

# C<sub>60</sub>掺杂氧化硅气凝胶的发光特性研究\*

赵利<sup>1)</sup> 周斌<sup>2)</sup> 沈军<sup>2)</sup> 朱雷<sup>1)</sup> 王珏<sup>2)</sup> 李郁芬<sup>1)</sup><sup>1)</sup>复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点实验室复旦分部, 上海, 200433;<sup>2)</sup>同济大学波尔固体物理研究所, 上海, 200092)

0635.1

0472.3

**A 摘要** 报道了C<sub>60</sub>掺杂气凝胶的奇异光致发光现象, 利用两种掺杂方法制备了C<sub>60</sub>掺杂SiO<sub>2</sub>气凝胶样品, 红外吸收光谱及飞行时间质谱测试表明C<sub>60</sub>分子被成功地掺入SiO<sub>2</sub>气凝胶中. 在室温条件下, 以Ar<sup>+</sup>激光(488nm, 10mW)激发, 观测到C<sub>60</sub>掺杂气凝胶的强可见发光, 发光峰位置较纯C<sub>60</sub>明显蓝移, 但不同方法制备的样品的蓝移量不同.

**关键词** C<sub>60</sub>, SiO<sub>2</sub> 气凝胶, 掺杂, 光致发光.

氧化硅掺杂

引言

碳60

富勒烯

将半导体纳米团簇嵌埋于沸石等多孔基质中是制备三维结构团簇材料的一种有效手段, 由于其具有相应块状材料所没有的奇特物理性质而受到广泛重视<sup>[1]</sup>. 当金属和半导体团簇处于界面约束时, 其性质将由高度非定域的价电子空间约束引起的电子效应等受限性质决定, 而表现出奇特的光、电、磁等性质<sup>[1,2]</sup>. C<sub>60</sub>作为一种新型纳米团簇, 具有分子半导体特征, 中性C<sub>60</sub>在室温条件下只有很微弱的发光, 低温条件下发光强度略有增加<sup>[3]</sup>.

将C<sub>60</sub>嵌埋于物化性能稳定的固体介质中, 人为形成一些富勒烯的零维量子点, 则有可能由于量子受限效应, 使材料表现出奇特的光学性质. 气凝胶是一类新型纳米多孔材料, 其开放的网络结构、高孔隙率及大的比表面使其成为一种制备复合材料的理想介质<sup>[4]</sup>. 我们曾报导过将C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>粉末混于SiO<sub>2</sub>气凝胶前期溶液中, 利用超声振荡使其分散, 经溶胶-凝胶及超临界干燥过程将C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>掺杂于SiO<sub>2</sub>气凝胶中, 观测到奇特的光致发光现象<sup>[5]</sup>. 这种掺杂方法存在掺杂不均匀问题, 我们利用溶液混和制备成均匀掺杂样品. 本文介绍我们利用两种不同的掺杂方法, 将C<sub>60</sub>掺入SiO<sub>2</sub>气凝胶中并对掺杂样品进行光致发光特性研究的结果, 在Ar<sup>+</sup>激光(488nm)激发下, 观测到强可见发光及发光峰位的蓝移.

## 1 实验

### 1.1 样品制备

利用两种不同的掺杂方法将富勒烯分子掺入氧化硅气凝胶中.

**A 种样品:** 将正硅酸乙酯(TEOS)、水、乙醇、富勒烯(C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>, 比率约为9:1)以适当的摩尔比混合, 加入少量盐酸控制溶液pH值为5左右, 然后用超声持续对混合溶液进行处

\*国家及上海市博士后基金资助项目, 编号分别为[1995]7和No. (1995)76  
本文1996年11月25日收到

理,使其混合均匀,在 60℃ 下经约 40h 生成凝胶.生成的凝胶老化数日后进行超临界干燥,以保持其纳米网络结构不受破坏<sup>[6]</sup>.样品中富勒烯的掺杂量可根据要求改变.

B 种样品:将 C<sub>60</sub> 粉末完全溶解于甲苯溶剂中,在制备氧化硅气凝胶的溶胶-凝胶过程中,混合入 C<sub>60</sub>/甲苯溶液,在室温条件下经过一段时间后凝结形成掺杂均匀的凝胶,凝胶生成后经数日老化,用液态 CO<sub>2</sub> 为干燥剂进行超临界干燥获得 C<sub>60</sub> 掺杂的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,凝胶时间为 4h. 这样可制备掺杂均匀的 C<sub>60</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 气凝胶.我们制备了 3 种 C<sub>60</sub> 掺杂浓度 (0.0042、0.023、0.253mol%) 的样品.

## 1.2 实验测试

我们利用红外吸收光谱对样品进行表征,红外吸收谱测试采用 FT-IR 5DX 型谱仪.并对样品进行了飞行时间质谱测试,激光烧蚀飞行时间质谱实验在自制的直线式飞行时间质谱仪<sup>[7]</sup>上进行,532nm YAG 激光经  $f=20\text{cm}$  透镜聚焦垂直照射在样品上,测得的质谱图为 50 次激光脉冲平均结果.荧光光谱测量采用 SPEX 1403 型喇曼光谱仪,实验在室温条件下进行,激发光是波长为 488nm 的 Ar<sup>+</sup> 激光,功率为 10mW.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品表征

为确认富勒烯分子是否掺入 SiO<sub>2</sub> 气凝胶中,我们对掺杂样品进行了傅里叶变换红外 (FT-IR) 吸收光谱及飞行时间质谱分析.图 1(a) 和 (b) 分别为 A 种样品 (1.25mol%) 和 B 种样品 (0.253mol%) 红外吸收谱,可观测到 C<sub>60</sub> 位于 528、578、1181、1431cm<sup>-1</sup> 的 4 个特征峰,即谱线 1、2、3、4. (b) 中 1181cm<sup>-1</sup> 吸收峰被 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的红外吸收峰覆盖,在 (a) 中还可看到 C<sub>70</sub> 位于 640、675cm<sup>-1</sup> 的吸收峰,即谱峰 5 和 6. 材料中富勒烯分子的吸收峰较纯 C<sub>60</sub> 没有明显位移,说明用这种掺杂方法制备的样品, C<sub>60</sub> 均被成功地掺入了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶中,且掺杂

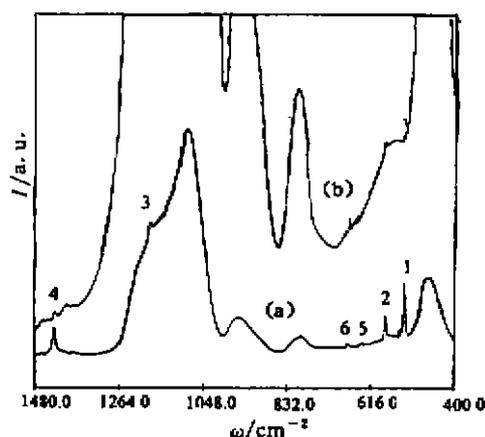


图 1 富勒烯掺杂 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的傅里叶变换红外吸收光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of fullerene-doped silica aerogel

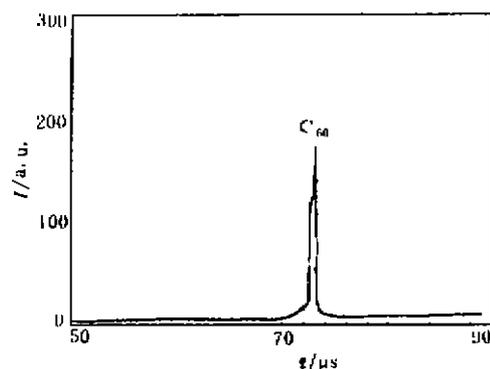


图 2 激光烧蚀 C<sub>60</sub> 掺杂 SiO<sub>2</sub> 气凝胶 (0.25mol%) 负离子飞行时间质谱

Fig. 2 Negative-ion time-of-flight mass spectrum of YAG laser (532nm) ablation of C<sub>60</sub> doped silica aerogel

过程中  $C_{60}$  分子的结构未被破坏.

我们还对样品进行了飞行时间质谱分析,表征富勒烯分子的掺入.图2示出了B种样品(0.253mol%)的负离子飞行时间质谱图,有很强的  $C_{60}$  谱峰信号,在低质量区有对应  $C_2$ 、 $C_3$ 、O、Si、 $SiO$  等的小信号峰(没有示出).A种样品的飞行时间质谱图可参见文献[5],其飞行时间质谱测试同样表明  $C_{60}$  已掺入  $SiO_2$  气凝胶中.

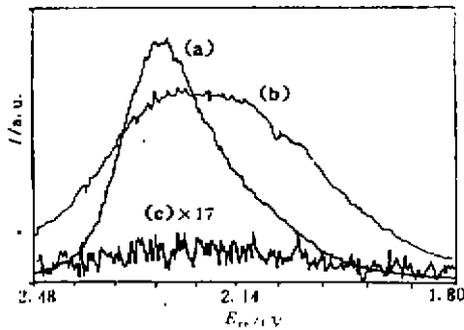


图3 室温条件下,  $Ar^+$  激光激发A种样品的可见发光  
(a) 0.05mol%, (b) 1.25mol%;  
(c) 对应纯  $SiO_2$  气凝胶.

Fig. 3 Photoluminescence of samples A under  $Ar^+$  excitation at room temperature

## 2.2 光致发光特性

我们利用  $Ar^+$  离子激光 488 nm 线(功率为 10 mW)激发样品,测量了样品的荧光光谱.发现掺杂样品发射极强的可见光(肉眼可见).图3示出了A种掺杂样品的荧光光谱,(a)、(b)分别为掺杂量 0.05mol% 及 1.25mol% 的  $SiO_2$  气凝胶发光谱,(c)为纯  $SiO_2$  气凝胶的荧光光谱.可以看出,富勒烯分子掺入气凝胶后,发光大大增强,且发光峰位(对 0.05mol% 样品约为 2.26eV)较纯  $C_{60}/C_{70}$  有很大蓝移.

以同样的实验条件激发B种掺杂样品,样品发出较A种掺杂样品更强的可见光,如图4(a)、(b)、(c)中曲线1所示,

图4中曲线1和2分别为退火前后的发光谱.由图4可见掺杂浓度为 0.0042、0.023 及 0.253mol% 的样品发光峰值位置分别为 2.10eV、2.07eV 及 2.14eV,较纯  $C_{60}$  有明显蓝移,但蓝移量均小于A种掺杂样品.浓度大的样品发光强度略低.为去除样品中存在的化学基团的影响,对样品进行退火处理(真空中 200℃ 加热,40min),发现退火后样品的发光行为发生了变化,首先发光强度较退火前均有很大增加(掺杂浓度大的样品强度增加量稍小),此外发光峰较退火前与纯  $C_{60}$  相比有更大的蓝移(峰值位置分别为 2.13、2.12 及 2.20eV).

## 2.3 讨论

对  $C_{60}$  掺杂  $SiO_2$  气凝胶的荧光光谱观测表明,  $C_{60}$  掺入  $SiO_2$  气凝胶后发光明显增强,发光峰位有较大蓝移,且掺杂方式及热处理都对其发光性质有影响.我们认为  $C_{60}$  掺杂  $SiO_2$  气凝胶的强可见发光可能由多种因素引起,但富勒烯分子在气凝胶网络中的量子受限效应起很大作用.  $C_{60}$  的最高被占据分子轨道(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)间的能隙为 1.9eV,且为禁戒跃迁.一般情况下,当  $C_{60}$  分子受外界束缚和影响很弱时,上述禁戒能级结构所受影响很小,因此,荧光很弱并且发光峰( $\sim 1.7$ eV)总是低于禁戒能隙( $\sim 1.9$ eV),Matus 等人<sup>[9]</sup>用自陷激子模型解释了  $C_{60}$  的这种微弱发光行为.但当  $C_{60}$  分子被束缚于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窄,导致其强可见发光及发光峰有较大蓝移.此外,气凝胶材料有着巨大的比表面,在  $C_{60}$  掺杂  $SiO_2$  气凝胶的内外表面存在着的大量表面态,这也可能是影响其发光特性的一

个重要因素.

A种掺杂样品比B种掺杂样品发光峰具有更大的蓝移,其可能原因是两种掺杂方法形成的样品中C<sub>60</sub>的存在状态有所差别所致.在A种样品制备过程中,由于富勒烯以粉末状混于气凝胶前期溶液中,经溶胶-凝胶过程及超临界干燥形成样品后,富勒烯将以团簇的形式存在于气凝胶网络的孔洞中,且富勒烯在气凝胶网络中的分布并不均匀;而对B种样品,由于C<sub>60</sub>分子开始均匀分散于溶剂中,在溶胶凝胶过程中的网络形成时,C<sub>60</sub>分子或团簇有可能存在于SiO<sub>2</sub>气凝胶网络的骨架中,而且C<sub>60</sub>在气凝胶中的分布均匀性明显好于物理掺杂样品;但C<sub>60</sub>在气凝胶中的具体存在状态及其对样品光学特性的影响需要进一步的表征和研究.B种掺杂样品退火后发光增强,且蓝移增加,可能是因为去除样品表面的化学杂质和沾污气氛,使引起发光猝灭的因素减少,导致了发光增强.而在热处理过程中,网络基于受热老化,形成轻微收缩,加大了对基干中C<sub>60</sub>的限制,造成退火后样品发光峰进一步蓝移.

综上所述,我们利用混合掺杂化学掺杂两种方法,成功地将C<sub>60</sub>分子掺入SiO<sub>2</sub>气凝胶中.在室温条件下,以Ar<sup>+</sup>离子激光激发掺杂样品观测到强可见发光,并且发光峰位置较纯C<sub>60</sub>有明显蓝移.C<sub>60</sub>在网络中的量子受限效应及样品的表面态可能是造成这种奇特发光现象的主要原因,但其具体受限性质及表面状态需作进一步研究.实验中我们还发现掺杂方式、热处理等因素对样品的发光性质都有影响,这些问题也需要进一步的研究和探讨.

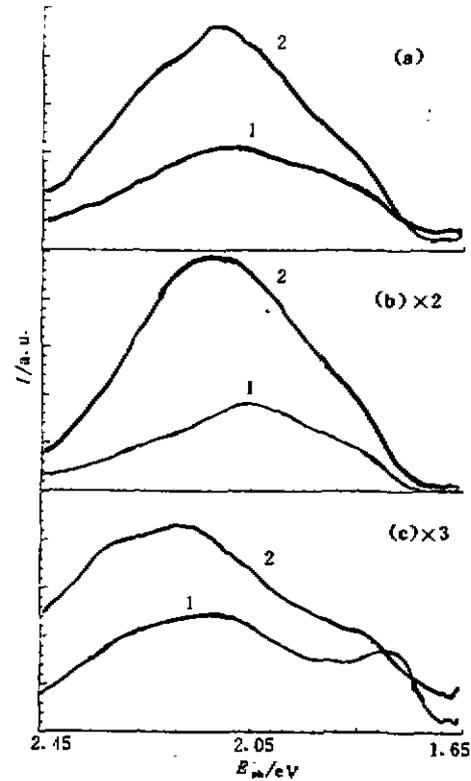


图4 室温条件下,Ar<sup>+</sup>激光(488nm,10mW)激发B种样品的可见发光  
(a) 0.0042mol%,(b) 0.023mol%,  
(c) 0.253mol%;

Fig. 4 Photoluminescence of samples B under Ar<sup>+</sup> (488nm,10mW) excitation at room temperature

### 参考文献

- 1 Stucky G D, Dougall J E M. *Science*, 1990, **247**: 669
- 2 Cao W, Hunt A J. *Appl. Phys. Letters*, 1994, **64**: 2376
- 3 Weaver J H, Martins J L, Komeda T, et al. *Phys. Rev. Letters*, 1991, **66**: 1741
- 4 王珏,周斌,吴卫东,等. *功能材料*, 1995, **26**(1): 15
- 5 Zhu Lei, Li Yufen, Wang Jue. *Chem. Phys. Letters*, 1995, **239**: 393
- 6 沈军,王珏,周斌. *物理*, 1995, **24**: 299
- 7 Zhu Lei, Wang Shenyi, Wang Peinan, et al. *Chin. Phys. Letters*, 1992, **9**: 670
- 8 Matus M, Kuzmany H, Sohm E. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**: 2822

## PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF C<sub>60</sub>-DOPED SILICA AEROGEL\*

Zhao Li<sup>1)</sup> Zhou Bin<sup>2)</sup> Shen Jun<sup>2)</sup> Zhu Lei<sup>1)</sup> Wang Jue<sup>2)</sup> Li Yufen<sup>1)</sup>

*(<sup>1)</sup>Department of Physics, Fudan University, Fudan University Branch of State Key Joint Laboratory for Materials  
Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Shanghai 200433, China;*

*Poh1 Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)*

**Abstract** The photoluminescence (PL) properties of C<sub>60</sub>-doped silica aerogel samples were reported. The samples were prepared by two different doping methods and were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and time-of-flight mass spectroscopy. The C<sub>60</sub>-doped composites were found to be able to emit intense visible light and its peak was blue-shifted obviously compared to that of the pure C<sub>60</sub>, under Ar<sup>+</sup> laser (488nm, 10mW) excitation at room temperature. The influence of doping methods and annealing process on the light emitting properties of the samples was also discussed.

**Key words** C<sub>60</sub>, silica aerogel, doping, photoluminescence.

---

\* The project supported by the National Postdoctor Foundation of China and the Postdoctor Foundation of the Shanghai Municipality.