

# 在氩气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的结构与特性\*

张海燕 陈易明 伍春燕 何艳阳 王金华 朱燕娟

(广东工业大学应用物理系, 广州 510090)

**摘要:** 采用惰性气氛蒸发法制备 C<sub>60</sub>薄膜, 用原子力显微镜(AFM)、X 射线衍射(XRD)、红外光谱(IR) 及紫外-可见光谱研究了在氩(Ar) 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的表面形貌、结构及光吸收特性。AFM 测量表明在 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的表面生长岛更尖锐, 并且有较大直径的表面粒子。由紫外-可见光吸收谱测量发现 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的强度和吸收峰位置与在真空下生长的 C<sub>60</sub>薄膜比较有大的红移。可求出在 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的光学禁带宽度  $E_g = 2.24\text{eV}$ , 比在真空下生长的 C<sub>60</sub>薄膜禁带宽度(2.02eV) 要大。与真空下生长的 C<sub>60</sub>薄膜比较, Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的红外谱没有变化, 但 X 射线衍射表明其结构从面心立方(fcc) 相变成 fcc 相与六角密堆(hcp) 相的混合相。

**关键词:** C<sub>60</sub>薄膜; 惰性气氛; 紫外-可见光吸收谱

**PACC:** 6146; 6855

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)10-1264-05

## 1 引言

固体 C<sub>60</sub>是一种新型的分子固体材料, 1985 年, 这种由 60 个碳原子组成的球状碳分子成为了继石墨和金刚石之后发现的第三种纯碳形态<sup>[1]</sup>, 这一发现成为近年科学界最重要的发现之一。C<sub>60</sub>以其独特的结构和性质, 开辟了化学、物理学、材料科学相互交叉的一个崭新的研究领域。特别是 1990 年德国物理学家 Kratschmer 和美国物理学家 Huffman 在 C<sub>60</sub>制备工艺上有重大突破<sup>[2]</sup>, 在惰性气氛下用电弧蒸发生墨技术制备出大量的 C<sub>60/70</sub>, 以及随后的 C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>的分离纯化技术的实现, 有关 C<sub>60</sub>等富勒烯碳笼分子(如 C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>84</sub>、C<sub>90</sub>等)的研究蓬勃兴起, 迅速形成了世界规模的研究热潮, 富勒烯全碳分子的合成、性质、以及内外装饰成为当今科学界前沿的课题之一。固体 C<sub>60</sub>在半导体、超导体及非线性光学等领域内的研究已取得了令人瞩目的进展<sup>[3-7]</sup>, 并有广泛的潜在的应用前景。特别是其光学性质及稳定性问

题已引起了注意<sup>[8-10]</sup>。另外, 众所周知, 惰性气氛对 C<sub>60</sub>的生长起着举足轻重的作用, 但是, 惰性气氛对 C<sub>60</sub>薄膜的形成的作用究竟如何还未见有深入的研究。本文采用惰性气氛(氩气) 蒸发法制备 C<sub>60</sub>薄膜, 研究在氩(Ar) 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的形貌、结构及光吸收特性, 并讨论 Ar 气氛对 C<sub>60</sub>薄膜的结构及光学性质的影响。

## 2 实验

采用纯度为 99.99% 的 C<sub>60</sub>粉末, 用热蒸发方法(400°C) 制备两种 C<sub>60</sub>薄膜样品: (1) 在氩(Ar) 气氛下, 压强约 4kPa; (2) 在真空下, 压强约 10<sup>-3</sup>Pa。制备时衬底温度为室温, 薄膜厚度约 170nm。薄膜在真空下的沉积速率约 5nm/min, 在 Ar 气氛下约 2.3nm/min。将样品进行 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、红外光谱(IR)(衬底材料用硅片)和紫外-可见光谱(UV/Visible)(衬底材料用石英)的测量, 为了避免薄膜氧化, 薄膜制备结束后立即进

\* 广东省自然科学基金资助项目(合同号: 980419)。

张海燕 女, 1957 年出生, 中山大学凝聚态物理专业博士毕业。现为广东工业大学应用物理系教授, 华南师范大学兼职教授。从事碳纳米材料的制备与研究。

2000-11-21 收到, 2001-04-30 定稿

© 2001 中国电子学会

行测量或放在真空条件下保存。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 原子力显微镜(AFM)

在Si衬底上制备两种薄膜:在Ar气氛下制备的C<sub>60</sub>薄膜(Ar气C<sub>60</sub>薄膜)和在真空下制备的C<sub>60</sub>薄膜(真空C<sub>60</sub>薄膜),利用原子力显微镜(AFM)测量得到的AFM二维图像如图1所示。从图1(a)、(b)可见两种情况下生长的C<sub>60</sub>薄膜均是纳米薄膜。在真空下制备的C<sub>60</sub>薄膜晶粒较小,粒径约20—50nm,表

面粒子均匀细密。而在Ar气氛下制备的C<sub>60</sub>薄膜晶粒较大,粒径约50—100nm。这两种样品的三维显微图像如图2所示。由图2(b)可见,在Ar气氛下制备的C<sub>60</sub>薄膜由直径约为80nm的生长岛组成,岛与岛之间边缘大部分连接在一起,大多岛状颗粒凸出表面约20nm左右,呈一个个尖岛状。图2(a)是在真空中制备的C<sub>60</sub>的三维形貌像,在真空中生长,C<sub>60</sub>薄膜的岛状颗粒变细,生长岛的直径约20nm,生长岛凸出表面仅几个纳米,膜较为致密平整。这说明在Ar气氛下生长,将使C<sub>60</sub>薄膜晶粒生长速度加快,并有利于形成尖端。在场发射方面的研究表明<sup>[11]</sup>,C<sub>60</sub>

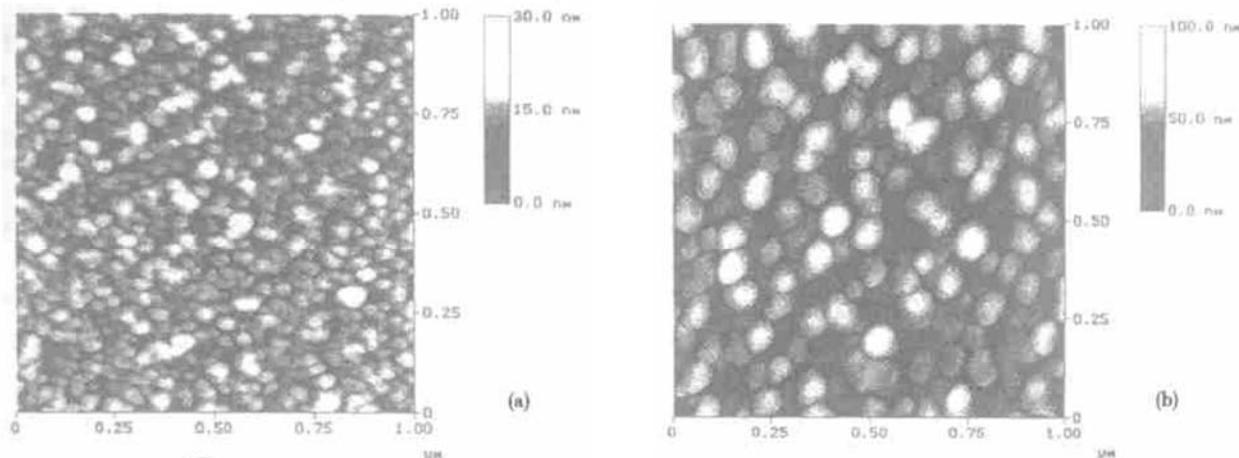


图1 原子力显微镜(AFM)二维表面形貌像 (a) 在真空中制备的C<sub>60</sub>薄膜; (b) 在Ar气氛下制备的C<sub>60</sub>薄膜(Si衬底)

FIG. 1 Two-Dimensional AFM Micrographs Showing Surface Morphology of C<sub>60</sub> Thin Film Prepared in Vacuum (a) and in Ar Atmosphere (b) (Si Substrate)

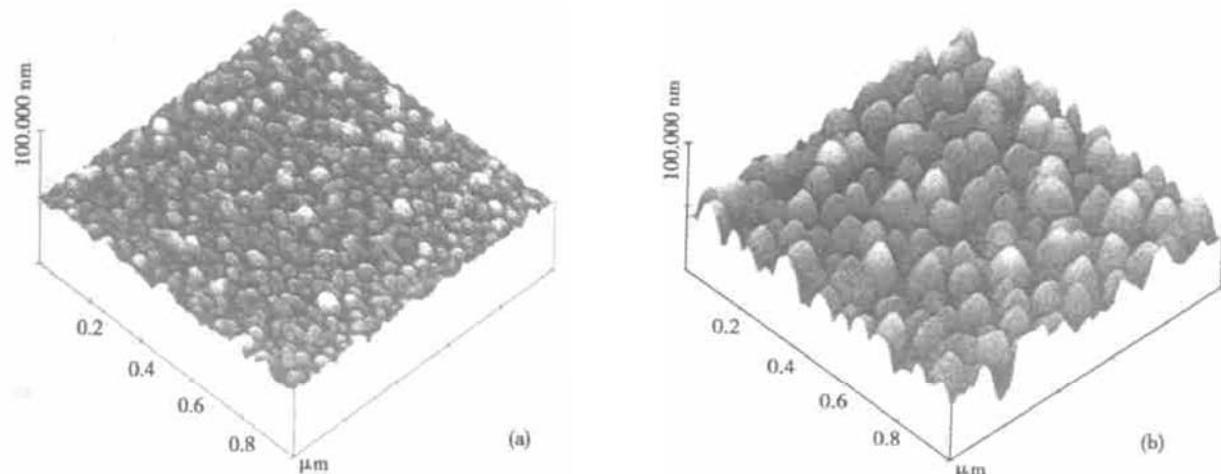


图2 原子力显微镜(AFM)三维表面形貌像 (a) 在真空中制备的C<sub>60</sub>薄膜; (b) 在Ar气氛下制备的C<sub>60</sub>薄膜(Si衬底)

FIG. 2 Three-Dimensional AFM Micrographs Showing Surface Morphology of C<sub>60</sub> Thin Film Prepared in Vacuum (a) and in Ar Atmosphere (b) (Si Substrate)

薄膜的电子势垒比无定形金刚石薄膜还要低,因而所需的电子发射阈值比无定形金刚石也低,因此 C<sub>60</sub>薄膜具有较好的场发射特性。表面形貌是决定优良的场发射特性的主要因素之一,在 Ar 气氛下制备的 C<sub>60</sub>薄膜表面尖端的形成将有利于 C<sub>60</sub>薄膜的场电子发射。

### 3.2 紫外-可见光吸收谱

Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的紫外-可见光吸收谱如图 3 曲线 b 所示。图中还将之与真空下制备的 C<sub>60</sub>薄膜(图 3 曲线 a)比较。由图可见,在 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的光吸收谱明显不同于已熟知的 C<sub>60</sub>吸收谱。首先,波长分别位于 218、265 和 342nm 的 C<sub>60</sub>的三个主要的吸收峰明显发生红移,红移前后的波长及对应的能量比较如表 1 所示。其次,薄膜的吸收强度整体减小,吸收谱线展宽,并且不同的吸收峰,其强度减弱的情况不同,即吸收峰强度呈选择

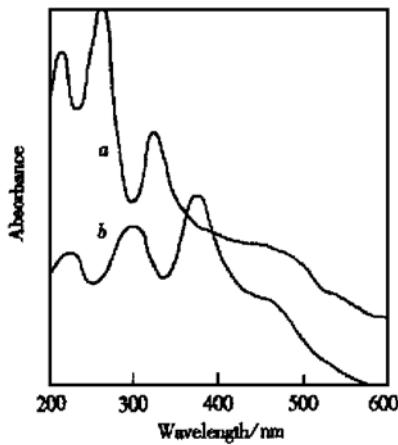


图 3 在真空中生长的 C<sub>60</sub>薄膜(曲线 a)和在 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜(曲线 b)的紫外-可见光吸收谱

FIG. 3 UV/Visible Absorption Spectra Taken on C<sub>60</sub> Film Prepared in Vacuum (Curve a) and in Ar Atmosphere (Curve b)

表 1 在不同条件下制备的 C<sub>60</sub>薄膜的紫外-可见光吸收谱三个主要吸收峰的波长及对应的能量

Table 1 Wavelength and Corresponding Energy of UV/Visible Optical Absorption Peaks of C<sub>60</sub> Thin Films Under Different Preparation Conditions

制备条件/跃迁对应的分子能级	真空中制备 /10 <sup>-3</sup> Pa	Ar 气氛下制备 /4kPa
$h_g \rightarrow t_{2u}$	218nm(5.7eV)	225nm(5.5eV)
$h_u \rightarrow h_g$	265nm(4.7eV)	305nm(4.1eV)
$h_g \rightarrow t_{1u}$	342nm(3.6eV)	380nm(3.3eV)

性地衰减,使整个吸收谱的形状大为改变。如在真空中 C<sub>60</sub>薄膜的吸收谱中,波长位于 265nm 处的吸收峰最强,然而在 Ar 气氛 C<sub>60</sub>薄膜中,波长位于 342nm 处的吸收峰最强。

薄膜中的电子跃迁吸收发生改变,说明在 Ar 气氛下生长的薄膜的能级结构有可能发生改变。首先分析和测定 C<sub>60</sub>紫外-可见光吸收谱线的吸收边,由吸收谱线在低能区域(约 2.0—3.0eV)的光吸收,可用  $\alpha-h\nu$  关系作图法求出带隙 E<sub>g</sub><sup>[12]</sup>,根据固体中电子直接跃迁吸收边关系式<sup>[13]</sup>:

$$(\alpha h\nu)^2 = b(h\nu - E_g) \quad (1)$$

这里  $\alpha$  为吸收系数;  $h\nu$  为光子能量;  $E_g$  为能带隙;  $b$  为与  $h\nu$  无关的常量。作  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$  曲线得到一直线,根据直线的截距可求出光学禁带宽度 E<sub>g</sub>,如图 4 所示。由图 4 可见,在 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜,其光跃迁禁带宽度(2.24eV)比我们测出的在真空中生长的 C<sub>60</sub>薄膜禁带宽度(2.02eV)<sup>[14]</sup>要大,因而导致在 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜吸收强度的减少。

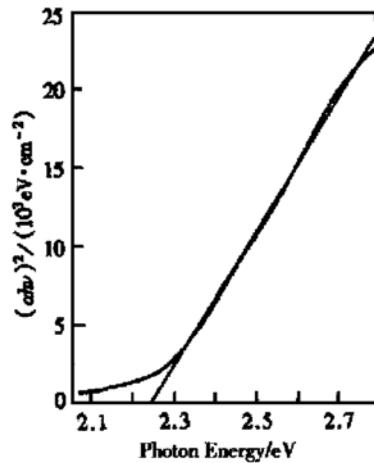


图 4 在 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的  $(\alpha h\nu)^2$  与光子能量的关系

FIG. 4  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (photon energy) of C<sub>60</sub> Thin Film Prepared in Ar Atmosphere

我们的实验表明,在 Ar 气氛下制备的 C<sub>60</sub>薄膜吸收谱的三个主要吸收峰的波长均比真空中 C<sub>60</sub>薄膜的要增大,并且整个吸收曲线下降和展宽。AkseIrod 等人<sup>[15]</sup>的研究表明,氧化不会产生吸收峰红移的效果。因而排除了薄膜被氧化的可能。对在 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的 SEM 和 AFM 表面形貌观察表明,由于薄膜表面粒子生长速度较快,影响了其晶化程度,并且颗粒较大,颗粒间容易产生空隙,引入了

少量缺陷。这些因素有可能造成吸收峰的红移和出现在吸收曲线下面积基本保持不变的吸收强度下降和吸收峰展宽的现象。

### 3.3 红外光谱

图 5 给出了在真空下生长的 C<sub>60</sub>薄膜和在 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的红外吸收光谱比较。在 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜显示出四个典型的 C<sub>60</sub>红外活性模, 它们分别位于 527、574、1181 和 1430 cm<sup>-1</sup>, 除了吸收峰强度减弱外, Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的红外吸收峰位置没有改变, 表明在惰性气氛下热蒸发 C<sub>60</sub>并没有发生其它的化学反应。

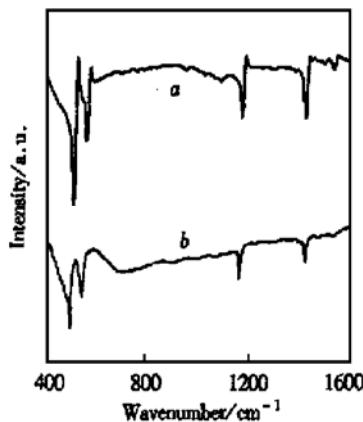


图 5 在真空下生长的 C<sub>60</sub>薄膜(曲线 a)和在 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜(曲线 b)的红外吸收光谱

FIG. 5 IR Spectra of C<sub>60</sub> Film Grown in Vacuum (Curve a) and C<sub>60</sub> Film Grown in Ar Atmosphere (Curve b)

### 3.4 X 射线衍射

紫外-可见光谱和红外光谱均表明, Ar 气氛的作用在本质上并非化学作用。这样, 紫外-可见光谱的变化可能与 C<sub>60</sub>薄膜结构的改变有关。在 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的 X 射线衍射给出了比真空 C<sub>60</sub>薄膜较为复杂的结构, 已知真空 C<sub>60</sub>薄膜的结构为面心立方, 晶格常数  $a = 1.4172 \pm 0.0003$  nm; 而 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜的 X 射线衍射谱不仅有面心立方(fcc)结构的衍射线, 还发现有六角密堆(hcp)结构的衍射线, 实验观察到 fcc 的三个最强的衍射峰的  $2\theta$  角分别位于 20.3、17.2 和 10.2°, 分别对应于 fcc 结构的(113)、(022) 和(111)衍射峰, 其晶格常数  $a = 1.4017 \pm 0.0004$  nm; 还观察到 hcp 结构的三个最强的衍射峰的  $2\theta$  角分别位于 24.1、23.6 和

21.2°, 分别对应于 hcp 结构的(014)、(022) 和(004)衍射峰, 其晶格常数  $a = 0.9968 \pm 0.0025$  nm 和  $c = 1.6335 \pm 0.0050$  nm<sup>[15]</sup>。

C<sub>60</sub>分子由于其高度的对称性, 分子能级高度简并, 当 C<sub>60</sub>分子形成固体时, 由于分子间的相互作用, 分子能级发生分裂并形成能带。X 射线衍射谱说明, 在 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜由面心立方相和六角密堆相组成, 而六角密堆相的 C<sub>60</sub>分子有一个更紧密的排列, 使分子间相互作用力加强, 导致 C<sub>60</sub>固体能带展宽, 产生吸收峰位置红移。这种结构上的变化还引起吸收峰相对强度发生了显著的变化, 在低能量区域的光吸收较之高能量区域的光吸收增强。

## 4 结论

用惰性气氛(Ar 气)蒸发法制备的 C<sub>60</sub>薄膜的可见-紫外光谱产生了在低能区域的光吸收相对增强、总的光吸收减小并且吸收峰位置红移的现象, 发现其能隙比真空蒸发制备的 C<sub>60</sub>薄膜的能隙增大, 因而导致整个光吸收强度的减小。红外光谱和 X 射线衍射谱表明, 在 Ar 气氛下生长的 C<sub>60</sub>薄膜没有产生化学变化, 但却引起结构的改变。这个结构的改变是引起其具有不同光学性质的主要原因。另外, AFM 表明用 Ar 气氛蒸发法制备的 C<sub>60</sub>薄膜, 其表面可以产生较尖的生长岛, 因而有利于 C<sub>60</sub>薄膜的电子场发射。

## 参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brian, R. F. Curl and R. E. Smally, Nature, 1985, **318**: 162.
- [2] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, Nature, 1990, **347**: 354.
- [3] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon *et al.*, Nature, 1991, **350**: 600.
- [4] R. J. Knize and J. P. Partaneu, Phys. Rev. Lett., 1992, **68**: 2704.
- [5] E. A. Katz, Solid State Phenomena, 1999, **67**: 435.
- [6] CHEN Kaimao, ZHANG Yaxiong, QIN Guogang *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**: 70[陈开茅, 张亚雄, 秦国刚, 等, 半导体学报, 1997, **18**: 70].
- [7] XIE Erqing, XU Can, WANG Yongqian and CHEN Guanghua, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**: 346[谢二庆, 徐灿, 王永谦, 陈光华, 半导体学报, 1999, **20**: 346].
- [8] V. Capozzi, G. Casamassima and G. F. Lorusso, Solid State

- Communications, 1996, **98**: 853.
- [ 9 ] L. AkseIrod, H. J. Byrne and C. Thomsen, Chem. Phys. Lett., 1993, **212**: 384.
- [ 10 ] ZOU Yunjuan, ZHANG Xingwang, SONG Xuemei, YAN Hui and CHEN Guanghua, Chinese Journal of Semiconductors, 2001, **22**: 299[ 邹云娟, 张兴旺, 宋雪梅, 严辉, 陈光华, 半导体学报, 2001, **22**: 299].
- [ 11 ] Chen Jun, Wei Aixiang, Zhang Haiyan *et al.*, Chin. Phys. Lett., 1997, **14**: 949.
- [ 12 ] E. A. Dalcchiele, J. M. Rosolen and F. Decker, Phys. Lett. A, 1996, **63**: 487.
- [ 13 ] MO Dang, Solid State Optics, Beijing: High Education Press, 1996, 76[ 莫党, 固体光学, 北京: 高等教育出版社, 1996, 76].
- [ 14 ] LI Qiuju, ZHANG Haiyan, LI Huiqiu and MO Dang, Journal of Infrared and Millimeter Waves, 1999, **18**(3): 225[ 李秋俊, 张海燕, 李辉道, 莫党, 红外与毫米波学报, 1999, **18**(3): 225].
- [ 15 ] L. AkseIrod, H. J. Byrne, T. E. Sutto and S. Roth, Chem. Phys. Lett., 1995, **233**: 436.

## Structure and Characteristics of $C_{60}$ Thin Films Grown in Argon Atmosphere\*

ZHANG Hai-yan, CHEN Yi-ming, WU Chun-yan, HE Yan-yang,  
WANG Jin-hua and ZHU Yan-juan

(Department of Applied Physics, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

**Abstract:** The surface morphology, structure and optical absorption characteristics of  $C_{60}$  thin films grown in an argon atmosphere by thermal evaporation are studied by using atomic force microscope, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and ultraviolet-visible optical absorption spectrum. It has been found under an atomic force microscope, the surface particles on  $C_{60}$  thin films grown in an argon atmosphere are larger and sharper than those in vacuum. Ultraviolet-visible optical absorption spectrum for the former, with the wavelength ranging from 200nm to 600nm, is different from that for the latter. The optical bandgap  $E_g$  is 2.24eV for  $C_{60}$  thin films grown in argon atmosphere, which is larger than that for  $C_{60}$  thin films grown in vacuum. IR analysis shows no change observed in a vibrational mode, while XRD reveals a mixture of the face-centred cubic and hexagonal close-packed phases.

**Key words:**  $C_{60}$  thin films; inert atmosphere; ultraviolet-visible optical absorption spectrum

**PACC:** 6146; 6855

**Article ID:** 0253-4177(2001)10-1264-05

\* Project Supported by the Guangdong Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. 980419).

ZHANG Hai-yan female, was born in 1957, PhD graduated from Department of Physics, Zhongshan University. She is now a professor of Guangdong University of Technology and part-time professor of South China Normal University, and engaged in the preparation and research of carbon nanomaterials.