

多孔硅/激光染料复合体的发光*

马玉蓉 李清山 李 鹏 方容川*

(中国科学技术大学物理系, 结构分析开放实验室, 合肥 230026)

摘 要 将激光染料分子有效地嵌入多孔硅中, 获得多孔硅/染料分子复合体。嵌入微量染料分子时, 复合体的发光兼有多孔硅和激光染料两者的发光特征, 增加染料分子的嵌入量, 复合体的发光增强, 荧光的时间响应快, 脉宽窄, 主要表现为激光染料的发光特性。复合体的发光峰位比染料的乙醇溶液有明显兰移。

关键词 多孔硅, 激光染料, 荧光。

1 引 言

自从 Canham 报道了用电化学方法在室温下制备出发可见光的多孔硅^[1], 激起了人们对多孔硅发光研究的兴趣。多孔硅的发光大多在橙红波段, 虽然也有发兰光多孔硅的报道^[2], 但发光效率很低。目前有关多孔硅的研究, 除了发光机制以外, 尚有许多重要问题有待解决, 诸如提高发光效率, 稳定性以及响应速度等。这些问题单从改进多孔硅的制备方法来解决, 似乎很困难, 以致于使多孔硅发光性能的改善具有相当大的难度。

激光染料具有良好的发光性能, 它的发光效率高, 响应速度快, 持续时间短等, 这些优点对光电子技术中数据和信息的快速传输极为有利。作为激光器的工作物质, 染料通常是在溶液状态下工作的, 如果能将染料分子装载在多孔硅介质中, 制备成复合体的发光物质, 使其在载体上的发光具有染料荧光的优点^[3], 无疑是一项很有意义的工作。

本文利用多孔硅中非常高的空隙率, 将密集的具有纳米尺寸的小孔作为“容器”, 有效地嵌入激光染料分子, 得到多孔硅/激光染料复合体, 并研究其发光性质。实验证明, 新复合体的发光效率大大提高, 发光特性与嵌入染料分子的多少有关, 当有少量染料分子嵌入时, 复合体的发光主要呈现原多孔硅的发光成分和性质, 染料分子的发光较弱; 当有较多数量的染料分子进入多孔硅的空隙时, 发光主要以染料为主, 其强度增高, 响应速度变快, 脉宽变窄, 完全呈现出染料的发光特性, 而且发光峰位波长比在乙醇溶液中的发光峰位波长有兰移。说明染料分子嵌入多孔硅以后, 受到空隙小孔的影响, 可能存在尺寸限制效应。文中多孔硅/染料复合体的发光时间响应也进行了研究。

* 国家自然科学基金和中科院长春物理所激发态物理开放实验室资助课题。

收稿日期: 1994年12月20日; 收到修改稿日期: 1995年2月27日

2 实验结果

多孔硅是用常规方法制备的, 衬底为双面抛光的 N-Si(100), 电阻率为 3~5 Ωcm , 氢氟酸和无水乙醇的体积比为 7:3, 阳极化电流密度为 5 mA/cm^2 , 制备时间为 30 min, 加白炽灯辐照。制备出的多孔硅样品在紫外灯照射下可以看到明亮的橙红色发光。将多孔硅样品放在不同浓度的 Rh6G 乙醇溶液中浸泡, 经过 30 min 后取出晾干, 再用乙醇清洗表面, 形成多孔硅/染料复合体。用国产的 44 W 光栅单色仪 Ar^+ 激光器组装的荧光谱仪测试样品的荧光光谱如图 1 所示。图 1 中 a 曲线为多孔硅的荧光曲线; 曲线 b 为用较低浓度 (10^{-6} mol/l) 的 Rh6G 嵌入多孔硅形成复合体的发光光谱; 曲线 c 为用较高浓度 (10^{-4} mol/l) 的 Rh6G 制成复合体的发光光谱。多孔硅发光在长波段, 光谱范围宽, 发光强度低。当有少量的染料分子进入多孔硅时, 发光仍以多孔硅为主, 染料分子的发光很弱, 在曲线 b 中, 543 nm 处出现的小肩峰是 Rh6G 的发光。当嵌入较多的染料分子时, 复合体的发光主要来自于 Rh6G, 峰值强度大大增高, 发光波长移向短波方向, 荧光范围变窄, 完全呈现出 Rh6G 的发光特征。此时, 已测不出多孔硅的发光。

用不同浓度的 Rh6G 乙醇溶液的染料分子分别装入相同条件下制备的多孔硅载体中, 形成复合体的系列样品, 测得这些样品的发光光谱如图 2 所示。曲线 a, b, c, d 分别表示 Rh6G 染料在乙醇中的浓度为 $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $2 \times 10^{-3} \text{ M/L}$ 时, 嵌入多孔硅后的发光光谱。为了比较, 测试出 Rh6G 乙醇溶液的荧光谱为曲线 e, 该组荧光曲线是用法国 JY-T800 拉曼光谱仪测试的, 仪器给出的横坐标用波数 (cm^{-1}) 表示, 为了便于比较, 将曲线对应的主要数据用纳米量度列于表 1。由图 1, 2 可以看出, 染料分子装载到多孔硅中的发光效率仍然较高, 比原多孔硅的发光强度 (峰值高度) 高出 20 倍左右, 图 2 中的系列样品, 由于装载的染料分子较多, 已测不出多孔硅的发光。显然, 染料分子在复合体中的发光与在乙醇溶液中的荧光相似, 随着染料浓度的增加, 发光强度增大, 荧光的半高宽度没有明显变化。不同的是, 复合体的发光峰位出现明显蓝移, 而且随着染料浓度的降低, 蓝移程度略大。

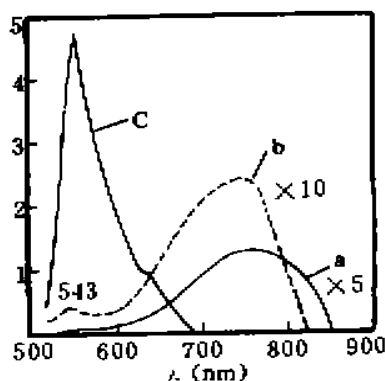


Fig. 1 Luminescent spectra of the composite

(a) Luminescence spectrum of porous silicon, (b) Luminescence spectrum of inserting trace Rh 6G dye molecules, (c) Luminescence spectrum of inserting more Rh 6G molecules

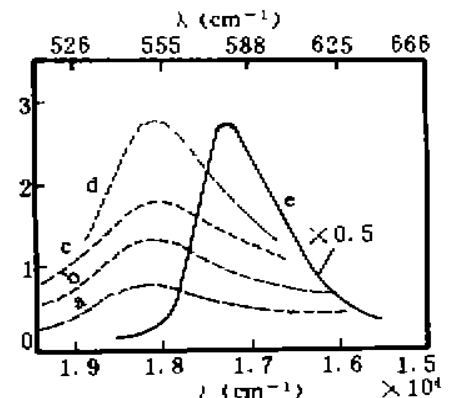


Fig. 2 Luminescence spectra of inserting different concentration of Rh 6G molecules; the concentrations of curve a, b, c, d are 1.6×10^{-5} , 8×10^{-5} , 4×10^{-4} , $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, respectively. e; for Rh 6G in alcohol

Table 1.

curve	concentration (mol/l)	peak wavelength (nm)	fluorescent of FWHM (nm)
a	1.6×10^{-5}	548	48
b	8×10^{-5}	551	45
c	4×10^{-4}	553	48
d	2×10^{-3}	554	56
e	solution of alcohol	577	39

对复合体发光的时间响应特性的测试是用 2000 型三倍频的 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 锁模激光激发, 用 C1370 型条纹相机接收的。激发光波长 350 nm, 脉冲宽度 150 ps, 单脉冲功率 $5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$, 测得荧光的时间响应波形如图 3 所示。其中曲线 a 是未装入染料分子的多孔硅样品的荧光响应波形, 横坐标为时间轴从右往左延伸, 每道宽度为 10.71807 ps, 纵坐标为荧光强度, 接收器的放大倍数为 50。曲线 b 和 c 分别表示 Rh6G 的乙醇溶液和复合体的荧光时间响应波形, 横坐标每道宽度 5.89180 ps, 接收器放大倍数为 5, 图中 b 曲线横向展宽 4 倍, c 曲线展宽 2 倍。将这三个波形的主要数据计算后列于表 2。可以看出, 染料分子嵌入多孔硅以后, 荧光的上升、下降时间和脉冲半高宽度均与在乙醇溶液中的特征相似, 而比多孔硅的荧光时间特性改变了很多, 上升和下降时间缩短, 脉宽变窄, 而发光强度的幅值则大大增强。

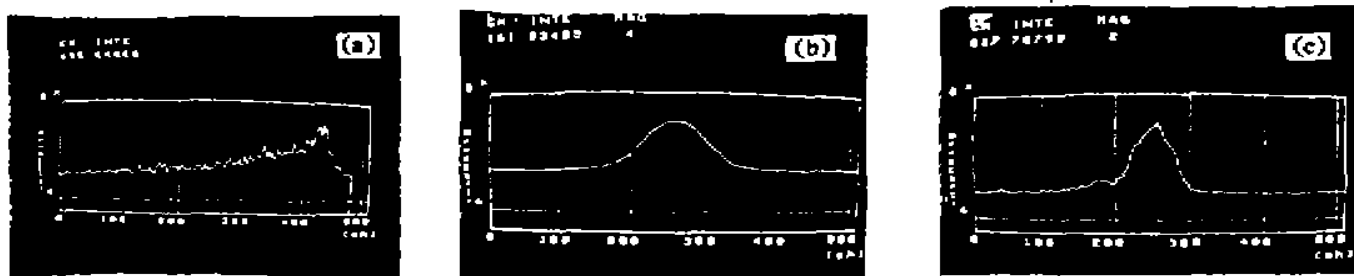


Fig. 3 Fluorescent time response curves

a. porous silicon, b. Rh 6G in alcohol solution, c. porous silicon/Rh 6G composite

Table 2.

curve	sample	rise time (ps)	descent time (ps)	FWHM (ps)
a	porous silicon	460	4200	1230
b	dye+alcohol	90	95	160
c	composite	90	120	180

除了 Rh6G 染料以外, 作者还用吡啶, 甲酚紫等不同发光波长的染料分子分别装载到多孔硅中, 形成系列样品, 对它们的荧光光谱和时间响应特性测试的结果, 与 Rh6G 相似。只是不同染料制备的复合体的发光波长和效率不同而已。

3 讨 论

本来发光的多孔硅, 嵌入较多的染料以后, 多孔硅的发光消失, 可能的原因是染料分子较多地进入多孔硅的空隙中, 使多孔硅中对发光有贡献的部分得不到应有的激发; 或者即使多孔硅中的硅丝有微弱的发光, 也难以有效地透过硅丝表面的染料分子发射出来。而当嵌入的染料分子较少时, 多孔硅和染料分子的发光都能测出, 说明染料分子进入到多孔硅的空隙

中,对硅丝有阻碍作用。同样的染料分子在不同状态下的发光行为不同,Rh6G染料堆积在硅片上成固体状态,其发光强度降低而发光波长红移,将它们装载到多孔硅空隙中,发光峰位便蓝移,可归结为多孔硅内小孔对染料分子的隔离作用,使染料分子不可能象在硅片上那样的堆集,也不像在液体中染料分子间不可避免地发生相互作用。关于染料分子吸附在多孔硅空隙中的状态,目前尚不清楚,有一点可以肯定,这种吸附是相当牢固的。作者曾经做过这样的实验:将已嵌入染料分子的复合体样品,再放在无水乙醇中浸泡长达20多小时,其发光强度依旧,说明染料分子已经牢固地嵌在多孔硅的空隙中。

当用不同浓度的染料溶液嵌入相同条件下制备的多孔硅中,染料的浓度越高,复合体的发光越强,说明嵌入的染料分子越多,对发光的贡献越大。

复合体发光的时间响应特性明显比多孔硅好,主要表现在发光效率高,响应时间快,持续时间短,也就形成发光功率高。它的发光波长与嵌入的染料种类有关。如果装入短波长的染料,可使复合体的发光波长比原多孔硅短的多。另外,复合体的发光光谱的带宽比原多孔硅也窄得多。以上这几方面,都大大地改善了多孔硅的发光性能,对硅载体材料的发光在光电子技术中的应用展示了新的前景。

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57(10): 1046~1048
- [2] X. Y. Hou, G. Shi, W. Wang *et al.*, Large blue shift of light emitting porous silicon by boiling water treatment. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62(10): 1097~1098
- [3] L. T. Canham, Stable and efficient green light generation by intracavity frequency doubling of Nd:YVO₄ lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63(3): 299~301

Luminescence of Porous Silicon/Laser Dye Composite System

Ma Yurong Li Qingshan Li Peng Fang Rongchuan

(Department of Physics, Structure Analysis Laboratory,

University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 20 December 1994; revised 27 February 1995)

Abstract Porous silicon/laser dye composite was obtained by efficiently inserting laser dye into porous silicon. The composite shows luminescent property of both the porous silicon and the laser dye when inserting trace dye. Increasing the insert of dye molecules, luminescence of the composite increases, the rise time becomes faster, the pulse width of the luminescence narrows, and the composite shows mainly the luminescent property of laser dye. The luminescence peak position of the composite shifts clearly to the blue compared to that of the same dye in alcohol solution.

Key words porous silicon, laser dye, luminescence.