

新型物理喷束淀积技术制备富勒烯薄膜

王德嵘 柯国庆 钱士雄

(复旦大学物理系, 上海 200433)

摘 要 建立了一套新型物理喷束淀积装置, 并且成功地进行了薄膜制备工作。所制备的薄膜包括 C_{60} , C_{70} , PVK, PVK/ C_{60} 等薄膜, 并测量了物理喷束淀积技术制备得的 C_{60} 薄膜、PVK/ C_{60} 混合膜的吸收光谱、荧光光谱、时间分辨率荧光光谱。与 C_{60} 等薄膜的高真空蒸发膜的相应光谱进行了比较, 结果表明, 物理喷束淀积可以制备具有很好质量的高抗光损伤薄膜, 薄膜的荧光衰减特性与蒸发膜有很大差别。采用该法制备的 PVK/ C_{60} 混合膜中已形成电荷转移络合物。

关键词 物理喷束淀积技术, 富勒烯薄膜, 吸收谱, 光致发光。

1 引 言

薄膜制备方法就总体而言, 可以分为物理淀积法、化学淀积法和物理化学淀积法三种。物理喷束淀积着膜方法是一种新型的物理气相淀积法, 该方法利用亚音速喷射的气流束将分子或原子淀积到基底上形成薄膜, 具有简单、经济、无污染等特点, 在薄膜制备方面具有极大的应用前景, 是现代着膜技术大家族中的一朵新葩^[1~4]。

2 原 理

常用的物理气相淀积法有蒸镀法、分子束外延、溅射法等几种。其中, 蒸镀法最为常用。它主要是利用高温将待镀材料气化, 并使这些蒸汽中的待镀材料分子或原子附着在待镀基底上, 堆积形成薄膜。在蒸镀薄膜过程中, 为了保证薄膜的纯度和生长速率, 一般都要采用高真空来增大分子自由程。本文采用的物理喷束淀积着膜方法是对蒸镀法的一次革新。它主要是在真空室和喷管内维持一定的压力差, 由于这个压力差, 喷管内的载运气体形成高速气流, 自喷口喷射而出。喷管内高温蒸发的待镀物质蒸汽中的分子、原子被载运气流挟带着以亚音速喷向待镀基底, 形成薄膜。由于待镀材料的蒸汽是被高速定向流动的载运气流挟带着喷向基底材料的, 分子之间的自由程较大, 不需要再靠高真空来提高分子自由程, 因此只需要用机械泵维持真空室内的真空度即可。另外, 待镀基底材料处于较低的温度范围之内, 可以用作基底的材料种类较以前有了很大的扩展, 如半导体、塑料、有机材料等不耐高温、腐蚀的材料均能被用来作为薄膜的基底。由于物理喷束淀积着膜方法是利用气流喷射而形成薄膜的, 因此对薄膜基底的形状无特殊要求。如果安装了多个喷管, 那么改变各喷管内的待镀

材料,调节各喷管的加热温度、气流速度、充气时间等条件,转动装有基板的样品架,就可以制备按任意比例混合的多种成分混合膜、分层膜。

3 实验装置

图 1 给出了物理喷束淀积装置的示意图,本装置的主体是一个真空室,它的底部连通一台具有较大泵浦速率的机械泵,正常工作时,该机械泵使真空室内保持较稳定的低真空(~ 130 Pa)。真空室的两侧壁中部各开一小窗,喷管从窗口处伸入真空室。喷管的前部开一圈形直径约为 2 mm 的小孔;而载气由喷管的尾端引入,一般载气采用惰性气体,如氦气、氩气,喷管内的气压约为 650 Pa,由于喷管内外的压力差,氩气从喷管中经喷口以高速喷射而出;喷管的中轴处安装有测温的热电偶,盛放待镀材料的钼舟放在喷口附近;喷管外侧前端缠绕着加热线圈,工作时,该线圈产生的高温使喷管中钼舟内的待镀材料蒸发,形成蒸气。在真空室中央与喷管同水平面处,装有样品架,可以装八片基底材料,它可通过安装在真空室顶端的马达驱动而均匀转动,以得到均匀或混合薄膜。

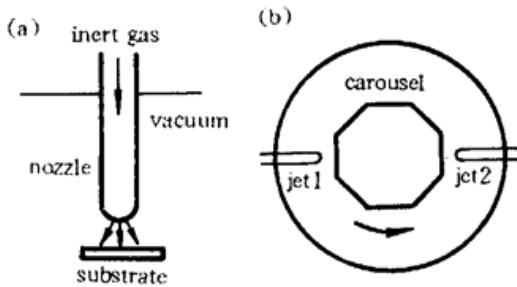


Fig. 1 Schematic diagram of PJD set-up

(a) vapor generated near the nozzle exit is carried out by inert gas

(b) The spinning motion of the carousel results in uniform coverage and permits synthesis with two jets

4 薄膜制备及测试结果

利用物理喷束淀积技术已经制备了 C_{60} 、 C_{70} 、PVK(聚乙烯吡咯)等单种成分的薄膜;另外,在两个喷管内分别盛放了 PVK 和 C_{60} ,同时加热充气,匀速转动样品架,制备了 PVK/ C_{60} 等混合膜,并且测量了这些薄膜相应的光学性质。

从外观上来看,用物理喷束淀积技术(简称 PJD)制得的薄膜表面光洁,中部较厚,具有很好的表观质量,膜层随着半径的增大,厚度逐渐减小,在薄膜的中心约 2 倍喷口直径内,膜层的厚度还比较均匀。

采用飞秒激光对物理喷束淀积技术制得的 C_{60} 膜进行照射,发现这种 C_{60} 膜有明显高于一般高真空蒸发(PVD) C_{60} 膜的抗光损伤阈值,一般高真空蒸发的 C_{60} 膜在聚焦飞秒激光脉冲的照射下很容易损坏,难以进行测量,而物理喷束淀积的 C_{60} 膜则对飞秒及皮秒光脉冲均显现明显好的抗光损伤性,这表明该类薄膜的特殊制备过程对膜结构有明显改善,在应用上具有一定的潜力。

图 2 是物理喷束淀积技术制得的 C_{60} 膜与高真空蒸发制得的 C_{60} 膜的吸收光谱,物理喷束淀积的 C_{60} 的吸收光谱中的吸收峰较高真空蒸发的 C_{60} 稍向长波移动,其峰值波长为 226 nm, 280 nm, 52 nm,而且三个峰之间的相对强度两者也不完全相同。

图 3 为物理喷束淀积的 C_{60} 和高真空蒸发的 C_{60} 薄膜在室温下的荧光光谱,由图中可以看到,物理喷束淀积的 C_{60} 膜与高真空蒸发的 C_{60} 膜的荧光波形基本相同,但物理喷束淀积的 C_{60} 的峰值位置在 735 nm 处,高真空蒸发的 C_{60} 的峰值在 731 nm 处,物理喷束淀积的 C_{60} 膜

的荧光峰比高真空蒸发的 C_{60} 略向长波方向移动，物理喷束淀积的 C_{60} 峰的宽度为 58 nm，而高真空蒸发的 C_{60} 的宽度为 54 nm，比物理喷束淀积的 C_{60} 窄 4 nm^[5~7]。

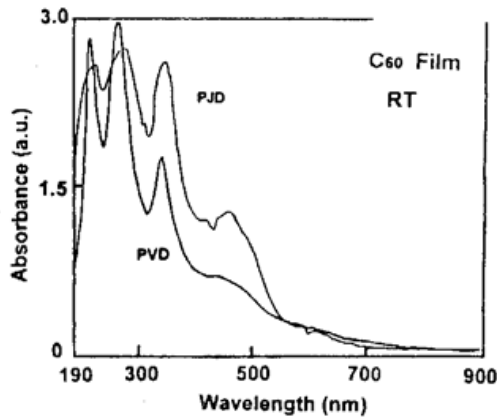


Fig. 2 Absorption spectra of PJD and PVD C_{60} films at room temperature

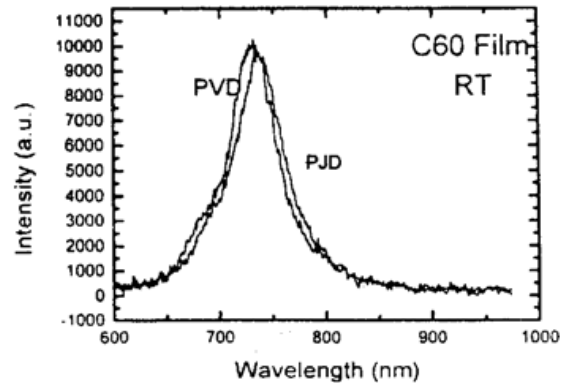


Fig. 3 Integrated PL spectra of PJD and PVD C_{60} films at room temperature with 576 nm laser excitation

图 4 为物理喷束淀积的 C_{60} 膜和高真空蒸发的 C_{60} 膜在室温时的时间分辨荧光光谱，图中物理喷束淀积的 C_{60} 膜的衰减比高真空蒸发的 C_{60} 膜快，两者的寿命分别约为 60-ps 和 210 ps。这两个寿命都比作者以前测量的 C_{60} 甲苯溶液中的 C_{60} 寿命为短，而物理喷束淀积的膜的寿命尤短。物理喷束淀积的 C_{60} 膜的很短寿命反映物理喷束淀积技术制备的膜层分子之间以及分子内部的相互作用与高真空蒸发的膜有很大差别，尤其是激发态的弛豫特性，即由激发态 S_1 经无辐射跃迁及辐射跃迁弛豫至三重态 T_1 或基态 S_0 的跃迁速率发生很大的变化。

图 5 给出了由物理喷束淀积技术制备的 PVK、 C_{60} 和 PVK/ C_{60} 混合膜的荧光光谱。从图中可以看出，PVK 材料的荧光峰位于 636 nm，而在物理喷束淀积技术制备的 PVK/ C_{60} 混合膜中，则在 682 nm 和 722 nm 处出现两个较弱的峰。这表明在混合膜中，PVK 的荧光受到 PVK/ C_{60} 分子的猝灭，同时，膜层中分子的结构也发生了变化。因为 PVK 材料具有电子给体性，而 C_{60} 具有电子受体性，因此在这两种材料之间会发生电子转移效应^[8]。在本文采用物理方法制备的混合膜中，由于两种分子以高速喷射到基板上，因而在薄膜中可以得到很好的结合，荧光光谱的测试表明在这种薄膜结构中已存在不同于纯 C_{60} 及纯 PVK 的分子结构。作者认为在混合膜中已形成一定程度的电荷转移络合物，这种看法已经得到了其他测量的证实。

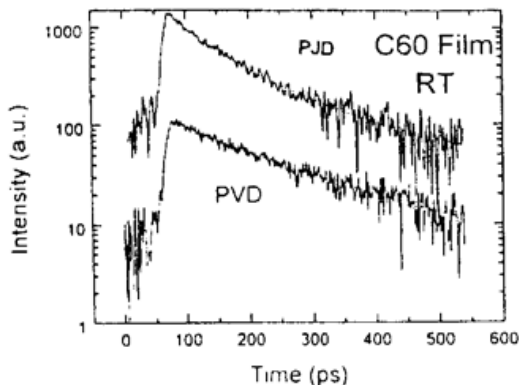


Fig. 4 Time-resolved PL spectra of PJD and PVD C_{60} films at room temperature with 576 nm pulse laser excitation

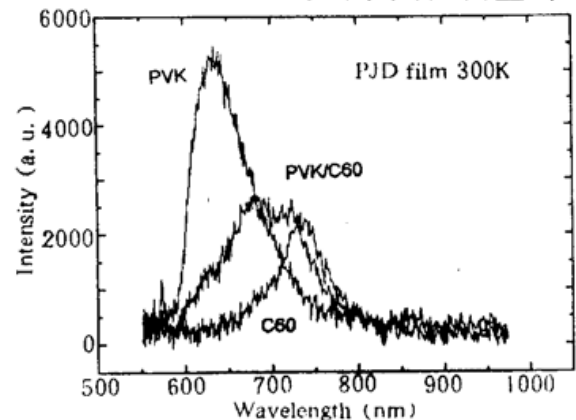


Fig. 5 Integrated PL spectra of PJD PVK, C_{60} and PVK/ C_{60} films at room temperature

讨 论 从物理喷束淀积技术制备的 C_{60} 膜和高真空蒸发制备的 C_{60} 薄膜的上述光谱比较以及对 PVK/ C_{60} 荧光光谱的研究中,可以得到这样的结论:物理喷束淀积着膜技术制得的薄膜与蒸发膜的光学性质基本相同,这说明了物理喷束淀积着膜技术作为一种新型的制膜方法是完全成功的;但是,物理喷束淀积技术制的 C_{60} 膜不同于高真空蒸发制的 C_{60} 薄膜的一些特性又说明了物理喷束淀积技术制的方法并不完全等同于蒸镀法,它独特的成膜过程及机理使得物理喷束淀积技术制的薄膜具有一系列新的特点,如高抗光损伤性和混合膜中的电荷转移特性,对扩展薄膜的制备技术及开拓薄膜的应用具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] B. L. Halpam, J. J. Scmitt, Y. Di *et al.*, Jet vapor depositipnof single and multicomponent thin films. *Metal Finishing*, 1992, 12 : 37~41
- [2] Dechang Wang, Tso-ping Ma, J. W. Golz *et al.*, High-quality MNS capacitors prepared by jet vapor deposition at room temperature. *IEEE*, 1992, 13(9) : 482~484
- [3] C. L. Hwang, B. A. Chen, T. P. Ma *et al.*, Ferroelectric $Pb(Zr, Ti)O_3$ thin films prepared by jet deposition. *Integated Ferroelectrics*, 1992, 2 : 221~229
- [4] L. M. Hsiung, J. Z. Zhang, D. C. McIntyre *et al.*, Structure and properties of jet vapor deposition aluminum-aluminum oxide nonoscale laminates. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, 29 : 293~298
- [5] 宋 捷, 钱士雄, 王恭明等, C_{60} 和 C_{70} 混合物甲苯溶液的吸收光谱及荧光光谱研究. *光学学报*, 1993, 13(1) :
- [6] Song Jie, Li Feiming, Qian Shixing *et al.*, Time decay behavior of fullerence- C_{60} studied by time-resolved photoluminescence. *Acta. Phys. Sinica*, 1995, 4(3) : 175~182
- [7] Song Jie, Li Feiming, Qianshixing *et al.*, Time-resolved fluorescence study of C_{60} solution. *Chin. Phys. Lett.*, 1994, 11(3) : 137~140
- [8] J. V. Casper, Y. Wang, Excited state electron transfer of fullerene, singlet states versus triplet states. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 218() :

Fullerene Films Manufactured by Physical Jet Deposition Technique

Wang Derong Ke Guoqing Qian Shixiong

(Physics Department, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 25 January 1995; revised 21 June 1995)

Abstract We have established a new equipment —— physical jet deposition system (PJD), and successfully manufactured thin films such as C_{60} , C_{70} , PVK and PVK/ C_{60} combination film by this new system. Based on the comparison of the absorption and photoluminescence (PL) spectra of these films with those of deposited films in normal high vacuum system, we found that the thin films with fine quality and high damage threshold can be made by this new PJD method. It is shown that PL decay behaviour of C_{60} PJD film is quite different from that of normal C_{60} film. In the PVK/ C_{60} combination film, charge transfer complex has been observed.

Key words physical jet deposition technique, fullerene films, absorption spectra, photoluminescence.