

C_{60/70}薄膜与碘掺杂薄膜的椭偏光谱研究*

李秋俊^{1,2)} 张海燕^{1,3)} 李辉道¹⁾ 莫党¹⁾

¹⁾中山大学物理系, 广东, 广州, 510275; ²⁾重庆邮电学院, 重庆, 400065;

³⁾广东工业大学数理系, 广东, 广州, 510090)

0484.41
0635.1

摘要 采用真空蒸镀的方法在玻璃、石英和硅衬底上制备了C_{60/70}薄膜样品, 膜厚范围在150~700nm. 用自制的高精度、自动化光度法椭偏光谱仪在230~600nm波谱范围内测量了掺碘前后C_{60/70}薄膜的椭偏光谱. 用洛伦兹振子模型分析了这些椭偏光谱, 得到了洛伦兹线型参数值E₀、E_p和Γ, 并与有关C_{60/70}掺钾的文献进行了比较.

关键词 C_{60/70}, 椭偏光谱, 掺杂.

碘 碳60/70 薄膜

引言

C₆₀分子的发现和研究源于人们对宇宙中星际物质未知光谱线的探索, 近年来C₆₀分子固体光学性质的研究始终是全碳分子及其衍生物研究中极为重要的内容. 此外, 由于C₆₀分子固体材料奇特的结构, 可以在球内、球上或球外加上其它原子或分子基团, 经化学修饰或间隙掺杂成为具备各种独特性质的各类衍生物, 从而应用于不同的领域. 所以, C₆₀的掺杂效应也一直是人们感兴趣的研究方向. 最早有关C₆₀光学性质的研究工作是测量其吸收光谱^[1], 折射率则通过Kramer-Kronig (K-K)关系得到. 椭偏光谱因具有测量精度和灵敏度高, 并且可以同时确定光频介电函数的实部和虚部(即同时测量折射率和消光系数)等特点, 而成为人们研究新型材料的一种有用的方法. Ren等^[2,3]采用椭偏光谱对C₆₀、C₇₀固体薄膜的介电函数谱进行了研究, Kelly等^[4]用椭偏光谱对比研究了掺钾前后的C₆₀薄膜的光学性质, 发现掺杂后其吸收较未掺杂的样品有明显变化. 本文采用椭偏光谱的方法研究掺碘前后的C_{60/70}薄膜, 比较掺碱金属元素钾和掺卤素元素碘对C₆₀薄膜的光学性质影响.

1 样品的制备和椭偏光谱测量

采用碳弧法制备C_{60/70}粉末, 其中大部分为C₆₀, 少量为C₇₀. 再用真空蒸镀方法在玻璃、石英和硅衬底上制备C_{60/70}薄膜样品, 温度为450°, 膜厚范围在150~700nm. C_{60/70}的碘掺杂是将薄膜样品在室温下与纯固体碘共同放置于密闭的玻璃瓶中几十至上百小时, 可以观察到薄膜样品(特别是玻璃和石英衬底的样品)的颜色逐渐由浅黄色或棕黄色变成紫红色.

采用图1所示自制的高精度自动化光度法椭偏光谱仪^[5]测量了C_{60/70}薄膜和碘掺杂样品的椭偏光谱, 入射角为70°, 测量波谱范围为230~600nm, 步长为2nm.

* 广东省自然科学基金(编号980419)资助项目
1998-10-12, 修改稿收到日期1999-02-01

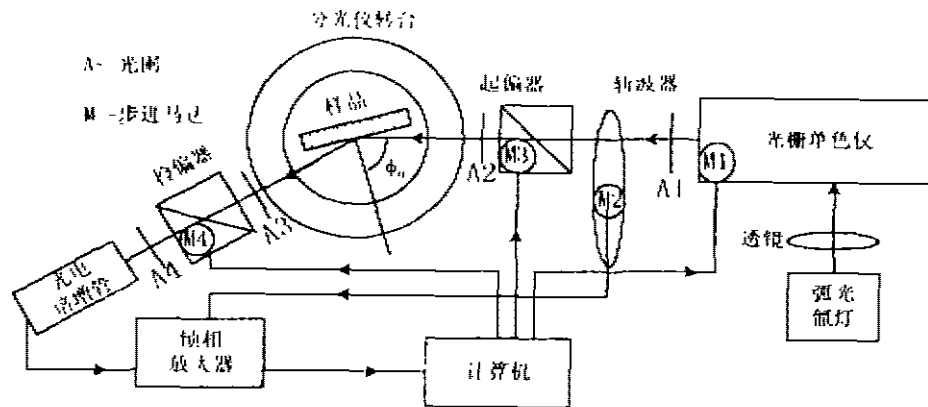


图1 自动化转动检偏器式椭圆光谱仪的光学、控制和数据采集系统示意图
Fig. 1 Schematic diagram of automatic rotating-analyzer spectroscopic ellipsometer

2 结果和讨论

不同衬底、不同厚度的薄膜样品得到的椭圆参数测试结果几乎是一致的. 其原因是 $C_{60/70}$ 薄膜是吸收膜, 在测试的大部分光波长范围内, 对于光吸收而言, 薄膜足够厚, 没有引起明显的膜层干涉效应.

图2为由测试参数得到的掺碘前后 $C_{60/70}$ 薄膜的消光系数, 由此得到掺碘前后 $C_{60/70}$ 薄膜的吸收边分别为 614nm (2.02eV) 和 637nm (1.95eV), 显然掺碘之后的 $C_{60/70}$ 薄膜样品吸收边能量低于掺杂的样品, 也就是说碘掺杂的 $C_{60/70}$ 薄膜禁带宽度小于未掺杂样品的宽度.

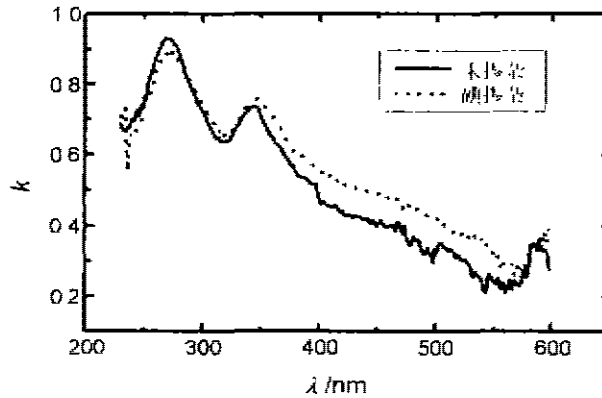
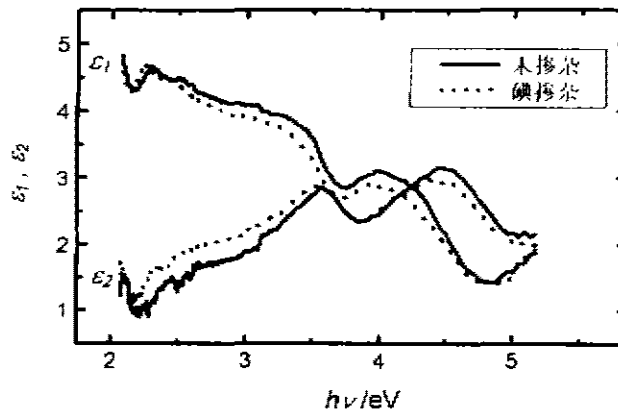
表1 各种方法得到的 C_{60} 的能隙值
Table 1 Gap values of C_{60} determined from various methods

各种方法	椭圆法	光电子能谱	微波导	局域密度近似	准粒子方法	光电导
文献	本文	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
能隙值(eV)	2.02	2.3	1.85	1.50	2.15	1.90

表1为采用各种理论和实验的方法确定的未掺杂的 C_{60} 的能隙值, 我们用的 $C_{60/70}$ 薄膜样品大部为 C_{60} , 可认为其结果近似为 C_{60} 的值. 我们采用椭圆偏振光谱方法得到的结果同光电导和准粒子方法的结果较一致.

采用洛伦兹振子模型^[2,11], 介电函数可以表达为几个振子函数之和, 即 $\epsilon = \epsilon_{\infty} + \sum_j \frac{E_{pj}^2}{E_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j}$, 其中 j 表示第 j 个吸收峰, E_0 , E_p 和 Γ 则分别表示吸收峰的位置、高度和半高宽. ϵ_{∞} 是原子实介电函数 (即 $\omega \sim \infty$ 的 ϵ 值). 上述介电函数 ϵ 的表达式自动满足实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 之间的 K-K 关系. 用上述方法拟合实验数据, 得到了洛伦兹线型参数值 E_0 , E_p 和 Γ .

表2为掺碘前后 $C_{60/70}$ 薄膜洛伦兹线形参数的比较, 同时给出了引自参考文献[4]未掺杂的 C_{60} 薄膜的洛伦兹线形参数. 从表2可以得到两点结论: (1) 本文未掺杂样品的洛伦兹

图 2 掺碘前后 $C_{60/70}$ 薄膜的消光系数Fig. 2 Extinction coefficient of undoped and iodine-doped $C_{60/70}$ films图 3 $C_{60/70}$ 薄膜掺碘前后的介电函数谱Dielectric function spectra of undoped and iodine-doped $C_{60/70}$ films

线形参数与参考文献符合得很好,特别是在 3.5eV 和 4.5eV 这两个峰位的数据;(2) 掺碘前后 C_{60} 洛伦兹线形参数变化不大,线型位置 E_0 基本不变,说明其能级图不变,线高 E_p 略有变化,说明掺碘对各跃迁几率有一定的影响.而文献[4] C_{60} 掺钾的结果则表明能量较高的吸收峰往低能方向移动,但该文献没有给出钾掺杂的洛伦兹线形参数的数据.

此外,对于同类型的一批 $C_{60/70}$ 薄膜样品,陈军等^[12]还进行了 X 射线衍射、红外透射谱、紫外-可见吸收谱以及电导率的测试,发现掺碘前后 X 射线衍射无明显变化,红外透射谱、紫外-可见吸收变化轻微,但室温电导率却至少有一个数量级的变化.

掺钾的 C_{60} 薄膜的电学性质和光学性质有明显变化,但是在空气中薄膜的化学稳定性不好,掺卤素元素是一种解决稳定性问题的尝试.掺碘的 $C_{60/70}$ 薄膜的实验结果表明,电学性质有较大的改变,而光学性质改变不大.钾离子半径为 1.33,而碘离子半径却是 2.16,后者比前者大得多,所以,碘离子在 C_{60} 薄膜中所处的位置与钾离子不同.看来,碘离子并未改变 C_{60} 晶格中的键结合及主能级.

表2 $C_{60/70}$ 薄膜掺杂前后洛伦兹线形参数的比较以及引自文献[4]的未掺杂 C_{60} 样品的数据
 Table 2 Comparison of the parameters for Lorentzian lineshapes of undoped and iodine-doped $C_{60/70}$ films as well as those data taken from Ref[4] for undoped C_{60}

	J	1	2	3	4
E_0 (eV)	未掺杂	2.7	3.52	4.52	5.5
	掺杂	2.8	3.52	4.45	—
	引自文献	2.6	3.5	4.4	5.55
E_p (eV)	未掺杂	1.92	2.0	3.9	2.3
	掺杂	2.4	1.85	3.65	—
	引自文献	1.8	2.2	3.5	2.6
Γ (eV)	未掺杂	1.2	0.7	1.25	0.7
	掺杂	1.4	0.7	1.3	—
	引自文献	0.8	0.6	0.9	0.9

REFERENCES

- 1 Kroto H W, Allaf A W, Balm S P. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Chem. Rev.*, 1991, **91**: 1213
- 2 Ren S L, Wang Y, Rao A M, *et al.* Ellipsometric determination of the optical constants of C_{60} (Buckminsterfullerene) films, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**: 2678
- 3 Ren S L, Wang K A, Zhou P, *et al.* Dielectric function of solid C_{70} films, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**: 124
- 4 Kelly M K, Etchegoin P, Fuchs D, *et al.* Optical transitions of C_{60} films in the visible and ultraviolet from spectroscopic ellipsometry, *Phys. Rev.*, 1992, **B46**: 4963
- 5 ZHU De-Rui, LAI Tian-Shu, LI Qui-Jun, *et al.* High precision automatic ellipsometer, *Acta Sci. Natur. Unive Sunyatsent* (朱德瑞, 赖天树, 李秋俊, 等. 高精度自动化椭圆偏光谱仪, 中山大学学报(自然科学版)), 1997, **36**(4): 31
- 6 Lof R W, Van Veenendaal M A, Koopmans B, *et al.* Band gap excitons, and Coulomb interaction in solid C_{60} , *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**: 3924
- 7 Rabenau T, Simon A, Kremer R K, *et al.* The energy gaps of Fullerene C_{60} and C_{70} determined from the temperature dependent microwave conductivity, *Z. Phys.*, 1993, **B90**: 69
- 8 Saito S, Oshiyama A. Cohesive mechanism and energy bands of solid C_{60} , *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**: 2637
- 9 Shirley E L, Louis S G. Electron excitations in solid C_{60} : energy gap, band dispersions and effects of orientational disorder, *Phys Rev. Lett.*, 1993, **71**: 133
- 10 Mort J, Machonkin M, Ziolo R, *et al.* Temperature dependence of photoconductivity in buckminsterfullerene films, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 1735
- 11 MO Dang. *Solid State Optics*, Beijing: Higher Education Press (莫党. 固体光学, 北京: 高等教育出版社), 1996
- 12 CHEN Jun, ZHANG Hai-Yang, CHEN B Q, *et al.* Structure and conductivity of iodine-doped C_{60} thin films, *Mat. Soc. Symp. Proc.*, 1995, **359**: 443

ELLIPSOMETRIC SPECTRA OF UNDOPED AND IODINE-DOPED $C_{60/70}$ FILMS*

LI Qiu-Jun^{1,2)} ZHANG Hai-Yan^{1,3)} LI Hui-Qiu¹⁾ MO Dang¹⁾

¹⁾ Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou Guangdong 510275, China;

²⁾ Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing, Sichuan 400065, China;

³⁾ Department of Mathematics and Physics, Guangdong University of Technology,
Guangzhou, Guangdong 510090, China)

Abstract Some $C_{60/70}$ thin films on glass, quartz and silicon substrates were prepared by evaporation. The thickness of these films was 150nm~700nm. The ellipsometric spectra of undoped and iodine-doped $C_{60/70}$ film samples were measured in the wavelength range of 230nm~600nm by an automatic spectroscopic ellipsometer. These spectra were analyzed by the Lorentzian model, and the parameters E_0 , E_p and Γ of Lorentzian lineshapes were obtained. The result has been compared with those of undoped and K-doped $C_{60/70}$ films measured by other authors.

Key words $C_{60/70}$, spectroscopic ellipsometry, doping.

* The project supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China
Received 1998-10-12, revised 1999-02-01