

望成功。这样,一种新的高精密高准确的频率标准可望在计量测试工作,在物理测量和技术应用中发挥作用。

在近十年中,这项研究先后得到机电部、国家自然科学基金委员会、国家教育委员会、国家技术监督局和国家科学技术委员会的资助,中国计量科学研究院、大华无线电仪器厂、机械电子工业部、北京真空电子器件研究所给予了合作和支持,我们谨向他们表示诚挚的感谢。我还代表杨东海和我本人对中国物理学会评奖委员会表示衷心感谢,感谢他们对我们工作的高度评价和充分支持。杨东海因在国外短期工作而不能参加今天仪式。我想,我们一定会更加努力工作;为中国物理学及其应用事业,作出更大贡献。

- [1] M. Arditì, J. L. Picqué, *J. Phys. Lett.*, **41** (1980), L379.
- [2] U. S. Dept. of Commerce News, NIST 93-13.
- [3] 吴欣欣等, *计量学报*, **7**(1986), 269.
- [4] Wang Yiqiu et al., *Frequency Standards & Metrology*, A. DeMarchi Ed., Ancona, (1989), 126.
- [5] D. H. Yang and Y. Q. Wang, *Optics Comm.*, **73** (1989), 285.
- [6] D. H. Yang and Y. Q. Wang, *Optics Comm.*, **80** (1990), 23.
- [7] D. H. Yang and Y. Q. Wang, *IEEE Trans. on Instrum. Meas.*, **IM-40** (1991), 1000.
- [8] D. H. Yang and Y. Q. Wang, *Optics Comm.*, **85** (1991), 319.
- [9] Y. Q. Wang and D. H. Yang, *Proc. EFTF 91*, Besancon, (1991), 201.
- [10] D. H. Yang and Y. Q. Wang, 24th Gen. Assembly, URSI, Abstracts, Japan Kyoto, (1993), 12.

## C<sub>60</sub> 的光物理特性

孙润光 金长清

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

张新夷

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

蔡志岗

(中山大学激光与光谱学研究所, 广州 510275)

叙述了近几年来获得的 C<sub>60</sub>。固体和溶液的吸收光谱、复折射率、三阶非线性光学极化率、光致发光、光激发动力学等一些实验,结果表明 C<sub>60</sub> 具有独特的光物理特性。

已知的单质碳是以石墨、金刚石等形态存在的。由碳原子电子轨道的不同杂化(如 sp<sup>2</sup> 或 sp<sup>3</sup> 杂化),形成的具有平面六角结构的石墨或具有正四面体结构的金刚石在诸如硬度、折射率、导电性等方面存在着非常大的差异。那么有没有不同于以上两种形态的单质碳凝聚态呢? 答案是肯定的。1985 年美国 Rice 大学的 Smalley 研究组和英国 Sussex 大学的 Kroto 研究组在研究激光辐照石墨产生的碎片中用质谱发现,存在着不同于石墨和金刚石的新的碳形态——笼状碳簇合物。其分子结构证实后以设计具有类似网笼结构的著名建筑师 Buckmi-

nster Fuller 命名为 buckminsterfullerene 或 fullerene(富勒烯)<sup>[1]</sup>。实际上在此以前,日本科学家吉田(Z. Yoshida)在理论上也曾经预言过这种碳簇合物的存在<sup>[2]</sup>,但未引起人们的重视。由于用激光辐照石墨的方法不能获得宏观量的这种样品,在 1985 年至 1990 年之间,有关富勒烯的研究工作没得到广泛地开展,1990 年,德国 Max Plank 研究所的 Kratschmer 研究组发现通过石墨棒在 200 Torr 氦气中电弧放电,可以大量合成这种笼状碳簇合物<sup>[3]</sup>,产率约为 10%。这其中包含 C<sub>60</sub> 约 70%, C<sub>70</sub> 约 10% 及更少量的 C<sub>84</sub> 等,同时还发现它们可以

用色谱法进行分离,从此广泛地开展了  $C_{60}$  的研究工作。

由 60 个碳组成,具有截角正 20 面体结构的  $C_{60}$ ,包含 20 个碳六元环 ( $sp^2$  杂化)和 12 个碳五元环 ( $sp^3$  杂化),如图 1 所示,具有  $I_h$  群对称性,球直径为  $7.1 \text{ \AA}$ 。现已证明  $C_{60}$  可以形成面心立方 ( $a = 14 \text{ \AA}$ )、六角 ( $a = 10 \text{ \AA}$ ,  $c = 16 \text{ \AA}$ ) 和简立方晶形的范德瓦耳斯晶体<sup>[4]</sup>,可以溶解于极性较强的苯、正乙烷、二硫化碳等有机溶剂。其最高填充轨道 (HOMO) 具有五重简并具有  $h_u$  对称性,最低空轨道 (LUMO) 具有三重简并具有  $t_{1u}$  对称性<sup>[5]</sup>,并由此形成对应的价带和导带。采用不同的计算方法,获得  $C_{60}$  固体的能隙在  $2.6-1.5 \text{ eV}$  之间<sup>[6-8]</sup>。群论分析表明,  $C_{60}$  的 LUMO 所属  $h_u$  群和 HOMO 所属的  $t_{1u}$  群的直积  $h_u \times t_{1u} = t_{1g} + t_{2g} + g_g$ ,因它不包含  $t_{1u}$ ,所以 LUMO 和 HOMO 之间不存在直接的光学跃迁<sup>[9]</sup>。由于  $C_{60}$  的 LUMO 具有三重简并(可容纳六个电子),对于  $M_3C_{60}$  化合物 (M 为碱金属),M 可以为  $C_{60}$  提供三个电子而使其 LUMO 部分填充而变成导带,因此  $M_3C_{60}$  可以成为导体或超导体;同时,  $C_{60}$  又是共轭  $\pi$  电子大分子,具有芳香烃化合物的特性,同一维共轭聚合物类似,其  $\pi$  电子的无损耗激发会有较大的、响应较快的非线性光学特性<sup>[9,10]</sup>。目前关于  $C_{60}$  的研究工作包括  $C_{60}$  衍生物的合成,  $C_{60}$  碱金属化合物的超导特性研究,  $C_{60}$  的电结构研究及其光学、非线性光物理特性的研究等。本文主要介绍国内外目前有关  $C_{60}$  光物理特性研究的一些情况。

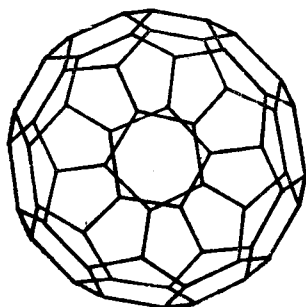


图 1  $C_{60}$  的结构图

最早有关  $C_{60}$  的光物理的研究工作是测量它的吸收光谱<sup>[2]</sup>。  $C_{60}$  溶液(如正己烷)是独特的紫色,明显地不同于  $C_{70}$  的棕色。从溶液中蒸干后获得的  $C_{60}$  多晶粉末为土褐色。图 2 是我们实验室制备的  $C_{60}$  正己烷溶液和 LB 薄膜(用 Langmuir-Blodgett 方法获得)的紫外-可见光的吸收光谱。它同文献报道的  $C_{60}$  溶液和升华法制备的多晶薄膜有良好的-致性。由图 2 可见,  $C_{60}$  在可见光范围内的吸收系数不大,摩尔吸收系数小于  $740 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。但  $C_{60}$  在溶液和薄膜这两种形态下在该范围内的吸收光谱仍有所不同。在紫外区域,这两种形态的吸收光谱峰值位置是一致的,即  $330 \text{ nm}$ ,  $260 \text{ nm}$  和  $220 \text{ nm}$  处。这可能是由于  $C_{60}$  这个大分子在形成范德瓦耳斯晶体时,在电子能级结构上仍保留  $C_{60}$  分子的一些性质。对于紫外区域的吸收,理论和实验结果有一定的一致性<sup>[11]</sup>。由图 2 我们还可以看出,  $C_{60}$  这两种形态的起始吸收边都在  $670 \text{ nm}$  处,即它们的最小允许偶极跃迁能级是相同的,约在  $1.9 \text{ eV}$  处。考虑到  $C_{60}$  带间为偶极禁戒跃迁,那么  $C_{60}$  的禁带宽度应小于  $1.9 \text{ eV}$ ,比较可信理论计算的数值应在  $1.9-1.5 \text{ eV}$  之间。  $C_{60}$  在更短波长范围内的吸收光谱目前还没有报道,目前我们已用中国科学技术大学国家同步辐射实验室的同步辐射光源测得了  $C_{60}$  固体粉末压片和 LB 薄膜的真空紫外反射谱 ( $50 \text{ nm}-200 \text{ nm}$ ),并希望用 Kramer-Kronig 关系获得  $C_{60}$  在这个范围内的吸收光谱。

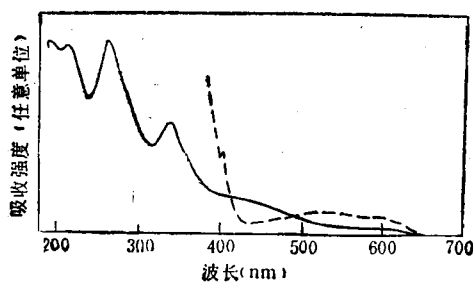


图 2  $C_{60}$  正己烷溶液(虚线)和  $C_{60}$  LB 薄膜(实线)的紫外-可见光的吸收光谱

金刚石是已知的折射率最大的材料之一。

那么由全碳组成的  $C_{60}$  的折射率是不是也同金刚石一样大呢? 目前还没有直接测量  $C_{60}$  折射率的报道。现在获得的  $C_{60}$  单晶折射率是通过测量其反射光谱间接获得的<sup>[12]</sup>。在垂直入射的情况下, 反射系数  $R = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2]$  (其中  $n$  为折射率,  $k$  为消光系数), 通过确定反射系数  $R$ , 就能确定折射率  $n$  和消光系数  $k$ 。因为折射率  $n$  和消光系数  $k$  满足 Kramer-Kronig 关系:

$$n(\omega) = \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{sk(\omega)}{s^2 - \omega^2} ds,$$

$$k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{n(\omega)}{s^2 - \omega^2} ds.$$

确定了消光系数  $k(\omega)$ , 同时也就确定了吸收系数  $\alpha(\omega) [\alpha(\omega) = 4\pi k(\omega)]$ 。图 3 为从  $C_{60}$  单晶 [111] 面上测得的反射谱计算出的  $C_{60}$  的复折射率, 其实部对应于折射率, 虚部对应于消光系数。由图 3 可知  $C_{60}$  在钠黄光处 (590 nm) 的折射率为 2.3, 金刚石在此处的折射率为 2.4,  $C_{60}$  比金刚石略小一点。

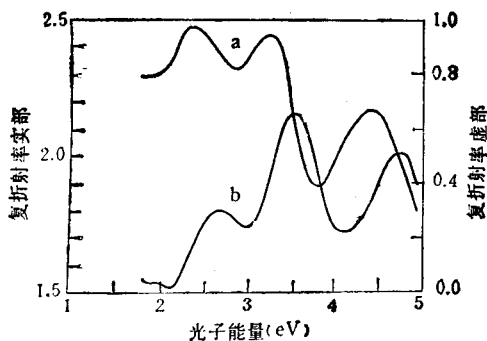


图 3  $C_{60}$  单晶 [111] 面的折射率 a 和消光系数 b (折射率和消光系数为复折射率的实部和虚部)

在发现可以合成出大量  $C_{60}$  方法后的初期, 有一些关于  $C_{60}$  具有较高的三阶非线性光学极化率的报道 ( $C_{60}$  具有反演对称中心而没有二阶非线性光学极化率)<sup>[13,14]</sup>。近来在  $C_{60}$  的非共振吸收区内 (如 1064nm 处, 吸收系数  $\alpha = 6\text{cm}^{-1}$ ), 采用简并四波混频和三次混波产生的方法对  $C_{60}$  的三阶极化率进行了测量, 结果发现并不像以往报道得那样非常高, 大约是

$10^{-12}\text{esu}$  的数量级<sup>[14]</sup>。该报道采用的是脉冲为 35ps 的 YAG:Nd 的基频光, 以  $\text{CS}_2$  为参比, 测得  $C_{60}$  固体薄膜 (厚度  $20\mu\text{m}$ , 在  $\text{BaF}_2$  衬底上) 的  $\chi^{(3)}$  为  $7 \times 10^{-12}\text{esu}$ , 并测得共轭光的响应时间同激光脉冲一样短 (小于 35ps)。图 4 为用时间分辨简并四波混频法测得的相位共轭光同时时间延迟的关系。关于  $C_{60}$  响应时间的准确结果还未见报道。

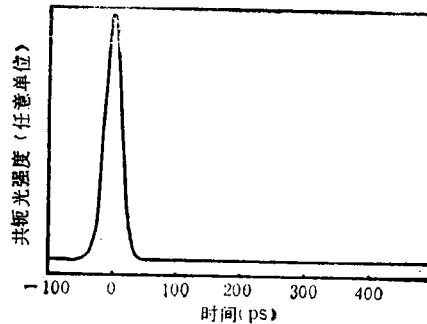


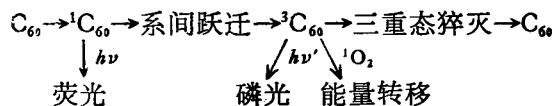
图 4 用时间分辨简并四波混频法测得的相位共轭光同时时间延迟的关系

从目前文献报道的情况来看, 测得  $C_{60}$  的  $\chi^{(3)}$  仍有大约一个数量级的误差。通过对  $C_{60}$  复折射率的测量及相关的理论分析, 表明  $C_{60}$  的  $\chi^{(3)}$  略小于无机半导体材料 GaAs 和有机半导体聚二乙炔<sup>[17]</sup>。我们实验室用简并四波混频方法在 Nd:YAG 激光器的二次谐波处 (532nm), 测得  $C_{60}$  甲苯溶液的  $\chi^{(3)}$  为  $10^{-9}\text{esu}$  数量级。在测量  $\chi^{(3)}$  中用到相位共轭光强度  $I_4$ 。

$$I_4 = I_1 I_2 I_3 L^2 [\chi^{(3)}]^2 / n^4,$$

其中  $I_1, I_2$  分别为泵浦光强,  $I_3$  为探测光强,  $L$  为样品厚度,  $n$  为线性折射率。因为  $n$  强烈地依赖于所用光的频率, 我们在 532nm 处测得的结果, 同在 1064nm 处的测得的结果没有直接的可比性。

最早在关于  $C_{60}$  光激发态的研究中, 报道了用 YAG:Nd 三倍频 (355 nm) 及二倍频 (532 nm) 激发  $C_{60}$  甲苯溶液而未测到光致发光<sup>[15]</sup>, 但发现了三重态吸收 (355nm—532nm), 并且还发现伴随三态的吸收有单态氧的产生 ( $C_{60}$  分子结构并不被破坏), 其过程表示如下:



据文献 [15] 报道,  $C_{60}$  产生单态氧的特性应引起光化学与环境工作者的重视。后来在低温下 (4—20K) 测到了  $C_{60}$  多晶薄膜 (升华法制备) 的光致发光<sup>[16]</sup>, 并发现发光峰值位于 1.70 eV 和 1.53eV 处, 并且峰值位置同激发光的波长无关 (如用 355, 532, 488nm 等不同激发波长)。其中在不同温度下, 不同实验室的报道的结果略有差异<sup>[17]</sup>。图 5 为我们实验室用氩离子 488nm 激光测得的  $C_{60}$  甲苯溶液 (未经除氧处理) 和多晶粉末 (电镜和 X 光衍射结果表明该样品是尺度为 1—3 $\mu\text{m}$  大小的面心立方结构的微晶) 的发光光谱。我们测得  $C_{60}$  甲苯溶液在室温下的发光光谱是峰值位于 1.77eV 和 1.70 eV 处的两个带。而  $C_{60}$  多晶粉末同  $C_{60}$  溶液相比是表现为峰值位于 1.77eV, 1.72eV 和 1.68 eV 等的几个发光带。对比  $C_{60}$  甲苯溶液和多晶粉末的发光, 可以看出  $C_{60}$  分子 ( $C_{60}$  在溶液中可以看成受溶液分子较弱范德瓦耳斯作用的单分子) 和晶体的  $C_{60}$  的光激发态能级仍有一些差异。近来有人建议  $C_{60}$  的发光来源于类似存在共轭键—维导电聚合物中的极化子复合发光<sup>[17]</sup>, 根据目前的结果来看, 还没有特别充分的证据, 例如在聚乙炔、聚塞吩中, 实验发现的极化子复合发光只有一个峰<sup>[18]</sup>, 而目前观察到  $C_{60}$  的光致发光却有较丰富的结构。其中发现位于 1.72 eV 发光峰是同氧作用有关的<sup>[17]</sup>。解释发光来源的另一个困难是  $C_{60}$  禁带宽度没有准确的确定, 以及带间是禁戒跃迁。另外, 我们还注意到当  $C_{60}$  溶液在空气放置几天后, 在 2.4 eV 处出现很宽的一个发光带。这是我们发现的氧对  $C_{60}$  作用对发光的影响。关于  $C_{60}$  的激发态动力学工作已有报道<sup>[18]</sup>, 关于  $C_{60}$  发光动力学的工作我们正在开展中。

对于  $C_{60}$  溶液产生单重态和三重态的激发态动力学过程的研究是采用泵浦-探测方法进行的<sup>[18]</sup>。对于  $C_{60}$  固体的同类研究工作目前还未见报道。在该单重态激发动力学测量中, 其

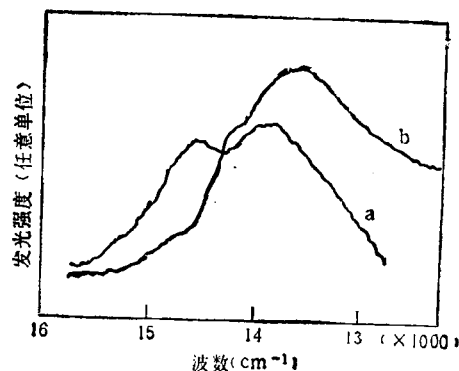


图 5  $C_{60}$  甲苯溶液 (未经除氧处理) a 和多晶粉末 b 的发光光谱

泵浦光为 Nd:YAG 三倍频光 (354nm), 脉宽为 20ps。探测光是用该激光的基频 (1064 nm) 泵浦水和重水的混合物产生的超短白光 (400—960nm)。超短白光对泵浦光经过一可变光延迟, 在同泵浦光垂直方向入射至样品, 用 CCD 阵列接受透过样品的探测光, 获得透过率随不同波长的变化谱。图 6 为在不同延迟情况下  $C_{60}$  甲苯溶液对 400—960 nm 超短白光透过率变化情况。由图 6 可以看出  $C_{60}$  在 760 nm (1.66eV) 处有一寿命为 1.2ns 的吸收峰, 这个峰认为是  $C_{60}$  的  $s_0 \rightarrow s_1$  之间的跃迁。三重态的激发态动力学研究中, 泵浦光源是脉宽为 5ns 的 Nd:YAG 三倍频光, 探测光为几个 ns 的脉冲氙灯。测得峰值位于 750 nm 处的三重态寿命为 28 ms。值得注意的是在我们测量  $C_{60}$  甲苯溶液的光致发光中, 只测到了 1.77eV 和 1.70eV 这两个发光峰, 其中 1.70eV 处的峰是不是文献 [18] 报道的单重态之间或三重态之间的跃迁

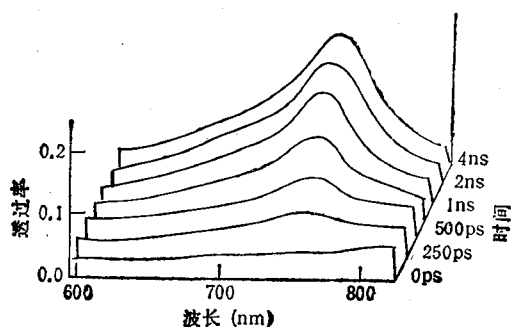


图 6 用泵浦-探测方法测得  $C_{60}$  溶液激发态单态时间分辨吸收光谱

(峰值约在 1.67 eV), 目前还不能肯定。另外 NMR 测量证明  $C_{60}$  分子在其格点进行地高速旋转[19], 这个特性对  $C_{60}$  的光致发光等特性有什么影响还没见到报道。

总之, 由于  $C_{60}$  具有独特的分子结构, 导致了其在物理、化学等方面有趣的特性, 有关它的光物理方面已经进行了较深入的研究, 但仍然存在文中所提到一些令人困惑的问题。

- [1] H. Kroto et al., *Nature*, **318**(1985), 162.  
 [2] H. W. Kroto, A. W. Allaf and W. P. Balm, *Chem. Rev.*, **91**(1991), 1213.  
 [3] W. Kratschmer et al., *Nature*, **347**(1990), 354.  
 [4] Gu Zhennan et al., *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 9615.  
 [5] 封继康, 化学研究与应用, No. 3 (1991), 32.  
 [6] M. B. Jost et al., *Phys. Rev. B*, **44**(1991), 1966.  
 [7] S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Letters*, **66**(1991), 2637.

- [8] J. Mort et al., *Chem. Phys. Letters*, **186**(1991), 281.  
 [9] A. F. Hebard et al., *Nature*, **350**(1991), 600.  
 [10] A. J. Heeger, S. Kivelson and J. R. Schrieffer, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 781.  
 [11] S. Larsson, A. Volosov and A. Rosen, *Chem. Phys. Letters*, **137**(1987), 501.  
 [12] P. N. Saera et al., *Chem. Phys. Letters*, **190**(1992), 184.  
 [13] H. Hoshi et al., *Japan. Appl. Phys.*, **30**(1991), 1397.  
 [14] Z. H. Kafafi et al., *Chem. Phys. Letters*, **188**(1991), 492.  
 [15] J. W. Arbogast et al., *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 11.  
 [16] C. Reber et al., *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 2127.  
 [17] M. Matus and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Letters*, **68**(1991), 2822.  
 [18] T. W. Ebbesen, K. Tanigaki and S. Kuroshima, *Chem. Phys. Letters*, **181**(1991), 501.  
 [19] Y. C. S. Yannoui et al., *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 9.

## 未来最有希望的硅锗高速微电子器件 ——埋沟场效应晶体管

胡际璜 张翔九 王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

以前人们认为异质结双极型晶体管是硅锗新材料在微电子器件方面的最重要应用。根据最新的信息, 指出这一器件具有很大的局限性, 而正在崛起的硅锗 MOS 场效应晶体管有可能是未来最有希望的高速器件。叙述了这种器件的物理基础、典型结构及性能。

由于分子束外延 (MBE) 和化学气相淀积 (CVD) 等技术的发展, 人们成功地在硅衬底上生长出了特性良好的硅锗应变层、硅锗/硅异质结和超晶格。这些材料所具有的新奇特性使它们在微电子器件和光电子器件方面有着很诱人的应用潜力, 因而对硅锗/硅异质结、超晶格材料和器件的研究已成为近年来半导体能带工程中的热门课题。

硅锗器件发展中最成功的当数 SiGe/Si 异质结双极型晶体管 (HBT)<sup>1)</sup>。美国 IBM 公司的 Patton 等人<sup>1)</sup> 最先研制出以 SiGe 合金作为基区的 HBT, 以后他们又将 SiGe/Si HBT

的截止频率  $f_T$  提高到 75 GHz<sup>2)</sup>, 已接近 GaAs HBT 的水平, 而它又比 GaAs 器件更容易实现同 Si 超大规模集成 (VLSI) 的结合。人们便开始认为 GaAs 在高速器件和电路中的优势将会丧失, 未来的高速器件将由 SiGe/Si HBT 取而代之。

从器件实用的角度来看, 比  $f_T$  更重要的频率参数是最高振荡频率  $f_{max}$ 。前面所说的 SiGe/Si HBT 虽然其  $f_T$  高达 75 GHz, 但由于基极串联电阻比较大, 其  $f_{max}$  大约只有 20

1) 为方便起见, 本文中 SiGe 是指各种成分的  $Si_{1-x}Ge_x$ , 以下两者互相通用。