

控制成核生长大尺寸 C_{60} , C_{70} 单晶^{*}

周维亚 常保和 钱露茜

(中国科学院物理研究所, 中国科学院凝聚态物理中心, 北京 100080)

(1997 年 8 月 18 日收到)

通过改进双温区双温度梯度方法, 成功地控制成核密度, 分别生长出线度可达 6 mm 和 5 mm 的大尺寸 C_{60} , C_{70} 单晶, 并对其表面形貌和晶体结构进行了研究.

PACC: 8110B; 6146; 6170

1 引 言

C_{60} , C_{70} 等富勒烯分子因其具有许多有趣的物理、化学性质和潜在的应用前景, 吸引着大批物理学、化学、材料科学等领域的科学工作者从事这方面前沿课题的研究.

我们知道, 若要进一步揭示富勒烯分子之间和分子内的相互作用等本质, 只有通过仔细研究其单晶才能得到. 自从人们意识到溶剂化效应影响 C_{60} 单晶的晶体结构之后, 开始采用气相法生长 C_{60} , C_{70} 单晶. 近年来, 已尝试用各种不断改进的气相法生长技术来生长 C_{60} 单晶, 如单温度梯度法^[1]、双温度梯度法(已获得 C_{60} 单晶的最大尺寸为 $3.2\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$)^[2]、在惰性气体气氛中敞开反应容器法^[3]、单晶生长端温度周期振荡法(获得 C_{60} 单晶尺寸大约为 $0.5\text{ mm} \times 1.2\text{ mm} \times 1.6\text{ mm}$)^[4]、源材料蒸发后整个反应容器冷却法^[5]、籽晶法^[6]等. 我们曾采用闭管双温区双温度梯度法生长出尺寸达 3 mm、具有规则晶面和金属光泽的高质量的纯 C_{60} 单晶, 并对毫米尺寸 C_{60} 单晶的表面形貌和生长缺陷进行了表征, 分析了生长条件对 C_{60} 单晶生长形态的影响^[7]. 但研究富勒烯分子的某些物理性质需用更大尺寸的高质量单晶.

在闭管气相生长的情形下, 只有在最初成核阶段只形成一个晶核, 且在后续长大期间不再形成其他晶核的条件下才能获得较大尺寸的单晶. Matsumoto 等^[6]用 Pizzarello 方法, 生长出线度为 5 mm 的 C_{60} 单晶. Li 等^[8]用所谓“降温法”, 生长出 $5\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的 C_{60} 单晶和大约 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的 C_{70} 单晶. 近年来, 我们一直致力于改进双温区双温度梯度气相生长技术, 探索出了有效控制成核密度的技术途径, 成功地控制了成核率, 生长出线度可达 6 mm 的 C_{60} 单晶和 5 mm 的 C_{70} 单晶, 并对这些大单晶的表面形貌和晶体结构进行了研究.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

2 实 验

2.1 源材料的处理

将纯度分别为 99% 的 C_{60} 粉末和 98% 的 C_{70} 粉末在 10^{-2} Pa 真空下加热到 523 K, 持续数小时左右, 以除去在分离和纯化 C_{60} , C_{70} 粉末过程中存在的有机溶剂或其他杂质. 然后, 将 C_{60} , C_{70} 粉末加热至 900 K 左右, 获得重新结晶的 C_{60} , C_{70} 粉末(称之为结晶粉末), 作为单晶生长的源材料.

2.2 单晶生长

1) 将约 140 mg C_{60} 或 100 mg C_{70} 源材料粉末分别置于长约 16 cm 内径约 1.2 cm 及长约 11 cm 内径约 1.2 cm 一端封闭的石英管中.

2) 将样品管抽真空至约 10^{-4} Pa 后加热样品管至约 573 K, 在该温度下持续 3 h 左右. 然后, 净化并密封样品管.

3) 将样品管放在双温区水平式电阻加热炉内, 分别控制源区温度 T_s 和生长区温度 T_c , 并调节两区的温差 ΔT , $\Delta T = T_s - T_c$.

4) 典型的源区和生长区程序控温过程示于图 1. 在 t_1 期间 T_c 升温至约 900 K, 与 T_s

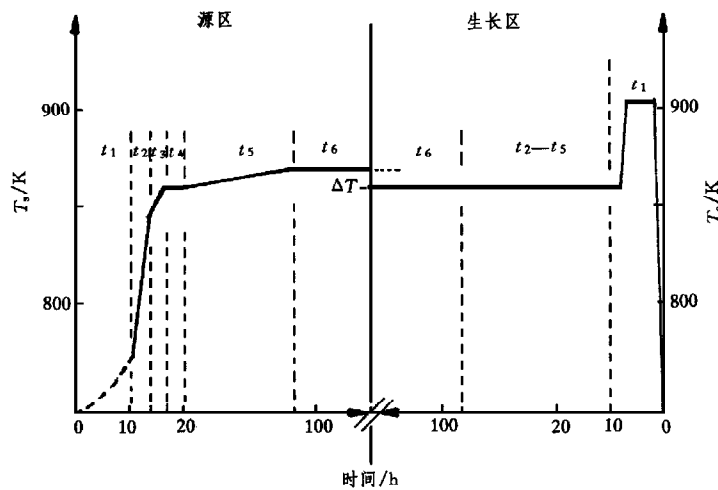


图 1 典型的源区和生长区程序控温过程示意图

之差大于 400 K, 并在保持几小时之后, T_c 降温至所设生长温度. 在 t_2 期间, T_s 迅速升温, 再经几个小时(t_3)缓慢升温至所设生长温度且保持 1 h(t_4). 然后, T_s 以大约每天 1—1.5 K 的速率缓慢(t_5)升温至所设源区温度且保持(t_6)稳定不变, 直至单晶生长结束. 此后, 两区一同缓慢降至室温.

2.3 实验方法

分别用劳厄(Laue)法、转靶 X 射线衍射(XRD)法分析了 C_{60} 和 C_{70} 单晶的晶体结构, 用光学显微镜观察了所得单晶的表面形貌。

3 控制成核生长条件与表面形貌

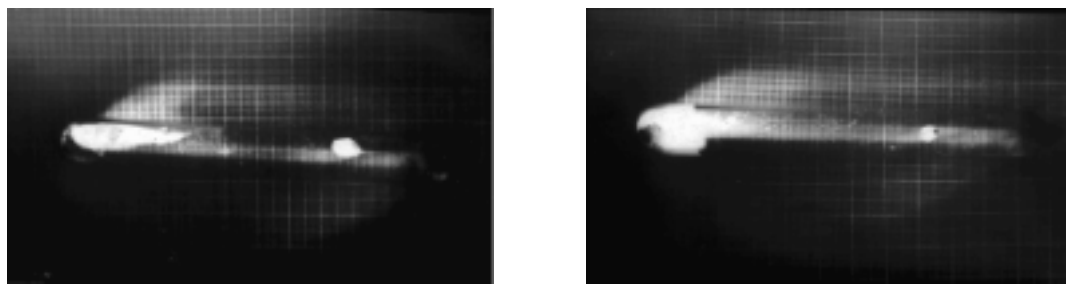
闭管气相升华法生长 C_{60} , C_{70} 单晶是一个非平衡的动态过程, 包括晶体成核与长大两个阶段。近年来, 我们仔细探索了各种生长条件对 C_{60} ^[7,9], C_{70} 单晶生长形态的影响, 分析了晶体生长缺陷的形成机制。发现为了生长大尺寸 C_{60} , C_{70} 单晶, 不仅在成核阶段而且在生长阶段都要严格地控制过饱和度, 进而控制成核密度。如不控制成核率, 虽然所得晶体甚多但晶体的尺寸很小, 而且易形成孪晶甚至多晶, 出现单晶的聚集等。这就要求在成核阶段要精确控制过饱和度, 使之既能保证稳定成核, 又要成核率越低越好。在生长阶段也要严格地控制过饱和度, 使其在保证晶核长大的前提下越低越好, 直至在此阶段成核率为零, 这是生长表面光滑、结晶完整的高质量大单晶的关键。

晶体成核可大体分为理想情况(属于平衡状态下热力学所处理的均匀成核)和非理想情况(非均匀成核)。在实际系统中, 非均匀成核是经常出现的。引起非均匀成核的因素主要是石英管壁、外来杂质、机械形变、纯度不高的源材料等, 这些不均匀性能有效地降低成核时的表面能位垒, 促进成核作用, 出现随机的成核速率及成核概率, 使控制成核率更为困难。

不管均匀成核还是非均匀成核, 对于大单晶生长来说都是不利的。因为理想的工艺是在成核及生长的全过程中只产生一个晶核。为此, 我们首先在开始晶体生长之前尽可能避免非均匀成核因素。如对原始粉末进行再处理、用高纯的结晶粉作为源材料、清洁石英管的单晶生长区域等, 以减少外来杂质的影响。在单晶成核阶段, 除综合分析影响单晶生长的热力学和动力学因素之外, 为抑制非均匀成核, 采取介于均匀成核与非均匀成核之间的过饱和度。因为过饱和度与 ΔT 成正比, 所以在保证足够的过饱和度以驱动有效的晶体生长的前提下, 将 ΔT 限制在 5—10 K 的范围内。在单晶长大阶段, 尽可能保证其处于稳定的生长环境中。在设计温度程序时综合实现这些优化条件, 从而有效地控制了过饱和度, 生长出单一成核的大尺寸、高质量的 C_{60} , C_{70} 单晶。

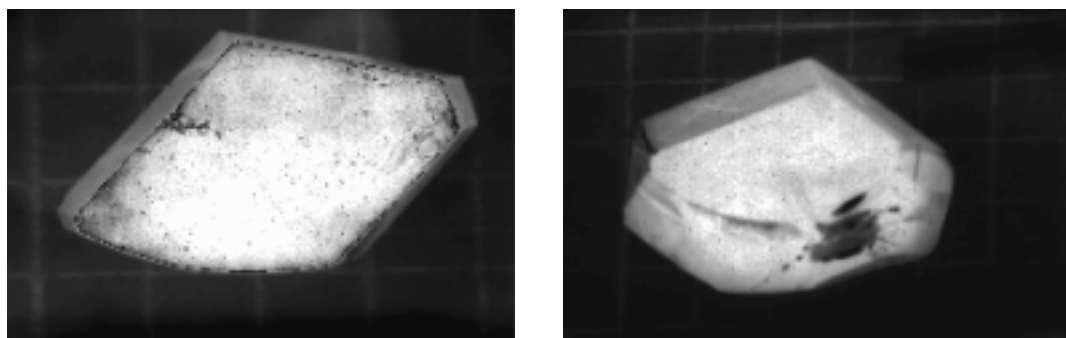
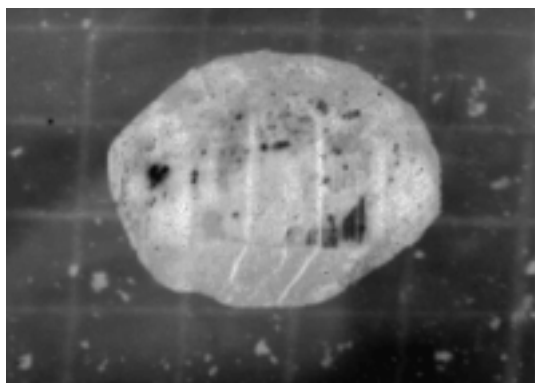
对我们的生长系统而言, C_{60} 单晶的最佳生长条件为: $T_s = 830$ K, $T_c = 824$ K, 生长时间约 8 d。 C_{70} 单晶的最佳生长条件为: $T_s = 900$ K, $T_c = 893$ K, 生长时间约 10 d。图 2(a)为在原密封样品管中的 C_{60} 单晶, 图 2(b)为在原密封样品管中的 C_{70} 单晶。

用光学显微镜观察了一些单晶的表面形貌, 如图 3 和图 4 所示。由图 3 可见 C_{60} 单晶具有完整且光滑的表面, 无论 $\{111\}$ 面还是 $\{200\}$ 面都没有高过饱和度情况下所生长出的生长缺陷^[7]。然而对于 C_{70} 单晶, 当在室温下放置一段时间后, 原来在生长阶段的光滑平整表面出现龟裂, 如图 4 所示。这是因为当生长结束后, C_{70} 单晶从高的生长温度降至室温过程中, 经历一个相变(面心立方(fcc)结构 $\rightarrow$ 六方密堆积(hcp)结构)^[10,11]时由于体积变化而引起的, 这种变化还体现在大 C_{70} 单晶的层状断裂上。尽管在相变温度下对 C_{70} 单晶进行长时间的原位退火处理(约 10 d), 然后再缓慢降至室温, 这种相变的影响依然存在。



(a)

(b)

图2 在原密封样品管中的单晶 (a)为 C_{60} , (b)为 C_{70} 图3 C_{60} 单晶的表面形貌(2mm/div.)图4 C_{70} 单晶的表面形貌(2mm/div.)

4 晶体结构与完整性

4.1 C_{60} 单晶

经上述过程生长出的大尺寸 C_{60} 单晶经 XRD 实验,证明其室温晶体结构为 fcc 结构,与已知的报道结果一致。

用 Laue 法分析了 C_{60} 单晶的结构及其完整性, 图 5 为 C_{60} 单晶在 $[111]$ 方向上的透射 Laue 图. 从图 5 可见, fcc 结构的 C_{60} 单晶具有较高的对称性, 分离的明锐的衍射斑充分说明该 C_{60} 单晶的单晶性相当好. 另一方面, Laue 图中部分衍射斑呈长条形, 即斑点拉长, 说明该 C_{60} 单晶存在一定程度的面缺陷^[12], 这显然是由于在 fcc 结构格点上的球形 C_{60} 分子彼此之间以范德瓦尔斯 (van der Waals) 力相结合, 其堆垛层错能很低, 极易导致堆垛层错, 实际上这种面缺陷的出现也属于面心立方结构晶体的通性.

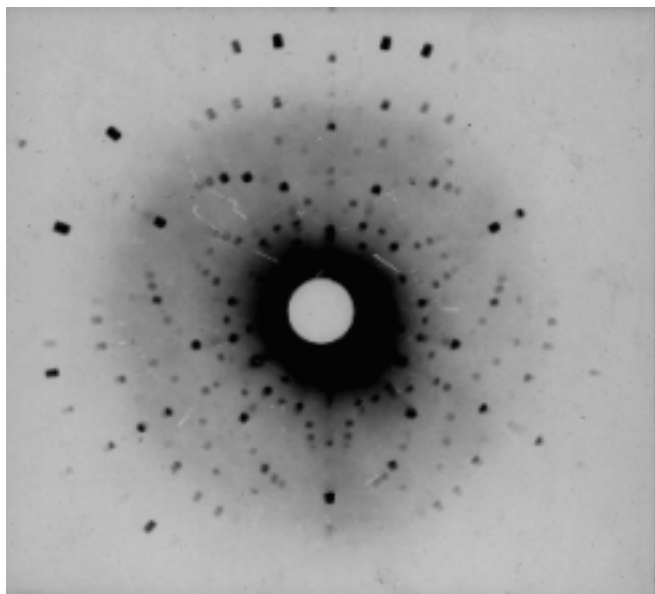


图 5 C_{60} 单晶在 $[111]$ 方向上的透射 Laue 图

4.2 C_{70} 单晶

室温下 C_{70} 单晶的晶体结构并不像 C_{60} 单晶那样唯一地被确定下来, 不同文献报道的结果不尽相同. 如理论计算^[13]指出结晶 C_{70} 的可能结构常数为 $a = 0.992 \text{ nm}$, $b = 2.009 \text{ nm}$, $c = 1.852 \text{ nm}$, $\alpha = 90.01^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 119.61^\circ$. 而实验中结晶 C_{70} 或者具有 hcp 结构^[8,14], 或者具有 fcc 结构^[2], 或者 hcp 与 fcc 共存^[10].

将经上述过程生长的一颗大尺寸 C_{70} 单晶在 473 K 下原位退火约 10 d 后又在室温下 (保留在原密封样品管中) 避光放置一年余, 用 XRD 分析其晶体结构, 表明该单晶中 hcp 与 fcc 两相共存, 其中绝大部分具有 hcp 结构, 而 fcc 结构相至多占主相的 4%, 图 6 为 C_{70} 单晶 XRD 结果. 图 6 中每组前两个峰分别为 hcp 结构的 $\{h00\}$ 和 $\{00l\}$ 衍射峰, 每组最后一个峰分别为 fcc 结构的 (111) , (222) , $(333) \dots$. 而每组第三个峰则相应于 hcp 的 d_{00l} 与 fcc 的 d_{hhh} 之平均值, 这表明该单晶中大约 4% (由积分强度比值估算而得) fcc 格点与主相 hcp 格点的排列具有另一种 fcc 结构的规律性, 即存在一种超结构: $\dots ABCABABCAB \dots$, 且这种超结构所占比例少于 4%. 超结构的出现说明该单晶具有很高很完整的结晶性和有序程度.

值得一提的是, 对在未控制成核、高过饱和度条件下生长的尺寸约为 1 mm 的 C_{70} 小

单晶进行 XRD 分析,发现其晶体结构仍为 hcp 与 fcc 两相共存,主相为 hcp ,然而少量 fcc 相在主相 hcp 中的格点排列不存在超结构。

至于存在大约 4% 的 fcc 相的主要原因,一是源材料的纯度不够,二是 hcp 结构中可能存在堆垛层错,三是降温过程中发生 fcc 向 hcp 转变之后残存的微量高温相等。后两种原因很容易理解。对于第一种原因的解释是:我们所用的源材料为 98% 的 C_{70} ,另外的 2% 大部分为 C_{60} ,由于 C_{60} 在室温下的晶体结构为 fcc ,当参与格点排列时,很可能影响 C_{70} 分子按 fcc 格点排列。

此外,用 Laue 法分析了大尺寸 C_{70} 单晶的结构及其完整性,图 7 是 C_{70} 单晶的透射

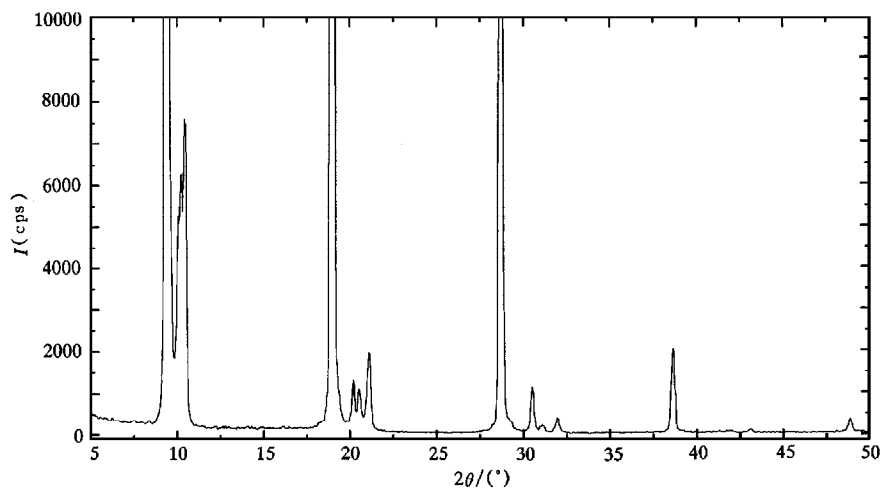


图 6 C_{70} 单晶的 XRD 结果

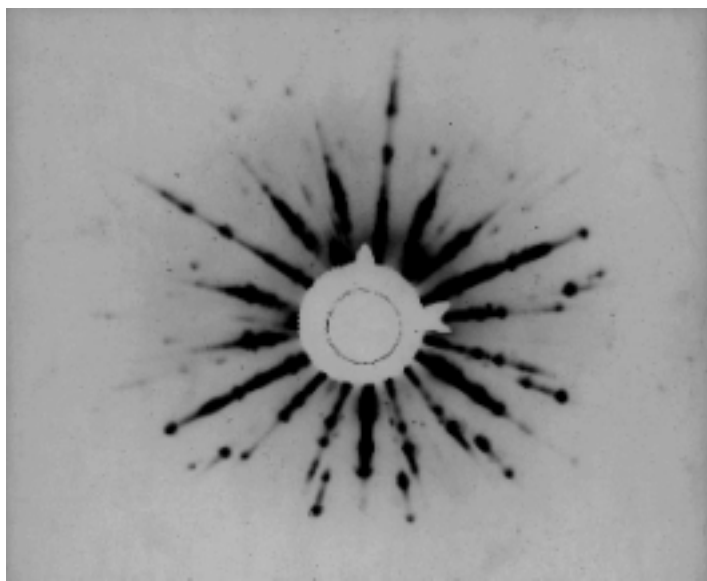


图 7 C_{70} 单晶的透射 Laue 图

Laue 图. 由图 7 可以判明该晶体具有良好的单晶特性. 同时, Laue 斑拉长甚至连成线说明该单晶中存在很大的应力, 可能与存在堆垛层错及由高温相变引起的体积变化等因素有关. 正是因为存在这样的应力, 使得 C_{70} 大单晶在室温下放置一段时间后会发生表面龟裂甚至层状断裂.

在制备单晶生长炉过程中得到了王昌庆、殷岫君同志的帮助, 在 Laue 相、XRD 测定及形貌照相方面分别得到王祖伦、吴光恒、陈希成、易孙圣、董成、吴非等同志的帮助, 在此深表谢意.

- [1] R. M. Fleming, T. Siegrist, P. M. Marsh *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **206**(1991), 691.
- [2] M. Haluska, H. Kuzmany, M. Vybornov *et al.*, *Appl. Phys.*, **A56**(1993), 161.
- [3] M. Chung, Y. Wang, J. W. Brill *et al.*, *Phys. Rev.*, **B4**(1992), 13831.
- [4] J. Li, S. Komiya, T. Tamura *et al.*, *Physica*, **C195**(1992), 205.
- [5] M. A. Verheijen, H. Meekes, G. Merjer *et al.*, *Chem. Phys.*, **166**(1992), 287.
- [6] K. Matsumoto, E. Schonherr, M. Wojnowski, *J. Crystal Growth*, **135**(1994), 154.
- [7] 周维亚、解思深、王 刚等, 物理学报, **45**(1996), 470.
- [8] J. Li, T. Mitsuki, M. Ozawa *et al.*, *J. Crystal Growth*, **143**(1994), 58.
- [9] 王 刚、解思深、刘 维等, 物理学报, **43**(1994), 973.
- [10] G. van Tendeloo, S. Amelinckx, J. L. de Boer *et al.*, *Europhys. Lett.*, **21**(1993), 329.
- [11] M. A. Green, M. Kurmoo, P. Day *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992), 1676.
- [12] 王熠明, 非晶体及晶体缺陷的 X 射线衍射 (科学出版社, 北京, 1988), 第 138 页.
- [13] Y. Guo *et al.*, *Nature*, **351**(1991), 464.
- [14] L. Jiang, J. Li, L. A. Nagahara *et al.*, *Appl. Phys.*, **A61**(1995), 17.

GROWTH OF LARGER SIZE C_{60} AND C_{70} SINGLE CRYSTALS BY NUCLEATION CONTROL

ZHOU WEI-YA CHANG BAO-HE QIAN LU-XI

(*Institute of Physics, Center for Condensed Matter Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 18 August 1997)

ABSTRACT

Larger size C_{60} and C_{70} single crystals up to 6 mm and 5 mm in length, respectively, have been grown by nucleation control, employing an improved double-temperature-gradient furnace. The morphology and the crystal structure of these large crystals were investigated.

PACC: 8110B; 6146; 6170