

氟金云母衬底上 C₆₀薄膜的光学性质*

邹云娟 张兴旺 宋雪梅 严 辉 陈光华

(北京工业大学应用物理系, 北京 100022)

摘要: 用热壁外延法在氟金云母衬底上生长出了高质量 C₆₀薄膜, 用原子力显微镜观察了样品的表面形貌。测量并分析了不同厚度 C₆₀薄膜的紫外-可见吸收光谱。由测量的透射及反射光谱, 经计算得到了吸收系数与入射光子能量的关系。利用结晶半导体的带间跃迁理论, 对禁戒的带间直接跃迁 h_u→t_{1u} 和电偶极允许的带间直接跃迁 h_u→t_{1g} 的带隙分别进行了计算。

关键词: C₆₀薄膜; 吸收光谱; 光学带隙

PACC: 7840; 7865; 7125R

中图分类号: TN 304. 1⁺ 8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)03-0299-05

1 引言

由于 C₆₀具有独特的结构和物理化学性质, 在光学、电子学及制备新的衍生物方面蕴藏着广泛的应用前景, 因此, 近年来人们对 C₆₀及其它富勒烯分子材料进行了大量的研究。高质量的 C₆₀外延膜或单晶膜是进一步深入研究和实现其在光电器件上应用的基础。我们以前的研究表明^[1,2], 氟金云母衬底具有弱表面键, 且与 C₆₀晶格匹配较好, 其间弱的相互作用使得在氟金云母上容易生长出结晶较好, 或者取向的 C₆₀薄膜, 从而为进一步深入研究 C₆₀的各种性质奠定了基础。

材料的光吸收是标志其光学、热学性质的重要参数, 对光吸收谱的研究可以得出许多关于薄膜能级跃迁、电子态密度以及光学带隙的信息。从 C₆₀薄膜的光吸收谱来确定 C₆₀薄膜带隙的工作^[3,4]已有报道, 但一般都只着眼于 C₆₀分子的最高分子占据轨道(HOMO)和最低分子未占据轨道(LUMO)之间(h_u→t_{1u})的带隙, 而且都是基于非晶半导体中的 Tauc 公式而计算带隙值的。考虑到在本工作中, 氟金云母衬底上生长的 C₆₀薄膜的结晶质量较好, 非晶半导体中普遍使用的 Tauc 公式未必适合。因此我们根据

结晶半导体带间跃迁理论, 不仅对禁戒的带间直接跃迁 HOMO→LUMO (h_u→t_{1u}) 的光学带隙进行了计算, 而且首次对电偶极允许的带间直接跃迁 h_u→t_{1g} 的带隙也进行了计算。此外我们还对 C₆₀薄膜的形貌及不同厚度 C₆₀薄膜的紫外-可见吸收谱进行了分析。

2 实验

本实验所用 C₆₀薄膜由热壁外延法在氟金云母上制备^[1,2], 生长室为一端开口的石英管, 开口端与真空系统相连。蒸发沉积前取少量 C₆₀粉末放入石英舟中, 在 6.6×10⁻⁴Pa 的高真空下, 加热到 573K 左右保持几小时, 然后将石英舟加热到 673—723K 开始蒸发沉积, 沉积速率为 0.1nm/min。沉积时衬底温度控制在 393—453K 范围内。实验设备及详细的实验条件以前已经报道^[1,2]。用 OMICRON Compact Lab SPM 原子力显微镜(AFM)观察了薄膜的表面形貌。C₆₀薄膜的紫外-可见吸收透射、反射光谱在双光束的 Shimadzu UV-3101(PC) 分光光度计上获得的, 中速扫描, 测量范围为 200—800nm, 光源分别为氘灯和钨灯, 探测器分别为 PbS 和 PM, 测量吸收谱及反射谱时的狭缝宽度分别为 2.0nm 和

* 北京市自然科学基金(No. 2962005)及北京市科技骨干基金资助项目。

邹云娟 女, 1972 年出生, 讲师, 目前主要从事半导体物理及器件方面的研究。

2000-02-23 收到, 2000-05-09 定稿

©2001 中国电子学会

5.0nm. 透射谱测量时参考光束中放入氟金云母衬底, 从而得到纯膜的吸收; 反射测量时, 一标准铝镜被放入参考光束中。

3 结果与讨论

图 1 分别为氟金云母衬底上生长的 C₆₀薄膜的典型 AFM 图, 该样品厚约 150nm. 从图 1 可以看出 C₆₀薄膜在氟金云母衬底上结晶良好, 晶粒形态规则, 在衬底表面的排列致密、均匀, 晶粒尺寸约 200nm. 在独立的成核晶粒间存在链状联结, 表现出明显的三维岛状生长和聚合特征。另外, 样品的喇曼光谱及 X 射线衍射谱的结果也表明^[1,2], C₆₀薄膜具有较好的结晶质量, 且呈现出明显的(111)织构特征。在当前工作中, 选择具有弱表面键的氟金云母作为衬底材料, 以及合理控制衬底温度和沉积速率是制备高质量 C₆₀薄膜的关键因素。

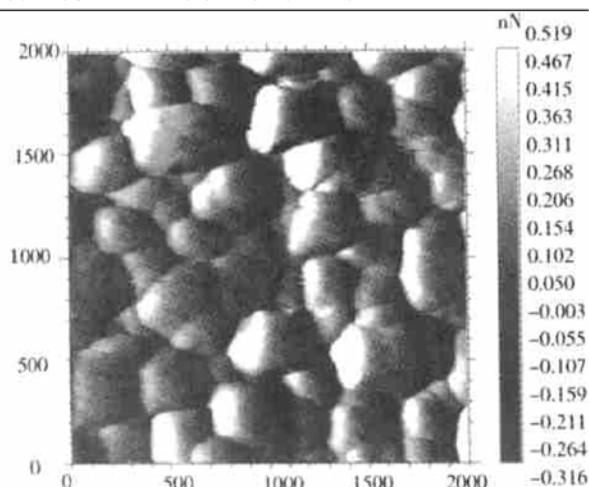


图 1 C₆₀薄膜典型的原子力显微镜图象

FIG. 1 Typical AFM Image of C₆₀ Films

图 2 为四个不同厚度的 C₆₀薄膜的紫外-可见吸收光谱, 在 220nm (5.64eV), 269nm (4.61eV), 347nm (3.57eV) 和 443nm (2.80eV) 处有四个明显的吸收峰, 此外在 618nm (2.00eV) 处有一微弱的吸收峰, 这与其它文献^[5]报道的结果一致。其中四个较强的吸收峰来源于电偶极允许的带间电子跃迁, 参照文献[6]给出的 C₆₀分子在费米能级附近的能级结构简图, 可将那些吸收峰与以下跃迁一一对应: g_g, h_g → t_{2u} 220nm, h_u → h_g 269nm, h_g, g_g → t_{1u} 347nm, h_u → t_{1g} 443nm. 而在 618nm 处的微弱吸收峰则来源于禁戒的 HOMO 和 LUMO 之间(h_u → t_{1u}) 的直接跃

迁。

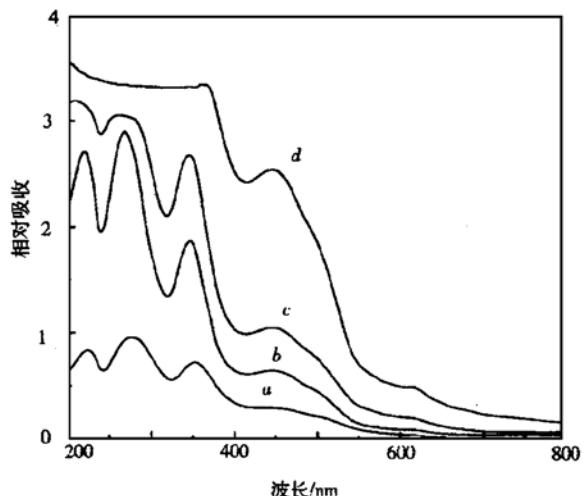


图 2 C₆₀薄膜的紫外-可见吸收光谱 薄膜厚度分别为 a 70nm, b 150nm, c 300nm 和 d 800nm

FIG. 2 UV-Vis Absorption Spectra of C₆₀ Films with Different Thickness of a 70nm, b 150nm, c 300nm and d 800nm

相对于气态及溶液中 C₆₀的吸收谱^[7,8], 那些吸收峰的峰位发生了明显的红移和宽化。这是由于在 C₆₀固态薄膜中 C₆₀分子之间存在着较强的相互作用, 而这种固态效应将影响 C₆₀固体的分子轨道, 引起吸收峰的红移和宽化。从图 2 中可以看出, 曲线 b (对应于 150nm 厚的 C₆₀薄膜) 中的吸收峰最为明显。这是由于在 C₆₀薄膜厚度较小时, 薄膜的吸收较弱, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜的吸收增强, 因此曲线 b 中的吸收峰强度较大且峰形尖锐。然而随着 C₆₀薄膜厚度的进一步增加, 样品对入射光子的吸收变得很强, 而且在较厚薄膜中固态效应引起的峰形宽化更为明显, 从而造成了曲线 c、d (膜厚分别为 300nm 和 800nm) 的高能区相对吸收强度较大, 但吸收峰峰形不够明显的现象。相同厚度的 C₆₀薄膜的测量显示出相当好的重复性。另外, 由于 C₆₀薄膜厚度的不同而导致其光吸收谱存在较大差异的现象也被其他研究者^[3]所观察到。

图 2 中各吸收峰的吸收边结构, 可以反映 C₆₀薄膜带边结构及带隙值, 为进一步深入研究各吸收边的光吸收, 我们还测量了 C₆₀薄膜的反射谱。由测量的反射谱 R_m(λ) 和透射谱 T_m(λ) (经吸收谱转换得到), 根据下式^[9]可计算得到 C₆₀薄膜的吸收系数 α 及折射率 n。

$$R_m = R + \frac{R(1-R)^2 \exp(-2\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)};$$

$$T_m = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (1)$$

式中 d 为膜厚, R 在垂直入射时可表示为 $R = [(n-1)/(n+1)]^2$. 图 3 为计算得到的在近带隙区域 C₆₀ 薄膜的吸收系数与入射光子能量的关系. 图 3 中的曲线可分为 A、B 两个区域, A 区为指数吸收区, 吸收系数 α 与入射光子能量成指数关系; B 区为高吸收区, 吸收系数 α 与入射光子能量成幂指数关系. A 区的吸收称为 Urbach 带尾吸收, 它反映了由于 C₆₀ 薄膜的无序带来的本征吸收边的宽化, 与价带扩展态到导带带尾定域态之间的跃迁有关. 图 3 中低于 1.8 eV 的吸收区为亚隙吸收区, 反映了样品中隙态密度的大小和分布情况, 其吸收来源于包括 C₆₀ 悬

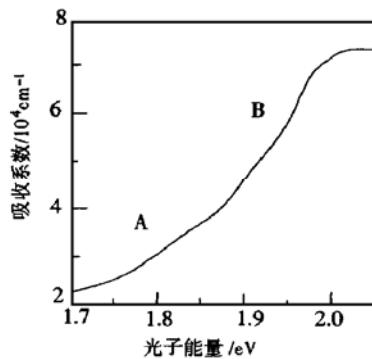


图 3 计算得到的 C₆₀ 薄膜吸收系数 α 随入射光子能量的关系

FIG. 3 Optical Adsorption Coefficient α of C₆₀ Films as Function of Incident Photon Energy

挂键在内的各种缺陷态及带尾态的吸收, 吸收行为十分复杂.

由于 C₆₀ 是分子半导体, 而且图 3 中的吸收曲线显示出明显的半导体光吸收特性, 因此可根据半导体带间跃迁理论^[10] 对其吸收谱进行分析. 对于禁戒的带间直接跃迁, 在 B 区吸收系数 α 与入射光子能量 $h\nu$ 满足:

$$(\alpha h\nu)^{2/3} = B(h\nu - E_{opt}) \quad (2)$$

对于允许的带间直接跃迁, 在 B 区吸收系数 α 与入射光子能量 $h\nu$ 满足:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_{opt}) \quad (3)$$

其中 E_{opt} 为光学带隙; B 为一材料特征常数, 它与导带和价带边尾态能量范围的大小 ΔE 成反比. 众所周知, C₆₀ 固体是一种禁戒的直接能隙分子半导体, 在 618 nm 处的 $h_u \rightarrow t_{1u}$ 跃迁属于禁戒的直接跃迁, 吸收系数 α 应由(2) 式确定. 图 4(a) 给出了 $(\alpha h\nu)^{2/3} - h\nu$ 关系, 只要取其横坐标截距, 即可求出 C₆₀ $h_u \rightarrow t_{1u}$ 间的光学带隙 E_{opt} . 从图 4(a) 中可得到 C₆₀ 薄膜的光学带隙 $E_{opt} = 1.72$ eV. 同理, 对于在 220 nm、269 nm、347 nm 和 443 nm 处的电偶极允许的带间直接跃迁, 吸收系数 α 应由(3) 式确定. 图 4(b) 给出了 443 nm 附近的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系. 图 4 中的曲线显示出明显的电偶极允许的带间直接跃迁的特性. 从图 4(b) 的横坐标截距得到 443 nm 吸收带($h_u \rightarrow t_{1g}$) 的带隙为 2.3 eV. 同样对于电偶极允许的带间直接跃迁 $g_g, h_g \rightarrow t_{2u}, h_u \rightarrow h_g$ 和 $h_g, g_g \rightarrow t_{1u}$ 的带隙也可做类似处理.

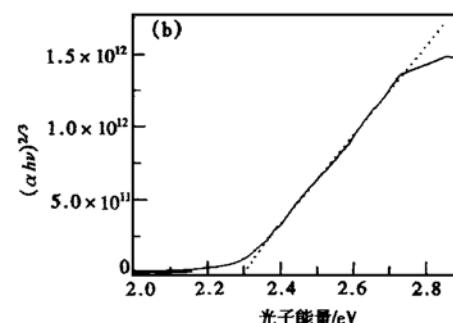
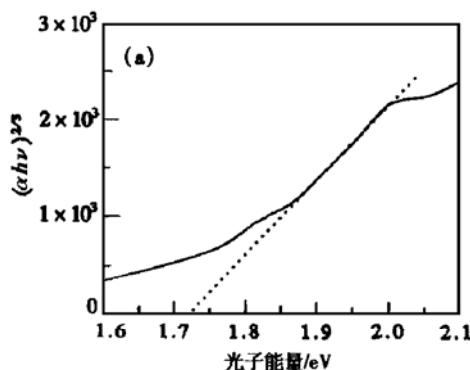


图 4 (a) 禁戒的直接带间跃迁 $h_u \rightarrow t_{1u}$ 附近 $(\alpha h\nu)^{2/3}$ 与光子能量 $h\nu$ 的关系; (b) 允许的直接带间跃迁 $h_u \rightarrow t_{1g}$ 附近 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系

FIG. 4 (a) $(\alpha h\nu)^{2/3}$ vs $h\nu$ Corresponding to Forbidden Direct Transition($h_u \rightarrow t_{1u}$); (b) $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ Corresponding to Allowed Direct Transition($h_u \rightarrow t_{1g}$)

目前人们在理论上采用不同的计算方法, 实验上采用不同的实验手段, 得到 C₆₀ 固体 $h_u \rightarrow t_{1u}$ 带隙在

1.5—2.6 eV 之间^[11—15]. 如 Saito 等人^[11] 用局域态密度近似法计算了 C₆₀ 簇和 C₆₀ 固体的带隙分别为

1.9eV 和 1.5eV; 实验上, 光谱法^[4]为 1.5eV, 电子能量损失谱法^[12]为 1.8eV, 光电导法^[13]测得的带隙为 1.9eV, 光电子能谱法^[14, 15]为 2.3—2.6eV. 尽管报道的 C₆₀固体的带隙数据不尽一致, 但现在一般都认为 C₆₀固体的最高分子占据轨道 t_u 和最低分子未占据轨道 t_{1u} 之间的带隙约 1.70eV, 这与我们的实验结果接近. 另外, 据我们所知, 从实验上直接确定电偶极允许的带间直接跃迁 $t_u \rightarrow t_{1g}$ 的带隙的报道很少. 而利用半导体带间跃迁理论, 我们可以从实验上直接确定 C₆₀固体的各个电偶极允许的带间直接跃迁的带隙, 为进一步深入研究 C₆₀薄膜的能带结构奠定了基础.

4 结论

用热壁外延法在氟金云母衬底上生长出了高质量、结晶良好的 C₆₀薄膜, 测量了不同厚度 C₆₀薄膜的紫外-可见透射及反射光谱, 发现吸收峰强度及峰形随薄膜厚度的增大而变化. 结合透射谱和反射谱, 我们详细分析了 C₆₀薄膜近带隙区域的光学吸收边, 并基于结晶半导体带间跃迁理论, 得到了禁戒的带间直接跃迁 $t_u \rightarrow t_{1u}$ 的带隙为 1.72eV, 电偶极允许的带间直接跃迁 $t_u \rightarrow t_{1g}$ 的带隙为 2.30eV.

参考文献

- [1] G. H. Chen and G. B. Ma, Thin Solid Films, 1998, **323**: 309—316.
- [2] CHEN Guanghua, ZHANG Yang, YAN Hui, Acta Physica Sinica, 1997, **46**: 1375—1379 (in Chinese) [陈光华, 张阳, 严辉, 物理学报, 1997, **46**: 1375—1379].
- [3] ZHOU Weiya, XIE Sishen, QIAN Shengfa *et al.*, Science in China, 1996, **A26**: 443—450 (in Chinese) [周维亚, 解思深, 钱生法, 等, 中国科学, 1996, **A26**: 443—450].
- [4] A. Skumanich, Chem. Phys. Lett., 1991, **182**: 486—490.
- [5] A. F. Hebard, R. C. Haddon, R. M. Fleming *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**: 2109—2111.
- [6] ZHAO Mingshan, DAI Zuoxiao, LI Yi *et al.*, Acta Physica Sinica, 1998, **47**: 208—213 (in Chinese) [赵明山, 代作晓, 李艺, 等, 物理学报, 1998, **47**: 208—213].
- [7] S. Dai, L. Mac Toth, G. D. Del Cul *et al.*, J. Chem. Phys., 1994, **101**: 4470—4471.
- [8] J. P. Hare, H. W. Kroto and R. Taylor, Chem. Phys. Lett., 1991, **177**: 394—398.
- [9] G. H. Chen, X. W. Zhang, B. Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1999, **75**: 10—12.
- [10] SHEN Xuechu, Optical Properties of Semiconductors, Beijing: Science Press, 1992, 47—52 (in Chinese) [沈学础, 半导体光学性质, 北京: 科学出版社, 1992, 47—52].
- [11] S. Saito and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett., 1991, **66**: 2637—2640.
- [12] P. L. Hensen, P. J. Fallon and W. Kratschmer, Chem. Phys. Lett., 1991, **181**: 367—370.
- [13] J. Mort, M. Machonkin, R. Ziolo *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**: 1735—1737.
- [14] R. W. Lof, M. A. Van Veenendaal, B. Koopmans *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1992, **68**: 3924—3927.
- [15] J. H. Weaver, P. J. Benning, F. Stepniak *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, 1992, **53**: 1707—1711.

Optical Properties of C₆₀ Thin Films Deposited on Fluorophlogopite Substrates*

ZOU Yun-juan, ZHANG Xing-wang, SONG Xue-mei, YAN Hui and CHENG Guang-hua

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

Abstract: High quality C₆₀ thin films are deposited on fluorophlogopite substrates by hot-wall epitaxy method. The surface crystal morphology of C₆₀ thin films is observed under an atomic force microscopy. The UV-Vis absorption spectra of C₆₀ thin films with different film thickness are analyzed, and the absorption coefficient α is calculated from the measured transmittance and the reflection spectra. Based on the interband transition theory of semiconductor, the values of $h\nu \rightarrow t_{1u}$ (dipole-forbidden) and $h\nu \rightarrow t_{1g}$ (dipole-allowed) optical band gaps are obtained from the analysis of the corresponding absorption coefficient α .

Key words: C₆₀ thin films; absorption spectrum; optical band-gap

PACC: 7840; 7865; 7125R

Article ID: 0253-4177(2001)03-0299-05

* Project Supported by Natural Science Foundation of Beijing (No. 2962005) and Young Backbone Science Foundation of Beijing.

ZOU Yun-juan female, born in 1972, lecture. She mainly works on the research of semiconductors physics and device.

Received 23 February 2000, revised manuscript received 9 May 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics