

# Photolumineszenzeigenschaften von substituierten Silsesquioxanen der Zusammensetzung $R_n(\text{SiO}_{1.5})_n$

Christoph Ossadnik<sup>1</sup>, Stan Vepřek<sup>1,\*</sup>, Heinrich C. Marsmann<sup>2</sup>  
und Eckhard Rikowski<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Chemie Anorganischer Materialien der TU-München, Lichtenbergstr. 4, D-85747 Garching, Deutschland

<sup>2</sup> Institut für Anorganische Chemie, Universität-Gesamthochschule Paderborn, D-33095 Paderborn, Deutschland

**Zusammenfassung.** Um ein tieferes Verständnis der Photolumineszenz von nanokristallinem Silizium zu gewinnen, haben wir als Modellverbindungen substituierte Silsesquioxane ( $R_n(\text{SiO}_{1.5})_n$ ,  $n=6, 8, 10, 12$ ) mit verschiedenen Liganden  $R$  untersucht. Alle Silsesquioxane zeigen eine Photolumineszenz im blauen Spektralbereich, deren Intensität und Spektralverteilung von der Käfiggröße  $n$  sowie von der Größe und Elektronegativität der Liganden abhängig sind. Als Mechanismus der Photolumineszenz wird ein *charge transfer* zwischen dem Käfig und den Liganden vorgeschlagen.

## Photoluminescent Properties of Substituted Silsesquioxanes of the Composition $R_n(\text{SiO}_{1.5})_n$

**Summary.** To achieve a better insight into photoluminescence phenomena of nanocrystalline silicon, silsesquioxanes ( $R_n(\text{SiO}_{1.5})_n$ ,  $n=6, 8, 10, 12$ ) with various Ligands  $R$  have been investigated. All silsesquioxanes show photoluminescence in the blue spectral region; its intensity depends on the cage size  $n$  and on size and electronegativity of the ligands. A charge transfer process between cage and ligands is proposed as the mechanism responsible for photoluminescence.

**Keywords.** Photoluminescence; Silsesquioxane; Nanocrystalline Silicon.

## Einleitung

Der Wunsch, opto-elektronische Baugruppen in die Siliziummikroelektronik zu integrieren, hat eine intensive Suche nach leuchtenden kompatiblen Siliziumstrukturen ausgelöst. Dabei wurden insbesondere Anstrengungen bezüglich der Dimensionsreduzierung von Halbleiterstrukturen unternommen. Das *quantum confinement model* [1], das das Phänomen des leuchtenden Siliziums zu erklären versucht, basiert auf der theoretischen Voraussage, daß die Bandlücke von

\* Corresponding author

Siliziumnanopartikeln mit kleiner werdender Größe aufgeweitet wird und in eine direkte Bandlücke übergeht. Die Passivierung der Oberfläche der Nanokristalle ist dabei notwendig, um die Wahrscheinlichkeit nichtstrahlender Rekombinationen an Defekten zu verringern. Viele Organosilane und abgesättigte molekulare Siliziumstrukturen sind daher sehr stark photolumineszierende Materialien. Das *surface state model* [2, 3] geht von dem Ansatz aus, daß das im Kristallit photogenerierte Elektron-Loch-Paar in Oberflächenzuständen, die energetisch in der Bandlücke liegen, eingefangen wird und von dort rekombiniert. Noch immer ungeklärt sind dabei der Transportmechanismus der beteiligten Anregungen und die für die Lumineszenz verantwortlichen Oberflächenzustände, die stark an ihre chemische Umgebung gekoppelt sind.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften synthetisierter Siliziumstrukturen ist hilfreich, um die elektronischen Eigenschaften und den mikroskopischen Photolumineszenzmechanismus in Nanokristallen zu verstehen. Lokale Siliziumstrukturen mit relevanter chemischer Umgebung können durch eine kontrollierte Synthese modelliert und untersucht werden. Die optischen Eigenschaften von linearen Organosilanen beruhen auf einem erlaubten HOMO-LUMO-Übergang ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) [4, 5]. Die scharfen Absorptionsbanden langer Ketten im Bereich von 3 bis 4 eV sind für die Zustandsdichteverteilung in eindimensionalen elektronischen Systemen typisch. Die Bindung in linearen Polysilanen wird mit zueinander ausgerichteten  $sp^3$ -hybridisierten Molekülorbitalen zweier Nachbaratome und entsprechenden Orbitalen der angelagerten Substituenten beschrieben. Die starke Überlagerung der  $sp^3$ -Bindungsorbitale entlang der Siliziumkette führt zu einer Delokalisierung der Bindungselektronen. Der Einfluß der Liganden auf dieses System kann je nach deren Elektronegativität zu einer stärkeren oder schwächeren Delokalisierung führen. Im chemischen Kontext bedeutet eine stärkere Delokalisierung die Destabilisierung des HOMO-Zustands der  $\sigma$ -Kettenelektronen, der dadurch energetisch steigt, und die Stabilisierung des LUMO-Zustands, der somit energetisch absinkt. Die Veränderung der HOMO-LUMO-Lücke führt zur Verschiebung der Absorptionsbanden und der Lumineszenz. Sinkt die Kettenlänge unter 20 Siliziumatome, werden Absorption und Photolumineszenz blauverschoben, und die Quantenausbeute sinkt. Ursache hierfür ist ein *quantum confinement*-Effekt. Die chemisch delokalisierten Bindungselektronen werden physikalisch-räumlich lokalisiert, die HOMO-LUMO-Lücke wird aufgeweitet, und die Anzahl der Zustände sinkt. Ein analoges Verhalten erhält man auch bei dreidimensionalen Teilchen, wenn deren Größe unter *ca.* 5 nm bzw. 20 Atome sinkt. Der Einfluß von Struktur und Form sowie von Spannungen im Gitter auf die Lumineszenz ist groß. In zweidimensionalen Strukturen ist die Situation noch komplizierter. Die Bandlücke wird *quasi*-direkt. Die Exzitonen sind stark an das Netzwerk gekoppelt; dies führt zu einer großen *Stokes*-Verschiebung der Photolumineszenz.

Experimente an gezielt synthetisierten Organosiliziumverbindungen mit definiertem Sauerstoffeinbau ermöglichen Rückschlüsse auf Grenz- und Oberflächeneffekte an sauerstoff-bedeckten Siliziumkristalliten und den von uns dargestellten *nc-Si/a-SiO<sub>2</sub>*-Systemen [3]. Käfigartige Siloxane mit polyedrischer Gerüststruktur, sogenannte Silsesquioxane ( $R_n(\text{SiO}_{1.5})_n$ ), sind akzeptierte Modellverbindungen für oberflächenmodifizierte Kieselgele. Für den Vergleich zu unseren Systemen sind der Aufbau und die variable Belegung mit organischen

**Tabelle 1.** Untersuchten Silsesquioxane, Abkürzungen und Literaturverweise

	$R$	Abkürzung	Lit.
$R_6(\text{SiO}_{1,5})_6$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ ; Trimethylsiloxy		[6]
$R_8(\text{SiO}_{1,5})_8$	H		[7]
	$\text{CH}_3$ ; Methyl	Me	[7]
	$\text{C}_2\text{H}_5$ ; Ethyl	Et	[7]
	$\text{C}_3\text{H}_7$ ; Propyl	Prop	[7]
	$\text{C}_4\text{H}_9$ ; Butyl	Bu	[7]
	$\text{C}_4\text{H}_9$ ; iso-Butyl	iso-Bu	[7]
	$\text{C}_5\text{H}_{11}$ ; Pentyl	Pent	[7]
	$\text{C}_6\text{H}_{13}$ ; Hexyl	Hex	[7]
	$\text{C}_7\text{H}_{15}$ ; Heptyl	Hept	
	$\text{C}_8\text{H}_{17}$ ; Octyl	Oct	
	$\text{C}_9\text{H}_{19}$ ; Nonyl	Non	
	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ; Decyl	Dec	[8]
	$\text{ClC}_3\text{H}_6$ ; 3-Chloro- <i>n</i> -Propyl	(Cl-Pr)	[10]
	$\text{IC}_3\text{H}_6$ ; 3-Iodo- <i>n</i> -Propyl	(I-Pr)	[10]
	$\text{BrC}_3\text{H}_6$ ; 3-Bromo- <i>n</i> -Propyl	(Br-Pr)	[10]
	$\text{NSC}_4\text{H}_6$ ; isothiocyanato- <i>n</i> -Propyl	(NCS-Pr)	[10]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ ; Trimethylsiloxy		[6, 7]	
$R_{10}(\text{SiO}_{1,5})_{10}$	H		[9]
	$\text{ClC}_3\text{H}_6$ ; 3-chloro- <i>n</i> -Propyl	(Cl-Pr)	[11]
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ ; Trimethylsiloxy		
$R_{12}(\text{SiO}_{1,5})_{12}$	$\text{ClC}_3\text{H}_6$ ; 3-Chloro- <i>n</i> -Propyl	(Cl-Pr)	[11]
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ ; Trimethylsiloxy		

Substituenten genauso von Vorteil wie die hohe thermische und chemische Stabilität und die gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, die den experimentellen Zugang erleichtern. Bis auf wenige Ausnahmen beschränken sich die Synthesekonzepte für Silsesquioxane auf das Octamer, wobei bevorzugt homofunktionalisierte Octasilsesquioxane mit acht gleichen Resten  $R$  am Käfiggerüst dargestellt werden. Prinzipielle Synthesestrategien für Silsesquioxane sind:

- die hydrolytische Polykondensation trifunktionaler Monomere des Typs  $\text{XSiY}_3$  mit  $X = \text{H}$ , Halogen, Alkyl- oder funktionalisierter Alkylrest,  $Y =$  Halogen oder Alkoxyrest,
- Reaktionen mit Modifikation der Substituenten bei existierenden Silsesquioxanen,
- die Thermolyse von Polyorganilsilsesquioxanen und
- die Silylierung von Tetraalkylammoniumsilicaten.

Einen Überblick über die von uns untersuchten Silsesquioxane gibt Tabelle 1. Darin wird auch die entsprechende Literatur bezüglich deren Beschreibung und Darstellung zitiert. Alle Silsesquioxane wurden an der Universität-Gesamtho-

chschule Paderborn synthetisiert. Durch die unterschiedlichen Ringgrößen der Käfige werden unterschiedliche Oberflächenstrukturen erschlossen. In Abhängigkeit von der Kettenlänge der Substituenten  $R$  sind die meisten Silsesquioxane farblose kristalline Festkörper. Ab  $R = C_6H_{13}$  sind sie oft zähflüssige und transparente Substanzen. Bis auf  $Me_n(SiO_{1,5})_n$ , das unlöslich ist, sind sie in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Mit zunehmender Länge der Alkylkette am Gerüst nehmen Dichte und Schmelzpunkt tendenziell ab und die Löslichkeit zu.

## Ergebnisse und Diskussion

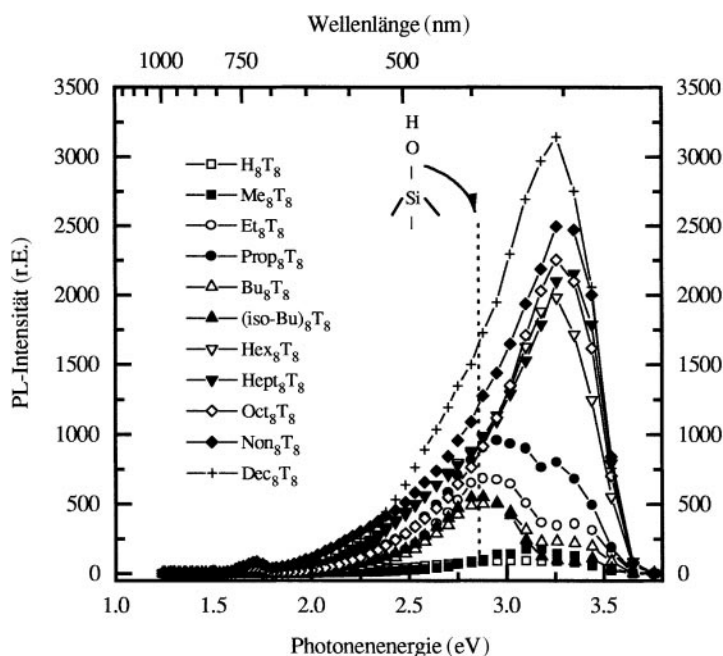
Die grundlegende Überlegung bei der Auswahl der Versuchsreihen war, die Ergebnisse nach Effekten der Käfiggröße, der Molekülgröße und der Belegung mit unterschiedlichen Substituenten zu trennen. Die Silsesquioxane wurden daher in verschiedene experimentelle Reihen aufgeteilt.

In der Alkylreihe bleibt das octamere, homofunktionalisierte Grundgerüst erhalten; die Liganden  $R$  gehen von Methyl bis zu Decyl. Zum Vergleich wird das octamere Hydridosilsesquioxan hinzugezogen. Von  $H_8(SiO_{1,5})_8$  aufwärts wird also der Substituent um je ein  $CH_2$ -Kettenelement länger. Der bestimmende Parameter ist, neben eventuell auftretenden elektronischen Effekten, die Kettenlänge der Substituenten und damit die Größe des Silsesquioxans.

Auch in der Halo-Propyl-Reihe ändern sich nur die Substituenten, wobei zusätzlich zu der Veränderung der Molekülgröße die elektronische Struktur verändernde Effekte auftreten. Die Silsesquioxane  $Prop_8(SiO_{1,5})_8$  und  $(NCS-Pr)_8(SiO_{1,5})_8$  sind zum weiteren Vergleich in dieser Reihe enthalten.

Der Einfluß der Käfiggröße wird an den Versuchsreihen der Trimethylsiloxysilsesquioxane  $((CH_3)_3SiO)_n(SiO_{1,5})_n$  der Käfiggrößen  $n = 6, 8, 10$  und  $12$  sowie an der Chloro-Propyl-Reihe und den beiden Hydridosilsesquioxanen studiert. Hierbei bleiben die Substituenten gleich, und nur die Käfiggröße ändert sich. Die Käfig- und Molekülgrößen wurden dabei aufgrund ihrer geometrischen Anordnung mit Hilfe von Bindungswinkeln und -abständen aus der Literatur abgeschätzt.

Abbildung 1 zeigt die Photolumineszenzspektren der Alkylreihe als Kristallite auf einem Siliziumsubstrat. Charakteristisch sind die breiten Banden mit geringer Intensität relativ zur Photolumineszenz in Lösung (s. Abb. 2). Im allgemeinen steigt die Intensität der Photolumineszenz mit zunehmender Molekülgröße. Einige Abweichungen von diesem Trend werden später diskutiert. Eine sehr starke Bande bei  $2.8\text{ eV}$ , die in einigen Fällen beobachtet wird, resultiert mit großer Wahrscheinlichkeit aus angelagerten OH-Gruppen durch die Lagerung der Proben an feuchter Luft. Die Proben sind dünne Schichten mit unregelmäßiger Struktur und Oberfläche, die entstehen, wenn die gelösten Silsesquioxane auf ein Siliziumwaferstück aufgebracht werden und das Lösungsmittel verdampft. An der Oberfläche werden OH-Gruppen physisorbiert, die als eigenständige Anregungs- und Rekombinationszentren fungieren. Diese Bande ist bei den Spektren aus gelösten Silsesquioxanen nicht mehr zu sehen (s. Abb. 2). Sie zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Photolumineszenz von angelagerten OH-Gruppen an  $nc\text{-Si/SiO}_2$ -Schichten [3, 16, 17]. Das gleiche Lumineszenzverhalten erhält man z.B. auch, wenn man Metalloxide oder Gläser in hochreinem Wasser kocht. Die OH-

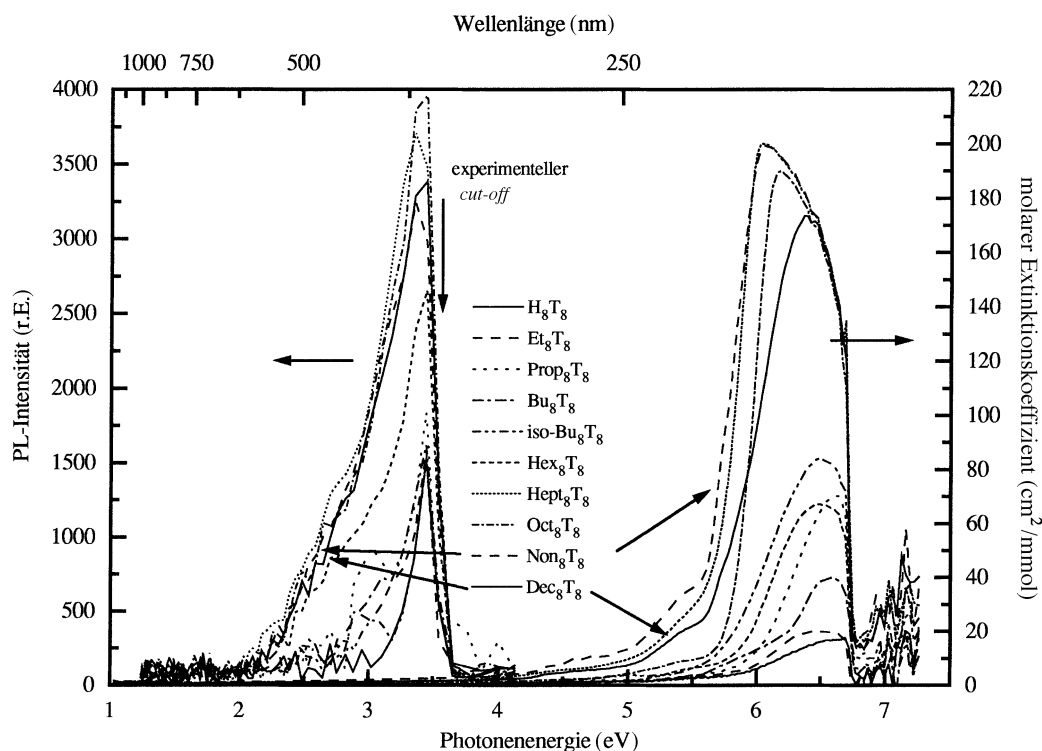


**Abb. 1.** Photolumineszenzspektren homofunktionalisierter Ottasilsesquioxane; Kristallite auf Si-Substrat, Variation der Liganden, Anregung: He-Cd-Laser, 325.4 nm, 3.8 eV

Lumineszenz verschwindet jedoch beim Tempern der Schichten, wobei die OH-Gruppen desorbieren [16, 17]. Die Peakposition der Lumineszenz ist durch den spektralen *cut-off* der Apparatur bei hohen Energien und durch die geringe Anregungsenergie von 3.8 eV verfälscht. Tendenziell geht die Peaklage jedoch mit zunehmender Kristallitgröße zu kleineren Energien.

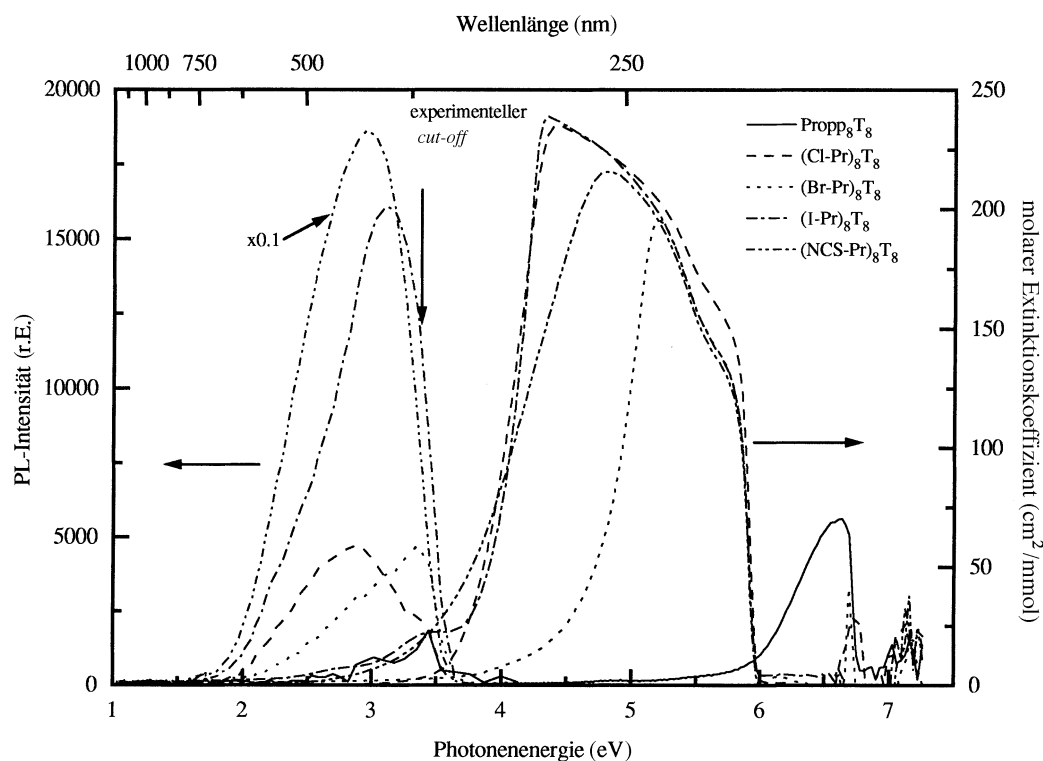
Abbildung 2 zeigt die Photolumineszenzspektren und die molaren Absorptionskoeffizienten der Alkylreihe in Pentan. Die Photolumineszenzspektren haben wesentlich schmalere Banden. Die den Si-OH-Gruppen zugeordnete Bande bei 2.8 eV wird nicht mehr beobachtet. Die integrale Intensität steigt einheitlich mit der Molekülgröße und folgt dem Absorptionsverhalten. Eine Ausnahme hiervon sind  $\text{Bu}_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ , dessen integrale Intensität zu niedrig ist, und  $\text{Hept}_8(\text{SiO}_{1.5})_8$  dessen integrale Intensität zu hoch ist.  $\text{H}_8(\text{SiO}_{1.5})_8$  als kleinstes und kein C-Atom enthaltendes Silsesquioxan paßt in das beschriebene Intensitätsverhalten. Eine Verschiebung des Peakmaximums ist wiederum wegen der geringen Anregungsenergie nicht feststellbar. Die Absorptionsspektren zeigen eine einheitliche Struktur. Nach einem leichten Anstieg der Absorption im Bereich von 2 eV bis 4.2 eV folgt eine stärkere Zunahme bis ca. 5.6 eV mit auflösbaren Absorptionsbanden bei ca. 4.4 eV, 4.6 eV und 5.4 eV. Bei höheren Energien (um 6 eV bis 6.5 eV) befindet sich jeweils die stärkste Absorptionsbande. Wie vorausgehend erwähnt, müssen bei diesen hohen Energien der spektrale *cut-off* und der Meßartefakt bei 6.7 eV beachtet werden.

Der starke Einfluß der Länge der Substituenten auf das Absorptions- und Lumineszenzverhalten äußert sich bei der Alkylreihe aus einer Zunahme der Intensitäten von Lumineszenz und Absorption mit zunehmender Molekülgröße.



**Abb. 2.** Photolumineszenz und Absorptionsspektren homofunktionalisierter Silsesquioxane in einer 0.01 molaren Pentanlösung; Variation der Liganden, Anregung: He–Cd-Laser, 325.4 nm, 3.8 eV

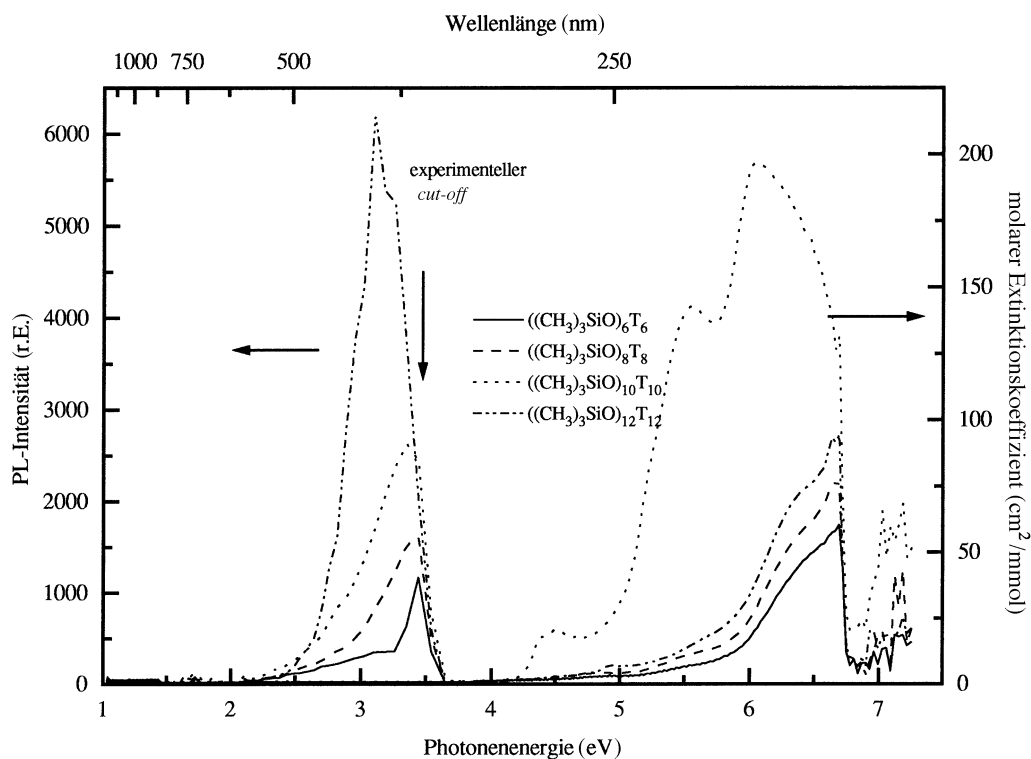
Ein solches Verhalten spricht, ungeachtet der genauen Natur des strahlenden Übergangs, für einen *Charge-transfer*-Effekt zwischen den Zuständen des  $(\text{SiO}_{1.5})_n$  Käfigs und den unbesetzten Orbitalen der Liganden. Dabei werden die Elektronen über eine relativ große Entfernung bewegt, und das Übergangsdipolmoment und somit auch die Absorption nehmen mit zunehmender Ligandengröße zu. Dies erlaubt die Interpretation der Intensitätszunahme durch den elektronenschiebenden Effekt der Alkylsubstituenten. Die Charakterisierung des strahlenden Zustandes ist jedoch wesentlich schwieriger. Nach Lit, [18] ist der energetisch tiefste erlaubte strahlende Übergang durch das *lone-pair* des Sauerstoffs im Si–O–Si-Käfigelement gegeben. Dessen Übergangsenergie liegt nach numerischer Simulation (*Hartree-Fock*) jedoch bei *ca.* 8 eV und sollte von den angelagerten Substituenten oder durch verschiedene Käfiggrößen weder in der Intensität noch in der Energie verändert werden. Demgegenüber zeigt sich in den Messungen sehr wohl eine Lumineszenz, die auch bei Energien von 3.8 eV angeregt werden kann. Als möglicher Mechanismus kann für die Lumineszenz der Übergang vom nichtbindenden (*lone-pair*) Zustand am Sauerstoff in den  $\sigma^*$ -Zustand einer Si–O-Bindung des Käfigs verantwortlich gemacht werden. Als der wahrscheinlichere Mechanismus der Photolumineszenz erscheint jedoch ein Übergang zwischen dem *lone-pair* und einem unbesetzten Zustand der Liganden (z.B.  $\sigma^*$ ). Berücksichtigt man die Tatsache, daß die *Hartree-Fock*-Rechnungen bekanntlich die HOMO-LUMO-Energiedifferenz stark überschätzen, so dürfte die Energie eines solchen *Charge-*



**Abb. 3.** Photolumineszenz und Absorptionsspektren homofunktionalisierter Silsesquioxane in einer 0.01 molaren *THF*-Lösung; Variation der Liganden, Anregung: He-Cd-Laser, 325.4 nm, 3.8 eV

*transfer*-Übergangs durchaus in dem beobachteten Bereich der Photolumineszenz von 3.8–4 eV liegen. Ein stark elektronenschiebender Ligand führt zu einer hohen Elektronendichte im O-Bindungsorbital; dies wiederum hebt den, *Lone-pair*-Zustand energetisch an und senkt den  $\sigma^*$ -Zustand ab. Dieser Effekt dürfte zur gemessenen rotverschiebenden Wirkung führen.

Abbildung 3 zeigt die Absorptions- und Photolumineszenzspektren der in *THF* gelösten Silsesquioxane der *R*-Propyl-Reihe. Sehr deutlich sind die Auswirkungen der Substituenten zu sehen.  $\text{Prop}_8(\text{SiO}_{1.5})_8$  hat sein Absorptionsmaximum bei 6.5 eV und eine nur geringe Extinktion bei der Anregungsenergie von 3.8 eV. Die Photolumineszenz ist demzufolge auch nur sehr gering. Ersetzt man das terminale H-Atom durch Cl, Br, J oder NCS, so werden die Absorptionsbanden zu kleineren Energien verschoben. Bis auf  $(\text{Br-Pr})_8(\text{SiO}_{1.5})_8$  (von 5 bis 6 eV) sind diese sehr breit (von 4 bis 6 eV) und ihre Anstiegsflanken liegen schon im Bereich der Anregungswellenlänge der Photolumineszenz. Die Intensität der Photolumineszenz ist direkt an die Extinktion bei 3.8 eV gekoppelt. Aus den Spektren der Photolumineszenz ist eine eindeutige Verschiebung der Peaklage zu erkennen. Bei  $\text{Prop}_8(\text{SiO}_{1.5})_8$  und  $(\text{Br-Pr})_8(\text{SiO}_{1.5})_8$  liegen die Peakpositionen noch nahe der Nachweisgrenze bei 3.6 eV, bei  $(\text{J-Pr})_8(\text{SiO}_{1.5})_8$  liegt der Peak bei 3.1 eV, bei  $(\text{NCS-Pr})_8(\text{SiO}_{1.5})_8$  bei 2.9 eV und bei  $(\text{Cl-Pr})_8(\text{SiO}_{1.5})_8$  bei 2.8 eV. Die starke Beeinflussung der Intensität und der Lage der Photolumineszenzbande kann hier nicht mehr allein durch die Veränderung der Molekülgröße erklärt werden. Eine Überlagerung



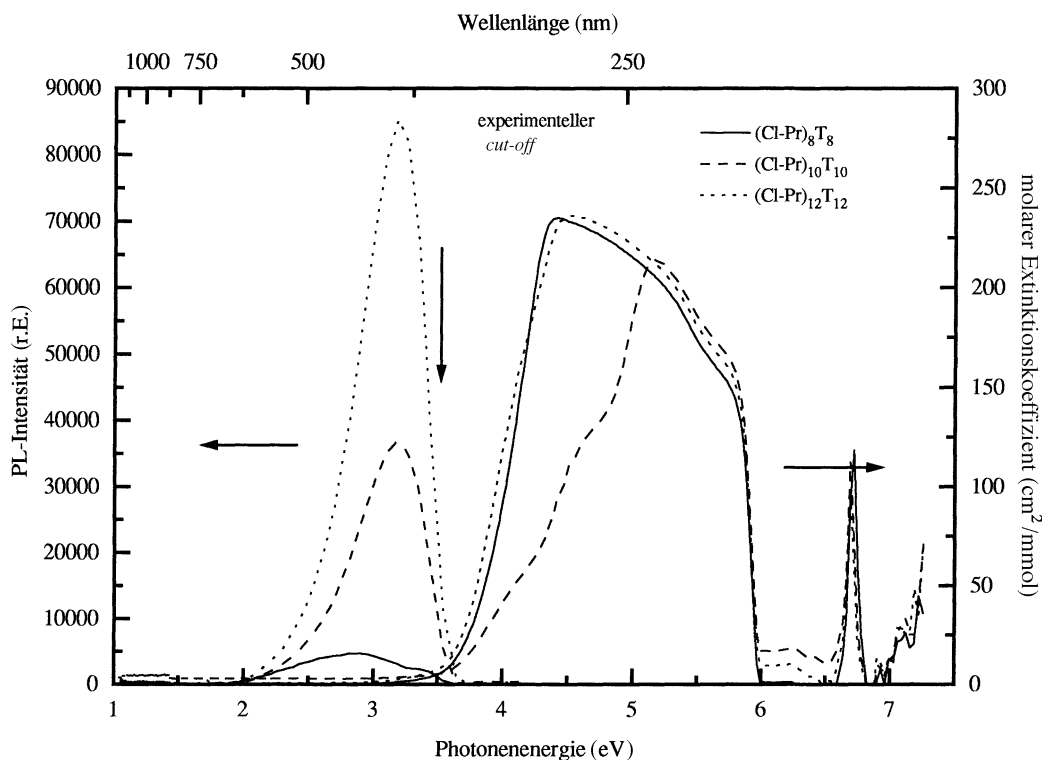
**Abb. 4.** Photolumineszenz und Absorptionsspektren homofunktionalisierter Silsesquioxane in einer 0.01 molaren *THF*-Lösung; Variation der Käfiggröße, Anregung: He-Cd-Laser 325.4 nm, 3.8 eV

von weiteren chemischen Effekten neben dem elektronenschiebenden Effekt erscheint zwingend.

Eine weitere charakteristische Auffälligkeit ist der Zusammenhang der Peaklage der Photolumineszenz der einzelnen Silsesquioxane mit der Lage der jeweils zugehörigen Absorptionsbande. Die Verschiebung von Absorptionskante und Lumineszenzmaximum bleibt für alle Silsesquioxane fast konstant. Dies legt den Schluß nahe, daß jeweils die gleichen Transportmechanismen zu den Übergängen führen. Die relativ starke Verschiebung von *ca.* 1 eV deutet auf eine starke Phononen- bzw. Schwingungsbeteiligung hin.

Abbildung 4 zeigt die Spektren der Trimethylsiloxysilsesquioxane (*THF*-Lösung). Die integrale Intensität der Photolumineszenz pro Si-O-Bindung steigt von  $n = 6$  zu  $n = 8$  um den Faktor 1,4, von  $n = 8$  zu  $n = 10$  um 1.5 und von  $n = 10$  zu  $n = 12$  um den Faktor 1.6. Dabei verschiebt sich die Peaklage von *ca.* 3.4 eV beim 6er-Käfig auf *ca.* 3.1 eV beim 12er-Käfig. Das Absorptionsverhalten von  $((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_{10}(\text{SiO}_{1.5})_{10}$  unterscheidet sich völlig vom dem der übrigen Silsesquioxane. Mit zunehmender Energie nimmt die Absorption stetig zu und zeigt nach einem langsamen Anstieg bis 4 eV eine deutliche Bandenstruktur mit sehr hoher Absorption, während die restlichen Silsesquioxane eine geringer ausgeprägte Bandenstruktur mit kleiner Absorption zeigen, die mit der Käfiggröße steigt. Die Ursache für dieses Verhalten kann nur in einer starken Veränderung der elektronischen Struktur aufgrund chemischer Effekte am 10er-Käfig liegen.

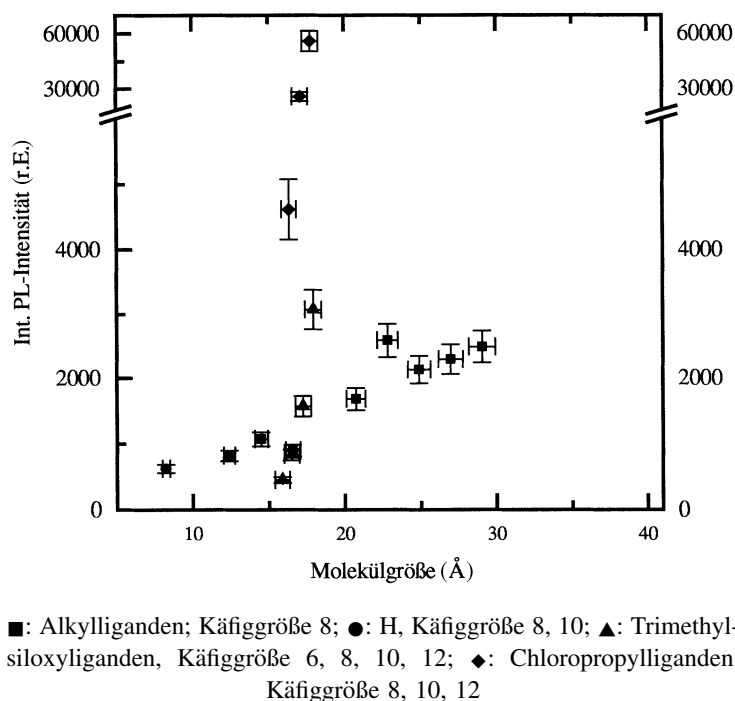




**Abb. 5.** Photolumineszenz und Absorptionsspektren homofunktionalisierter Silsesquioxane in einer 0.01 molaren *THF*-Lösung; Variation der Käfiggröße, Anregung: He-Cd-Laser, 325.4 nm, 3.8 eV

Auch bei der Chloro-Propyl-Reihe, deren Absorptions- und Photolumineszenzspektren Abbildung 5 zeigt, ist das Absorptionsverhalten des 10er-Käfigs uncharakteristisch. Die Absorption liegt bis *ca.* 3.5 eV deutlich über denen des 8er- und 12er-Käfigs, ab 3.5 eV jedoch weit darunter. Die Absorptionsbanden der ganzen Reihe sind gegenüber der Hydrido- und der Trimethylsiloxysilsesquioxane um *ca.* 1 eV rotverschoben. Die Stokes-Verschiebung zwischen Photolumineszenz- und Absorptionsbanden ist kleiner, und die Peakmaxima der Photolumineszenz zeigen mit steigender Käfiggröße eine eindeutige Blauverschiebung. Die Verschiebung zu höheren Energien ist im vorgeschlagenen Übergang vom *Lone-pair*-Zustand des Sauerstoffatoms zum  $\sigma^*$ -Zustand der Liganden (oder der Si-O-Bindung?) mit einem energetischen Absinken des *Lone-pair*-Zustands oder einer Anhebung des  $\sigma^*$ -Zustands gleichzusetzen. Die Intensität der Photolumineszenz pro Si-O-Bindung steigt um den Faktor 4.4 bzw. 1.83 für die Käfiggrößen 8/10 bzw. 10/12. Insgesamt zeigt die Chloro-Propyl-Reihe sehr starke Lumineszenz.

Um eine weiterführende Interpretation der gemessenen Spektren zu ermöglichen, wurde die Photolumineszenz der Silsesquioxane auf das Vorhandensein eines Polarisationsgedächtnisses untersucht. Ein Polarisationsgedächtnis bedeutet, daß ein großer Anteil der emittierten Photonen die gleiche Polarisation hat wie die anregenden Photonen. Dies ist ein Hinweis auf eine sehr starke Kopplung bzw. Identität des Anregungszentrums mit dem Rekombinationszentrum. Alle vermes-



**Abb. 6.** Integrale Intensität der Photolumineszenzspektren der homofunktionalisierten Silsesquioxane vs. Molekülgröße (Durchmesser); Anregung: He–Cd-Laser, 325.4 nm, 3.8 eV

senen Silsesquioxane zeigen jedoch kein Polarisationsgedächtnis. Die angeregten Zustände sind also über einen Transportmechanismus an die Rekombinationszentren gebunden, bei dem die Information über die Polarisierung verlorengeht. Der Transportmechanismus und anschließende radiative Prozeß ist sehr schnell. Die vermessene Abklingzeit der Photolumineszenz liegt bei allen Silsesquioxanen unterhalb der Zeitauflösung unserer Apparatur (3 ns). Auch dies spricht für einen *Charge-transfer*-Mechanismus der Photolumineszenz.

Um einen Überblick über den Einfluß der Molekülgröße auf die integrale Intensität der Photolumineszenz zu erhalten, wurde beides gegeneinander aufgetragen. Abbildung 6 zeigt den linearen Anstieg der Intensität mit der Molekülgröße bei der Alkylreihe.  $\text{Bu}_8(\text{SiO}_{1.5})_8$  liegt leicht unterhalb dieser Relation,  $\text{Hept}_8(\text{SiO}_{1.5})_8$  liegt darüber. Bei dem Herausfallen dieser Silsesquioxane aus der Intensität-Größen-Relation könnte es sich um Effekte kritischer Kettenlängen der Alkylsubstituenten handeln, bei denen stärkere Veränderungen der elektronischen Struktur auftreten (siehe auch Diskussion der Chloro-Propyl-Reihe).

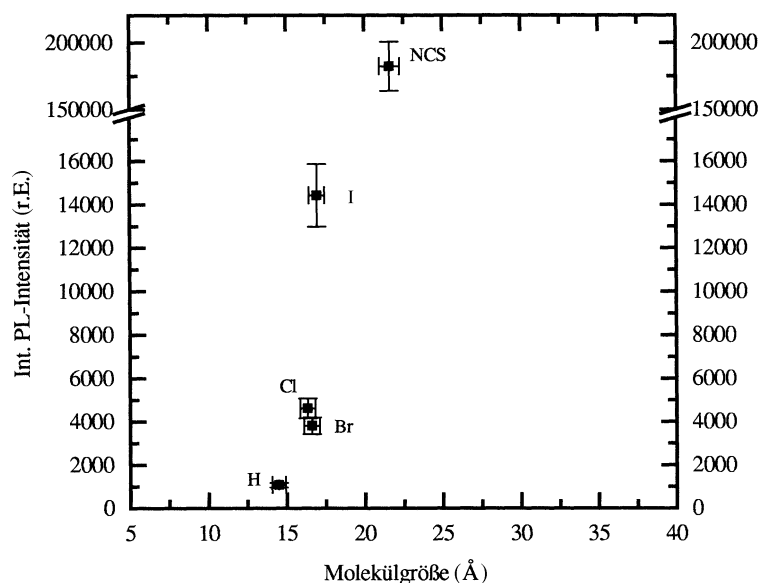
Die Zunahme der Photolumineszenzintensität der Trimethylsilyloxy-silsesquioxanreihe ist ebenfalls deutlich. Beide experimentellen Reihen zeigen neben der Intensitätssteigerung von Lumineszenz und Absorption mit steigender Größe bzw. Länge der Substituenten eine tendenzielle Rotverschiebung der Photolumineszenz und der Anstiegsflanke der Absorption. In der Absorption sind zusätzlich Bandenstrukturen zu erkennen.

Alle diese experimentellen Fakten deuten auf einen „*Charge-transfer*“-Effekt hin. Mit steigender Länge der Substituenten wird Elektronendichte vom Liganden in den Silsesquioxankäfig geschoben und damit dort die Elektronendichte erhöht. Die Polarisierbarkeit der Si–O–Si-Bindungsstruktur sowie das gesamte Dipolmoment des Moleküls werden größer und sind die Ursache der steigenden Intensität von Absorption und Lumineszenz. Typisch für einen *Charge-transfer*-Effekt ist auch die Rotverschiebung der beeinflussten Zustände. Durch die höhere Elektronendichte in der C–Si–O-Struktur wird die Orbitalüberlappung der C–Si und Si–O-Zustände stärker. Sie nehmen in der Folge eine intermediäre Stellung ein. Die Zustandslücke der Si–O-Bindung wird kleiner, die der C–Si-Bindung größer. Eine weiterführende Interpretationsmöglichkeit bei der Trimethylsiloxylreihe ist eine einsetzende Delokalisierung der Bindungorbitale über die gesamte Käfigstruktur. Die größere Orbitalüberlappung führt zur Aufhebung der Zustandseinstartung der Bindungszustände. Die entstehenden Zustandsbänder haben eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke. Die tendenzielle Blauverschiebung und Intensitätseinbuße bei kleinen Käfigen verhält sich dann nach einem analogen Modell, wie es im Abschnitt über Lumineszenz aus Organosilanen erklärt wurde. Die delokalisierten Elektronen werden physikalisch-räumlich lokalisiert.

Im Absorptionsspektrum kann die starke Bande bei hohen Energien dem optisch erlaubten  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang zugeordnet werden. Das Intensitätsverhalten und die Rotverschiebung werden durch den *Charge-transfer*-Effekt erklärt. Die Photolumineszenzanregung bei 3.8 eV liegt jedoch energetisch weit unterhalb dieser Bande bei nur geringer Absorption. Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich um einen  $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang handelt, bei dem Elektronen aus den *Lone-pair*-Zuständen am Sauerstoff angeregt werden. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sollten relativ gering sein. Der Einfluß des *charge transfers* auf die energetische Lage der *lone pairs* sollte jedoch (analog zu oben Gesagtem) zu einer höheren Übergangswahrscheinlichkeit und Rotverschiebung der Photolumineszenz führen.

Abbildung 7 zeigt die Photolumineszenzintensität der *R*-Propylreihe gegen die Molekülgröße. Der Elektronegativität der terminalen Atome folgend, sollte der elektronenschiebende Effekt zwischen den Liganden und dem  $(\text{SiO}_{1.5})_n$  Käfig gegenüber dem reinen Propylsubstituenten sinken. In der Reihenfolge H, I, Br, Cl (mit steigender Elektronegativität) liegt der NCS-Rest wahrscheinlich zwischen H und I. Der *Charge-transfer*-Effekt auf den Käfig wird mit zunehmender Elektronegativität kleiner. Dies unterstützt den vorgeschlagenen *Charge-transfer*-Mechanismus der Photolumineszenz, bei dem Elektronen aus dem *lone pair* am Sauerstoff in unbesetzte Orbitale der Liganden angeregt werden.

Eine weitere Stützung erfährt diese Interpretation bei der Analyse der Intensität und der Peaklage der Photolumineszenz der Chloropropylsilsesquioxane bei Variation der Käfiggröße. Abbildung 6 zeigt die Photolumineszenzintensität bei Variation der Käfiggröße. Der Intensitätszuwachs pro Si–O-Bindung beim Übergang vom 8er- auf den 10er- Käfig beträgt 4.4 und vom 10er- auf den 12er-Käfig 2.4. Gleichzeitig stellt man eine sehr starke Blauverschiebung der Photolumineszenz beim Übergang vom 8er- auf den 10er-Käfig und eine wesentlich geringere Blauverschiebung beim Übergang vom 10er- auf den 12er-Käfig fest. Diese Verschiebung könnte mit dem oben vorgeschlagenen Modell erklärt werden. Sowohl die Peakverschiebung als auch der Intensitätszuwachs mit



**Abb. 7.** Integrale Intensität der Photolumineszenzspektren der homofunktionalisierten Silsesquioxane vs. Moleküldurchmesser; Anregung: He–Cd-Laser, 325.4 nm, 3.8 eV; Käfiggröße:8, Variation der *R*-Propyl Liganden (*R* = H, Cl, Br, J, NCS)

der Käfiggröße kann durch die veränderte Elektronendichte in der C–Si–O-Bindung erklärt werden.

### Schlußfolgerungen

Zusammenfassend kann man sagen, daß Silsesquioxane ausgeprägte und interpretierbare opto-elektronische Eigenschaften zeigen. Einflußnehmende Größen sind die Käfiggröße und die angelagerten Substituenten. Bei der verwendeten Anregungsenergie von 3.8 eV kann aber kein erlaubter  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang angeregt werden, sondern nur ein verbotener  $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang. Das *Charge-transfer*-Modell läßt eine Interpretation der experimentellen Daten zu. Eine höhere Elektronendichte in der C–Si–O-Bindung führt zur Delokalisierung der Bindung-orbitale und somit zur Absenkung der Energielücke. Dabei liegt noch keine vollständige Delokalisierung über den Käfig vor, so daß noch molekulartige Spektren mit bereits breiten optischen Banden entstehen. Eine starke Phononenbeteiligung, die auch im Absorptionsspektrum sichtbar wird, sichert eine meßbare Übergangswahrscheinlichkeit des vorgeschlagenen  $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergangs. Eine Rotverschiebung bis in den Bereich von 2.8–2.9 eV durch die Wahl entsprechender Substituenten ist möglich. In Bezug auf Lumineszenzphänomene in reinen Si-Systemen und *nc-Si/a-SiO<sub>2</sub>*-Grenzflächen ist somit ein wichtiges Bindeglied verfügbar, das zur Klärung der roten Lumineszenz aus den Grenzschichten beiträgt. Der hier vorgeschlagene Mechanismus der Photolumineszenz muß trotz seiner guten Übereinstimmung mit den vorhandenen experimentellen Daten als vorläufig betrachtet werden.

Es stellt sich die Frage, ob die beobachtete Photolumineszenz nicht durch Verunreinigungen oder Defekte an einem Teil der Silsesquioxane (z.B. Si-Si Bindungen im  $(\text{SiO}_{1,5})_n$ -Käfig) erklärt werden könnte. Dies kann aus folgenden Gründen ausgeschlossen werden: Alle Substanzen wurden mittels NMR-Spektroskopie sorgfältig auf mögliche Verunreinigungen überprüft. Berücksichtigt man die Nachweisgrenze der NMR-Spektroskopie von *ca.* 1 mol% und die Tatsache, daß die relative Effizienz der Photolumineszenz im Vergleich zum nanokristallinen Silizium (*nc*-Si) bis um einen Faktor von fast 1000 ( $R = \text{NCS-Pr}$ ) höher ist und die Quantenausbeute der Photolumineszenz von *nc*-Si *ca.* 3–5% beträgt, so müßte die Quantenausbeute solcher Verunreinigungen bzw. Defekte den Wert von mehreren tausend erreichen, was eindeutig auszuschließen ist.

Um das Verständnis des Mechanismus der Photolumineszenz weiter zu verbessern, sollen demnächst die Anregungsspektren gemessen sowie der Effekt einer Variation des Lösungsmittels untersucht werden. Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung der Silsesquioxane für opto-elektronische Devices kann jedoch bereits jetzt die Tatsache, daß die Photolumineszenz keinen  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang einschließt, als sehr günstig hervorgehoben werden. Die beobachtete Photolumineszenz erfolgt eindeutig zwischen Energieniveaus, deren Energieunterschied niedriger als der  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang ist. Demzufolge sollte beim Langzeiteinsatz keine Photodegradation der Moleküle auftreten.

## Experimentelles

Dem Interesse an den optischen Eigenschaften der Silsesquioxane als Modellsubstanz unserer *nc*-Si/*a*-SiO<sub>2</sub>-Schichten folgend, wurden deren UV Vis-Absorption und Photolumineszenz vermessen. Die Messungen der Photolumineszenzspektralverteilungen, der Abklingzeit und des Polarisationsgedächtnisses wurden an Apparaturen durchgeführt, die in Lit. [12, 13] beschrieben werden. Als Anregungsquellen wurden ein He-Cd-Laser (Omnichrom, Modell 3056-M-AO1,  $\lambda = 325.4$  nm, 22 mW) für die Lumineszenz und ein N<sub>2</sub>-Laser (Laser Science In-corp., Modell Vsl 337ND,  $\lambda = 337.1$  nm) für die Bestimmung der Abklingzeit verwendet. Der Laserstrahl wird auf die Probe justiert und die Lumineszenz senkrecht zur Einstrahlrichtung mit einem Monochromator (Spex, Modell 1681) spektralzerlegt gemessen. Die Detektion erfolgte mit einer Si-Diode (Hamamatsu, K3413-05) zur Aufnahme der Spektren und mit einem Photomultiplier (Burle, Modell C31034, Anstiegszeit 2.5 ns) zur Messung der Abklingzeit. Dabei wurden kristalline Silsesquioxanschichten und eine 0.01 molare Lösung in Tetrahydrofuran (*THF*) oder Pentan vermessen. Zur Bestimmung des Polarisationsgedächtnisses wurde der He-Cd-Laser verwendet. Dessen Polarisations Ebene wird definiert gedreht und die Intensität der Lumineszenz mit einem Analysator parallel und senkrecht zur ursprünglichen Polarisations Ebene gemessen. Ein Depolarisator vor dem Monochromator macht die Korrektur auf dessen polarisationsabhängige Transmission unnötig. Das Verhältnis  $\rho(\theta) = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$  der Intensitäten bei senkrechter ( $I_{\perp}$ ) und paralleler ( $I_{\parallel}$ ) Analysatorstellung geben in Abhängigkeit von der Polarisatorstellung ( $\theta$ ) an, ob sich ein detektiertes Photon an das anregende Photon erinnert.

Die Absorptionsspektren wurden an einem Lambda 9 (Perkin Elmer) Spektrometer im Bereich von 170–1200 nm repetitiv vermessen und zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses gemittelt. Man erhält den molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  aus dem *Lambert-Beerschen* Gesetz ( $A = \varepsilon[J]d = -\log(I_E/I_A)$ ) mit  $A =$  Extinction,  $[J] =$  Konzentration der untersuchten Substanz,  $d =$  durchstrahlte Dicke der Probe und  $I_E$  bzw.  $I_A =$  transmittierte bzw. Anregungsintensität.

Hochreines und UV-spektroskopietaugliches Pentan und *THF* werden als Standardlösungsmittel analog zu ähnlichen Substanzen verwendet [14, 15]. Die Lösungen wurden durch Wägung der

Silsesquioxane und Pipettierung des Lösungsmittels hergestellt. Der Fehler der Molarität bei der Herstellung und durch Verdampfen des Lösungsmittels während der Messung ist kleiner 1%. Zur Bestimmung der Extinktion wurde der Absorptionsanteil des Lösungsmittels und der verwendeten UV-tauglichen Küvette aus Spektrosil abgezogen.

Da der Moleküldurchmesser der Silsesquioxane im Bereich von 0.8 nm bis zu 4 nm liegt, wurde auch ein eventueller Einfluß der *Rayleigh*-Streuung abgeschätzt. Selbst für das größte untersuchte Silsesquioxan ( $Q_8M_8^{32\text{Allyl}}$ , Durchmesser 4 nm) liegt der Effekt unterhalb der Meßfehler.

Bei den Absorptionsspektren der Silsesquioxane fiel bei hohen Energien (ab *ca.* 6.3 eV) ein systematisches Absinken der Extinktion und bei *ca.* 6.7 eV ein Peak auf. Dabei handelt es sich um einen gerätebedingten spektralen *cut-off* bzw. um ein Meßartefakt. Mit einer Eichmessung wurde dieser Effekt bestätigt und muß bei der Diskussion beachtet werden.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG) unterstützt.

## Literatur

- [1] Canham LT (1990) *Appl Phys Lett* **57**: 1046
- [2] Koch F, Petrova-Koch V, Muschnik T, Nikolov A, Gavrilenco V (1993) *Mater Res Soc Symp Proc* **283**: 197
- [3] Veprek S, Wirschem T (1997) In: Hummel E (ed) *Handbook of Optical Properties, Vol II, Optics of Small Particles, Interfaces and Surfaces*. CRC Press, Boca Raton
- [4] Miller RD, Michl J (1989) *Chem Rev* **89**: 1359
- [5] Kanemitsu Y (1995) *Physics Reports* **263**: 1
- [6] Dittmar V (1993) Dissertation, Universität-GH Paderborn
- [7] Voronkov MG, Lavrentyev V (1982) *Top Curr Chem* **102**: 199
- [8] Bassindale AR, Gentle TA (1993) *J Mater Chem* **3**: 1319
- [9] Frye CL, Collins WT (1970) *J Am Chem Soc* **92**: 5586
- [10] Dittmar U, Hendan BJ, Flörke U, Marsmann HC (1995) *J Organomet Chem* **489**: 185
- [11] Rikowski E, Marsmann HC (1997) *Polyhedron* **16**: 3357
- [12] Veprek S, Wirschem T, Rückschloß M, Perna S, Ossadnik C, Dian J, Gregora I (1996) *Mater Res Soc Symp Proc* **405**
- [13] Veprek S, Rückschloß M, Landkammer B, Ambacher O (1993) *Mater Res Soc Proc* **298**: 117
- [14] Kanemitsu Y (1995) *Physics Reports* **263**: 1
- [15] Kanemitsu Y, Suzuki K, Kyushin S, Matsumoto H (1995) *Phys Rev B* **51**: 13103
- [16] Tamura H, Rückschloß M, Wirschem T, Veprek S (1994) *Appl Phys Lett* **65**(12)
- [17] Rückschloß M, Wirschem T, Tamura H, Ruhl G, Oswald J, Veprek S (1995) *Lumin J* **63**: 279
- [18] Schneider R (1997) Universität Bielefeld, Diplomarbeit und persönliche Mitteilung

*Received June 19, 1998. Accepted August 5, 1998*