

Prepare for C₆₀ Thin Films Using the Way of Thermal Evaporation in Vacuum Chamber*

Xue-liang Yang, Jin-xiang Deng**, Le Kong, Ping Yang

School of Applied Mathematics and Physics, Beijing University of Technology, Beijing, China

Email: yangxl@emails.bjut.edu.cn, jdeng@bjut.edu.cn

Abstract: C₆₀ thin films were deposited on Si substrate by thermal evaporation method with the various heating source temperatures. The films thickness were measured using dektak 150 surface profiler and the depositing rate of films were obtained. The microstructure properties of the films were studied using low angle X-ray diffraction (LA-XRD) technique. Their surface morphology and root mean square (RMS) were investigated using atomic force microscope (AFM). A predominating texture component C₆₀ thin film with a strong indication of (333) orientation peak is extracted from the studying of LA-XRD measurements with information 11.6nm of the average grain size of C₆₀ thin film grown on Si under 450°C heating source. It is clearly shown that smooth, continuous and uniform C₆₀ thin films which have less holes and smaller RMS were prepared at 450°C for heating source by analysis of the AFM image. A process preparing good C₆₀ thin film was obtained which was in favor of fabricating C₆₀-based organic solar cells, and it played an important role in improving its photoelectric conversion efficiency.

Keywords: C₆₀ thin films; preferred orientation; heating evaporation in vacuum chamber

真空蒸发法制备C₆₀薄膜*

杨学良, 邓金祥**, 孔乐, 杨萍

北京工业大学应用数理学院, 北京, 中国, 100124

Email: yangxl@emails.bjut.edu.cn, jdeng@bjut.edu.cn

摘要: 采用真空蒸镀法在 Si 衬底上制备 C₆₀ 薄膜, 利用台阶仪测试薄膜的厚度、分析了薄膜沉积速率, 用小角 X 射线衍射仪 (LA-XRD) 测试薄膜的微结构, 并用原子力显微镜 (AFM) 测试其表面形貌和均方根粗糙度 (RMS)。X 射线衍射仪分析发现制备的 C₆₀ 薄膜沿 (333) 方向晶格呈择优取向排列。原子力显微镜分析显示蒸发源温度 450°C 时制备的 C₆₀ 薄膜表面平整致密, 颗粒均匀, 表面孔洞较少, 均方根粗糙度较小。

关键词: C₆₀ 薄膜; 择优取向; 真空蒸镀

1 引言

C₆₀最早是被美国的Smalley. R. E.和英国的Kroto. H. W.等人于1985年发现, 它是继金刚石和石墨之后C的第三种同素异形体。由于其独特的结构和性质, C₆₀在光学、电子学、以及制备新的衍生物等领域蕴涵着广阔的应用前景。C₆₀有很低的电子亲和势, 在和有机小分子构成的异质结中可作为一种有效的受体材料, 能应用于有机太阳能电池中主要是由于它大的激子扩散长度(大约40nm)、优良的太阳光谱吸收特性以及对光伏电池施主材料有零场电子迁移率($5.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$)^[1]。最初将

C₆₀应用于有机光伏电池是(MEH-PPV)/C₆₀异质结构成的有机太阳能电池, 但它的光电转换效率只有0.04%^[2]。目前C₆₀基的有机光伏太阳能电池主要是以CuPc/C₆₀和ZnPc/C₆₀异质结为主, 然而它们的光电转换效率也只能达到5%左右^[3], 为了进一步提高C₆₀基有机太阳能电池的光电转换效率, 有必要研究制备择优取向的C₆₀薄膜。有机太阳能电池^[3,6-9]中的C₆₀薄膜的制备方法通常有: 有机分子束沉积法, 物理气相沉积法, 液液界面析出法等^[1]。本文运用真空蒸镀法制备了择优取向的C₆₀薄膜, 分别用 XD-3 型 小 角 X 射 线 衍 射 仪 (XRD) 和 Veeco multimode Nanoscope IIIa型原子力显微镜(AFM)研究不同工艺参数条件下择优取向生长的C₆₀薄膜的微结构和表面形貌, 为探索高光电转换效率的C₆₀基薄膜太阳

*基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(4102014); 北京市属高校人才强教深化计划资助项目

能电池做了一定的前期优化工作。

2 实验

实验采用 N 型(100)Si 作为衬底。首先用饱和高锰酸钾浓 H_2SO_4 溶液浸泡 24 小时, 然后依次分别用甲苯、丙酮、乙醇超声波清洗 5 分钟。 C_{60} 薄膜采用 DM-300B 真空镀膜机制备, 将纯度为 99.9% 的 C_{60} 粉末装入一个石英坩埚蒸发源中, 真空室内的真空度为 2×10^{-3} Pa, 蒸发源温度依次分别为 $400^{\circ}C$ 、 $450^{\circ}C$ 、 $500^{\circ}C$ 、 $550^{\circ}C$, 衬底保持室温。应用 Dektak 150 探针轮廓仪(台阶仪)、X 射线衍射仪(XRD)和原子力显微镜 (AFM) 研究了薄膜的厚度、微结构和表面形貌。

3 结果与讨论

根据台阶仪所测得薄膜厚度, 再除以蒸发时间, 计

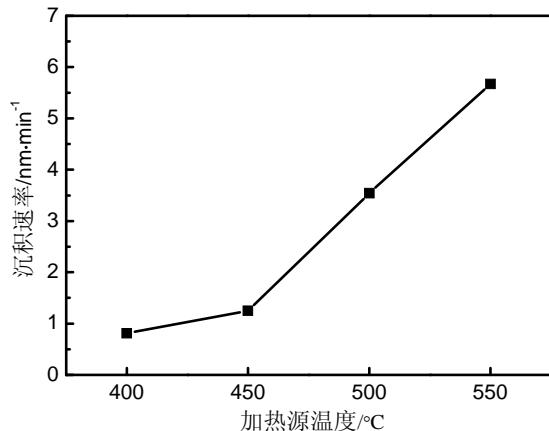


Figure 1. The evolution of C_{60} thin films made in various temperatures of a heating source

图 1. 不同蒸发源温度下制备的 C_{60} 薄膜的沉积速率的变化

算得到蒸发源温度分别为 $400^{\circ}C$ 、 $450^{\circ}C$ 、 $500^{\circ}C$ 、 $550^{\circ}C$ 时 C_{60} 薄膜的沉积速率。如图 1 所示, 可见随着蒸发源温度逐渐增加, 薄膜沉积速率呈逐渐增长趋势。在较低温度时($400\sim450^{\circ}C$), 沉积速率变化缓慢, C_{60} 薄膜的生长速度对温度依赖较弱, 在大于 $450^{\circ}C$ 时, 沉积速率变化开始加快, C_{60} 薄膜的生长受蒸发源温度影响较大。

图 2 给出了 C_{60} 粉末和 $400\sim550^{\circ}C$ 的蒸发源温度下制备 C_{60} 薄膜的 XRD 图谱。图 2(a) 为制备薄膜的 C_{60} 粉末的 X 射线衍射图谱, 从图中可以看出 C_{60} 粉末原子在(111)、(220)、(311)、(222)、(333) 等方向呈多取向排列, 显示出多晶态结构^[5]。在 $400\sim550^{\circ}C$ 的温度加热蒸发制备成 C_{60} 薄膜, XRD 测试结果如图 2(b) 所示,

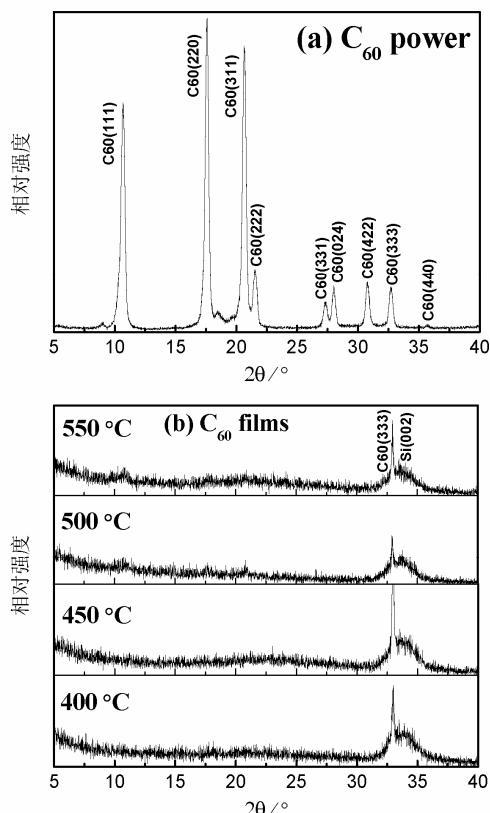


Fig 2. XRD spectra of C_{60} (a) powder (b) thin films made in various temperatures of a heating source

图 2. C_{60} 的 XRD 图谱(a)粉末(b)不同加热源温度下制备的 C_{60} 薄膜

可以看到在 $5\sim40^{\circ}$ 扫描范围内, 仅 C_{60} (333) 的衍射峰明显突出, 原有的其他粉末衍射峰消失, 对比原来的粉末结构可知, C_{60} 薄膜内部原子排列更加规则, 有序性增强, 薄膜在(333)方向呈择优取向的晶态结构, 这对 C_{60} 应用于 C_{60} 基有机光伏太阳能电池有重要意义。从图 2(b) 还可以看到, 在 $450^{\circ}C$ 的加热源温度下制备的 C_{60} 薄膜 (333) 衍射峰较其他温度的强度大, 峰形细锐, 表明 $450^{\circ}C$ 的加热源温度制备的 C_{60} 薄膜, 结晶质量更好, 择优取向程度更强, 薄膜内部原子排列更加规则有序。另外, 图中显示 C_{60} 薄膜在 $2\theta=31.5^{\circ}\sim36^{\circ}$ 之间呈现较宽的峰形, 这对应于 C_{60} 的非晶结构, 因此, 实验制备的 C_{60} 薄膜由结晶态和非晶态混合而成。由 Debye-Scherrer 公式算得蒸发源温度为 $450^{\circ}C$ 时薄膜内晶粒的平均粒径尺寸为 $11.6nm$ 。

图 3 给出了不同蒸发源温度下制备的 C_{60} 薄膜的原子力显微镜测试的表面形貌图。从图中可以看出在蒸发源温度较低时($400\sim450^{\circ}C$), C_{60} 薄膜颗粒细小均匀, 表面平整致密^[4], 孔洞较少, 温度较高时($500\sim550^{\circ}C$), 薄膜开始变的不连续, 颗粒^[10]增大, 孔洞增多, 并且有

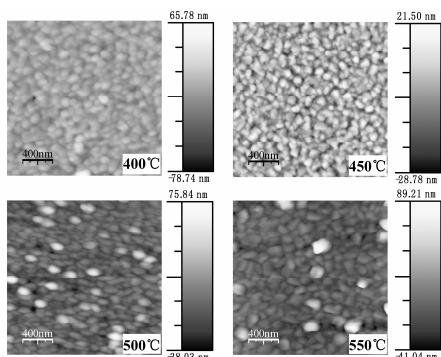


Figure 3. AFM micrographs for C_{60} thin films made in (a) 400°C (b)450°C (c)500°C (d)550°C

图 3. 不同蒸发源温度下制备的 C_{60} 薄膜的 AFM 图 (a)400°C (b)450°C (c)500°C (d)550°C

大的结块形成。进一步分析发现 450℃ 蒸发源温度下制备的 C_{60} 薄膜较其他温度表面更加平整致密，颗粒十分均匀，连续而无孔洞，表明 450℃ 蒸发源温度下制备的 C_{60} 薄膜表面更优良，质量更佳。

图 4 是不同蒸发源温度对应的所制备 C_{60} 薄膜的均方根粗糙度图。从图中明显地可以看出，450℃ 加热源

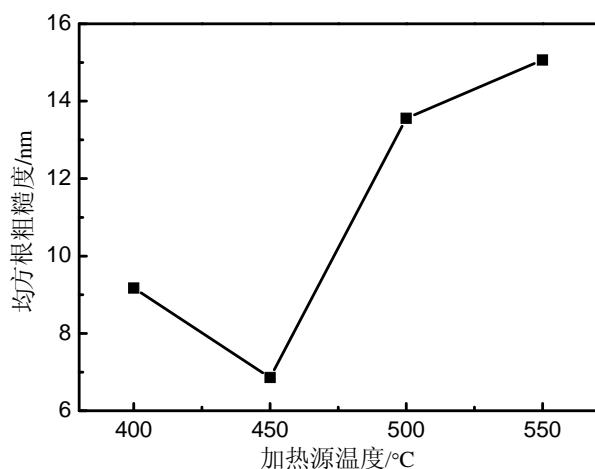


Figure 4. root mean square of C_{60} thin films made in various temperatures of a heating source

图 4. 不同蒸发源温度下制备的 C_{60} 薄膜的均方根粗糙度

温度下制备的 C_{60} 薄膜均方根粗糙度最小。

4 结论

用真空蒸镀的方法制备了择优取向的 C_{60} 薄膜，研究了不同蒸发源温度下 C_{60} 薄膜的微结构和表面特征。研究发现，在 450℃ 加热源温度下获得了沿(333)方向呈择优取向排列、平均粒径尺寸为 11.6nm、均方根粗糙度更小、质量更佳的 C_{60} 薄膜。这一工作将对提高 C_{60} 基有机光伏太阳能电池的光电转换效率有潜在的应用价值和重要的实践意义。

References (参考文献)

- [1] D.Datta, S.Kumar. Growth and ellipsometric studies on C_{60} thin films for solar cell applications [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 106(7): 074517.
- [2] Paul Strobel, Jurgen Ristein, Lothar Ley. Ozone-Mediated Polymerization of Fullerene and Fluorofullerene Thin Films [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 4317-4323.
- [3] Debjit Datta, Vibha Tripathi, Pranjal Gogoi, et al. Ellipsometric studies on thin film CuPC: C_{60} blends for solar cell applications [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516:7237-7240.
- [4] Mamoru YOSHIMOTO, Takashi ARAKANE, Toshiaki ASAKAWA, et al. Pulsed Laser Deposition of C_{60} Thin Films with Atomically Smooth Surface [J]. *J. J. Appl. Phys.*, 1993, 32:L1081-L1084.
- [5] Gu Zhengnan, Qian Jiuxin, Zhou Xihuang, et al. Buckminsterfullerene C_{60} : Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Structure Analysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95:9615-9618.
- [6] Xiaoxia Jiang, Jiguang Dai, Haibo Wang, et al. The effect of annealing treatment on performance of interdiffused organic photovoltaic devices [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516:6487-6491.
- [7] Vibha Tripathi, Debjit Datta, G. S. Samal, et al. Role of exciton blocking layers in improving efficiency of copper phthalocyanine based organic solar cells[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354:2901-2904.
- [8] Ingo Salzmann, Steffen Duhm, Ricarda Opitz, et al. Structural and electronic properties of pentacene-fullerene heterojunctions [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 104(11):114518.
- [9] Konstantinos Fostiropoulos, Wolfram Schindler. Donor-acceptor nanocomposite structures for organic photovoltaic applications [J]. *Phys. Status Solidi B*, 2009, 246:2840-2843.
- [10] Chunyan Wu, Haiyan Zhang, Jinhua Wang, et al. Morphological, Structural and Optical Properties of C_{60} Films Grown in Argon Atmosphere [J]. *Vacuum Science and Technology*, 2001, 21(6):440-444(Ch).

伍春燕, 张海燕, 王金华等. 氩气气氛下制备的 C_{60} 薄膜的形貌、结构和光学性质[J]. 真空科学与技术, 2001, 21(6): 440-444.