GaAs 的相互作用.

PACC: 7340L, 7320, 7155

1 引言

固体 C₆₀和 C₇₀等富勒烯材料是碳元素除金刚石, 石墨之外的第三种同素异构体. 由于它具有若干有趣的, 重要的物理性质而吸引了广大科学工作者的注意^[1~3]. 批量生产富勒烯方法的出现^[4,5]已经促成对 C₆₀和 C₇₀的大量实验研究. 已经发现碱金属掺杂的固体 C₆₀是超导体^[6], 而非掺杂的 C₆₀或 C₇₀是绝缘体或半导体并且显示出一些重要的电学和光学性质^[7~15]. 新近的研究表明非掺杂固体 C₆₀或 C₇₀膜和硅衬底之间存在着强烈的相互作用^[12~16], 并且固体 C₆₀或 C₇₀与单晶硅的接触均是强整流的异质结^[13~18]. 然而关于固体 C₆₀或 C₇₀与 GaAs 接触的电学性质目前仍未见报道.

本文报道固体 C₆₀/n-GaAs 接触的电学特性. 固体 C₆₀/n-GaAs 结构具有强整流作用, 这种作用是由 C₆₀/n-GaAs 接触势垒造成的. 文中的测量确定了 C₆₀/n-GaAs 异质结的有效势垒高度以及给出了 C₆₀/n-GaAs 界面的缺陷态.

2 实验和结果

2.1 样品的制备

本文所用的衬底是〈100〉晶向, 掺锡(Sn)浓度为 6~7×10¹⁶cm⁻³, 气相外延(VPE)的 GaAs 外延片. 在衬底的背面做好欧姆接触以后, 将其正面用 NH₄OH : H₂O₂ : H₂O 按体积比为 2% : 6% : 92% 的腐蚀液去层 10nm. 然后用去离子水冲洗干净和用高纯 N₂ 气吹干并

* 国家自然科学基金和国家教委优秀年轻教师基金资助项目
陈开茅 男, 1938 年生, 副教授, 现从事固体 C₆₀, C₇₀等富勒烯研究
1996 年 4 月 1 日收到初稿, 1996 年 6 月 18 日收到修改稿

且马上将样品送进超高真空(UHV)室等待 C₆₀ 淀积. C₆₀ 粉末是用通常的交流电弧法生产的和重复使用液相色谱法提纯的. 在 BALZERS UMS-500 UHV 系统中将纯度为 99.9% 的 C₆₀ 粉末热升华到 n-GaAs 片上, 真空室的真空度为 1.33×10^{-7} Pa, GaAs 衬底温度固定在 200°C. C₆₀ 淀积速率为 1nm/min, 用石英晶体振荡器适时监测 C₆₀ 膜的厚度. 由 X 射线衍射图样表明得到 C₆₀ 膜是具有面心立方结构的多晶膜. 最后在同一超高真空系统中, 将钛(Ti)蒸发到 C₆₀ 膜上以形成面积为 5.03×10^{-3} cm² 的电极, 此时样品的温度为 100°C. 用表面台阶仪(Sloan; Dektak 3030 ST)测得 C₆₀ 膜的最终厚度为 193nm.

2.2 固体 C₆₀/n-GaAs 异质结的电流-电压(J - V)和电流-温度(J - T)特性

电流-电压和电流-温度测量是用 HP34401A 繁用表测量的. 将 C₆₀/n-GaAs 异质结和 1kΩ 电阻串联, 由电阻上的电压降测量结电流. 将热电偶固定在样品底座上, 用它监测样品温度.

图 1 示出在 300K 时 C₆₀/n-GaAs 异质结的一个典型 J - V 曲线(电流密度的对数对偏压). 当在 Ti 电极相对于 GaAs 衬底加正电压时, 结处于正向导通状态, 而加负电压时, 只有非常小的反向漏电流流过, 即 C₆₀/n-GaAs 表现出强整流作用. 如图 1 所示, 在偏压为 ±1V 时, 其整流比大于 3×10^6 倍. 当正向电压处于 0.2~0.4V 之间时, $\log J$ - V 曲线接近于直线, 而对于更大的正向偏压时, 曲线呈弯曲, 这种现象可解释为串联电阻效应. 我们用

$$J = J_0 \{ \exp[q(V - A_c J R_s) / nkT] - 1 \} \quad (1)$$

来分析正向导通时的 J - V 数据. 其中 J 是电流密度; V 是样品的电压降; A_c 是 Ti 电极面积; R_s 是样品内部的串联电阻; q 是电子电荷; n 是理性因子; k 是玻尔兹曼常数; T 是绝对温度. 在 $q(V - A_c J R_s) > 3kT$ 时, (1) 式的一级微商近似为

$$dV/dJ = A_c R_s + nkT/qJ \quad (2)$$

在固定温度的条件下, 利用(2)式可以确定 R_s 和 n 值. 例如在 300K 时, 我们得到图 1 所用样品的 $R_s = 1.5 \times 10^4 \Omega$, $n = 1.06$. 这个大串联电阻主要是非掺杂的固体 C₆₀ 膜引起的.

图 2 示出在 280~330K 温度范围内, 图 1 所用样品电流-温度测量的结果. 在固定正向

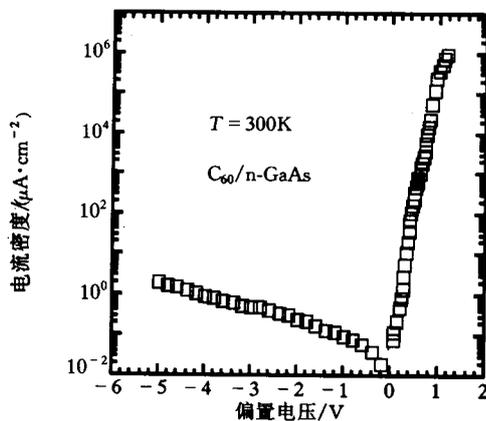


图 1 300K 下, 固体 C₆₀/n-GaAs 异质结的电流-电压特性

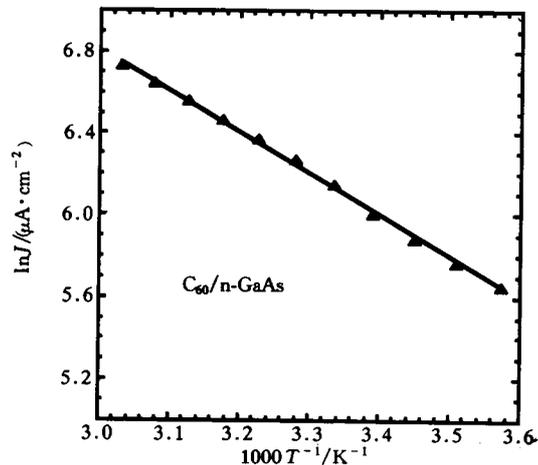


图 2 在正向偏压固定于 0.55V 时, 固体 C₆₀/n-GaAs 的电流-温度关系

偏压于 0.55V ($A_e J R_s \ll 0.55\text{V}$) 时, $\ln J$ 对 $1/T$ 是一条直线, 这表明结的电流传输机制涉及到一个热激活过程. 按照最小二乘法拟合以后, 我们发现(1)式的 J_0 是 $1/T$ 的指数函数, 即

$$J_0 = J_{00} \exp(-q\Phi_{\text{eff}}/kT) \quad (3)$$

对于图 1 所用样品, $J_{00} = 1.73 \times 10^5 \text{A/cm}^2$, 以及 $q\Phi_{\text{eff}} = 1.02\text{eV}$. $q\Phi_{\text{eff}}$ 表示零偏置下, $\text{C}_{60}/\text{n-GaAs}$ 异质结的有效势垒高度, 在一般情况下, 它与固体 C_{60} 和 GaAs 的能带结构, C_{60} 和 GaAs 的费米能级位置及 $\text{C}_{60}/\text{GaAs}$ 的界面态等都有关系.

2.3 $\text{Ti}/\text{C}_{60}/\text{n-GaAs}$ 的电容-电压特性

利用 $\text{Ti}/\text{C}_{60}/\text{n-GaAs}$ 结构的高频电容-电压 ($C-V$) 特性可以求出 GaAs 表面势垒高度以及计算出从 GaAs 表面层转移到 C_{60} 或别处的电荷. 我们用频率为 1MHz 的高频电容仪

(Model 410 $C-V$ Plotter) 测得的 $\text{Ti}/\text{C}_{60}/\text{n-GaAs}$ 在反向偏置时的 $C-V$ 曲线示于图 3. 这种电容应该是 C_{60} 的耗尽层电容 $C_{\text{C}_{60}}$ 和 GaAs 的耗尽层电容 C_s 的串联结果, 即

$$1/C = 1/C_{\text{C}_{60}} + 1/C_s \quad (4)$$

非掺杂的固体 C_{60} 是弱 n 型半导体^[10], 由于此处它的膜层很薄 (193nm), 在异质结自建势的驱动下, 这一膜层是完全耗尽的^[13,14], 因此 $C_{\text{C}_{60}}$ 可以表示为

$$C_{\text{C}_{60}} = A_e \epsilon_{\text{C}_{60}} \epsilon_0 / d_{\text{C}_{60}} \quad (5)$$

其中 $\epsilon_{\text{C}_{60}}$ 和 $d_{\text{C}_{60}}$ 分别是 C_{60} 膜的相对介电常数和厚度. 新近的研究结果已经给出 C_{60} 的相对介电常数为 3.7 ± 0.1 ^[14], 因此这里 $C_{\text{C}_{60}}$ 为 85.4pF . 对于 n 型半导体, 其表面势垒电容与表面势 Ψ_s 的关系为^[19]

$$C_s = A_e \epsilon_s \epsilon_0 [1 - \exp(\beta\Psi_s)] / [2^{1/2} L_D F(\beta\Psi_s)] \quad (6)$$

其中

$$F(\beta\Psi_s) = [\exp(\beta\Psi_s) - \beta\Psi_s - 1]^{1/2} \quad (7)$$

以及

$$L_D = (\epsilon_s \epsilon_0 / \beta q N_D)^{1/2} \quad (8)$$

L_D 是德拜长度; ϵ_s 是半导体的相对介电常数; $\beta = q/kT$; N_D 是 n 型半导体的浅施主浓度. 对图 3 的 $C-V$ 曲线分析得到 $n\text{-GaAs}$ 的 $N_D = 6.14 \times 10^{16}/\text{cm}^3$. 根据前面的数据和零偏置时样品电容 (58.8pF), 从(4~8)式可以算出 GaAs 的表面势 $\Psi_s = -0.351\text{V}$, 以及根据下式^[19]

$$Q_s = (2^{1/2} \epsilon_s \epsilon_0 kT / q L_D) F(\beta\Psi_s) \quad (9)$$

可以算出单位面积 GaAs 表面层电荷 $Q_s = 1.91 \times 10^{12}/\text{cm}^2$. 为了观测 GaAs 中自由电子浓度对表面势以及表面层电荷的影响, 我们还测量了经氮补偿的自由电子浓度仅为 $5.55 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ 的 n 型 GaAs 外延片^[20] 为衬底的 $\text{Ti}/\text{C}_{60}/\text{n-GaAs}$ 结构, 结果是 $\Psi_s = -0.472\text{V}$, $Q_s = 7.90 \times 10^{10}/\text{cm}^2$.

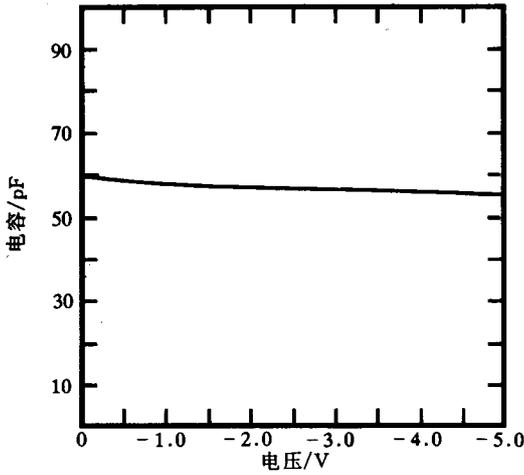


图 3 $\text{Ti}/\text{C}_{60}/\text{n-GaAs}$ 结构的高频电容电压曲线

2.4 固体 C₆₀/n-GaAs 界面缺陷

C₆₀/n-GaAs 的界面态是用深能级瞬态谱(DLTS)测量的. 图 4 的上图示出取样时间 $t_1 = 5\text{ms}$, $t_2 = 10\text{ms}$ 时 C₆₀/n-GaAs 的 DLTS 谱. 明显可见, 在 350K 温度附近有一个峰. 为了便于比较, 将制作在同一 GaAs 底片上并且紧挨被测 C₆₀/n-GaAs 样品的 Ti/n-GaAs 肖特基势垒(控制样品)的 DLTS 谱也绘在同一图中(下图). 由图可见, 在控制样品中不存在可观测的峰, 这表明在 GaAs 衬底中不存在可观测的深能级. 这样上图中的 DLTS 峰就说明在固体 C₆₀或在 C₆₀/n-GaAs 界面存在着相应的缺陷. 由于测量条件(反向偏压 $V_R = -5\text{V}$, 脉冲高度 $V_p = 5\text{V}$)使得在脉冲期间样品处于零偏置状态, 而零偏置下的固体 C₆₀膜是完全处于耗尽状态的, 即使在它当中有深能级存在, 也不可能在这种条件下被观测到, 因此图中的 DLTS 峰是 C₆₀/n-GaAs 界面缺陷造成的. 图 5 示出这一缺陷的电子热发射率与温度的关系, 分析图中数据可以得到它的能级位置为 $E_c - 0.35\text{eV}$, 电子俘获截面为 $4.2 \times 10^{-19}\text{cm}^{-2}$, 而且由图 4 的 DLTS 峰高可以估算出它的密度为 $1.3 \times 10^{11}/\text{cm}^2$.

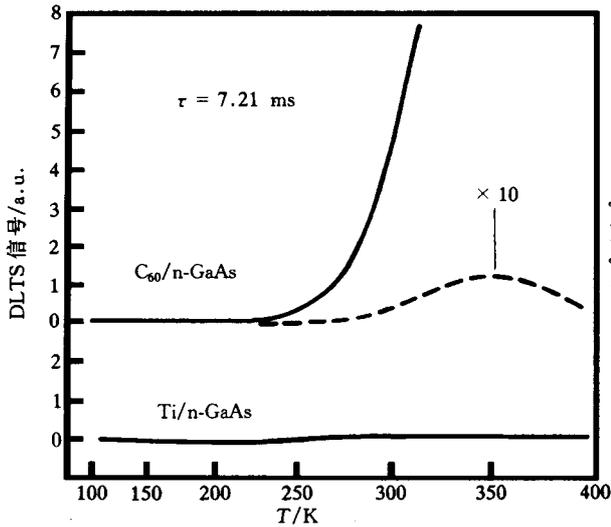


图 4 固体 C₆₀/n-GaAs 界面缺陷的 DLTS 谱,

下图是 Ti/n-GaAs 的 DLTS 谱

偏置: $V_R = -5\text{V}$; $V_p = 5\text{V}$; $t_p = 1\text{ms}$; $\tau = 7.21\text{ms}$.

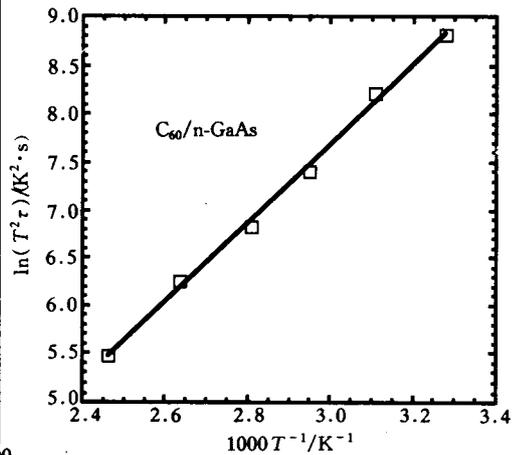


图 5 C₆₀/n-GaAs 界面缺陷电子

热发射率与温度的关系

3 讨论

我们现在发现的固体 C₆₀/n-GaAs 异质结的电学性质比新近发现的 C₆₀/Si 异质结^[13~15]要好得多. 前者的反向漏电流小, 正向导通电流大, 在偏置电压为 $V = \pm 1\text{V}$ 时, 其整流比大于 3×10^6 倍, 理想因子接近于 1(1.06), 而后者, 固体 C₆₀/Si 异质结, 在和前面相同的偏置电压下, 整流比仅为 7×10^3 倍, 理想因子 2.6 也比 1 大的多. 相比之下, 固体 C₆₀/n-GaAs 异质结更接近于实际应用的前景.

图 6 是固体 C₆₀/n-GaAs 异质结的能带示意图, 图中所用符号的下标“1”代表固体 C₆₀, “2”代表 GaAs. 图 6(a) 表示 C₆₀ 和 GaAs 接触之前各自的能带, 图 6(b) 表示接触之后的能带. 利用这一能带示意图可以定性地解释前面观测的结果, 即在对样品施加反向偏置时, 势

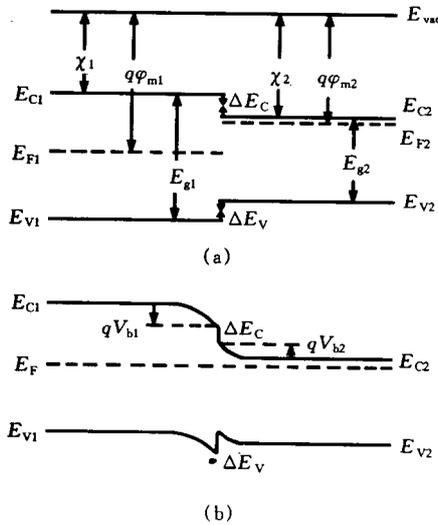


图 6 固体 $C_{60}/n\text{-GaAs}$ 异质结能带示意图

(a) 表示接触之前 C_{60} 和 GaAs 各自的能带;

(b) 接触之后的能带.

子可能被这种负离子排斥到 GaAs 体内,而有些则可能掉进界面陷阱.

我们的实验表明固体 $C_{60}/n\text{-GaAs}$ 的界面态密度(约 $10^{11}/\text{cm}^2$)是不高的(与 C_{60}/Si 界面态相比,详细结果将在另处发表),这也可能是固体 $C_{60}/n\text{-GaAs}$ 异质结理想因子接近于 1 的主要原因. 这些界面态的起源有两种可能性,其一是 GaAs 表面的本征态,其二是 C_{60} 和 GaAs 表面缺陷相互作用而引进的新界面态. 由于在绝缘体/ GaAs 界面态的不少研究中^[21~23]未曾观测到类似于我们在这里观测的界面态,因此这里的界面态不大可能是 GaAs 表面的本征缺陷,而可能是 C_{60} 与 GaAs 表面缺陷相互作用的结果.

总之,我们发现了固体 $C_{60}/n\text{-GaAs}$ 也是强整流异质结,而且是性能远较固体 C_{60}/Si 异质结为优的异质结,在不远的将来它有可能成为有重要使用价值的器件. 我们还观测到在 $C_{60}/n\text{-GaAs}$ 界面上存在着一个面密度为 $10^{11}/\text{cm}^2$,能级位置为 $E_c - 0.35\text{eV}$ 的界面陷阱.

致谢 在本工作中,邱素娟同志帮助制作了样品,在此表示真诚地感谢.

参 考 文 献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien *et al.*, Nature, 1985, **318**: 162.
- [2] R. F. Curl and R. E. Smalley, Science, 1988, **242**: 1017.
- [3] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky *et al.*, Nature, 1991, **350**: 320.
- [4] W. Kratschmer, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, Chem. Phys. Lett., 1990, **170**: 167.
- [5] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos *et al.*, Nature, 1990, **347**: 354.
- [6] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon *et al.*, Nature, 1991, **350**: 600.
- [7] J. Mort, R. Ziolo, M. Machonkin *et al.*, Chem. Phys. Lett., 1991, **186**: 284.
- [8] M. Kaiser, J. Reichenbach, H. J. Byrne *et al.*, Solid State Commun., 1992, **81**: 261.

垒升高,阻止 GaAs 导带电子向 C_{60} 导带的扩散,在施加正向偏压时,势垒降低,助长 GaAs 中自由电子对 C_{60} 的扩散,这样就形成图 1 所示的固体 $C_{60}/n\text{-GaAs}$ 异质结的强整流特性. 同时接触势垒的存在以及图 2 所示的固定正向偏压下电流是温度 ($1/T$) 的指数函数,进一步说明 $C_{60}/n\text{-GaAs}$ 异质结的电流传输机制所包含的主要是载流子的热发射和扩散.

关于衬底自由电子浓度对从 GaAs 表面层移走电子数的影响问题,也可以从图 6 得到解释,自由电子浓度高,即 GaAs 的费米能级更接近于导带,接触之前固体 C_{60} 和 GaAs 的费米能级差就更大,在接触形成的过程中,就需要有更多的电子从 GaAs 转移到 C_{60} 一侧,以实现具有统一费米能级的平衡态. 但是要注意从 GaAs 表层移走的电子不一定都转移到固体 C_{60} 一侧,因为 C_{60} 层中存在 $3 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 的可动负离子^[13,14],有些 GaAs 表面层

- [9] K. Pichler, S. Graham, O. M. Gelsen *et al.*, *J. Phys. : Condens. Matter*, 1991, **3**: 9259.
- [10] H. Yonehara and C. Pac, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**: 575.
- [11] M. Hosoya, K. Ichimura, Z. H. Wang *et al.*, *Phys. Rev.*, **B**, 1994, **49**: 4981.
- [12] X. D. Wang, T. Hashizume, H. Shinohara *et al.*, *Phys. Rev.*, **B**, 1993, **47**: 15923.
- [13] K. M. Chen, S. X. Jin, Y. Q. Jia *et al.*, *Chin. J. Semicond.*, 1994, **15**: 716.
- [14] K. M. Chen, Y. Q. Jia, S. X. Jin *et al.*, *J. Phys. : Condens. Matter*, 1994, **6**: L367.
- [15] K. M. Chen, Y. Q. Jia, S. X. Jin *et al.*, *J. Phys. : Condens. Matter*, 1995, **7**: L201.
- [16] K. M. Chen, K. Wu, Y. Chen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**: 1683.
- [17] K. M. Chen, Y. Q. Jia, S. X. Jin *et al.*, *Chin. J. Semicond.*, 1995, **16**: 804.
- [18] K. M. Chen, Y. Q. Jia, S. X. Jin *et al.*, *Acta Physica Sinica*, 1996, **45**: 273.
- [19] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (New York: Wiley), 1981, 366~369.
- [20] K. M. Chen, Y. Q. Jia, Y. Chen *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**: 4261.
- [21] F. I. Hsieh, K. N. Bhat, S. K. Ghandhi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1985, **57**: 4657.
- [22] M. Kuzuhara, T. Nozaki and T. Kamejima, *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**: 5833.
- [23] E. C. Paloura, J. Lagowski and H. C. Gatos, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**: 137.

Electrical Properties of Contact of Solid C_{60} and n-type GaAs

Chen Kaimao, Zhang Yaxiong, Qin Guogang, Jin Sixuan, Wu Ke and Li Chuanyi

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

Gu Zhennan and Zhou Xihuang

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

Received 1 April 1996, revised manuscript received 18 June 1996

Abstract The electrical properties of the heterojunction of solid C_{60} /n-type GaAs are studied. The results of current-voltage measurements indicate that this contact has a pretty ideal rectifying property, and the ideality factor is near to 1. The current-temperature measurements show that under a fixed forward bias the current is an exponential function of reciprocal temperature from which the effective barrier height of the contact is determined to be 1.02eV. High frequencies C-V and deep level transient spectroscopy (DLTS) measurements show that at C_{60} /GaAs interface there is a trap with density of about $10^{11}/\text{cm}^2$ and with energy level at 0.35eV below the conduction band. The trap maybe originate from interaction of C_{60} and GaAs.

PACC: 7340L, 7320, 7155