

文章编号: 0529-6579 (1999) 04-0015-05

一种新型有机薄膜的制备和光电性质的研究^{*}

余峻聪¹, 杨洋溢², 陈 军¹, 邓少芝¹, 许宁生¹

(1. 中山大学物理学系, 广州 510275; 2. 中山大学化学与化学工程学院)

摘 要: 用热蒸发法成功地在玻璃、硅和铝等衬底上沉积新型四羧基合铜化合物 CuB (B 为有机配体甜菜碱) 薄膜. 通过对比薄膜与粉末原料的红外吸收光谱图, 确认薄膜物质成分与结构未发生变化; 电子探针分析结果表明薄膜的元素空间分布均匀. 用金相显微镜、扫描电镜对薄膜的表面形貌进行了研究; 并测量了膜的电导-温度特性、紫外-可见吸收光谱和荧光光谱. 结果表明, 所制备的薄膜是具有很宽禁带宽度 ($E_g > 6 \text{ eV}$) 的绝缘体, 带隙中具有 3 个能级, 测得荧光发射的特征波长为 409 nm.

关键词: 薄膜制备; 薄膜光电特性; Cu 甜菜碱薄膜; 荧光

中图分类号: O 484. 4 **文献标识码:** A

合成金属有机新材料是材料科学领域以及化学研究者一个新的研究热点. 虽然有关有机新材料在电子器件中的应用的研究还较为有限, 但是, 近期利用它们制作新型发光二极管的成功^[1, 2], 说明了它们在未来平板显示器件中可能会有一定的应用潜力.

利用甜菜碱这类化合物的分子内盐特性, 可以合成富含羧基的二价铜 Cu (II) 配合物, 如 $[\text{Cu}(\text{bet})_4](\text{NO}_3)_2$ ^[3] 和 $[\text{Cu}(\text{bet})_4](\text{ClO}_4)_2$ ^[4] (bet = betaine, 甜菜碱, 下称 B). 该类化合物不仅可以作为含金属配体合成异金属簇合物^[5], 而且是未被研究过的新型金属有机材料. 曾获得 $[\text{Cu}(\text{bet})_4](\text{NO}_3)_2$ 和 $[\text{Cu}(\text{bet})_4](\text{ClO}_4)_2$ 的粉末和单晶产物^[3, 4], 但将它们沉积成薄膜至今未见报道. 为了深入研究其物理特性, 并探索其在电子器件领域里的应用, 有必要将粉末镀成薄膜. 本文重点介绍刚获得化合物 $[\text{Cu}(\text{bet})_4](\text{ClO}_4)_2$ 薄膜的光电特性的研究结果, 并展示其在电子器件领域的应用前景.

1 实验和结果

1.1 薄膜的沉积

将衬底依次分别放入甲苯、丙酮、乙醇中, 每次进行超声清洗 20 min. 薄膜沉积过程在本底真空度为 $\sim 10^{-7} \text{ Pa}$ 的真空室里进行. 粉末样品盛于不锈钢槽里. 利用电流通过槽产生的热进行加温, 而用热偶温度控制器来保持槽和粉末样品在设定的温度. 多次实验发

^{*} 基金项目: 国家杰出青年基金 (59525206, 29625102) 资助项目; 国家教育部留学回国人员重点启动基金资助项目; 广东省高教厅专项基金资助项目

收稿日期: 1998-10-15 作者简介: 余峻聪, 男, 1974 年生, 硕士研究生 通讯联系人: 许宁生

现, CuB 粉末的蒸发温度约为 300 ℃. 本实验蒸发时间一般为 5 min.

1.2 薄膜的分析

CuB 薄膜的厚度用干涉显微镜 (Shanghai 6JA) 测量, 膜的厚度为 400 nm. 薄膜的表面形貌分别用金相显微镜 (XJ-16A) 和扫描电镜 (Hitachi S-502) 进行观察, 典型结果如图 1 所示. 图 1a 为薄膜与玻璃衬底交界处的光学显微像. 从图中可以看到, 薄膜均匀地覆盖在衬底上面. 图 1b 是电子显微像, 表明薄膜比较平滑地覆盖在衬底表面.

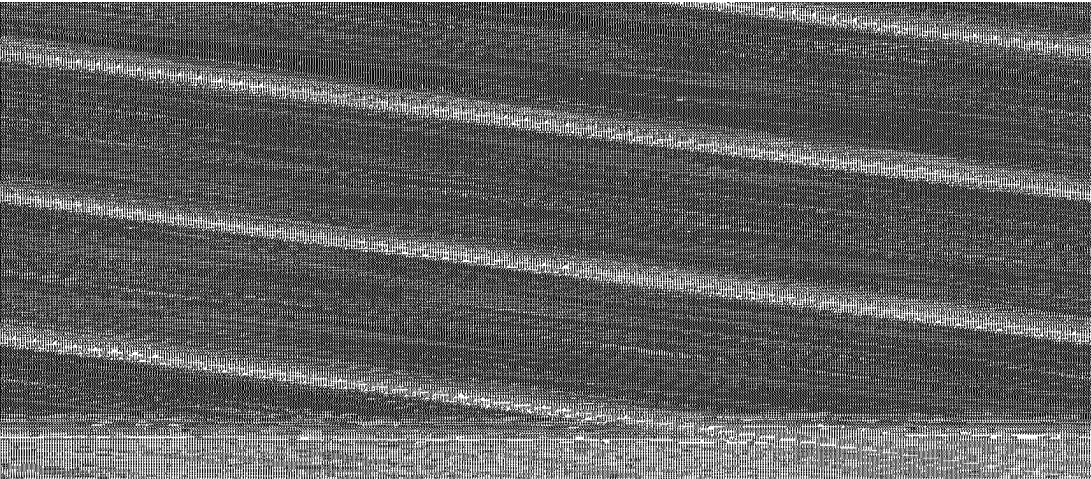


图 1 膜面与玻璃基底交界处的形貌图 (×100 a) 和扫描电镜下膜面形貌图 (×500 b)

Fig 1 Typical micrographs of the CuB films on glass

图 2 CuB 薄膜表面 Cu 元素 (a) 和 C 元素 (b) 的面分布图 (×500)

Fig 2 Elemental distributions of Cu (a) and C (b) in a typical film

为了确定薄膜表面层元素分布情况, 利用电子探针 (SHIMADZU EPM-810) 对薄膜表面层元素的面分布进行了定性的测量. 典型结果如图 2 所示, 图中 2 幅图形取自同一观察区域, 白点代表现有探针灵敏度可以测到的元素在空间的位置. 从图中可以看出不同元素在膜表面层上均匀地分布.

用傅里叶变换红外吸收光谱技术 (NICOLET 5DX FT-IR) 分析对比了薄膜与粉末样品的物质成分与结构组成. 图 3 为两者的对应谱图. 图中上方谱线对应粉末的振动谱, 下方为薄膜的振动谱. 各结构特征峰位所对应的基团列于表 1. 对比两谱图可见, 各基团的结构特征峰位于同一波长位置 (误差为 ±7 nm). 因此, 可以断定, 薄膜与粉末的成分结构是相同的.

1.3 光电性质的研究

薄膜在不同温度下 (300~500 K) 的导电在不透光的真空室中用高阻计 (ZC43) 测

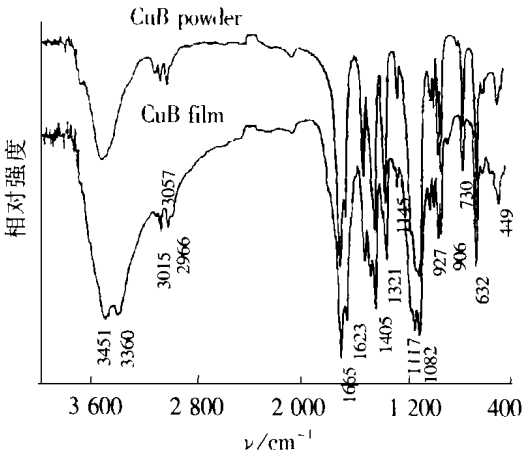


图 3 CuB 薄膜与粉末红外吸收光谱分析对比图
Fig 3 Comparison of the FT-IR spectra between the powder and film

量。实验结果表明薄膜电导随温度变化呈指数规律上升（如图 4 所示）。

表 1 谱图结构特征峰位与原子基团对应表

Tah 1 The characteristic peaks of the corresponding groups

结构基团		ν/nm^{-1}
$\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	Carboxylate	1 665, 1 632, 1 405, 730
	C—H	3 057, 3 022, 2 966
	Others	990, 955, 927, 906, 1 321, 1 349
ClO_4^-		1 145, 1 117, 1 082, 632
H_2O		3 451, 3 360

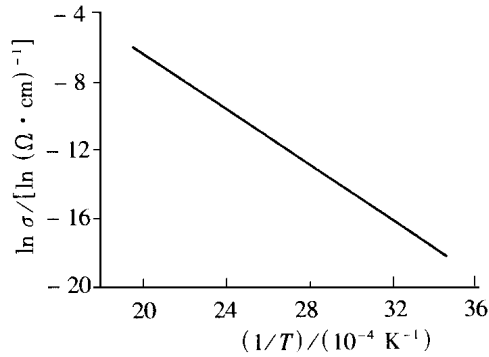


图 4 CuB 薄膜 $\ln \sigma - 1/T$ 关系曲线

Fig. 4 The logarithm of electrical conductivity versus inverse temperature of a typical CaB thin film

为了获得薄膜的能带宽度等参数，采用紫外-可见光谱仪(Shimadzu UV-240)测量了薄膜的吸收光谱，如图 5 中上方曲线所示。利用计算机软件“PeakFit”将实验数据以高斯分布进行拟合得到图 5a 中实验曲线下面的另外两个波峰和一个背景虚线。由于背景是由衬底吸收造成的，因此对吸收峰位不产生影响。另两个虚线表示的峰为吸收峰，峰位对应波长分别约为 280 nm 和 320 nm。由于薄膜的禁带宽度较宽，至少需要利用真空紫外光才可测得，所以利用现有的光谱仪无法得到吸收边。

利用荧光光度计(HITACHI-850)获得了薄膜的荧光光谱。如图 5b 所示。插图中两峰为激发峰，峰位对应波长分别为 280 nm 和 320 nm，它们与紫外-可见吸收光谱图中的 2 个吸收峰是相互对应的^[6]；化合物中的电子吸收这两个波长的光，会跃迁到更高的能级成为非平衡载流子，在这 2 个波长下激发的荧光波长为 409 nm，属于紫光区。这是由于处于高能级的非平衡载流子跃迁回基态时以光辐射方式释放出能量而产生荧光。

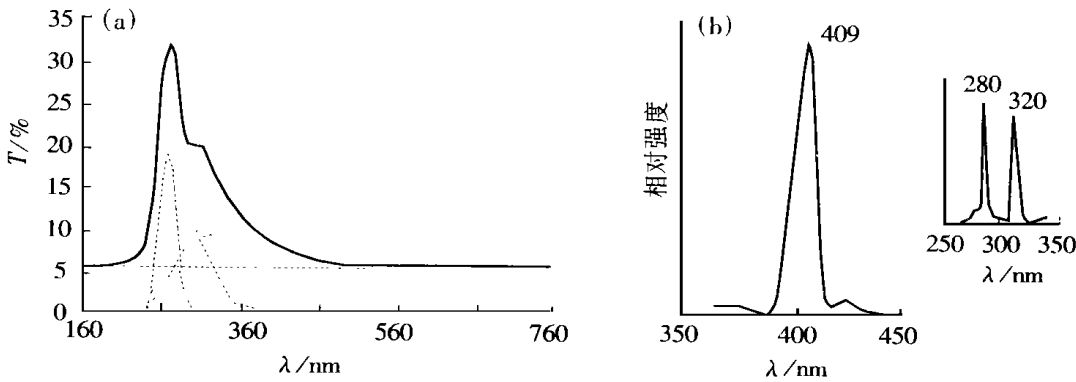


图 5 CuB 薄膜紫外-可见吸收光谱拟合图 (a) 和荧光激发-发射谱图 (b)

Fig. 5 (a) A typical optical absorption spectra of the CaB thin film
(b) A typical fluorescence spectrum of the CaB thin film

2 讨 论

从 CuB 薄膜沉积和分析结果可以知道, 薄膜可以比较均匀地连续生长于玻璃、硅和铝衬底上. 由图 4 可以看出, 薄膜的电导的对数与温度倒数呈线性关系. 可以得到该直线与纵坐标的截距 $\ln \sigma_0$, 由此计算得到 $\sigma_0 = 384 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. 由于 $100 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} < \sigma_0 < 1\,000 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 因此可以推断在曲线所示温度范围内, 薄膜的导电模式属于扩展态导电^[7]. 利用表达式 $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E / K_B T)$, 计算得电导的激活能为 0.55 eV.

通过对比紫外-可见吸收光谱(图 5a)和荧光激发和发射光谱(图 5b), 可以推断 CuB 薄膜在导带和价带之间至少存在着 3 个中间能级, 如图 5b 的 E_1 , E_2 , E_3 . 利用图 6 可以解释其中 2 个能级有强的光吸收能力, 而第 3 个能级有强的荧光辐射能力的物理原因.

图 6 中纵坐标和横坐标分别表示能量和原子的位形坐标(原子核间距离), 而用 V' 和 V'' 标识的 2 条曲线代表的是不同电子态的 2 条能量曲线. 图中描述的是材料受光激发产生电子和空穴, 然后由这些非平衡载流子进行复合而产生荧光的过程. 首先, 是电子从基态 V' 的 A(r_1)点受光激发, 跃迁到激发态能量曲线 V'' 的 $BE_1(r_2)$ 、 $CE_2(r_2)$ 点. 由于不同电子态的电子, 如基态和激发态的电子, 其原子的平衡位置将有所不同, 所以图 6 中所示电子处于基态和激发态时能量的极值位置(即平衡位置)的位形坐标是不同的, 他们分别为 r_1 和 r_2 . 由于原子的质量比电子大许多倍, 根据 Frank-Condon 原理^[8], 认为原子的位置是不变的, 电子跃迁时其位形坐标 r_1 不变, 到达 $BE_1(r_2)$ 、 $CE_2(r_2)$ 点, 但是这两点是不稳定的, 因为同一能量曲线的 $DE_3(r_2)$ 点, 电子总能量相对于 $BE_1(r_2)$ 、 $CE_2(r_2)$ 点更低一些, 电子会以释放声子的形式将能量传给晶格而运动达 $DE_3(r_2)$ 点. 其次, 是非平衡载流子的复合过程, 电子会首先竖跳到 F(r_1)点, 这时会伴随着荧光的发射. 接着电子再从 F(r_1)点通过电-声耦合, 最后到达基态 A(r_1). 综上所述可知, 电子跃迁到 E_1 (B)的几率最大, 而跃迁到 E_2 (C)、 E_3 (D)需要涉及到与声子交换能量, 因此几率较小. 因为跃迁到 E_3 (D)所需声子能量比跃迁到 E_2 (C)要大得多, 所以与之相关的跃迁几率要比 E_2 (C)小得多. 因此在室温条件下, 电子被激发到能级 E_3 (D)的几率很小, 所以在吸收谱图中观察不到这一能级的吸收峰. 处于 E_1 (B)、 E_2 (C)的非平衡载流子经过一定时间后, 会以热辐射的方式损失能量, 逐渐迁移到相邻能级 E_3 (D), 最后跃迁回价带, 以光辐射的方式释放出能量, 产生荧光.

考虑可能的应用前景, 本文介绍的新型薄膜具有引人的荧光特性, 因此, 可以考虑用于制作 LED 或长波段激光器件. 而从电导和紫外-可见吸收光谱测量结果可以知道, 该薄膜的禁带宽度较宽 ($E_g > 6$ eV), 是一种难得的宽带绝缘材料, 再从电导对温度的反应来看, 它较为敏感, 因此有可能用于制作温敏器件.

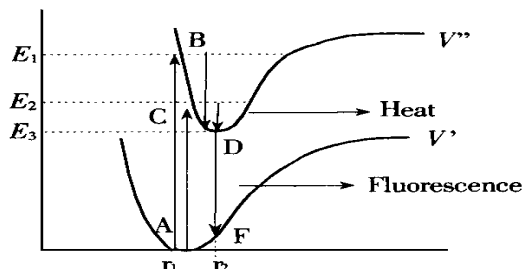


图 6 激发和退激发过程中电子在不同能级之间迁移示意图

Fig 6 An illustration of the process of electrons transitions between energy levels by exciting and de-exciting

参考文献:

- [1] JUNJI K, MASATO K, KATSUTOSHI N. Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device [J]. Science, 1995, 267: 1332~1333.
- [2] RICHARD F, DONAL B, ANDREW H. Polymer LEDs [J]. Phys World, 1992, 42~46.
- [3] CHEN X M, MAK T C W. Crystal and molecular structure of tetrakis (betaine) copper (II) nitrate [J]. Polyhedron, 1991, 10: 273~276.
- [4] NG S W, CHEN X M, YANG G. Metallo-ligand [Cu (II) (carboxylato)₄]²⁺ cores: Tetrakis (trimethylammonioacetate) copper perchlorate and its 1/1 complex with sodium perchlorate [J]. Acta Crystallogr (C), 1998, 54: 1389~1393.
- [5] CHEN X M, MAK T C W. Mixed-metal complexes containing unusual eight-coordinate [Cu (carboxylato)₄] cores: structures of [LiCu (bet)₄]_n (ClO₄)_{3n} and [CaCu (bet)₄ (NO₃)₂ (H₂O)]₂ [Ca (NO₃)₄ (H₂O)]₂ [J]. Inorg Chem, 1994, 33: 2444~2447.
- [6] DENTRODER W. Laser Spectroscopy. Basic Concepts and Instrumentation [M]. New York: Springer-Verlag, 1981.
- [7] MOTT N F. Metal-insulator transition [M]. London: Taylor & Francis, 1974.
- [8] 陈坤基. 非晶半导体引论 [M]. 北京: 中国学术出版社, 1986.

Preparation and Characterization of the [Cu (bet)₄] (ClO₄)₂ Thin Films

*
SHE Jun-cong , YANG Yang-yi, CHEN Jun, DENG Shao-zhi, XU Ning-sheng

Abstract: Details are given of an experimental study on the deposition process of [Cu (bet)₄] (ClO₄)₂ (bet = betaine) thin films and their optical and electrical properties. It is demonstrated that such films may be prepared using thermal evaporating technique. The films were characterized by using infrared spectroscopy, electron probe microanalyses (EPM) and scanning electron microscope. Similar infrared spectra were obtained between the films and powders. Results of EPM show that each element of the chemical composition was distributed evenly in the surface of the films. In addition, the electrical conductivity, optical absorption and fluorescent spectra of the film were measured. The results reveal that this type of films is a wide band gap insulator. Significant fluorescence was detected and the spectrum with peak at 409nm was recorded.

Keywords: deposition; optical and electrical properties; Cu-betaine thin films; fluorescence

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China.