

掺杂 C_{60} 的 SiO_2 气凝胶的制备 及荧光特性研究^{*}

周 斌 王 珏 沈 军 翁志农 邓忠生

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

赵 利 李郁芬

(复旦大学物理系, 上海 200433)

(1996 年 10 月 28 日收到)

利用“化学掺杂”方法, 制备掺杂 C_{60} - SiO_2 气凝胶, 对掺杂 C_{60} - SiO_2 气凝胶的红外吸收光谱、飞行时间质谱的测试表明 C_{60} 分子被成功地掺入 SiO_2 气凝胶中. 室温条件下, 在 Ar^+ 激光 (488 nm) 激发下, 观察到掺杂 C_{60} - SiO_2 气凝胶有很强的可见发光现象, 发光峰位较纯 C_{60} 发光明显蓝移. 对该现象作了初步的讨论.

PACC: 7885; 4265; 4250

1 引 言

由于在非线性光学设备、超快光学设备及激光等方面的潜在应用性, 近几年来半导体微晶的光学性质研究受到了广泛重视. 90 年代初, 由量子限制效应 (quantum confinement effect, 简称 QCE) 引起的多孔硅光致发光现象的研究, 引起人们对新型光电材料研究的广泛兴趣. 将半导体颗粒掺入物化性能稳定的固体介质是研究新型光电功能材料的有效途径.

C_{60} 是一种新型纳米团簇, 它具有分子半导体的特征, 它的最高被占据分子轨道 (HOMO) 和最低未被占据分子轨道 (LUMO) 之间的能隙为 1.9 eV, 且跃迁是禁戒的, 中性的 C_{60} 分子在室温条件下只有很微弱的发光, 在低温条件下发光强度略有增加^[1], C_{60} 的发光峰在 1.7 eV, 总是低于其禁带最高被占据分子轨道—最低未被占据分子轨道的能隙跃迁. 将具有空笼结构的 C_{60} 分子掺入物化性能稳定的固体介质是当今研究新型光电材料的有效途径. 如果人为地形成一些富勒烯的零维量子点, 则有可能由于量子限制效应而使原本的跃迁选择定则被打破, 禁戒的跃迁变成允许的跃迁, 能级宽度也因量子限制效应而发生变化. Anderson 等人在富勒烯多孔铝磷酸盐复合物 (fullerene-coating porous aluminophosphate composite) 中观察到类似在多孔硅中由于量子限制效应引起的奇异的光学性质^[2].

^{*} 上海市自然科学基金重点资助的课题.

在以前的工作中^[3],报道了采用溶胶-凝胶工艺在制备 SiO_2 气凝胶时掺杂 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$, 然后通过超声振动以使 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 分散, 凝结于 SiO_2 气凝胶的凝胶网络中, 该工艺我们称其为物理方法掺杂. 对所得样品的荧光光谱分析表明, 样品出现很强的可见光发射, 发光峰位较纯 C_{60} 有明显蓝移. 但是, 采用物理方法掺杂制备 $\text{C}_{60}\text{-SiO}_2$ 气凝胶存在掺杂时间长、掺杂不均匀的问题. 本实验中, 在掺杂 $\text{C}_{60}\text{-SiO}_2$ 气凝胶的制备中采用新的我们称其为“化学方法”掺杂的工艺, 获得掺杂均匀的样品. 对该样品进行的荧光特性的研究中观察到一些奇异的现象, 对这些现象作出初步的理论解释.

2 实 验

2.1 样品制备

实验采用的 C_{60} 粉末为德国 Hoechst 公司生产的 gold grade 级产品. 采用化学方法掺杂时, 将 C_{60} 粉末完全溶解于甲苯溶剂中, 形成紫色的 C_{60} 溶液, 在 SiO_2 气凝胶制备的溶胶-凝胶过程中, 混合入 C_{60} /甲苯溶液, 室温条件下, 经过一段时间后凝结形成掺杂均匀的凝胶, 凝胶生成后经过数日的老化, 经超临界干燥获得掺杂 $\text{C}_{60}\text{-SiO}_2$ 气凝胶, 超临界干燥采用液态 CO_2 . 典型实验配比如下(体积比):

丙酮: 正硅酸乙酯: H_2O (pH=5): HF: C_{60} /甲苯 = 8:4:1:0.5: C_{60} /甲苯.

采用该配比制备掺杂 $\text{C}_{60}\text{-SiO}_2$ 气凝胶, 凝胶时间为 4 h, 可制备出掺杂均匀的 $\text{C}_{60}\text{-SiO}_2$ 气凝胶. 掺杂浓度在 0.001—0.5 mol% 范围内连续可调.

2.2 实验测试

对化学方法掺杂制备的不同浓度的 $\text{C}_{60}\text{-SiO}_2$ 气凝胶进行荧光光谱测量. 采用红外吸收光谱和飞行时间质谱(TOFMS)测量对掺杂 $\text{C}_{60}\text{-SiO}_2$ 气凝胶形态进行分析. 用高分辨率透射电子显微镜进行结构分析. 荧光光谱测量采用 SPEX 1403 型 Raman 光谱仪. 实验中激发光波长为 488 nm 的 Ar^+ 激光. 红外吸收光谱采用 FT-IR 5DX 型谱仪. 采用直线式飞行时间质谱仪进行质谱实验.

3 结果与讨论

3.1 红外吸收光谱与飞行时间质谱

采用红外吸收光谱与飞行时间质谱实验来确证掺杂 $\text{C}_{60}\text{-SiO}_2$ 气凝胶中 C_{60} 分子的掺杂情况.

图 1 为化学方法掺杂 $\text{C}_{60}\text{-SiO}_2$ 气凝胶的红外吸收光谱图. C_{60} 掺杂浓度为 0.3 mol%, 由图 1 可见, 在 $528, 575$ 和 1428 cm^{-1} 附近有三个 C_{60} 红外特征吸收峰, 吸收峰位置与纯 C_{60} 相比无移动, 1181 cm^{-1} 的红外吸收峰被 SiO_2 气凝胶的强吸收包络所覆盖. 红外吸收

光谱实验表明, C₆₀ 被成功地掺入 SiO₂ 气凝胶中, 且在掺杂过程中 C₆₀ 分子的结构未被破坏.

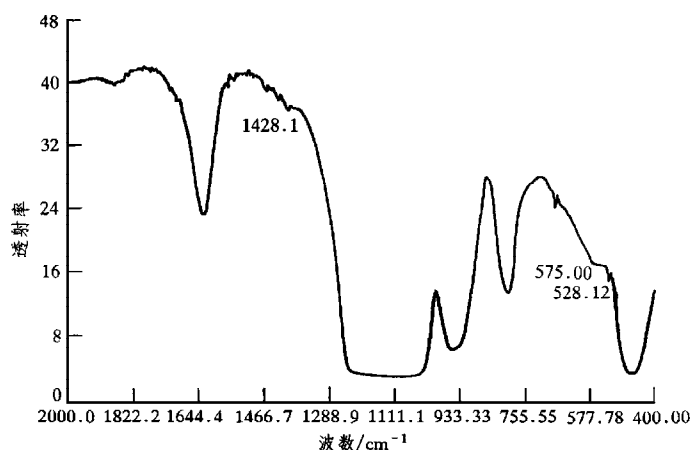


图1 化学方法掺杂 C₆₀-SiO₂ 气凝胶的红外吸收光谱图

飞行时间质谱是团簇物理分析的重要手段. 采用激光烧蚀飞行时间质谱对掺杂 C₆₀-SiO₂ 气凝胶进行分析, 实验中激光蒸发源为 308 nm 的 XeCl 准分子激光, 脉冲宽度为 20 ns, 能量密度为 0.5—1 J/cm² 可变, 激光经透镜聚焦后垂直照射在样品上. 图 2 为化学方法掺杂 C₆₀-SiO₂ 气凝胶的飞行时间负离子质谱图, 掺杂浓度为 0.25 mol%. 从图 2 可看到明显的 C₆₀ 谱峰, 证实了掺杂 C₆₀-SiO₂ 气凝胶中 C₆₀ 的存在.

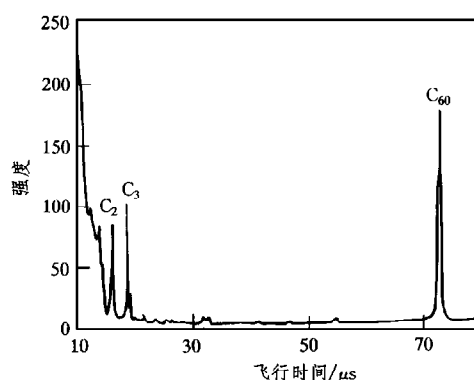


图2 化学方法掺杂 C₆₀-SiO₂ 气凝胶的飞行时间负离子质谱图

3.2 高分辨率透射电子显微镜观察

对化学方法掺杂 C₆₀-SiO₂ 气凝胶的透射电子显微镜测试结果表明, 掺杂浓度较低的 C₆₀-SiO₂ 气凝胶的透射电子显微镜图像与纯 SiO₂ 气凝胶的透射电子显微镜图像相似, 都具有多孔网络结构, C₆₀ 分子和 SiO₂ 小颗粒无法区分, 电子衍射图像显示为无定形结构. 这可证明化学方法掺杂制备的 C₆₀-SiO₂ 气凝胶的掺杂均匀性. 对浓度为 0.3 mol% 的化学掺杂样品的透射电子显微镜测试表明, 样品同样为多孔结构(见图 3). 它的电子衍射图像显示为 SiO₂ 无定形结构的衍射环和反映 C₆₀ 微晶的六度对称图形, 如图 4(a)所示. 电子衍射图像表明小晶粒为(110)面心立方的 C₆₀, 面间距接近 0.50 nm.

在对同一样品的不同点的电子衍射观察中发现了与上述结果有明显差异的现象, 如

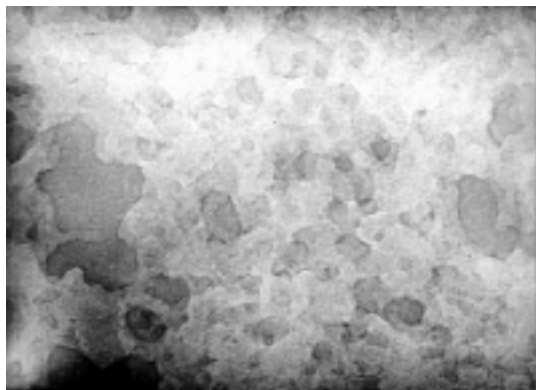


图3 掺杂浓度为 0.3 mol% 的 C_{60} - SiO_2 气凝胶的透射电子显微镜图 ($\times 250\,000$)

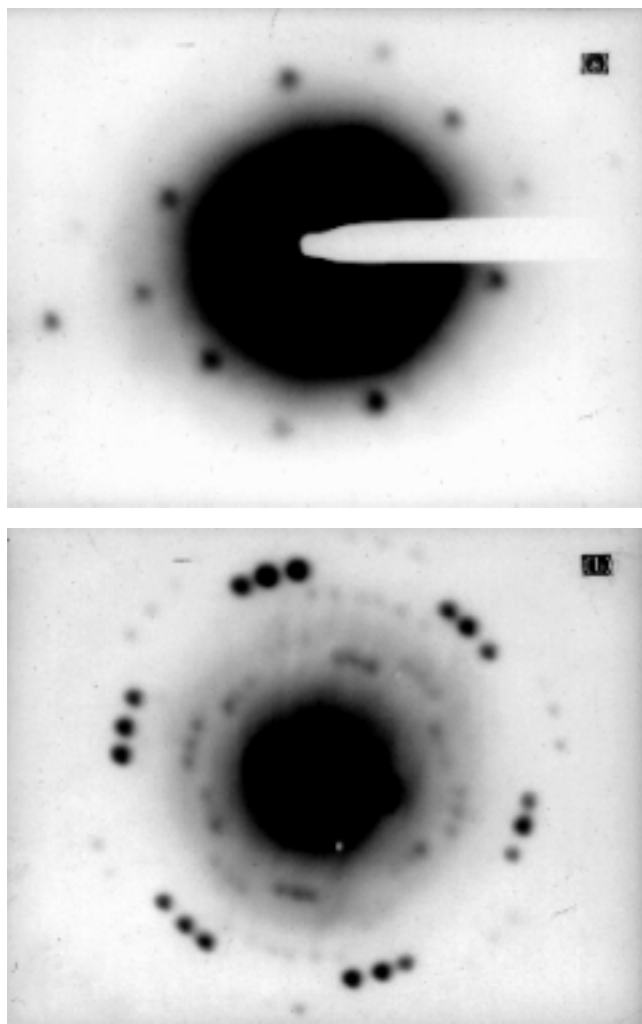


图4 C_{60} - SiO_2 气凝胶的电子衍射图

图 4(b). 从图 4(b) 可见, 形成六度对称图形的每组衍射斑点都由三个点组成. 我们分析, 形成这一差异的原因可能是由于在 C₆₀-SiO₂ 气凝胶的制备过程中, 小晶粒的 C₆₀ 形成团簇时产生的小角度晶界的作用.

3.3 荧光光谱测试

在室温条件下, 利用 Ar⁺ 激光(488 nm, 10 mW) 激发样品, 测得可用肉眼看到的强可见发光, 样品掺杂浓度范围为 0.001—0.4 mol%, 对化学掺杂制备的不同浓度的样品进行荧光光谱测量显示, 其发光峰值位于 2.10 eV 附近, 并且它们的发光峰位置不随掺杂浓度变化. 图 5 为掺杂 C₆₀-SiO₂ 气凝胶与纯 SiO₂ 气凝胶的荧光光谱.

表 1 为化学方法掺杂不同浓度的 C₆₀-SiO₂ 气凝胶的发光特性. 从表 1 可见, 化学方法掺杂制备的 C₆₀-SiO₂ 气凝胶在 488 nm, 10 mW 激光的激发下具有明显的发光蓝移现象, 但其蓝移量低于物理方法掺杂制备样品的 2.20 eV^[3].

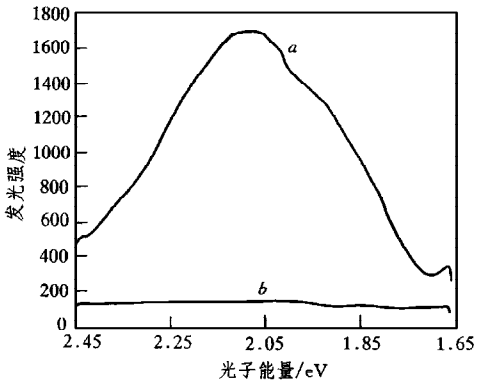


图 5 掺杂 C₆₀-SiO₂ 气凝胶的荧光光谱 谱线 a 为 C₆₀-SiO₂ 气凝胶; 谱线 b 为纯 SiO₂ 气凝胶

表 1 化学方法掺杂不同浓度的 C₆₀-SiO₂ 气凝胶的发光特性

No.	掺杂浓度/mol%	发光峰位/eV	发光强度/10 ³	No.	掺杂浓度/mol%	发光峰位/eV	发光强度/10 ³
1	0.001 5	2.15	3.6	7	0.043	2.13	1.1
2	0.002 4	2.11	2.1	8	0.066	2.11	1.0
3	0.004 2	2.10	4.8	9	0.12	2.15	2.7
4	0.006 3	2.15	4.8	10	0.25	2.14	1.5
5	0.008 4	2.06	3.1	11	0.37	2.16	1.5
6	0.023	2.07	3.1				

对化学方法掺杂制备的 C₆₀-SiO₂ 气凝胶进行真空退火后的荧光测量中发现其发光强度也得到增强, 但它的发光峰位的移动不同于物理方法掺杂中的相对红移^[3], 而是出现更大的蓝移, 如表 2 所示. 对于加热退火处理后样品的发光增强现象同样可认为是由于样品表面的化学杂质和玷污气氛的去除, 从而使引起发光猝灭的因素减少, 致使发光增强. 对于退火后发光峰位的进一步蓝移, 我们认为可能是化学方法掺杂中的 C₆₀ 状态与物理方法掺杂中的不同, 引起不同的现象. 在物理方法掺杂中, C₆₀ 团簇是分布在 SiO₂ 气凝胶网络的孔洞中, 热处理过程使 C₆₀ 分子相互碰撞经分凝作用形成颗粒相对较大的团簇, 量子尺寸的变大使发光峰相对红移^[3]. 在化学方法掺杂中, C₆₀ 分子均匀分散于溶剂中, 在溶胶-凝胶过程中的网络形成时, C₆₀ 分子被嵌入 SiO₂ 气凝胶的网络基干中, 在热处理过程

中,网络基干受热老化,形成轻微的收缩,从而进一步加大了对基干中 C_{60} 分子的限制,这样化学方法掺杂制备的 C_{60} - SiO_2 气凝胶经退火处理后发光峰的蓝移量更大。

表 2 退火对化学方法掺杂 C_{60} - SiO_2 气凝胶发光特性的影响

掺杂浓度/mol%	发光峰位/eV		发光强度/ 10^3	
	未退火	退火	未退火	退火
0.023	2.07	2.12	3.1	8.4
0.253	2.14	2.20	1.5	2.4

3.4 结果讨论

对掺杂 C_{60} - SiO_2 气凝胶的荧光光谱的研究表明, C_{60} 被掺入 SiO_2 气凝胶后,其发光强度明显增强,且发光峰位有较大的蓝移,掺杂方式和热处理都对其发光有影响.针对上述实验现象,我们提出了一个初步的理论解释.正如多孔硅发光现象具有多种理论解释一样,我们认为 C_{60} - SiO_2 气凝胶的发光也是由多种因素引起,其中量子限制效应和表面效应影响是最主要的.

所谓量子限制效应指的是纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据分子轨道能级的能隙变宽现象.

纯 C_{60} 粉末的光致发光效率极低,且在 1.7 eV 左右,但将其掺入纳米多孔的 SiO_2 气凝胶后,发光强度大大增强,并且发光峰位出现明显的蓝移.这使人联想到量子限制效应,正如多孔硅发光一样,纳米硅改变了其原有的能带,产生很强的光致发光.掺杂 C_{60} - SiO_2 气凝胶与多孔硅不同,但它的强发光现象也可以认为是来源于 C_{60} 分子被束缚于 SiO_2 气凝胶纳米孔洞中的行为.根据跃迁选择定则, C_{60} 的最高被占据分子轨道能级和最低未被占据分子轨道能级间的跃迁是禁戒的,它们的能级宽度为 1.9 eV.一般情况下,当 C_{60} 分子受外界束缚和影响很弱时,上述禁戒能级结构受影响很小,因此,荧光很难产生或很弱,发光峰在 1.7 eV. Matus 等人^[5]用自陷激子模型解释了这种红移(1.9→1.7 eV)的微弱发光行为.当 C_{60} 分子被束缚在气凝胶的纳米孔洞中,形成一个个孤立的量子点时,由于气凝胶纳米网络的作用, C_{60} 分子的禁带能级结构将发生较大的变化,一方面使原来的禁戒跃迁变为非禁戒的复合发光,另一方面使禁带宽度变宽,最终使荧光强度大大增强,且发光峰明显蓝移.对物理方法掺杂制备的 C_{60} - SiO_2 气凝胶的高分辨率透射电子显微镜观察表明, C_{60} 团簇随着掺杂浓度的增加而增大,而荧光光谱显示发光强度随掺杂浓度的增加而减弱,且逐步红移^[4].这与量子限制效应的强度随量子尺度增加而减弱的预期结果相一致.化学方法掺杂制备的 C_{60} - SiO_2 气凝胶没有如此明显的现象,但也可看到发光强度的明显增强和发光峰位的蓝移.这些现象也与量子限制效应有关.

另外,由于气凝胶的比表面积可达 500 m²/g 以上,在掺杂 C_{60} - SiO_2 气凝胶的外表面和内表面存在着大量的表面态,这些表面态必定会影响 C_{60} - SiO_2 气凝胶的发光特性.掺杂 C_{60} - SiO_2 气凝胶中的化学基团的存在也会对其发光特性产生影响.这些影响还需进一步深入研究.

综上所述,我们认为掺杂 C_{60} - SiO_2 气凝胶的特殊的发光特性产生的原因是由量子限

制效应、表面效应和其他一些因素共同作用的结果,其中以量子限制效应为主。

4 结 论

采用化学方法掺杂制备获得 C_{60} - SiO_2 气凝胶,对 C_{60} - SiO_2 气凝胶的红外吸收光谱、飞行时间质谱的测试证实了 C_{60} 分子的成功掺入,且 C_{60} 分子在 SiO_2 气凝胶中保持笼形结构不变。对掺杂 C_{60} - SiO_2 气凝胶的荧光特性的研究,发现其具有很强的光致发光现象,对它的不同于纯 C_{60} 粉末的发光行为作出初步的解释,认为造成这些特殊光学现象的原因是多方面的,其中主要是由量子限制效应引起的 C_{60} 分子的能级结构的变化和禁戒跃迁的消失。

- [1] C. Rebber, L. Yee, J. McKiernan *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 212.
- [2] M. W. Anderson, J. Shi, D. A. Leigh *et al.*, *The First International Interdisciplinary Colloquium on the Science and Technology of the Fullerenes*(Santabarbara, CA, 1993), p. 155.
- [3] 沈 军、朱 雷、王 珏等, *无机材料学报*, **11**(1996), 371.
- [4] Lei Zhu, Yufen Li, Jue Wang *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **239**(1995), 393.
- [5] M. Matus *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 2822.

PREPARATION OF FULLERENE-DOPED SILICA AEROGELS AND THE STUDY OF PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES

ZHOU BIN WANG JUE SHEN JUN WENG ZHI-NONG DENG ZHONG-SHENG

(*Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092*)

ZHAO LI LI YU-FEN

(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 28 October 1996)

ABSTRACT

This paper introduces the preparation of fullerene-doped silica aerogels by “chemically-doped” and sol-gel process. The infrared spectra and time-of-flight mass spectra show that C_{60} were successfully incorporated into the silica aerogel and the structures were retained in the fabrication process. Photoluminescence spectra shows that fullerene-doped silica aerogels exhibit broad visible light under Ar^+ laser(488 nm). The photoluminescence is blue shifted compared with pure C_{60} . In this paper, we give an explanation to this blue shift.

PACC: 7885; 4265; 4250