

C₆₀ 单晶的汽相生长

王 刚 解思深 刘 维 俞育德 赵铁男 李 楠

王昌庆 傅春生¹⁾ 郑幼凤 钱生法 张泽勃

中国科学院物理研究所, 北京 100080

1993年5月26日收到

报道使用 C₆₀ 粉末, 利用双炉装置, 通过闭管汽相法生长 C₆₀ 单晶的实验及结果. C₆₀ 单晶的质量很好, 较大单晶的尺寸为 0.5mm × 0.6mm × 1.0mm. X 射线衍射和电子衍射图的分析得到室温下 C₆₀ 单晶为 fcc 结构, 确定了晶格常数, 还进行了 Raman 光谱实验. 实验结果表明, 热、冷区温度及两者的温度差是影响大尺寸 C₆₀ 单晶汽相生长的主要因素, 对此进行了详细的讨论.

PACC: 6150C; 8110; 6110

一、引 言

自从 1990 年 Krätschmer 等人^[1]报道了 C₆₀ 和 C₇₀ 的电弧法制备和分离提纯以来, 全碳分子的研究工作进展很快. 但这些研究的绝大多数是在粉末样品上进行的. 因此, 关于 C₆₀ 和它的衍生物的分子内和分子间相互作用的本质仍是尚待回答的问题. 显然可以通过对单晶的研究来回答上述问题.

近来报道的 C₆₀ 单晶的生长, 基本上有两种方法. 一是溶液法^[2-5], 由于 C₆₀ 可溶于芳香族溶剂(如苯、甲苯、环己烷等)中, 因此, C₆₀ 单晶可以通过溶液的快速蒸发来生长. 溶液法较易生长, 可得到几毫米长、几十微米直径的纤维状单晶. 但此法生长的单晶中往往含有溶剂分子, 这将给一些测量带来很大的误差. 例如, X 射线衍射得到的转变温度竟与比热测量的差 10K; 而且, 单晶的结构依赖于所使用的溶剂. 二是汽相法^[6-14], 即通过 C₆₀ 粉末(也有用溶液法生长的单晶)的真空升华并冷凝 C₆₀ 蒸气来生长单晶. 此种单组分升华-凝结生长的单晶质量好, 无层积缺陷, 不含溶剂, 有确定的结构. 用此单晶进行 X 射线衍射和比热测量, 转变温度均为 260K. 但此法难以控制生长条件, 困难较大. 已报道的单晶的最大线度为 2mm. 汽相法又可分为开管^[14]和闭管^[6-13]生长. 此外, 还可以在高温(823—973K)下直接升华烟筒来生长单晶, 但单晶的尺寸更小, 且含有少量的 C₇₀.

本文报道使用电弧法制备、经色谱分离提纯的 C₆₀ 粉末(99.9%), 利用具有单温度梯度的双炉装置, 通过闭管汽相法生长 C₆₀ 单晶的实验及结果.

1) 北京理工大学材料中心.

二、实 验

1. C_{60} 粉末样品的制备

用标准的石墨电极放电的方法制备烟炱,放电电压为 20—30V,放电电流约为 200A。整个放电室用水冷却,内部充以 0.2 大气压的 He 气保护。收集放电所得到的烟炱,将它们放入索氏提取器中,用甲苯反复淋洗。最后,所得到的液体呈葡萄酒红色,并视被溶物的浓度其颜色会加深。真空过滤后用旋转蒸发器在低温下蒸干溶液,最后所得样品即为 C_{60} 和 C_{70} (约占(10—15)%)以及少量分子量更高的全碳分子的混合物。

用纯乙醚反复淋洗混合物,以去除混合物中所含的酯类物质。用 90% 的正己烷和 10% 的甲苯溶液溶解混合物,再用中性氧化铝作为固定相进行液相色谱分离。色谱柱直径为 45mm,长约 400mm。在色谱分离的过程中,可清楚地看到两条分离的色带:一条紫色带相对应于 C_{60} ;另一条红色带相对应于 C_{70} 或更高的全碳分子(其中也有 C_{60})。收集后浓缩或蒸干紫色溶液,经高压液相色谱和质谱鉴定, C_{60} 的纯度大于 99.5%。适当改变液相色谱分离的条件, C_{60} 的纯度可达 99.9%。

2. C_{60} 单晶的汽相生长

将利用上述方法得到的 C_{60} 粉末 20—40mg 放入内径 7—9mm、长 130—150mm 的石英管中。首先将装有 C_{60} 粉末的石英管放置在电阻炉中,加热至 473—523K,同时抽真空至 10^{-5} — 10^{-6} Torr,其目的是排除仍嵌入在 C_{60} 微小晶粒中的有机溶剂。4h 后封接石英管。然后将上述封接的样品管放置在专门设计、安装的横式电阻炉中。此炉是由两个电阻炉组成的,并用两个 DWK-702 精密温度控制装置分别控制热区(放有 C_{60} 粉末端)和冷区(C_{60} 单晶生长端)温度。

3. X 射线衍射、电子衍射和 Raman 光谱实验

C_{60} 单晶研磨后,颗粒度小于 $60\mu\text{m}$ 。采用 Cu 靶 $K\alpha$ 波长,在四重聚焦 Guinier 照相机上拍摄了 C_{60} 单晶的 X 射线衍射照片。Si 作为内标进行校正。

用粉末法制备了电子显微镜观察样品,在 JEM200CX 型电子显微镜上进行了电子衍射观察。

Raman 光谱由 Spex 1403 双光栅单色仪采集,Spectra-physics 171 型 Ar^+ 激光器的 488nm 谱线激发,到达样品表面的功率密度小于 $10\text{W}/\text{cm}^2$ 。

三、结果与讨论

利用上述双炉装置(具有单温度梯度),在控制适当的热、冷区(端)温度的条件下,可以生长出众多的大小不等的 C_{60} 单晶。但在热端仍剩余约三分之一的 C_{60} 粉末,即使加长生长时间或升高热端温度(如高至 923K),也不能减少剩余的 C_{60} 粉末的量。Raman 光谱分析表明,它们仍是 C_{60} 。 C_{60} 粉末不能完全升华的原因,可能是由于剩余的 C_{60} 粉

末的蒸气压不同于先前或不够高^[10,11,13]。

利用光学显微镜观察可见,这些 C_{60} 单晶多数为片状和块状的多面体 [见图 1 (见图版 I)], 并具有清洁和光泽的晶面((111)和(100))。大多数 C_{60} 单晶的线度为 0.7mm, 较大尺寸的 C_{60} 单晶为 0.5mm × 0.6mm × 1.0mm。

C_{60} 的 X 射线衍射数据经外推修正后, 得到晶格常数 $a = 14.212(3) \text{ \AA}$ 。 hkl 指数为全奇或全偶, 晶格类型为 fcc。未发现其它杂相的存在。

通过电子衍射图的分析, C_{60} 单晶在室温下为 fcc 结构, 晶格常数 $a = 14.198 \text{ \AA}$ 。图 2 [见图版 I] 给出 C_{60} 单晶 fcc 结构的[100],[111]和[211]带轴的电子衍射图。

C_{60} 单晶的 X 射线衍射和电子衍射都表明, C_{60} 单晶的质量很好。

图 3 给出 C_{60} 单晶的 Raman 谱, 下方谱线为 C_{60} 单晶样品在温度 90K 下采集的 C_{60} 的三个主要振动峰的 Raman 谱。实验采用(100)面入射, $x(y,y)x$ 配制。上方谱线为与之对比的室温下采集的 C_{60} 粉末样品的 Raman 谱。实验采用与单晶样品的相同配制。

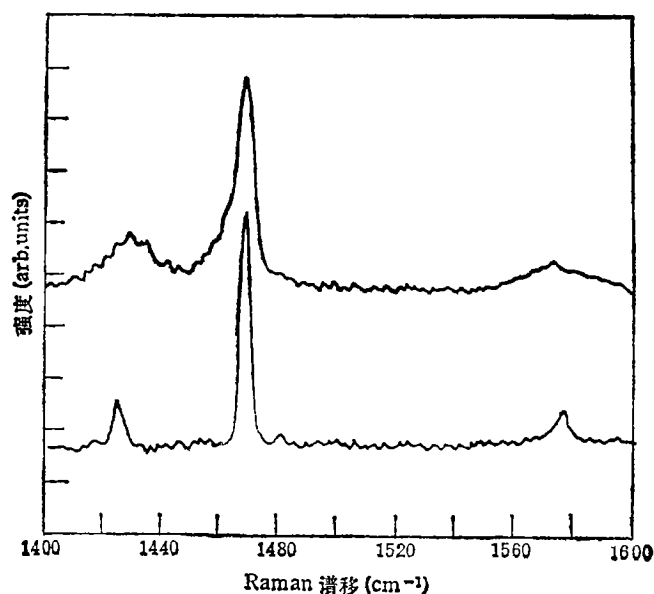


图 3 C_{60} 单晶的 Raman 谱

如实验部分所述,我们采用的是具有单温度梯度的双炉装置,可以很容易地改变和控制热、冷端温度,这就为研究汽相法生长 C_{60} 单晶的条件提供了很大的方便。

我们试验过不同的热端温度 (873—923K), 冷端温度 (673—773K), 热、冷端温差 (373—523K) 和生长时间 (24—120h), 以便观察 C_{60} 单晶生长的质量和大小。实验结果表明, C_{60} 单晶的生长时间对 C_{60} 单晶的大小和质量影响不明显,其原因可能是 C_{60} 粉末与晶体之间的平衡所致^[7]。

为了生长出较大尺寸的 C_{60} 单晶,我们试验过冷端温度振荡的方法^[9],即热端 873K,

冷端 773K, 每隔 2h, 将冷端温度升至 803K, 并持续 30min, 然后降回到 773K, 如此循环 20 余次。其目的是消除不希望有的细小晶核, 从而促使不被排除的晶核能长成大尺寸的 C_{60} 单晶。实验结果表明, 此法有效果, 能使大多数单晶的线度变大了, 使单晶的体积增大了。但单晶的最大线度(如 1.0mm) 却变化不大。

我们的实验结果表明, 生长大尺寸 C_{60} 单晶的主要因素是热、冷端温度及两者的温度差^[3]。

热端温度: 在真空条件下, C_{60} 在 673K 开始升华。在 673—873K 的温度范围内, C_{60} 的蒸气压为 1.8×10^{-5} — 1.4×10^{-2} Torr^[5]。所以热端温度要尽量高, 以保证足够高的蒸气压, 使 C_{60} 单晶能在饱和蒸气压下生长。但又不能使 C_{60} 石墨化(当高于 973K), 即使不高于 973K, 也会出现 C_{60} 单晶的聚集^[7] [见图 4 (见图版 1)], 所以热端温度以 723—923K 为宜。

冷端温度: 要保证 C_{60} 蒸气冷凝, 但又不至于冷凝过快。冷端温度以 673—773K 为宜。

实验过程中, 对热、冷端温度的温度差在 373—523K 之间, 进行了单晶生长实验。实验表明热、冷端温度差是 C_{60} 单晶生长的一个重要因素, 要仔细调整。否则将会引起大的生长率, 使成核和生长太快, 以致出现孪生或生长出多晶。

此外, 样品管的长度(即热、冷端之间的距离)也是生长大尺寸 C_{60} 单晶的一个主要因素。如太短 (<60mm), 只会生长出小单晶或也会出现孪生。

上述的实验结果表明, 利用汽相法生长大尺寸的 C_{60} 单晶存在着一定的困难。这是因为单组分汽相生长单晶的必要条件是要具备足够高的蒸气压, 但单组分的蒸气压往往又不够高^[6], 特别是 C_{60} 更是如此。另外, 由于石英样品管的真空封接, 致使样品管的单晶生长端成圆锥形, 这就使在此处生长的单晶产生形变。

C_{60} 单晶的 X 射线衍射、电子衍射和 Raman 光谱实验结果将另文发表。 C_{60} 单晶的其它性能的研究正在进行中。

我们正在改进双炉生长装置(由单温度梯度变为双温度梯度), 以便在足够高的蒸气压下生长出更大尺寸的 C_{60} 单晶。

四、结 论

我们利用专门设计、安装的双炉装置, 直接使用 C_{60} 粉末, 通过闭管汽相法生长出质量很好的 C_{60} 单晶。多数 C_{60} 单晶的线度为 0.7mm, 较大的为 1.0mm。对 C_{60} 单晶进行了 X 射线衍射、电子衍射和 Raman 光谱实验。实验结果表明, 影响生长大尺寸 C_{60} 单晶的主要因素是热、冷区温度及两者的温度差, 对此进行了详细的讨论。

C_{60} 的研究工作(特别是 C_{60} 单晶的生长)是在李荫远先生的关心和指导下进行的, 作者谨致衷心的感谢。感谢吴乾章先生审阅了本文初稿和提出的有益建议。感谢姚进珍和李金成师傅在样品管封接和炉子安装工作上的帮助。

后记 本文完成后,我们已利用具有双温度梯度的生长炉,成功地生长出尺寸为 $0.6\text{mm} \times 1.0\text{mm} \times 2.0\text{mm}$ 的质量好的 C_{60} 单晶.

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, **347**(1990), 354.
- [2] R. M. Fleming, A. R. Kortan, B. Hessen, T. Siegrist, F. A. Thiel, P. Marsh, R. C. Haddon, R. Tycko, G. Dabbagh, M. L. Kaplan and A. M. Mujsce, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 888.
- [3] B. Morosin, P. P. Newcomer, R. J. Baughman, E. L. Venturini, D. Loy and J. E. Schirber, *Physica*, **C184**(1991), 21.
- [4] V. Agafonov, R. Ceolin, R. Moret, D. Andre, A. Dworkin, H. Szwarc, C. Fabre, A. Rassat, J. M. Cense, A. Zahab and P. Bernier, *J. Cryst. Growth*, **123**(1992), 366.
- [5] Yositaka Yosida, Takeshi Arai and Hiroyoshi Suematsu, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 1043.
- [6] C. Wen, J. Li, K. Kitazawa, T. Aida, I. Honma, H. Komiyama and K. Yamada, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 2162.
- [7] R. L. Meng, D. Ramirez, X. Jiang, P. C. Chow, C. Diaz, K. Matsuishi, S. C. Moss, P. H. Hor and C. W. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 3402.
- [8] R. M. Fleming, T. Siegrist, P. M. Marsh, B. Hessen, A. R. Kortan, D. W. Murphy, R. C. Haddon, R. Tycko, G. Dabbagh, A. M. Mujsce, M. L. Kaplan, S. M. Zzhurak, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **206**(1991), 691.
- [9] J. Li, S. Komiya, T. Tamura, C. Nagasaki, J. Kihara, K. Kishio and K. Kitazawa, *Physica*, **C195**(1992), 205.
- [10] M. A. Verheijen, H. Meekes, G. Meijer, E. Raas and P. Bennema, *Chem. Phys. Lett.*, **191**(1992), 339.
- [11] G. Van Tendeloo, C. Van Heurck, J. Van Landuyt, S. Amelinckx, M. A. Verheijen, P. H. M. Van Loosdrecht and G. Heijer, *J. Phys. Chem.*, **96**(1992), 7424.
- [12] A. R. Kortan, N. Kopylov and F. A. Thiel, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**(1992), 1683.
- [13] M. Haluška, H. Kuzmany, M. Vybornov, P. Rogl, P. Fejdi, *Appl. Phys.*, **A56**(1993), 161.
- [14] J. Z. Liu, J. W. Dykes, M. D. Lan, P. Klavins, R. N. Shelton and M. M. Olmstead, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 531.
- [15] J. Abrefah and D. R. Olander, M. Balooch and W. J. Siekhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 1313.
- [16] 张克从,近代晶体学基础,北京,科学出版社,(1987).

GROWTH OF PURE C₆₀ SINGLE CRYSTALS FROM VAPOR PHASE

WANG GANG XIE SI-SHEN LIU WHI YU YU-DE ZHAO TIE-NAN LI NAN

WANG CHANG-QING FU CHUN-SHENG ZHENG YOU-FENG

QIAN SHENG-FA ZHANG ZE-BO

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 26 May 1993)

ABSTRACT

Millimeter-sized C₆₀ single crystals were grown by the vacuum sublimation of the purified C₆₀ powder in a sealed vacuum quartz tube. C₆₀ single crystals, up to size of 0.5mm × 0.6mm × 1.0mm and free from solvent or C₇₀, had excellent faces. X-ray diffraction, electron diffraction and Raman spectra measurement were carried out to determine the room-temperature structure of C₆₀ single crystals. The experimental results show that the temperature T_2 of the hot end of tube, the temperature T_1 of the cold end of tube and the temperature gradient $\Delta T = T_2 - T_1$ are the primary factors for preparation of large C₆₀ single crystals. The above growth conditions were discussed in detail.

PACC: 6150C; 8110; 6110