

嵌于多孔硅的 C₆₀ 的光致发光*

阎 锋 鲍希茂 吴晓薇

(南京大学物理系和固体物理研究所 南京 210093)

陈慧兰

(南京大学配位化学国家重点实验室 南京 210093)

摘要 在室温下观察到嵌于多孔硅中的 C₆₀ 分子有强可见光发射. 除观察到了多晶状态的 C₆₀ 分子峰位在 730nm 的特征谱外, 还检测到了与多孔硅毗连或偶联的 C₆₀ 分子的发射光谱, 其主峰分别出现在 620nm 和 630nm. 嵌于多孔硅的 C₆₀ 的发光强度增强可用激发载流子由多孔硅向 C₆₀ 分子的转移效应解释.

PACC: 7855, 4270G, 8290

多孔硅在室温下可发射强可见光^[1], 为硅基光电子集成的发展提供了新的途径. 虽然至今多孔硅的发光机理尚在研究中, 但量子限制模型得到了越来越多的实验证明^[1-3]. 多孔硅是由尺寸为 2—3nm 的晶粒组成的海绵状体^[1,3,4]. 量子尺寸效应将其发光波长移至可见光范围. 但是多孔硅的激发光和发射光波长之间有 Stocks 位移, 辐射复合可能是经过表面态的间接复合过程^[5]. 多孔硅的中间态一般是由表面、杂质和缺陷引起的. 因此通过各种后处理或主动引入表面态可以控制或影响多孔硅的光学特性^[6,7].

C₆₀ 以其独特的结构和性质而引人注目^[8]. 光致发光(PL)是人们感兴趣的特性之一^[9-16], 一般 C₆₀ 的 PL 谱要在低温下观察^[9-12], 也有报道在室温下观察到了 C₆₀ 的 PL 谱^[14,15]. 但是总的来说, C₆₀ 的光致发光是弱的, 特别在室温下更是如此. 一般 C₆₀ PL 谱是多峰谱^[9-14], 不同的实验室测到的 PL 谱的主要参数, 甚至谱峰位置往往不尽相同. 但是分析归纳可以发现, 不同状态下的 C₆₀ 样品都在波长 730nm 附近有一个谱峰出现^[9-14]. Guss 等人^[10] 提出, 不同状态的 C₆₀ 样品在 730nm 都有一个谱峰, 认为这是独立的完整的 C₆₀ 的 PL 谱峰, 称其为体 C₆₀ 谱峰, 而其它谱峰则是由与各种杂质、缺陷或晶体表面毗连的 C₆₀ 分子所产生的.

* 国家自然科学基金资助项目

阎 锋 男, 1969 年生, 在职博士研究生, 从事硅基光电子材料的研究
1995 年 2 月 1 日收到初稿, 1995 年 6 月 25 日收到修改稿

引文[12]也提出溶剂会引起 C₆₀、C₇₀的光学特性的变化^[12]. Hamilton 等人^[16]将 C₆₀分子嵌入沸石的笼状孔内,由于相互作用改变了 C₆₀的光学性质. 本文研究嵌入多孔硅中的 C₆₀的 P 谱,发现发光强度明显增强,而且 PL 谱的分布和峰位也发生了变化.

多孔硅是用电化学方法在电阻率为 3—5Ω·cm 的 p 型(100)硅单晶上制成的,电解液为 HF:C₂H₅OH=2:1,电流密度是 15mA/cm²,多孔硅的 PL 谱峰波长为 600nm 或 680nm. 使用的 C₆₀的纯度不低于 99.5%. 将 C₆₀嵌入多孔硅采用了两种方法:一种是滴液沉积法. 为了使 C₆₀甲苯溶液与多孔硅浸润,也为了防止多孔硅的氧化,刚制备的多孔硅先浸入乙醇,再用甲苯浸泡,然后将 4×10⁻⁴M C₆₀的甲苯饱和溶液滴于 1cm² 多孔硅表面,并使之均匀铺开,待甲苯挥发后,1mg/cm² C₆₀将沉淀于多孔硅上,由于溶液中 C₆₀浓度高,滴液量大,只有一部分 C₆₀分子与多孔硅直接接触,还有许多 C₆₀分子只是堆积于多孔硅的孔内和表面,这种状态更接近于多晶 C₆₀状态. 另一种方法是通过偶联剂使 C₆₀分子与表面硅原子键合^[17]. 我们采用的是硅烷偶联剂,其分子式是 CH₃(C₂H₅O)₂Si(CH₂NHCH₂CH₂NH₂). 先将用乙醇稀释的偶联剂滴于经乙醇浸泡过的新制备的多孔硅表面,偶联剂通过其烷氧基与表面硅原子偶联. 再将未与硅键合的多余的偶联剂用甲苯冲洗掉,然后将带有偶联剂的多孔硅在 C₆₀的甲苯溶液中浸泡 24 小时,C₆₀溶液的浓度是 1×10⁻⁴M. 浸泡中 C₆₀分子的某些双键将被打开,与偶联剂的氨基键合. 这样 C₆₀分子就经过偶联剂与多孔硅键合起来. 样品自溶液取出后再用甲苯冲洗,将堆积于多孔硅表面的未偶联的 C₆₀全部冲洗干净.

对两种方法制备的样品,在室温下进行了 PL 谱和光致发光激发(PLE)谱的测量. PL 谱测量是以 Ar⁺激光 514.5nm 谱线作为激发光源,为了消除光源对 PL 谱的干扰,测量时用带通滤色片将波长短于 550nm 的光滤去. PLE 谱测量用氙灯光源,经单色仪给出波长连续变化的单色光作为激发光.

图 1 曲线 *a* 是 C₆₀沉积样品的 PL 谱,曲线 *b* 是多孔硅在甲苯溶液中浸泡后的 PL 谱,曲线 *c* 是多孔硅的 PL 谱. 多孔硅 PL 谱是单峰谱,主峰波长为 660nm,在甲苯中浸泡后其 PL 谱形状不变. 但沉积了 C₆₀之后,PL 谱是一个多峰谱. 对于不同的样品,甚至同一样品不同的部位,该谱各峰的结构细节不同. 谱中有规律的是 3 个较宽的谱峰,峰值波长分别为 730、660 和 620nm. 其中 660nm 与多孔硅的 PL 谱峰一致,而 730nm 和完整的 C₆₀的特性峰相符^[10],那么 620nm 附近的峰应看作是来自与多孔硅表面发生相互作用的 C₆₀分子. 这样就可以认为,沉积样品的多峰 PL 谱是多孔硅 PL 谱、完整的 C₆₀分子的特征谱及与多孔硅表面相互作用的 C₆₀分子 PL 谱的组合. 嵌于多孔硅 C₆₀的 PL 谱很强,用眼睛可以直接看到它对原多孔硅 PL 谱亮度和颜色的影响. 我们还注意到,730nm 谱比较光滑,不同样品重复性好,这说明独立和完整的 C₆₀分子的一致性. 而多孔硅表面结构和缺陷是复杂的、多样的,因而导致了与之毗连的 C₆₀分子 PL 谱细节变化的多样性和随机性,而且谱峰较宽,致使峰位难以精确测定.

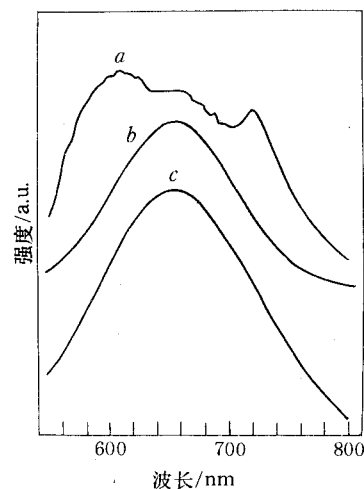


图 1 沉积于多孔硅的 C₆₀样品(*a*)
在甲苯溶液中浸泡的多孔硅样品(*b*)
和新制备的多孔硅(*c*)的 PL 谱

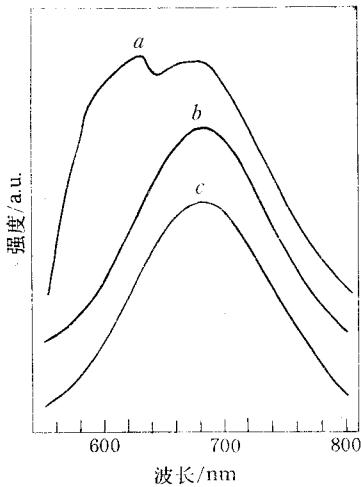


图2 偶联于多孔硅的 C_{60} 样品(a)和多孔硅加偶联剂样品(b)对比多孔硅样品(c)的PL谱

图2曲线a给出了 C_{60} 偶联样品的PL谱.曲线b是单加了偶联剂的多孔硅PL谱,图中还给出了原多孔硅样品的PL谱(曲线c),其谱峰波长为680nm.在测量精度范围内曲线b和c没有明显的差异,这说明偶联剂没有带来新的PL谱峰.和沉积样品(图1曲线a)相比, C_{60} 偶联样品的PL谱(图2曲线a)只有两个较宽的谱峰,一个是多孔硅的680nm峰,另一个位于630nm附近,谱中730nm峰完全消失,而且整个谱线比较光滑.偶联样品中 C_{60} 分子的状态是确定的,全部是通过偶联剂与多孔硅表面键合,完整的独立的 C_{60} 分子全部被甲苯洗去已不复存在.PL谱中730nm峰也随之消失,这一结果可看作是一个证据,证明730nm峰是完整 C_{60} 分子特征峰. C_{60} 偶联样品PL谱只有两个谱峰,除了多孔硅的680nm峰外,630nm峰是 C_{60} 分子引入的唯一谱峰,而偶联样品中的 C_{60} 的状态也是唯一的、确定的.由此可以确认630nm峰是由与多孔硅表面偶联的 C_{60} 分子引起的.而且 C_{60} 分子通过偶联剂选择性地与多孔硅表面Si

原子键合,键合方式比较一致,大大削弱了无规律的随机结合,使谱峰变得光滑,峰位比较确定.

另外,把滴液沉积 C_{60} 的多孔硅样品在甲苯中浸泡20min后,730nm完全消失,而620—630nm的峰却保留下来,这从另一个角度证明730nm是以完整形式存在于孔中的 C_{60} 的贡献,620—630nm是由多孔硅表面相互作用的 C_{60} 所导致.进一步研究嵌于不同孔度多孔硅的 C_{60} 的光荧光过程,在实验误差范围内,没有发现 C_{60} 的峰会随着孔度的变化有明显的移动.在本文工作完成时,我们注意到夏安东等人的工作^[20],他们对真空升华法淀积于单晶硅和多孔硅表面 C_{60} 的PL谱作了比较.在单晶硅上的 C_{60} 多晶膜的PL谱峰位在 13650cm^{-1} (~732nm),而淀积于多孔硅表面的 C_{60} PL谱的两个主要谱峰分别位于 13750cm^{-1} (~727nm)和 1584cm^{-1} (~631nm).其中732nm的和727nm峰与我们观测到的完整 C_{60} 分子PL谱峰位基本相同,而631nm峰与我们测定的和Si毗连的 C_{60} 峰620nm(直接毗连)和630nm(偶联)基本一致,但是我们没有观测到该短波段峰峰位与多孔硅的孔度有明显关系,而经偶联剂与Si偶联的 C_{60} 分子受到损伤却是明确的^[17],所以我们认为620—630nm谱峰是有缺陷的 C_{60} 分子的PL谱峰,恐怕不是多孔硅量子尺寸效应引起的 C_{60} PL谱峰的蓝移.对 C_{60} PL谱峰的指认,还应当作进一步的更深入的工作.

一般报道认为^[9,13-15], C_{60} 发光强度较弱,在室温下则更弱,但是将 C_{60} 嵌入多孔硅,其发光强度可与发光很强的多孔硅相比拟.为了探求发光增强的原因,我们观察了发光激发过程.图3曲线a、b、c分别是多孔硅、 C_{60} 沉积样品和 C_{60} 偶联样品的PLE谱.可以看出,3种样品的PLE谱没有显著的差异. C_{60} 嵌于多孔硅后PL谱强度有大幅度增加,而我们却观察不到相应的PLE谱的增强.如果认为嵌入多孔硅后 C_{60} 的原有激发光过程没有明显的增强,那么对 C_{60} PL谱的增强可以提出两种解释,一种是 C_{60} 嵌入多孔硅后,其幅射复合效率提高了;另一种是,它从多孔硅得到了多余的激发载流子,即发生了激发载流子从多孔硅向 C_{60} 的转移.虽然目前我们尚没有足够的证据排除第一种可能,但考虑到多孔硅中载流子复合主要

是通过表面态完成^[5,13],如果把 C₆₀分子看成是多孔硅的表面杂质而提供表面态,激发效率极高的多孔硅的载流子通过 C₆₀复合,这是很自然的事.因此发光谱就将反映出 C₆₀的特征,C₆₀的 PL 谱将得以增强.如果这种载流子转移效应存在,那么最容易获得转移载流子的是与多孔硅偶联或毗连的 C₆₀分子,在图 1 和图 2 中,620nm 和 630nm 的峰是 PL 谱中的最强峰,可以看作是载流子转移效应的证据.

我们在室温下测量了嵌于多孔硅 C₆₀样品的 PL 和 PLE 谱,除观察到完整的 C₆₀分子的 PL 谱外,还观察到与多孔硅毗连或偶联的 C₆₀分子的 PL 谱峰.由于功流子从多孔硅向 C₆₀的转移效应,C₆₀的 PL 强度大幅度的增强.该工作认为多孔硅和 C₆₀的跃迁和发光过程提供了新的认识.

致谢 该工作得到了冯端教授大力支持和帮助,特此表示感谢,同时对顾刚博士在样品制备中的协助以及比学化工学院周庆立教授提供偶联剂表示感谢.

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**:1046.
- [2] A. Halimani, C. Onles, G. Bomchil *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**:304.
- [3] X. M. Bao and H. Q. Yang, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**:2246.
- [4] M. W. Cale, J. F. Harvey, R. A. Lux *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**:2800.
- [5] X. Q. Zheng, C. E. Liu, Z. M. Bao *et al.*, Solid State Commun., 1993, **87**:1005.
- [6] J. M. Lauerhaas and M. J. Sailor, Science, 1993, **261**:1567.
- [7] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**:337.
- [8] H. W. Kroto, R. J. Heath, S. C. O'Brien *et al.*, Nature, 1985, **318**:165.
- [9] C. Reber, L. Yee, J. McKiernan *et al.*, J. Phys. Chem., 1991, **95**:2127.
- [10] W. Guss, J. Feldmann, E. O. Gobel *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1994, **72**:2644.
- [11] M. Matus, H. Kuzmany and E. Sohmen, Phys. Rev. Lett., 1992, **68**:2822.
- [12] K. Palewska, J. Sworkowski, H. Chojnacki *et al.*, J. Phys. Chem., 1993, **97**:1216.
- [13] Y. Wang, J. Phys. Chem., 1992, **96**:764.
- [14] Y-P. Sun, P. Wang and M. B. Hamilton, J. Am. Chem. Soc., 1993, **115**:6378.
- [15] D. Kim, M. Lee, Y. D. Sush, S. K. Kin, J. Am. Chem. Soc., 1992, **114**:4429.
- [16] B. Hamilton, J. S. Rimmer, M. Anderson and D. Leigh, Adv. Mater, 1993, **5**:583.
- [17] J. A. Chupa, S. Xu, R. F. Fischetti *et al.*, J. Am. Soc., 1993, **115**:4383.
- [18] E. P. Plueddeman, Silane Coupling Agent, Plenum Press N. Y. (2nd ed. 1990).
- [19] F. Koch, V. Petrova-KOch, T. Muschik *et al.*, MRS. Proc., 1992, **283**:197.
- [20] 夏安东,潘海斌,张新夷,等,发光学报,1994, **15**:360.

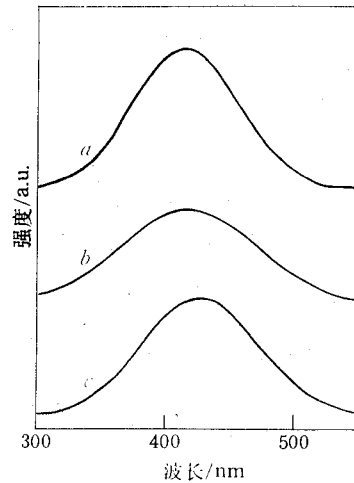


图 3 沉积于多孔硅的 C₆₀样品 620nm 处(a)偶联于多孔硅 C₆₀样品 630nm 处(b)和多孔硅样品 660nm 处(c)的 PLE 谱

Luminescence Spectra of C_{60} Molecules Embedded in Porous Si

Yan Feng, Bao Ximao and Wu Xiaowei

*(Department of Physics and Laboratory of Solid State Microstructures,
Nanjing University, Nanjing 210093)*

Chen Huilan

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Received 1 February 1995, revised manuscript received 25 June 1995

Abstract The strong visible luminescence from C_{60} molecules embedded in porous Si was observed at room temperature. Besides the characteristic spectrum at 730nm of perfect C_{60} molecules, we found the PL spectrum from C_{60} molecules adjacent or coupled to porous Si has peaks at 620nm and 630nm, respectively. The enhancement of photoluminescence from C_{60} embedded in porous Si is attributed to the carriers transferring from porous Si to C_{60} molecules.

PACC: 7855, 4270G, 8290