

C₆₀ 单晶生长及特性的研究

何丕模 徐亚伯 李海洋 齐仲甫 蔡莲珍

浙江大学物理系, 杭州 310027

(1993年 2月16日收到)

用气相生长法生长了最大线度约为 1.5 mm 的 C₆₀ 单晶。单晶 X 射线衍射分析结果表明, 该 C₆₀ 单晶为 fcc 结构, 晶格常数为 1.413 nm。在 251 K 附近与相变有关的电导率的尖锐跳变表明, C₆₀ 单晶具有很高的纯度和良好的均匀性。观察到在 274 K 附近激活能的变化, 这可能是另一个相变的反映。

PACC: 6150C; 7260; 6460

一、引 言

自从 Kratschmer 找到了能够宏观地生产富勒烯 (fullerence) 的方法之后^[1], 人们已进行了大量的有关富勒烯的物理、化学特性的研究。但早期的研究只是停留在 C₆₀ 粉末样品的基础上^[2]。近来人们已能够制备 mm 级的 C₆₀ 单晶^[3,4], 在此基础上人们才能够对 C₆₀ 晶体的结构、电子态及相变进行详尽的研究。

C₆₀ 单晶在室温下为面心立方 (fcc) 结构^[2,5,6], 可通过溶液生长或气相生长得到。但溶液生长的困难在于溶剂分子可进入 C₆₀ 分子的间隙, 其晶体结构是各式各样的, 比如 hcp 结构^[1,7]; 相反地, 气相生长法能够得到纯度高, 均匀性好的面心立方 (fcc) 晶体^[4,8]。

本文报道用气相法生长约为 1.5 mm 线度的 C₆₀ 单晶及对单晶结构、特性的分析结果。

二、C₆₀ 单晶生长

最早用气相法生长 C₆₀ 单晶的是 Bell 实验室的一个小组 Fleming 等人^[9], 他们用的原料是溶液中长出的针状晶体, 经除气后封入石英管内, 控制热端 (原料端) 温度, 在冷端长成 400 μm 线度的 fcc 晶体。后来人们直接用提纯的 C₆₀ 粉末为原料用上述方法生长 mm 级的 C₆₀ 单晶^[4]。也有不采用热冷端方法, 直接把石英管内的 C₆₀ 粉末气化后再冷却而生长单晶的^[3], 其晶体线度约为 0.5 mm。我们采用热冷端方法生长 C₆₀ 单晶, 原料为 C₆₀ 粉末。

C₆₀ 粉末的制备采用典型的石墨棒放电和色谱分离技术。经色谱分离后得到的 100 mg C₆₀ 粉末 (纯度为 99.9%), 首先置于石英管内, 加热同时用分子泵抽真空以去除溶剂。加热条件为在 625 K 保温 8 h 接着在 495 K 下保温 10 h, 真空度保持在 1.8×10^{-7} Torr。

长度为 150mm)。该石英管放置在横式的管式炉内，并用一个温度控制仪控制高温（C₆₀粉末）端。高温端控制在 890K，而低温端也即晶体生长端保持在 660K。C₆₀晶体生长在这样的条件下持续了 5d，其中有三次降温（降到室温约为 8h），之后接着重新升华，以便观察晶体生长的大小和好坏。

用这样的方法得到了大小不等的众多 C₆₀ 单晶，经在光学显微镜下观察与测量，最大单晶的线度约为 1.5mm。

三、单晶 X 射线衍射结构分析

判断晶体是否为单晶的常用方法是拍劳埃相或者用单晶四圆 X 射线衍射仪测定。用单晶四圆 X 射线衍射仪对所生长的单晶进行了测试，单晶线度约为 0.2mm，分析结果表明，其晶体为 fcc 结构，晶格常数 $a = 1.413 \text{ nm}$ 。同时我们用线度约为 1.5mm 的单晶拍了劳埃相，图 1 为近<111>方向的劳埃相，具有清晰的三度对称性，表明单晶的质量很好。



图 1 C₆₀ 单晶近<111>方向的劳埃相

四、C₆₀ 单晶的低温电导率

C₆₀ 晶体在室温下为 fcc 结构，C₆₀ 分子取向无序，在 249K 附近有相变。在这一相变温度以下，C₆₀ 晶体为取向有序的简单立方（sc）结构^[6,9]。电导率测试应反映这一相变特性。但用 C₆₀ 多晶测试时，电导率跳变温度分布很宽，约 30K^[10]，而用单晶测量时，电导率跳变很尖锐，温度分布约为 0.4K^[9]。我们测量了 C₆₀ 单晶温度在 230—290K 范围内的电导率。

电导率测量时 C₆₀ 单晶的线度为 1.5mm × 0.3mm × 0.5mm，表面镀二个银电极，电极间距为 0.1mm。样品放置在可加热的样品架上，密封在紫铜管内，抽真空到 0.1Pa 以下，放入液氮中。温度测量用热电偶，并经铂电阻校准。温度在 251K 附近和 265—275K 范围内的升温速率为 0.1K/min，在其它范围内的升温速率为 2K/min。

我们测量了 C₆₀ 单晶的 I-V 特性，其线性区电压在 40V 以上。因此测电导率时所加电压为 60V。由于单晶很难加工成适合于体电导率测量的样品，测量得到的结果可能既包含有体电导率，也包含有表面电导率。

图 2 是 C₆₀ 单晶的电导率对数-温度倒数关系曲线。图 2 中结果表明，电导率随着温度的升高而增加。同时可看到电导率在 251K 附近有一个尖锐的跳变，其温度分布为 0.6 K。这一尖锐的跳变与从取向有序的 sc 到 fcc 的相变有关^[4,6,9]。这一尖锐的跳变同时也说明测量所用的 C₆₀ 单晶具有很高的纯度和良好的均匀性^[9]。

在图 2 中还可看出，在 274K 附近电导率的对数上升的斜率有变化，在 274K 以上其

斜率减小了。我们用 7 点线性拟合计算了激活能随温度的变化,结果如图 3。从图 3 中可以看出激活能明显地从 0.660eV 减小到 0.355eV。其温度分布约为 7K。

Wen 等人^[9]首次测量了温度在 250—295K 的电导率,得到了 251K 附近的电导率的尖锐跳变,但他们得到的相变温度比我们的结果大 5K,电导率的跳变(约 10%)也比我们测到的(约 40%)小。温度的差别可能由于不同的测量方法引起。电导率的跳变小可能是由于他们测量时所加的电压不足(他们没有报道所加电压的大小)。他们所报道的电导率也比我们测到的。此外,在 Wen 等人的结果中,没有 274K 附近电导率对数的斜率变化。这一方面可能是由于他们所加的电压不足,包含有肖特基势垒效应,掩盖了电导率的变化;另一方面,他们没有在这一温区进行详细的测量(在这一温区测量时,他们采用的升温速率为 3K/min,5K 一个实验点)。

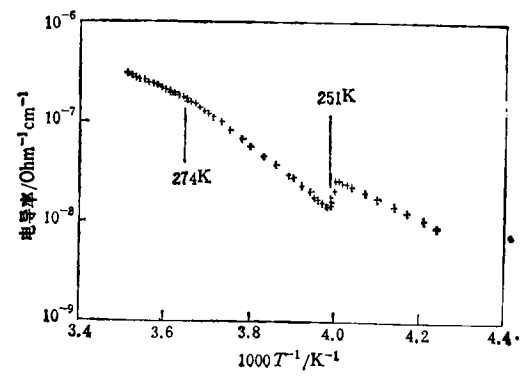


图 2 C₆₀ 单晶的电导率对数与温度倒数关系曲线

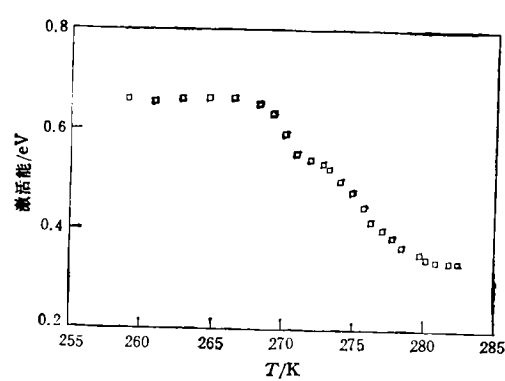


图 3 C₆₀ 单晶在 274K 附近的激活能随温度的变化关系曲线

在相变点温度 251K 以下和以上的激活能分别为 0.384 和 0.660eV。比 Wen 等人报道的结果略大一点。在 274K 以上的激活能为 0.355eV。

图 3 中,在 274K 附近的激活能的减小可能是另一个相变的反映。我们仔细的测量了在这一温度附近的电导率,但没有看到有电导率跳变。在 Tooru Atake 等人^[11]报道的 C₆₀ 多晶的比热曲线(文献[11]中的图 2)中,在这一温度附近似乎有一个小峰,但他们没有关心它。就我们所知,到目前为止在这一温度附近还没有详细的 X 射线衍射研究结果报道。也未见到有 C₆₀ 单晶的 X 射线衍射研究报道。既然在相变点 249K (我们的结果是 251K) 以上是 fcc 结构,对称性为 $Fm\bar{3}m$,考虑到随着温度的降低对称性要降低,我们认为在 251K 附近电导率的尖锐跳变可能是由从取向有序的 sc 结构到存在有取向有序畴的 fcc 结构的相变引起的;而在 274K 附近的激活能减小则可能是由从存在有取向有序畴的 fcc 结构到取向无序的 fcc 结构的相变引起的。最近 Heiney^[12]从 C₆₀ 晶体在 251K 以上所具有的 $Fm\bar{3}m$ 对称性考虑提出, C₆₀ 晶体在 251K 以上的结构,除了 C₆₀ 分子取向无序以外,还有 C₆₀ 分子取向有序的畴结构的可能性。我们所提出的 274K 附近相变前后的两种结构与 Heiney 所说是相符的。我们正考虑进行详细的比热等研究。

五、结 论

我们用气相生长法成功地生长了大小不等的 C_{60} 单晶,最大单晶的线度为 1.5mm.对 C_{60} 单晶进行了单晶 X 射线衍射结构分析和低温电导率测试。X 射线衍射结果表明,我们生长的单晶为 fcc 结构,其晶格常数为 1.413nm。在 251K 附近与相变有关的电导率尖锐跳变表明 C_{60} 单晶具有很高的纯度和良好的均匀性。在 274K 附近的激活能减小可能是由另一个相变引起的。我们提出了一种相变机理,但有待进一步研究。

李文铸教授对我们工作的帮助和与我们有益的讨论;杭州大学中心实验室陈成刚老师为我们提供了四圆 X 射线衍射结果;我们系超导研究室的张宣嘉副教授在低温电导率测试技术上给予了帮助。谨此一并致谢。

- [1] W. Kratschmer *et al.*, *Nature (london)*, **347**(1990), 354.
- [2] Paul A. Heiney *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 34.
- [3] M. A. Verheijen *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **191**(1992), 339.
- [4] C. Wen, J. Li, K. Kitazawa, T. Aida, I. Honma, H. Komiyama and K. Yamada, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 2162.
- [5] R. M. Fleming *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp.*, **206**(1991), 691.
- [6] J. E. Fisher *et al.*, *Science*, **252**(1991), 1288.
- [7] J. M. Hawkins *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **11**(1991), 775.
- [8] Paul A. Heiney *et al.*, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 4544.
- [9] G. Van Tendeloo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 1065.
- [10] J. Mort, R. Ziolo, M. Machonkin, D. R. Huffman and M. I. Ferguson, *Chem. Phys. Lett.*, **186**(1991), 284.
- [11] Tooru Atake *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **196**(1992), 321.
- [12] Paul A Heiney, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**(1992), 1333.

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF C₆₀ SINGLE CRYSTAL

HE PI-MO XU YA-BO LI HAI-YANG QI ZHONG-FU CAI LIAN-ZHEN

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027

(Received 16 February 1993)

ABSTRACT

The C₆₀ single crystals up to mm-size were grown. X-ray diffraction result shows that C₆₀ single crystal is of fcc structure, with lattice parameter of 1.413 nm. An abrupt change of conductivity (at 251K) related to the phase transition shows that C₆₀ single crystal is of high purity and homogeneity. A drop of activation energy around 274K was observed. This activation energy drop may be an indication of another phase transition.

PACC: 6150C; 7260; 6460