

# 织构 C<sub>60</sub> 薄膜的生长与光致发光特性<sup>\*</sup>

陈光华 张 阳 严 辉

(北京工业大学应用物理系, 北京 100022)

(1996 年 10 月 11 日收到; 1997 年 1 月 30 日收到修改稿)

用 Hot Wall 方法, 在氟金云母单晶上生长出了 (111) 织构的 C<sub>60</sub> 薄膜. 用 X 射线衍射、Raman 散射、扫描电子显微镜和原子力显微镜研究了织构 C<sub>60</sub> 薄膜的结晶质量和结构特性. 测量了织构 C<sub>60</sub> 薄膜在室温 300 K 和低温 77 K 的光致发光光谱. 对所得结果进行了分析与讨论.

PACC: 6855; 7855

## 1 引 言

自从 1985 年 Kroto<sup>[1]</sup> 小组用汽相法生长 C<sub>60</sub>, 到 1990 年制备出一定量的高纯 C<sub>60</sub>, 1991 年可“批量”生产高纯 C<sub>60</sub> 以来, 在全球范围内掀起了一股研究 C<sub>60</sub> 的热潮. 这种新材料结构奇异, 在光学、半导体科学、非线性光学以及抗辐射、润滑剂、制备新的衍生物等方面具有重要的科学价值和巨大的应用前景. C<sub>60</sub> 的发现为物理学、化学和材料科学开辟了一个崭新的领域, 可以说是面向 21 世纪的材料革命<sup>[2-4]</sup>.

I<sub>h</sub> 对称性的 C<sub>60</sub> 分子, 其最高充填分子轨道 (HOMO) 具有五重简并态和 h<sub>u</sub> 对称性, 最低未充填分子轨道 (LUMO) 具有三重简并态和 t<sub>1u</sub> 对称性, 并由此形成对应的价带和导带. 采用不同的计算方法, 获得 C<sub>60</sub> 固体的能隙在 1.5—2.6 eV 之间<sup>[5]</sup>. 群论分析表明, C<sub>60</sub> 的 HOMO 所属 h<sub>u</sub> 群和 LUMO 所属 t<sub>1u</sub> 群的直积 h<sub>u</sub> ⊗ t<sub>1u</sub> = t<sub>1g</sub> + t<sub>2g</sub> + g<sub>g</sub>, 因它不包含 t<sub>1u</sub>, 所以 LUMO 和 HOMO 之间不存在直接的光学跃迁<sup>[6]</sup>. 目前对 C<sub>60</sub> 在溶液中、非晶薄膜、多晶薄膜发光的研究已有报道, 但是所测得的发光峰位有很大的差别. 有关 C<sub>60</sub> 的能级结构和激发态的特性, 理论计算与实验结果还存在一些差别, 对于 C<sub>60</sub> 的发光机制的解释, 尚无统一的结论<sup>[7-10]</sup>.

本文报道以氟金云母单晶为衬底, 用“热管”法制备出了立方晶系 (111) 织构的 C<sub>60</sub> 薄膜, 并在室温 300 K 和低温 77 K 下研究了织构 C<sub>60</sub> 薄膜的光致发光特性, 得到了较强和较为丰富的发光谱, 对深入理解 C<sub>60</sub> 的发光机制、能级结构和激发态特性具有一定的价值.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金及北京市自然科学基金资助的课题.

## 2 实 验

### 2.1 织构 $C_{60}$ 薄膜的制备方法

薄膜生长所用的  $C_{60}$  粉是用一种特殊方法制备的<sup>[11]</sup>, 其纯度在 99.95% 以上. 织构  $C_{60}$  薄膜是用 Hot Wall(HW)方法生长的, 选用优质人工合成氟金云母单晶((001)取向)为生长衬底, 在 150—160℃ 生长温度下, 反应室真空度为  $10^{-2}$ — $10^{-3}$ Pa, 400℃ 蒸发  $C_{60}$  粉, 通过优化工艺条件, 生长出了完全(111)取向的织构  $C_{60}$  薄膜. 所用设备及工艺细节见文献[12, 13].

用 X 射线衍射(XRD)、Raman 散射、扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对生长的  $C_{60}$  薄膜的织构特性及质量进行了评价.

### 2.2 织构 $C_{60}$ 薄膜的光致发光测量方法

实验中使用的仪器是法国 HRDI 双光栅单色荧光光谱仪、美国 9084QB 光电倍增管、Ar<sup>+</sup> 激光器, 使用波长为 488 nm. 测量光致发光所用的实验装置配置如图 1 所示. 测定了低温 77 K 和室温 300 K 织构  $C_{60}$  薄膜的光致发光光谱.

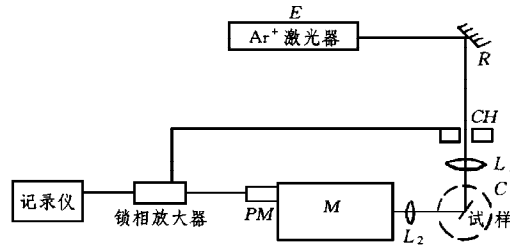


图 1 光致发光测量配置简图 E 为激光光源; R 为光路系统中的反射镜;  $L_1$  和  $L_2$  为聚光透镜; M 为单色仪; C 为低温恒温器; CH 为与锁相放大器配用的斩波器; PM 为光电倍增管

## 3 结果与讨论

图 2 为不同温度下生长的  $C_{60}$  薄膜的 XRD 图(其中已扣除了衬底单晶氟金云母的

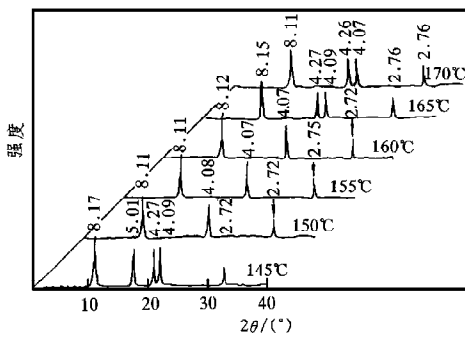


图 2  $C_{60}$  薄膜的 XRD 图

(001) 衍射), X 射线源是  $CuK\alpha$  靶 ( $\lambda = 0.154\ 06\text{nm}$ ), 可以看出在生长温度为 150—160℃ 生长的  $C_{60}$  薄膜, XRD 图中所呈现的全部是立方晶系 ( $a = 1.42\ \text{nm}$ ) 的  $\{hhh\}$  型衍射 ((111) 和它的高级衍射). (111), (222) 和 (333) 晶面的衍射角为  $2\theta$  分别为  $10.82^\circ$ ,  $21.70^\circ$  和  $32.72^\circ$ , 与文献报道  $C_{60}$  的单晶峰位相符<sup>[14]</sup>. 这表明在此温度下生长的  $C_{60}$  薄膜具有(111)取向, 即  $C_{60}$  薄膜具有极强的  $\{111\}$  织构生长特性. 最大峰值半高宽度(FWHM)是由晶体中的缺陷和微应力引起的, 它是晶粒尺寸、晶格畸变的综合效应. 通过比较某一衍射峰 FWHM 的变化, 可对薄膜中晶体的质量

进行评价. 通过比较某一衍射峰 FWHM 的变化, 可对薄膜中晶体的质量

作出评价.图 3 为由所得衍射结果作出的(111)晶面衍射峰的 FWHM 对生长温度  $T_{\text{sub}}$  的依赖关系图.由此可以看出,在  $T_{\text{sub}}$  为 150—160°C 之间生长的 C<sub>60</sub> 薄膜,具有最窄的 FWHM,为 0.27°,而低于或高于此温度区间,(111)晶面衍射峰的 FWHM 均明显变宽,这说明在此温度区间,织构 C<sub>60</sub> 薄膜具有很好的结晶质量.

在晶体中,处于晶格格点上的 C<sub>60</sub> 分子的高对称性会有所降低.然而,固有振动模的频率通常与自由分子的振动相比并无太大差别,晶体场的影响导致某些膜的分裂.室温下晶体晶格上的 C<sub>60</sub> 分子作高速地自由转动<sup>[15]</sup>,预计它受到周围 C<sub>60</sub> 分子的干扰很弱.图 4 为织构 C<sub>60</sub> 薄膜的 Raman 谱,其中最强的峰为 1468 cm<sup>-1</sup>,它是 C<sub>60</sub> 的 Ag 模,是非简并的.另两个峰为 1572 cm<sup>-1</sup>和 1426 cm<sup>-1</sup>,属于 8 个 Hg 模中的两个,为五重简并.这些结果与粉末 C<sub>60</sub>和单晶 C<sub>60</sub>((111)晶面)所得结果完全相同,而且与理论计算结果相符<sup>[16]</sup>.这说明晶态固体中的 C<sub>60</sub> 分子在室温下受到周围 C<sub>60</sub> 分子的干扰是很低的.所生长的 C<sub>60</sub> 薄膜,晶格格点上仍为 C<sub>60</sub> 分子,薄膜中无其他杂质.

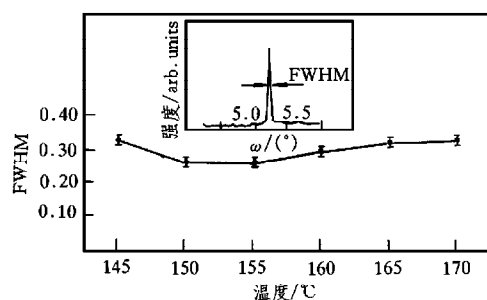


图 3 FWHM- $T_{\text{sub}}$  关系

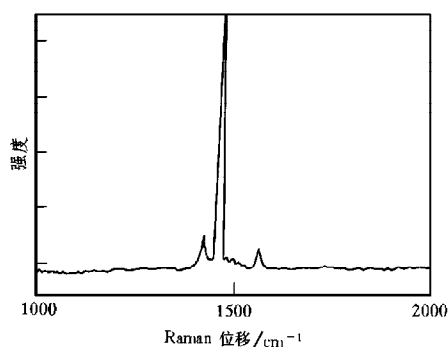


图 4 织构 C<sub>60</sub> 薄膜的 Raman 谱

从织构 C<sub>60</sub> 薄膜的 SEM 图(图 5)可以看出薄膜结构致密、均匀.晶粒尺寸约为 1—2 μm,最大晶粒约为 4 μm.图 6 为织构 C<sub>60</sub> 薄膜的 AFM 图,可以发现薄膜表面光滑,晶粒形

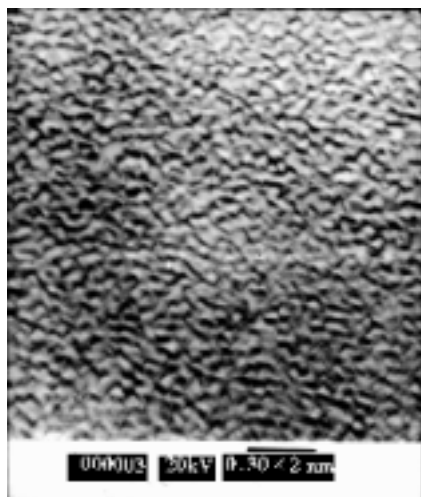


图 5 织构 C<sub>60</sub> 薄膜的 SEM 图

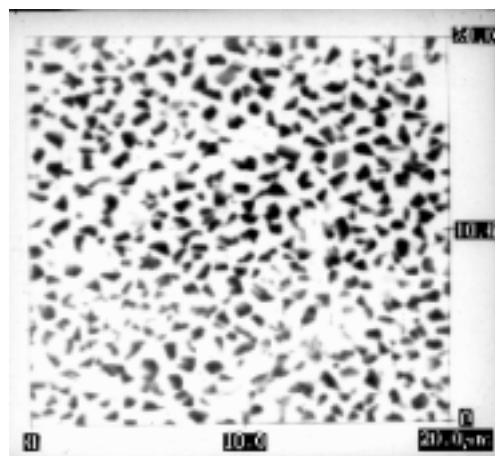


图 6 织构 C<sub>60</sub> 薄膜的 AFM 图

态规整,用计算机对 AFM 结果进行分析处理,得到表面平均粗糙度为 44.937 nm.

图 7 示出 {111} 织构 C<sub>60</sub> 薄膜在 77 K 和 300 K 时的光致发光光谱. 77 K 时有 714 nm (1.74 eV), 748 nm (1.66 eV), 760 nm (1.63 eV) 和 824 nm (1.50 eV) 4 个发光峰. 300 K 时也有 4 个发光峰, 分别是 736 nm (1.69 eV), 780 nm (1.59 eV), 806 nm (1.54 eV) 和 840 nm (1.48 eV), 只是峰位有了约 0.02—0.09 eV 的红移. 这是由于温度升高加强了晶格的振动所致. 实验所测定的 77 K 时的发光强度是室温 300 K 的 20 倍. 由于 C<sub>60</sub> 的 LUMO 与 HOMO 之间为禁戒跃迁, 允许的最低偶极辐射应大于 LUMO-HOMO 之间的能量差, C<sub>60</sub> 的发光应来自禁带中能级间的跃迁. 织构 C<sub>60</sub> 薄膜的光致发光来源于自由激子、自陷态极化激子和激子极化基元效应的辐射复合跃迁发光机制<sup>[17]</sup>.

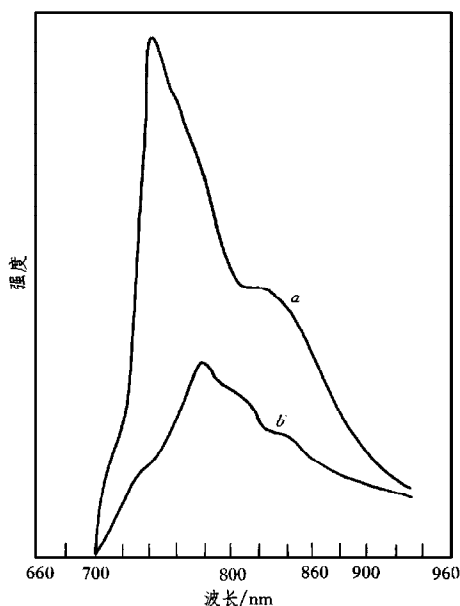


图 7 织构 C<sub>60</sub> 薄膜的光致发光光谱 谱线 a 为 77 K; 谱线 b 为 300 K

## 4 结 论

以氟金云母单晶为衬底,用 HW 方法在 150—160 °C 生长温度下,反应室真空度为  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  Pa, 400 °C 蒸发 C<sub>60</sub> 粉生长出了高质量 (111) 织构的 C<sub>60</sub> 薄膜. (111) 织构 C<sub>60</sub> 薄膜在室温 300 K 和低温 77 K 具有较强的光致发光特性.

感谢兰州大学马国斌博士在实验中的友好合作和有益的讨论.

[1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curland, R. E. Smalley, *Nature*, **318**(1985), 162.

[2] 陈光华、张仿清, *薄膜科学与技术*, **7**(1994), 252.

- [3] 谢希德、叶 令, 物理, **23**(1994), 7.
- [4] 费浩生, 物理, **23**(1994), 12.
- [5] M. B. Jost, N. Troullier, D. M. Poirier, J. L. Martins, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 1966.
- [6] 封继康, 化学研究与应用, **3**(1991), 32.
- [7] C. Reber, L. Yee, J. Mckiernan, J. I. Zink, S. Williams, W. M. Tong, D. A. A. Ohibery, R. L. Whetten, F. Diederich, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 2127.
- [8] M. Matus, H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1991), 2822.
- [9] T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, S. Kuroshima, *Chem. Phys. Lett.*, **181**(1991), 501.
- [10] 孙润光等, 物理, **23**(1994), 83.
- [11] 巩金龙, 博士学位论文(兰州大学, 1995).
- [12] 陈光华、张 阳、马国斌, 无机材料学报, **4**(1996), 723.
- [13] 张 阳、陈光华、严 辉, 电子显微学报, 待发表.
- [14] P. A. Heiney, J. E. Fisher, A. R. McGhie, W. J. Romanov, A. M. Denenstien, J. P. McCanley, Jr., A. B. Smith III, D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2911.
- [15] C. S. Yannoui, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, J. R. Salem, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 9.
- [16] M. Matus, H. Kuzmany, *Appl. Phys.*, **A56**(1993), 241.
- [17] H. J. Byrne, W. K. Maser, W. W. Ruhle, A. Mittelbach, S. Roth, *Appl. Phys.*, **A56**(1993), 235.

## PHOTOLUMINESCENCE CHARACTERISTICS AND GROWTH OF TEXTURED C<sub>60</sub> FILMS

CHEN GUANG-HUA ZHANG YANG YAN HUI

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

(Received 11 October 1996; revised manuscript received 30 January 1997)

### ABSTRACT

The (111) textured C<sub>60</sub> films have been fabricated on the fluorophlogopite crystal by hot wall method. X-ray diffraction patterns and Raman spectrum of C<sub>60</sub> films indicate that the C<sub>60</sub> film is in fcc structure, and tends to have a (111) texture. The surface structure and the crystal morphology of C<sub>60</sub> films are measured by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. At 77 K and 300 K, photoluminescence spectra of the textured C<sub>60</sub> films are measured. And radiative mechanisms are discussed.

PACC: 6855; 7855