

固体 C₇₀/p 型 Si 接触的电学性质*

陈开茅 贾勇强 吴克 金泗轩 李传义 周锡煌 顾镇南

(北京大学物理系 北京 100871)

(北京大学化学系 北京 100871)

摘要 我们制成固体 C₇₀/p 型 Si 单晶半导体异质结. 电流电压 (J - V) 测量表明该结具有强整流作用, 当偏压为 $\pm 2V$ 时, 其整流比大于 10^4 倍. 电流温度 (J - T^{-1}) 测量表明结的正向电流与温度的倒数呈指数关系, 从中可得接触势垒的有效高度为 $0.27eV$.

PACC: 7340L, 7360F, 7125R

具有笼状结构的 C₆₀、C₇₀ 以及其它富勒烯材料因具有若干重要性质^[1-4]而引起人们的普遍关注. 与其固体结构的完整性(包含杂质和缺陷)有关, 它们可以是绝缘体、半导体、金属化合物或超导体^[5-7]. 一种简易生产富勒烯材料方法的出现^[8,9]促进了 C₆₀、C₇₀ 等固体膜的电学和光学性质研究. 人们已经发现非掺杂固体 C₆₀ 是 n 型半导体, 掺杂与非掺杂固体 C₆₀ 均有可能和其它半导体形成异质结^[10-12]. 但就我们所知, 目前尚很少有人研究固体 C₇₀ 和硅半导体接触的电学性质. 本快讯的目的是报告固体 C₇₀/p 型单晶 Si 半导体异质结的研制及其整流特性的测量和解释.

用于制作异质结的 Si 材料是正面抛光背面磨平的、电阻率 $2-4\Omega \cdot cm$ 的、 $\langle 111 \rangle$ 晶向的 p 型 Si 外延片. 首先在 Si 片的背面真空镀上厚度约 1000nm 的铝 (Al) 膜, 并在 N₂ 气氛中 500°C 合金化 30min, 以便形成良好的欧姆接触. 为了去除 Si 片正面的氧化物, 将 Si 片在稀 HF 酸溶液 (HF : H₂O = 1 : 20) 中漂洗 20 秒钟, 并立刻在去离子水中清洗干净和用氮气吹干. 紧接着将硅片送入超高真空蒸发室进行 C₇₀ 膜淀积. C₇₀ 粉末是用传统的交流电弧法生产的并用液体色层分析法重复提纯制备的. 在真空度高于 $1.3 \times 10^{-7} Pa$ 的 Balzers UMS-500 UHV 系统中, 把纯度为 99% 的 C₇₀ 粉末加热升华到上述 Si 硅片正面上. 淀积过程中 Si 片的温度保持为 200°C. 一层均匀的多晶 C₇₀ 膜在 Si 片上形成 (X-射线衍射图样表明它具有面心立方结构), 其淀积速率为 1nm/min, 膜的厚度由一石英晶体振荡器实时监测. 在同一超高真空系统中, 面积为 $5 \times 10^{-3} cm^2$ 的 Ti 金属电极通过蒸发淀积在 C₇₀ 膜上, 淀积时, 样品温度保持为 100°C. C₇₀ 膜的最终厚度用表面剖析仪 (Sloan : Dektak 3030 ST) 校测为 200nm.

* 国家自然科学基金资助项目

陈开茅 男, 1938 年生, 副教授, 从事半导体深能级杂质缺陷、界面态以及新型半导体-富勒烯固体研究
1995 年 2 月 10 日收到初稿, 1995 年 5 月 12 日收到修改稿

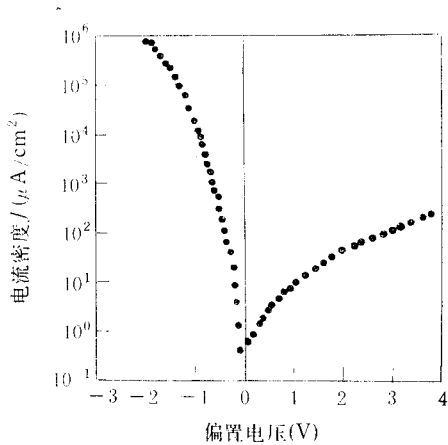


图 1 在半对数坐标中 Ti/C₇₀/p-Si 结构的 J-V 曲线, T=280K

图 1 示出 Ti/C₇₀/p-Si 结构的电流-电压(J-V) 曲线. 由图可见, 当钛(Ti)电极相对于 p 型硅衬底加正电压时, 该结构处于反向偏置状态, 加负电压时, 则处于正向导通状态. 该结构具有很强的整流作用, 在偏压为 ±2V 时, 其整流比大于 10⁴ 倍. 零偏压附近的情况除外, 在正向偏压大于 -1V 时, 曲线近似于直线, 表明正向电流随正向电压的负向增长而指数地增大. 当正向偏压小于 -1V 时, 曲线的弯曲程度逐步加重, 这是由于结构内串联电阻 R_s 造成部分电压降随电流增大所致. 图 1 的 J-V 曲线可以用

$$J = J_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(|V| - A_e J R_s)}{nkT} \right] - 1 \right\} \quad (1)$$

表示. 其中 J₀ 是与温度有关的反向饱和电流, q 是电子电荷, A_e 是样品的电极面积, n 是理想因子, k 为玻尔兹曼常数. 当 q(|V| - A_eJR_s) ≥ 3nkT 时, 由(1)式可以求出电压对电流的导数为

$$\frac{dV}{dJ} = A_e R_s + \frac{nkT}{qJ} \quad (2)$$

将图 1 的测量数据按(2)式处理, 可得 Ti/C₇₀/p-Si 结构在温度为 280K 时的串联电阻, R_s = 3.0 × 10⁴ Ω, 以及理想因子, n = 3.5.

图 2 示出图 1 样品在正向偏压为 -0.4V (A_eJR_s << 0.4V) 时, 在 280—320K 温度范围内, 电流与温度倒数(1/T)的关系. 图中曲线的线性很好, 利用最小二乘法将这些数据进行拟合, 可以得 J₀ 也是温度的指数函数, 即

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

其中 qΦ_{eff} 是整流结的有效势垒高度, 一般情况下, 它与 C₇₀、与 Si 的能带结构、以及它们的费米能级有关. 对于图 1 样品, qΦ_{eff} = 0.27eV.

为了确定起整流作用的势垒所在的位置, 我们对对照样品 Ti/C₇₀/Ti 结构作出了电流-电压测量. 测量结果是电流与电压成线性关系, 这表明 Ti/C₇₀ 界面是欧姆接触, 在此处不存在或只存在很小接触势垒. 这就意味着 Ti/C₇₀/p-Si

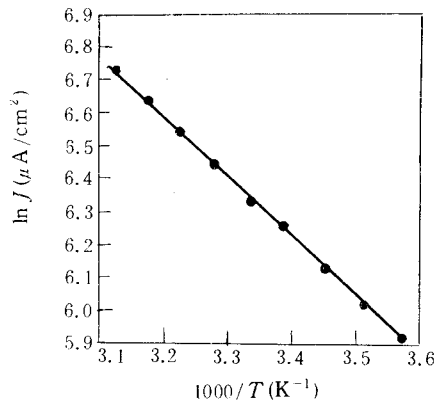


图 2 Ti/C₇₀/p-Si 结构电流与温度倒数的关系(正向偏压为 -0.4V)

结构中, 起整流作用的势垒存在于固体 C₇₀/p-Si 界面附近, 见图 3 所示的固体 C₇₀/p-Si 异质结的能带示意图. 这一势垒阻挡着 p 型硅价带的空穴向固体 C₇₀ 价带的扩散. 外加正向(负的)或反向(正的)偏压可以使势垒降低或升高, 从而产生图 1 所示的电流-电压特性. 由于这里的固体 C₇₀ 是非有意掺杂的, 相应地其费米能级位置靠近禁带中央. 可以估计在固体 C₇₀ 中, 为数不多的自由载流子向 Si 一侧的扩散和热发射对异质结电流的贡献是次要的, 主要

的贡献应该是来自于 Si 价带的空穴向固体 C₇₀ 的扩散和热发射. 一般情况下, 势垒的隧道穿透电流不具有热激活的性质^[13,14], 图 2 显示出固体 C₇₀/p-Si 异质结具有热激活的电流-温度关系, 很可能表明在 C₇₀/p-Si 异质结中扩散电流和热发射电流是主要的, 而隧穿电流是次要的.

固体 C₇₀ 是一种新型的半导体材料, 在高真空中用热蒸发形成的 C₇₀/p-Si 结构具有强整流性质, 这一事实说明两种半导体之间不是简单和机械的接触, 而是存在着物理的(可能还有化学的)相互作用. 这些作用可以分为界面的 C₇₀ 分子和硅原子的成键作用以及距离稍远的界面两侧由费米能级差别造成的载流子交换作用. 前者决定着接触界面性质的好与坏, 后者决定着势垒的形成, 当然势垒也受界面情况的影响. 固体 C₇₀ 的分子是按面心立方堆积的, 其晶格常数为 1.50nm (在室温)^[15], 而硅单晶中的硅原子是按金刚石结构排列的, 晶格常数为 0.357nm, 两者的晶格严重失配, 另外 C₇₀ 分子中的价电子可以全部相互配队而不存在悬键. 初看起来 C₇₀ 和 Si 之间不容易成键, 但是 C₆₀ 和 C₇₀ 等富勒烯分子中的 π 型键是弱键, 易于断裂成悬键, 并且可以和 Si 表面的悬键形成共价键. 我们的电容瞬态测量给出在 C₇₀/Si 界面上具有 $10^{12} - 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 界面态(详细结果将在另处发表), 说明 Si(111) 面的大约 $10^{15} / \text{cm}^2$ 的悬键已经大大降低. 近几年, 不少人用扫描隧道电镜 (STM)、扫描隧道谱 (STS)、俄歇电子谱 (AES)、温度程序解吸谱 (TPDS) 和原子力显微镜 (AFM) 等对富勒烯在 Si(100) 2×1 和 Si(111) 7×7 表面的吸附作了观测, 发现 Si 表面对富勒烯分子层具有很强吸附作用^[16-20], 这也说明富勒烯分子和 Si 原子之间存在着键合作用.

总之, 我们发现固体 C₇₀ 和 p 型 Si 接触具有强整流作用, 并且解释了它的 $J-V$ 和 $J-T^{-1}$ 特性. 这些性质的发现有助于研究固体 C₇₀ 的载流子输运机制以及固体 C₇₀ 与 Si 半导体在接触界面的相互作用.

致谢 在这一工作中, 邢妙香和乔永平同志协助制备了样品, 尹道乐教授作过有益的指导. 我们在此表示衷心的感谢.

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, N. J. Rosseinsky *et al.*, *Nature*, 1991, **350**:320.
- [4] H. Kroto, *Science*, 1988, **242**:1139.
- [5] J. Mort, R. Ziolo, M. Machonkin *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **186**:248.
- [6] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon *et al.*, *Nature*, 1991, **350**:600.
- [7] M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**:2930.
- [8] W. Kratschmer, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **170**:167.
- [9] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos *et al.*, *Nature*, 1990, **347**:354.
- [10] H. Yonehara and C. Pac, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**:575.

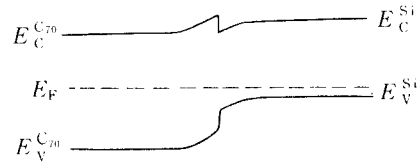


图 3 固体 C₇₀/p-Si 异质结能带草图

- [11] K. M. Chen, Y. Q. Jia, S. X. Jin *et al.*, *J. Phys., Condens. Matter.*, 1994, **6**:L367.
- [12] 陈开茅, 贾勇强, 金洒轩等, *半导体学报*, 1994, **15**:716.
- [13] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, New York, 1981, 520—527.
- [14] J. Karlovsky, *Phys. Rev.*, 1962, **127**:419.
- [15] W. B. Zhao, X. D. Zhang, Z. Y. Ye *et al.*, *Solid State Commun.*, 1993, **85**:311—315.
- [16] X. D. Wang, T. Hashizume, H. Shinohara *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1993, **47**:15923—15930.
- [17] M. Balooch and A. V. Hamza, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**:150—152.
- [18] A. V. Hamza and M. Balooch, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **201**:404—408.
- [19] S. Maruno, K. Inanaga and T. Iso, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**:1339—1341.
- [20] T. Thundat, R. J. Warmack, D. Ding *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**:891—893.

Electrical Properties of The Contact of Solid C_{70} and p-Type Crystalline Silicon

Chen Kaimao, Jia Yongqiang, Wu Ke, Jin Sixuan
Li Chuanyi, Zhou Xihuang* and Gu Zhenan

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

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

Received 10 February 1995, revised manuscript received 12 May 1995

Abstract Heterojunction of solid C_{70} and p-type crystalline Si has been made. Current-voltage measurement shows that C_{70}/p -Si contact is strongly rectifying, and its rectification ratio is greater than 10^4 at $\pm 2V$. Current-temperature measurement shows an exponential dependence of current on reciprocal temperature, from which we determine the effective barrier height as 0.27eV for C_{70}/p -Si.

PACC: 7340L, 7360F, 7125R