

当时的《物理》有一定的销量，因为那时几乎没有别的刊物。然而那种折衷式的所谓中级读物的方针，并不是一个好的方针，因而销量也就不断下降，内容也就不得不改。

我赞成 1991 年第五届《物理》编辑委员会全体会议新通过的所谓“深入浅出地介绍现代物理学及其交叉学科的新知识和新进展，介绍物理学研究的最新成就在国民经济和国防各部门中的应用前景，介绍与物理学关系密切的新、高技术的原理和应用及其他重要的应用物理内容，促进物理学各分支学科之间以及物理学与其他学科之间的相互交流、相互渗透，引导读者跟踪物理新思想和新动向，促进物理学研究和教学工作的发展，促进物理学为经济建设服务”的方针，因为我国的物理学界需要这样的刊物。介绍什么？这要编辑部精心设计；深入浅出，这要编辑部细心选择。我觉得许多物理工作者（包括我）只会写学究式比较浓的介绍，不会写“物理图像清晰、算式结合形象”的介绍。这使后学者对物理学产生一种错觉，以为物理学是数学推演的结果，这就大错特错，因为物理学首先是实验的科学，理论物理学的研究也要以实验物理为前提。

现在我国物理学发展遇到了一个全新的困难，那就是社会对于如何使用物理学的人才并不理解，以致于我国高等院校物理系毕业的大学生分不出去，或者说“就业困难”。在 60 年代的美国，这一情况也曾经出现过，那时的美国物

理学会曾经做了大量工作，向社会宣传或解释物理学在各个领域中的广泛应用。现在轮到中国物理学会来做类似的工作，我期望《物理》也能做相应的工作。

90% 的物理学工作者应该在企业，其次才是教学和研究岗位。这是因为企业需要大量的能适应多种未能预见的需求的物理学人才。即使在教学和研究岗位上，能充分发挥物理学家聪明才智的地方，也并不都是传统的物理学领域。在我国老一辈的物理学工作者中，有材料力学专家、空气动力学专家、气象学专家、精密机械专家、钢铁冶炼专家……，还有政治家、哲学家、经济学家、企业家、音乐家以及优秀京剧表演艺术家等。原因在于通过物理学的训练，使得人们常常能从原则上来探索解决问题的新方法。我看到 1991 年第 20 卷第 11 期《物理》上，有一篇关于音乐物理与音乐心理的研讨会的报道，我很赞成这类活动应大力提倡，以探求物理学和工业、农业、交通、电信以及各类轻工业，甚至文化、艺术等各领域间的联系。向社会宣传和解释物理学的重要性，这是《物理》的基本职责之一。

我还赞成《物理》应该加强评论工作，除图书评论外，还应对流行的对物理学内容作了歪曲和错误理解的观点和看法也应开展评论，因为在流行的某些有关物理学的刊物上，常出现有不少错误，这误人子弟。

C₆₀ 的发现、制备、结构、性质及其潜在应用前景

冯 孙 齐

(北京大学物理系, 北京 100871)

C₆₀ 是碳的一种新的同素异型结构。本文综述了 C₆₀ 的发现与制备方法，C₆₀ 形成的机制与其结构特征，以及 C₆₀ 的性质与其潜在的广阔应用前景。重点介绍用红外 (IR) 谱，¹³C 核磁共振 (NMR) 谱和 X 射线衍射 (XD) 谱研究 C₆₀ 结构的结果，及掺杂 C₆₀ 固体的高温超导电性及其结构的最新研究进展。

Abstract

C_{60} is a new allotrope of carbon. The discovery and preparation, the mechanism for the formation, the structure and properties, and the potential applications of C_{60} and its derivatives are presented, emphasizing on the new experimental results from the study of the structure of C_{60} clusters and crystals by using IR spectrum, ^{13}C -NMR spectrum and X-ray diffraction, and also on the very recent progress of the study of the high- T_c superconductivity and the structure of the doped C_{60} compounds.

一、 C_{60} 的发现

碳是人类研究得最多的元素之一。远古人类在森林大火或钻木取火之后就认识了碳，并在长期生产与科学研究实践中，积累了丰富的有关碳的知识。直到 80 年代中期以前，人们普遍认为，碳有两种同素异型结构：石墨和金刚石。

1984 年 Rohlifing 等^[1]用质谱仪研究在超声氦气流中以激光蒸发石墨所得产物(烟灰)时，发现碳可以形成原子簇(cluster) C_n ($n < 200$)，当 $n > 40$ 时，簇中碳原子数仅为偶数，且 C_{60} 的质谱峰明显地大于其相邻的碳原子簇，即 C_{60} 具有更高的稳定性。

1985 年 Kroto 等^[2]在用激光蒸发石墨来模拟星际空间中碳原子簇(包括碳的长链分子)的形成过程中，通过严格控制实验条件，获得了主要为 C_{60} 的质谱图(见图 1)。在图 1 中仅有 C_{60} 和 C_{70} 的质谱峰，且 C_{60} 的丰度远大于 C_{70} ，这表明 C_{60} 具有极高的稳定性。为了解释 C_{60} 的超稳定性，Kroto 等^[2]首先提出了 C_{60} 的封闭笼形结构设想(如图 2 所示)。 C_{60} 原子簇(或 C_{60} 分子)为由 20 个六边形环和 12 个五边形环组成的球形 32 面体，其中五边形环只与六边形环相邻，而不相互联接；32 面体共有 60 个顶角，每个顶角上占据一个碳原子。这种 32 面体也可看成是由 20 面体经截顶后形成，故又称截顶 20 面体(the truncated icosahedron)，属 I_h 点群。球形 C_{60} 分子的直径为 7.1 \AA ，在球形 C_{60} 分子的内外表面分布着 π 电子云，使其成为一个非平面的芳香体系。这种稳定的 C_{60} 分子结构，成为碳的第三种同素异型体，引起化学家和物理学家的极大兴趣。

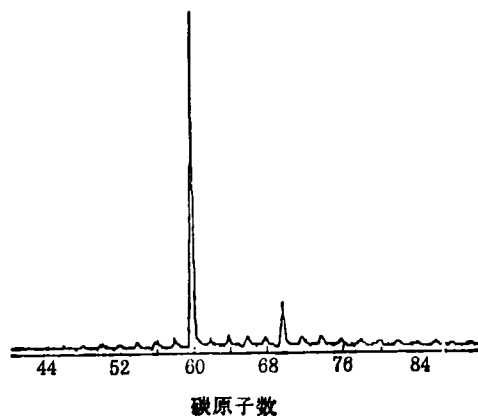


图 1 C_{60}/C_{70} 的质谱图^[1]

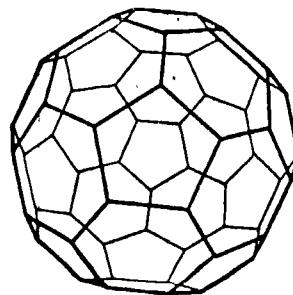


图 2 C_{60} 分子的结构^[2]

C_{60} 分子的结构与建筑学上的 Buckminster Fuller 结构(一种以发明者命名的薄壳结构)十分相似，故文献中称 C_{60} 分子为 Buckminsterfullerene；由于 C_{60} 分子结构外形酷似足球，故又称其为 Footballene，或又称其为 Buckyball。除 C_{60} 外，具有封闭笼形结构的还有 C_{28} , C_{32} , C_{50} , C_{76} , C_{84} , C_{90} , C_{94} , ...，可能还存在巨型封闭笼形结构 C_{240} , C_{540} ，它们构成一个封闭笼形结构家族，统称为 Fullerenes，而将由 Fullerenes 构成的固体称之为 Fullerite。

二、C₆₀ 的制备

用激光蒸发石墨的技术只能合成极微量的 C₆₀，极大地限制了对 C₆₀ 的物理化学性质的研究。1990 年 Kratschmer 等^[4]和 Haufler 等^[5]分别采用电阻法及电弧法成功地合成了毫克量级 C₆₀，为 C₆₀ 物理化学性质的研究奠定了基础。

图 3 为碳电弧制备 C₆₀ 的装置示意图^[6]。

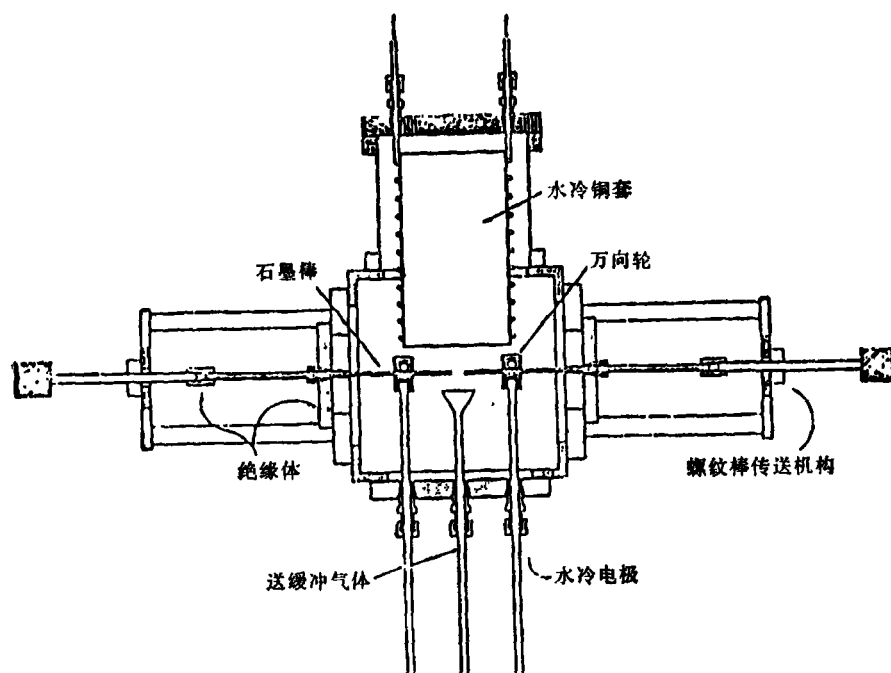


图 3 碳电弧法制备 C₆₀/C₇₀ 装置示意图^[6]

mbar) 或过低 (50mbar)，均使 C₆₀/C₇₀ 产率下降(约 3%)。使用氩气氛时，C₆₀/C₇₀ 产率明显下降，其峰值产率仅达 5%。氮气氛更不利于 C₆₀/C₇₀ 形成，产率仅 0.8%。少量水汽(水蒸汽分压为 0.1mbar) 将使 C₆₀/C₇₀ 产率急剧降低。据报导采取优化工艺条件，可使 C₆₀/C₇₀ 产率达到 44%。

从烟灰中提取 C₆₀/C₇₀ 混合物的办法有两种：萃取法和升华法。萃取法是利用 C₆₀/C₇₀ 可以溶于苯或甲苯或其他非极性溶剂(例 CS₂，CCl₄ 等)中，而烟灰中的其他成分则不溶的物

用机械泵将电弧室抽真空，当真空度达到 5×10^{-2} mbar 时，充入氩气，并保持氩气压约为 100mbar。当两根碳(高纯石墨)棒(直径约为 6mm，长约为 15cm)之间放电弧时，电流约为 150A，有效电压约 27V。放电弧时产生的大量颗粒状烟灰，在气流作用下主要沉积在水冷铜套管的内壁上，然后用毛刷轻轻地将烟灰收集起来。烟灰中 C₆₀/C₇₀ 混合物的含量约为 7—15%。实验表明，当氩气压为 100—200mbar 时，C₆₀/C₇₀ 产率最高，约 10—15%；氩压过高(760

性，将 C₆₀/C₇₀ 从烟灰中萃取出来。含有 C₆₀/C₇₀ 混合物的苯或甲苯溶液呈酒红色或褐色，溶液中含 C₆₀/C₇₀ 越多，溶液颜色越深。将溶液中的溶剂蒸发后，即留下深褐色或黑色的 C₆₀/C₇₀ 粉末状结晶物质，其中 C₇₀ 的含量约 7—13% 左右。升华法是将烟灰在真空或惰性气氛中加热到 400—500℃，C₆₀ 及 C₇₀ 将从烟灰中升华出来，凝聚到衬底上，形成褐色或灰色(依赖于膜厚)的颗粒状膜，用升华法获得的 C₆₀/C₇₀ 膜中 C₇₀ 含量约 10%。

C₆₀ 与 C₇₀ 的分离可用液相色谱法或高压

液相色谱法 (HPLC) 来实现, 从而获得高纯 (>99%) 的 C_{60} 和 C_{70} 样品. 经液相色谱法分离后的含有 C_{60} 的溶液颜色与高锰酸钾溶液类似, 呈绛紫色, 而含 C_{70} 的溶液呈橘红色. 液相色谱分离效率很低, 极大地限制了高纯 C_{60} (或 C_{70}) 样品的制备.

三、 C_{60} 的形成机制

电弧法制备 C_{60} 的实验表明, C_{60} 可在由电弧产生的高温过饱和碳蒸汽中, 借助与氦气分子的碰撞而自发地形成. 在过饱和碳蒸汽中, 最初形成蛇形碳原子链, 当碳链足够长 (例如达 30—40 个碳原子) 时, 碳链相互联接, 形成芳香环, 它是由六边形环构成的“石墨片”. “石墨片”的形成使每个碳原子的配位数显著增加, 但在“片”的边缘上必然留下许多 sp^2 悬键. 为减少悬键数量, 使体系能量降低, 在惰性气体分子碰撞作用下, “石墨片”将自发地卷曲, 形成封闭笼形结构. 为使卷曲能自发地进行, 还必须在由六边形环组成的“石墨片”网络中, 引入五边形环.

图 4 给出了“石墨片”中悬键数与碳原子数的关系曲线. 曲线 a 为单纯由六边形环构成的平的“石墨片”中的悬键数与碳原子数的关系, 其总的趋势是随“石墨片”中碳原子数增加, 悬键数量显著增加. 曲线 b 为由六边形环和五边形环 (五边形环的数量尽可能多, 但不使两个五边形环相邻) 组成的卷曲“石墨片”中的悬键数与碳原子数的关系, 由曲线 b 可知, 当碳原子数为 60, 70, 72, 74, 76, 78, 80, ... 等时, 悬键数为零, 此时卷曲的“片”形成封闭的笼形结构, 这种笼形结构在能量上是稳定的.

由上述的 C_{60} 形成机制可知, 高温 (约 2000°C) 环境对 C_{60} 的形成具有决定性的影响. 为使碳原子簇中的键合组态发生变化, 必需使碳原子簇在高温下停留 (或炼化) 足够长的时间. 正是根据这一分析, Haufler 等^[1]将石墨放在通氦气的高温 (>1000°C) 炉内, 然后再用激光照射石墨使之蒸发, 此时烟灰中的 C_{60} 产

率大大提高, 可达 10%. 根据上述 C_{60} 形成机制, 也可定性解释惰性气体的种类与数量对 C_{60} 产率的重要影响.

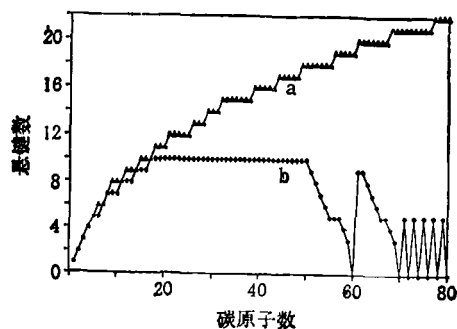


图 4 “石墨片”中悬键数与碳原子数的关系曲线^[1]

四、 C_{60} 的结构

自 1985 年 Kroto 等提出球形 C_{60} 分子结构的设想以来, 许多研究者试图从理论和实验上来证实它. 理论计算^[2]表明, C_{60} 分子中的 C—C 键有两种: 单键与双键. 五边形环仅有单键, 而在六边形环中单键与双键交替排列, 故六边形环与五边形环的公共棱边为单键, 而两个六边形环的公共棱边则为双键. 单键的平均键长为 1.45 Å, 双键的平均键长为 1.40 Å. 不同温度下的键长与键角的分布计算表明, 仅在 $T = 0K$ 时两种键才有明显的区别, 随温度升高 ($T \geq 375K$) 两种键的区别变得模糊, 但球形结构仍保持不变. C_{60} 的 ^{13}C 核磁共振 (^{13}C -NMR) 谱、红外 (IR) 谱和拉曼振动谱的研究证实了 C_{60} 的球形结构模型. 图 5 给出了 C_{60} ^{13}C -NMR 谱, 其中只有一条化学位移为 142.5 ppm 的谱线^[3], 说明 C_{60} 分子中的 60 个碳原子是等效的, 具有 I_h 对称性, 这与 Kroto 等^[2]提出的结构模型相一致. C_{60} 的 NMR 谱线非常窄, 说明在室温下处于 C_{60} 晶体格点上的 C_{60} 分子做高速自由转动, 从而 C_{60} 分子中的每个 C 原子在磁性上是完全等同的; 实验表明 C_{60} 的转动随温度降低而减弱^[3]. 正是由于存在这种转动, 使我们无法用 X 射线衍射方法获得 C_{60} 分

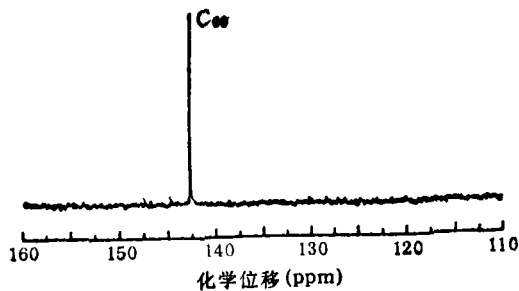


图5 C_{60} 的 ^{13}C -NMR 谱^[7]

子结构的直接证明。Hawkins 等^[9]在 C_{60} 分子

上联结四氧化锇 (OsO_4) 加合物 $[(OsO_4)_4(4$ 特丁基吡啶) $]$, 联结这种加合物不影响 C_{60} 分子结构, 但却可以阻止在室温下 C_{60} 的自由转动。因此, 可以用 X 射线衍射方法测定 C_{60} 分子结构并确定 C_{60} 分子中每个碳原子的位置, 所得结果完全证实了 Kroto 等^[2]提出的 C_{60} 分子球形结构的设想。球形 C_{60} 分子共有 174 ($3 \times 60 - 6$) 个振动自由度, 理论计算表明 C_{60} 分子有 46 种可分辨的振动频率, 其中有 4 种是红外激活的, 10 种是拉曼激活的。这些结论均为红外及拉曼谱的研究所证实。图 6 为 C_{60} 的红外

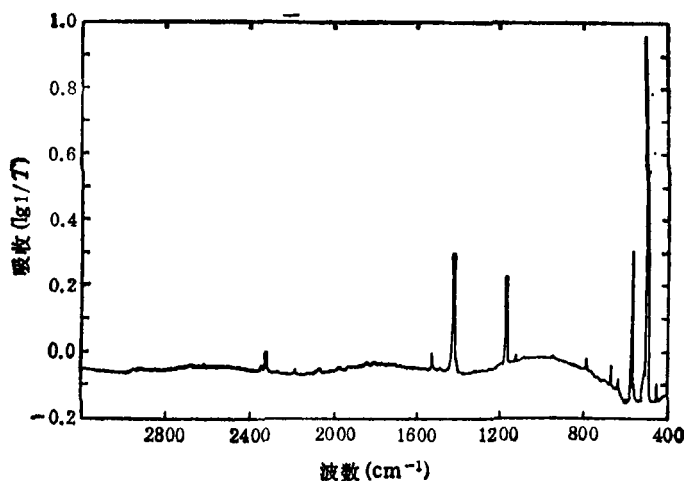


图6 C_{60} 的红外吸收谱^[4]

吸收谱, 其中 4 个强峰均属 C_{60} , 它们的波数分别为: 1429, 1183, 577 及 528cm^{-1} , 其余的弱峰是由杂质等因素造成的^[4]。

关于 C_{60} 固体 (fullerite) 结构的研究, 已有许多报道^[4,10]。图 7 给出了在 $T = 300\text{K}$ 和 11K 下的纯 C_{60} 固体的粉末 X 射线衍射谱^[10]。在 300K 的 X 射线衍射谱中, 除在 0.61\AA^{-1} 处的很弱的峰(由未知杂相引起)和用箭头标明的小峰外, 其它所有的峰均可用面心立方 (fcc) 结构指标化, 点阵常数 $a_0 = 14.17 \pm 0.01\text{\AA}$ 。这一结果也为 C_{60} 单晶 X 射线衍射及 C_{60} 固体粉末 X 射线衍射和中子衍射所证实。Kratschmer 等^[4]根据 C_{60}/C_{70} 粉末 X 射线衍射得出, C_{60} 晶体具有 hcp 结构, 点阵常数 $a = 10.02\text{\AA}$, $c =$

16.36\AA 。但这一看法未被普遍承认, 目前多数人认为在室温下 C_{60} 固体具有 fcc 结构。电子衍射研究表明, 图 7 中箭头所示的小峰是由 C_{60} 晶体内的面缺陷(堆垛层错)造成的。

理论计算^[11]表明, C_{60} 固体内 C_{60} 分子之间的相互作用为范德瓦尔斯力。每个 C_{60} 分子的凝聚能为 1.6eV , 约为 C—C 键能 (大于 3eV) 的一半。Guo 等^[12]根据计算得出, 对 C_{60} 而言, fcc 的结构比 hcp 结构更稳定(两种结构的能量差为 0.9kcal/mol)。 C_{60} 分子之间相互作用很弱, 因此在 C_{60} 固体中 C_{60} 分子结构(键长和键角)几乎保持不变。 C_{60} 分子在格点处做自由转动, 也进一步证明 C_{60} 分子之间的相互作用是很弱的。理论计算^[4]还表明, 在很

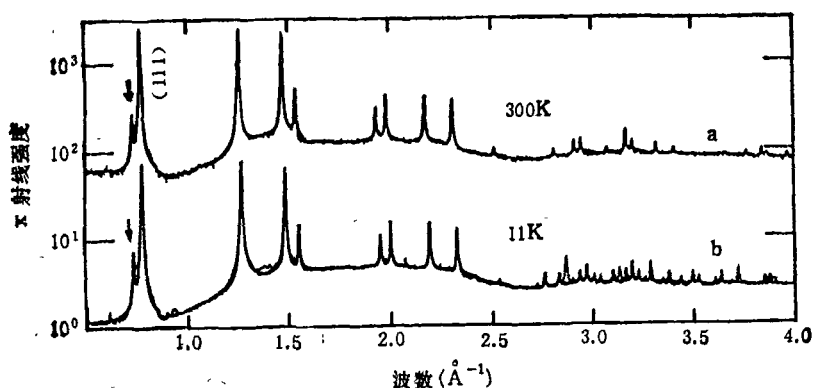


图7 纯 C_{60} 固体的粉末X射线衍射谱
曲线 a: $T = 300K$; 曲线 b: $T = 11K$

高的温度下 ($T = 1800K$) 虽然碳原子的振动振幅很大,但 C_{60} 分子的笼形结构仍然保持,说明它具有非常好的高温稳定性,这与在高温碳电弧区或激光烧蚀区中 C_{60} 能自发形成的实验结果是一致的。由于 C_{60} 晶体为范得瓦尔斯分子固体,可以预料其层错能低,很容易形成堆垛层错,从而在 $(111)_{fcc}$ 强衍射峰的低角度一侧形成不属于 fcc 结构的小峰(如图7中箭头所示)。

从图7曲线 b 可以看到,在 $T = 11K$ 的衍射谱中出现了许多新的峰,它们可以用简单立方结构 (sc) 来指标化,其点阵常数 $a_0 = 14.04 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 。这表明在降温(从 $300 \rightarrow 11K$) 过程中, C_{60} 固体发生了从 $fcc \rightarrow sc$ 的结构相变。变温 X 射线衍射及差示扫描量热法(DSC)确定,相变点温度为 $249K$ 。在室温下,由于 C_{60} 分子在格点处做无规的自由转动,因此 fcc 单胞中的 4 个 C_{60} 分子是等同的,但在相变点以下,由于温度降低, C_{60} 分子不仅转动减弱,而且发生转动取向有序化,既单胞中的 4 个 C_{60} 分子不再是等同的了,处于原面心立方单胞顶角上的 C_{60} 分子与处于面心位置的 C_{60} 分子的转动取向不同,使面心立方结构转变为简单立方结构,这种取向有序相变为一级相变,根据 DSC 测量得到相变自由能的改变约为 $6.7J/g$ 。

高分辨电子显微镜(HREM)和扫描隧道显微镜(STM)及原子力显微镜(AFM)的观

察,证实了 C_{60} 固体的结构,STM 和 AFM 观察到 C_{60} 分子内的五边形和六边形环。

理论计算表明,固态 C_{60} 是一种直接能隙半导体(在 x 点处, $\Delta = 1.5eV$)。光电子谱(PES)给出固态 C_{60} 的价带与金刚石和石墨相似,总带宽均约 $23eV$;但它们的成键特征不同: C_{60} 是 $sp^{2.28}$ 杂化及 $s^{0.09}p\pi$ 键,而金刚石为 sp^3 杂化,石墨是 sp^2 杂化及 $p\pi$ 键。 C_{60} 的光电子谱有许多特征峰,它们大致与 C_{60} 分子能级对应,表明在形成 C_{60} 固体时,发生 C_{60} 的 $p\pi$ 电子共有化。逆光电子谱(IPES)给出固态 C_{60} 的空态谱特征,表明在费米面附近为 $p\pi$ 键,而远离费米面处为 σ 键。

五、掺杂 C_{60} 晶体的超导电性

目前, C_{60} 的最引人注目的性质是掺杂 C_{60} 的超导电性。1991年4月美国贝尔实验室的 Hebard 等^[13]首先报道,在掺钾 C_{60} 中发现了 $18K [T_c(\text{onset})]$ 的超导电性。这一消息立即在世界范围内引起巨大的轰动,掀起了一股“ C_{60} 热”。这是在新型有机超导体的探索中,取得的突破性进展。不久, Rosseinsky 等人^[14]在掺 Rb 的 C_{60} 中发现 $T_c(\text{onset}) = 28K$ 的超导电性,使这种有机超导体成为名副其实的高温超导体。国际高温超导权威人士在评论这一发现时提出:“如果这一发现是在 1986 年,那

么1987年的诺贝尔物理奖的得主将是谁呢”。随后,美国加州大学的 Holczer 等^[15]证实,在掺碱金属的 C_{60} 中的超导相为 A_3C_{60} ($A = K$ 或 Rb), 并得到 K_3C_{60} 的 $T_c(\text{onset}) = 19.3K$, Rb_3C_{60} 的 $T_c(\text{onset}) = 30K$ 。由于制备 A_3C_{60} ($A = K$ 或 Rb) 的工艺得到改进,目前粉末样品中的超导相数量可达约 50%, 而块状样品则接近 100%。最近,美国哈佛大学的 Keltz 等^[16]给出 Cs_xC_{60} 的 $T_c(\text{onset}) = 30K$ (超导相的成分尚未确定,且超导相含量仅约 1%), 而日本 NEC 公司的 Tanigaki 等^[17]发现, $Cs_2Rb_1C_{60}$ 的 $T_c(\text{onset}) = 33K$, 其中超导相含量达 60%。美国信号联盟公司的 Iqbal 等^[18]合成了掺 Rb 和 Tl 的 C_{60} 化合物, $Rb_{2.7}Tl_{1.2}C_{60}$ 的 T_c 为 45K, $Tl_2Rb_1C_{60}$ 的 T_c 为 48K, 但样品中超导相的含量很少 (约 2%)。这是目前 C_{60} 超导体达到的最高超导起始转变温度, 它展示了鼓舞人心的前景。

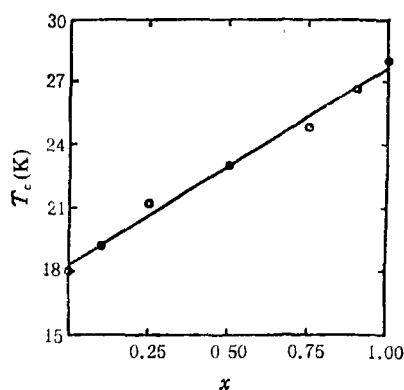


图8 $(Rb_xK_{1-x})_3C_{60}$ 的 T_c 与 x 的关系曲线^[19]

在 K_3C_{60} 中用离子半径更大的 Rb 部分取代 K ($(Rb_xK_{1-x})_3C_{60}$), 可以使 T_c 提高, T_c 与 x 的线性依赖关系如图 8 所示^[19]。在 Rb_3C_{60} 中用 Cs (Cs 的离子半径为 1.67 \AA) 部分取代 Rb , 也得到类似的结果^[17]。 K 原子以 K^+ 形态进入 C_{60} 晶格的间隙, 并将电子转移给 C_{60} , 形成 C_{60}^- 。由于 Rb 和 K 向 C_{60} 转移的电荷量是相同的, 故 Rb 部分取代 K 不改变载流子浓度, 既 T_c 的提高与载流子浓度无关, 这与氧化物

超导体中的情况完全不同。Chen 等^[19]认为 T_c 的提高是由 Rb 部分取代 K 所引起的晶格膨胀 (化学压力效应), 从而改变了费米面附近的电

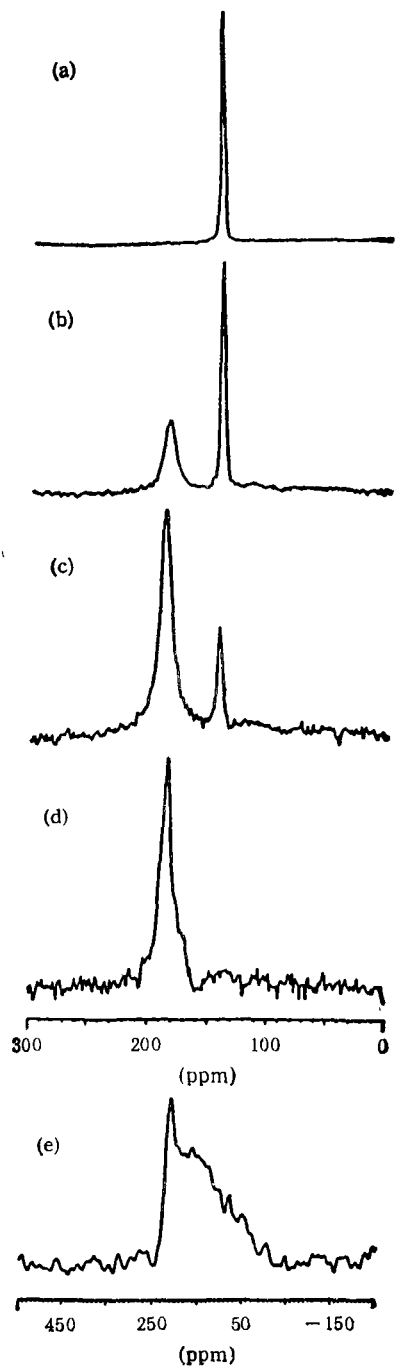


图9 K_xC_{60} 的 ^{13}C -NMR 谱^[20]
(a) $x = 0$; (b) $x = 1.5$; (c) $x = 2.0$;
(d) $x = 3.1$; (e) $x = 6.0$

子态密度造成的。这种压力效应在 K_xC_{60} 的高压实验中得到证实。

Tycko 等^[20]根据 $K_xC_{60}(x = 0, 1.5, 2.0, 3.1, 6.0)$ 的 ^{13}C -MMR 谱的研究得出,在 $K_xC_{60}(0 \leq x \leq 6)$ 中只存在三种稳定相: C_{60}, K_3C_{60} 和 K_6C_{60} , 如图 9 所示。由图 9 可知, C_{60} 的化学位移为 143ppm [图 9(a)]; K_3C_{60} 也只显示单一的 NMR 峰, 化学位移为 186ppm [图 9(d)]; 在 $x = 1.5$ 和 2.0 的 NMR 谱[图 9(b)和 (c)] 中, 只有 C_{60} 和 K_3C_{60} 的 NMR 峰, 说明名义成分为 $K_{1.5}C_{60}$ 和 $K_{2.0}C_{60}$ 的样品, 实际上是由 C_{60} 和 K_3C_{60} 组成的混合物, x 值越大 K_3C_{60} 的含量越多(峰越高)。 K_3C_{60} 的峰很窄(峰宽约 15ppm), 与 C_{60} 的类似 (C_{60} 峰宽约 2.5ppm), 说明在室温下 K_3C_{60} 中的 C_{60} 离子也是高速自由转动的。图 9(e) 表明, K_6C_{60} 也是一个稳定相, 它的 NMR 峰很宽, 说明处于格点上的 C_{60} 离子是静止的, 且在磁性上是不等价的。X 射线衍射研究表明, K_6C_{60} 具有体心立方结构 ($a = 11.385 \text{ \AA}$), K_4C_{60} 具有体心四方 (bct) 结构, ($a = 11.886 \text{ \AA}, c = 10.774 \text{ \AA}$)。 K_6C_{60} 和 K_4C_{60} 均为非超导体。

根据 K_3C_{60} 的 H_{c1} 和 H_{c2} 的温度依赖关系, 可求得 $H_{c1}(0) = 1320 e, H_{c2}(0) = 49T$, 由此导出 K_3C_{60} 的穿透深度 $\lambda = 2400 \text{ \AA}$, 相干长度 $\xi = 26 \text{ \AA}, k = \lambda/\xi = 92$ 。根据磁测量得到 K_3C_{60} 的临界电流密度 $J_c(1T, 5K) = 1.2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 。所得结果表明, K_3C_{60} 是强第二类超导体, 其超导参数的温度依赖性可用平均场理论较好地描述。

K_3C_{60} 是各向同性三维超导体, 它与二维的氧化物高温超导体和一维有机超导体很不相同。三维超导体的 T_c 达到接近 50K, 这是现有超导理论还不能解释的。掺杂 C_{60} 高温超导体的实验和理论研究还刚刚起步, 虽已取得迅速进展, 但仍留下许多问题尚待发现和研究。有人预言, 如果能合成并分离出巨型的 C_{240} 或 C_{360} , 只要它们的能带不重叠, 那么就有可能实现室温超导电性。这是一个极有诱惑力的机会和挑战。

六、 C_{60} 及其衍生物的潜在应用前景

C_{60} 的发现为物理学、化学、材料科学等开辟了崭新的领域。首先, C_{60} 本身是一种直接能隙半导体(类似于 GaAs), 通过选择性掺杂可形成 n 型或 p 型 C_{60} 半导体材料。值得指出的是, C_{60} 分子在晶体格点上做无序高速自由转动, 这种无序特性使 C_{60} 晶体在某些方面类似于非晶硅。 C_{60} 晶体既具有有序特征 (C_{60} 分子按 fcc 点阵排列), 又有无序特征 (C_{60} 分子在格点上的自由转动), 使它成为继硅、锗和砷化镓之后的又一种新型半导体材料。同时, 实验表明 C_{60} 和 C_{70} 本身又是一种非常好的非线性光学材料, C_{60}/C_{70} 混合物(C_{70} 约占 10%) 的非线性光学系数约为 $1.1 \times 10^{-9} \text{ esu}$ 。其次, 正如第五节中介绍的, 掺杂 C_{60} 晶体 $A_xC_{60}(A$ 为碱金属)有三种稳定相: $A_3C_{60}(\text{fcc}), A_4C_{60}(\text{bct})$ 和 $A_6C_{60}(\text{bcc})$, 其中 A_3C_{60} 在正常态下为导体, 当 $T < T_c$ 时为超导体; 而 A_4C_{60} 和 A_6C_{60} 为绝缘体。 A_3C_{60} 具有相当高的 T_c, H_{c2} 和 J_c 值, 并为三维超导体, 因此它具有作为实用超导线(或带)材的巨大潜力, 而受到国际学术界的极大重视。另外, 可通过化学的或物理的方法, 对 C_{60} 分子进行掺杂, 即使 C_{60} 分子在其笼内或笼外俘获其它原子或分子集团, 形成各类 C_{60} 的衍生物。某些衍生物具有奇异的特性, 可在许多领域中获得重要和广泛的应用。例如, 英国的 Sussex 等大学和北京大学的研究者, 最近成功地利用化学氟化法合成了 $C_{60}F_{60}$ (称“特氟隆球”), 即使 C_{60} 分子中的每个碳原子在笼外挂上一个氟原子, $C_{60}F_{60}$ 是一种白色粉末状的超级耐高温($\sim 700^\circ\text{C}$) 润滑剂, 它可视为一种“分子滚珠”, 而将在高技术的发展中起到重大作用; 美国加州大学洛桑基分校的研究者, 最近成功地合成了 $C_{60}(\text{TDAE})_{0.36}$ [其中 TDAE 为 tetrakis (dimethylamino) ethylene], 这是一种不含金属的软铁磁性材料, 其居里温度为 16.1K, 因而引起学术界的广泛兴趣; 也有人设想将铂等贵金属挂到 C_{60} 分子上, 而做成高效

催化剂。利用控制 C_{60} 的生成条件,可使 C_{60} 分子笼内包裹其它原子,或利用离子注入法将其它原子注入到 C_{60} 分子的笼内,而形成各种 C_{60} 的衍生物。据报道已成功地将氮原子注入到 C_{60} 分子的笼内,如将锂原子注入到 C_{60} 分子笼内,形成 $C_{60}\langle Li \rangle$ (表示 A 原子位于 C_{60} 分子笼内),则可用它于制造抗大气腐蚀的高效能锂电池;由于 C_{60} 具有抗辐照性能,有人设想将放射性元素置于 C_{60} 分子笼内,然后将它注射到癌病变部位,则可大大提高放射治疗的效力并减少其副作用;也有人设想利用 $C_{60}\langle A \rangle$ 的多种电子结构特性,来做成分子器件。

最近美国明尼苏达大学的研究者在 $GaAs_3$ (110) 基片上制成功 $C_{60}-K_3C_{60}$ 异质结膜,由于 K_3C_{60} 是一种稳定的相,故在 C_{60} 和 K_3C_{60} 之间有非常稳定的和清晰的界面,即在 C_{60} 和 K_3C_{60} 之间不存在 K 的扩散。这是一种新型的绝缘体-超导体异质结膜,将在微电子器件上获得重要的应用。

- [1] E. A. Rohlfing et al., *J. Chem. Phys.*, **81**(1984), 3322.
- [2] H. W. Kroto et al., *Nature*, **318**(1985), 162.
- [3] H. W. Kroto et al., *Chem. Rev.*, **91**(1991), 1213; R. F. Curl et al., *Sci. Amer.* No. 10 (1991), 32.
- [4] W. Kratschmer et al., *Chem. Phys. Lett.*, **170**(1990), 167; *Nature*, **347**(1990), 354.
- [5] R. E. Haufler et al., *MRS Symp Proc.*, **206**(1991), 627.
- [6] Q. M. Zhang et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2633
- [7] R. D. Johnson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**(1991), 8983.
- [8] C. S. Yannoni et al., *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 9.
- [9] J. M. Hawkins et al., *Science*, **252**(1991), 312
- [10] P. A. Heiney et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2911.
- [11] S. Saito and A. Ohtsuyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1991), 2637
- [12] Y. Guo et al., *Nature*, **351**(1991), 464.
- [13] A. F. Hebard et al., *Nature*, **350** (1991), 600.
- [14] M. J. Rosseinsky et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2830
- [15] K. Holczer et al., *Science*, **252**(1991), 1154.
- [16] S. P. Kelty et al., *Nature*, **352**(1991), 223.
- [17] K. Tanigaki et al., *Nature*, **352**(1991), 222.
- [18] Z. Iqbal et al., *Science*, **254**(1991), 826.
- [19] C. C. Chen et al., *Science*, **253**(1991), 886.
- [20] R. Tycko et al., *Science*, **253**(1991), 884.

硅的可见光发射——通向全硅光电子集成之途

王 迅 侯晓远 郝平海

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

由于 Si 是一种禁带宽度只有 1.1eV 的间接带隙材料,其发光效率极低,因此长期以来 Si 被认为是一种不可能用于制作可见光区光电器件的材料。但近一两年才出现的多孔硅光致发光现象,对人们的这种传统概念产生了巨大的冲击,一股多孔硅的研究热潮也正在兴起。本文将结合作者在多孔硅方面的工作,对多孔硅光致发光现象的研究背景、现状和潜在的应用作了较详细的介绍。

Abstract

Silicon is not considered to be a suitable material in optoelectronics because of its indirect and relatively small band gap. After the first report on the porous silicon photoluminescence, the study of porous silicon has become a fever-like activity in the field of semiconductors. In this paper, the background, progress, and promising applications of the visible light emission from porous Si, including some of our preliminary results, are reviewed in more detail.