

SiNWs:Tb³⁺ 的光学稳定性及 Si 纳米线对其发光特性的影响

杨瑞臣¹, 耿小丕¹, 范志东^{1*}, 李旭², 马蕾³, 高永慧¹, 付莹¹, 王欣欣⁴

1. 承德石油高等专科学校数理部, 河北 承德 067000
2. 河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002
3. 河北大学电子信息工程学院, 河北 保定 071002
4. 承德石油高等专科学校计算机与信息工程系, 河北 承德 067000

摘要 荧光纳米材料不但具备纳米材料的优势, 同时还具有优异的光学性质, 被广泛应用于荧光标记、离子识别、荧光免疫分析、光学成像和医学诊断等方面。因此, 荧光纳米材料的制备、结构分析和发光特性等方面的研究备受人们的关注。为了获得发光强度大、荧光量子效率高和制备过程可控的 Si 基荧光纳米材料, 实验进一步研究了 Si 纳米线对样品发光特性的影响和样品的光学稳定性。首先, 基于固-液-固生长机制, 在反应温度为 1 100 °C、N₂ 气流量为 1 500 sccm、生长时间为 15~60 min 等工艺条件下, 分别以“抛光”和“金字塔”织构表面的单晶 Si(100)为衬底, 生长出不同长度和分布的 Si 纳米线; 以 Au 或 Au-Al 合金膜层作为金属催化剂, 生长出密度分别约为 10⁸ 和 10¹⁰ cm⁻² 的 Si 纳米线; 然后, 利用 L4514 自动控温管式加热炉, 基于高温固相法, 在温度为 1 100 °C、掺杂时间为 60 min 和 N₂ 气流量为 1 000 sccm 等工艺条件下, 以高纯 Tb₄O₇ (99.99%) 粉末为稀土掺杂剂对不同 Si 纳米线衬底进行稀土掺杂, 制备一系列的荧光纳米材料 SiNWs:Tb³⁺ 样品; 室温下利用 Hitachi F-4600 型荧光分光光度计, 固定激发光波长为 243 nm、激发光狭缝为 2.5 nm、发射光狭缝为 2.5 nm、扫描波长范围为 450~650 nm、光电倍增管 (photomultiplier tube, PMT) 电压为 600 V 等参数下, 测量了不同样品的光致发光特性; 最后, 实验测试了该荧光纳米材料的光学稳定性, 如时间 (0~30 d)、温度 (300~500 K)、酸碱 (pH 1 和 11)、抗光漂白 (0~120 min) 等稳定性以及水溶性和分散性。结果显示, 在衬底为“金字塔”织构表面上、生长时间为 30 min、以 Au 为金属催化剂等条件下制备的 Si 纳米线为 Tb³⁺ 掺杂衬底时, SiNWs:Tb³⁺ 的绿光发射强度较大, 其发光强峰值位于 554 nm, 属于能级 ⁵D₄ → ⁷F₅ 的跃迁, 另外在波长为 494, 593 和 628 nm 出现了三条发光谱带, 它们分别属于能级 ⁵D₄ → ⁷F₆, ⁵D₄ → ⁷F₄ 和 ⁵D₄ → ⁷F₃ 的跃迁。另外, 样品展示出了优异的时间、温度、酸碱和抗光漂白等光学稳定性, 同时还具有良好的水溶性和分散性。如温度升高到 500 K 时, 光发射强度仅降低了约 8.9% 左右; 抗光漂白能力较强, 用波长为 365 nm、功率为 450 W 的紫外光源照射 120 min, 样品的绿光发射强度无衰减; 酸、碱稳定性好, 在 pH 1 的强酸 (HCl) 溶液中 120 min 未见衰减, 在 pH 11 的强碱 (NaOH) 溶液中 15 min 内衰减较小, 随后发光强度出现了缓慢下降的趋势; 当 60 min 后, 样品的发光强度变得极其微弱。分析认为, 在 SiNWs:Tb³⁺ 表面有一层 SiO₂ 包覆层, 而 NaOH 溶液容易和 SiO₂ 发生化学反应, 随着时间延长 SiO₂ 层被破坏, 故样品发光强度降低; 样品溶于水放置 30 d 未见沉淀物, 发光亮度均匀且分散性较好。在研究了制备温度、气体流量和掺杂时间等工艺条件之后, 深入研究了 Si 纳米线自身变化对 Tb³⁺ 绿光发射的影响。该材料展示出了良好的光学稳定性、水溶性和分散性, 使其作为荧光标记物具有一定的应用价值。

关键词 Si 纳米线; Tb³⁺ 绿光发射; 光学稳定性; 荧光纳米材料

中图分类号: O462.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)03-0682-04

收稿日期: 2018-01-19, 修订日期: 2018-05-02

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (61205180), 河北省重点研发计划自筹项目 (17211307) 资助

作者简介: 杨瑞臣, 1978 年生, 承德石油高等专科学校数理部讲师 e-mail: huoxiangzhengqishui@126.com

* 通讯联系人 e-mail: fanzhidong@126.com

引 言

稀土发光材料具有荧光寿命长、发射谱半峰宽窄(15~20 nm)和 Stokes 位移大等特性,使其在生命科学研究的各个领域有着广泛而重要的应用前景^[1-4]。Tb³⁺ 荧光发射具有激发和发射光谱精细、色纯度高和强度大等特点受到了人们广泛研究。Wani^[5] 基于固态扩散法研究了 Tb³⁺ 掺杂的 BaMgP₂O₇ 荧光粉光致发光和热释发光特性。Panse^[6] 研制了 MgPbAl₁₀O₁₇:Tb³⁺ 绿色荧光粉,最佳激发光波长为 380 nm 时,发射光峰值在 545 nm,其色坐标为(0.263, 0.723)。Wu 等^[7] 证实基于 Tb³⁺ 的荧光无标记检测 RNase H(核糖核酸酶 H),最低检测限为 2 U·mL⁻¹。Kleinke 等^[8] 基于敏化的 Tb³⁺ 发光,采用优化的 G7 DNA 获得了银的检测限为 57.6 nmol·L⁻¹。Song 等^[9] 制备了粒径小于 10 nm 水溶性 CaF₂:Tb³⁺ 纳米颗粒。实验表明 Cu²⁺ 和 Fe³⁺ 能够使 Tb³⁺ 产生荧光淬灭,可用于 Cu²⁺ 和 Fe³⁺ 的检测。

为了实现材料制备过程可控,进一步研究了 Si 纳米线(Si nanowires, SiNWs)自身变化对 SiNWs:Tb³⁺ 光致发光特性(photoluminescence, PL)的影响。同时,深入研究了 SiNWs:Tb³⁺ 的光学稳定性、水溶性和分散性。

1 实验部分

首先,基于固-液-固生长机制,在反应温度为 1 100 °C、N₂ 气流量为 1 500 sccm、生长时间为 15~60 min 等工艺条件下,分别以“抛光”和“金字塔”织构表面的单晶 Si(100)为衬底,生长出不同长度和分布的 Si 纳米线;以 Au 或 Au-Al 合金膜层作为金属催化剂,生长出密度分别约为 10⁸ 和 10¹⁰ cm⁻² 的 Si 纳米线;然后,利用 L4514 自动控温管式加热炉,基于高温固相法,在温度为 1 100 °C、掺杂时间为 60 min 和 N₂ 气流量为 1 000 sccm 等工艺条件下,以高纯 Tb₄O₇ (99.99%)粉末为稀土掺杂剂对不同 Si 纳米线衬底进行稀土掺杂,制备一系列的荧光纳米材料 SiNWs:Tb³⁺ 样品;室温下利用 Hitachi F-4600 型荧光分光光度计,固定激发光波长为 243 nm、激发光狭缝为 2.5 nm、发射光狭缝为 2.5 nm、扫描波长范围为 450~650 nm、PMT 电压为 600 V 等参数下,测量了不同样品的光致发光(photoluminescence, PL)特性;最后,实验测试了该荧光纳米材料的光学稳定性,如时间、温度、酸碱、抗光漂白等稳定性以及水溶性和分散性。

2 结果与讨论

2.1 Si 纳米线对样品 PL 特性的影响

将以下三种情况生长的 Si 纳米线作为基质进行 Tb³⁺ 掺杂:(1)以抛光表面为衬底生长的 Si 纳米线分布较为均匀、密度较大且生长方向一致,而以“金字塔”织构表面为衬底生长的 Si 纳米线分布复杂、方向杂乱;(2)生长时间分别为 15、30 和 60 min 的 Si 纳米线(即不同长度);(3)Si 纳米线密度为 10⁸ 和 10¹⁰ cm⁻²。室温下,测试了样品的 PL 特性及其绿

光发射,结果如图 1 所示。

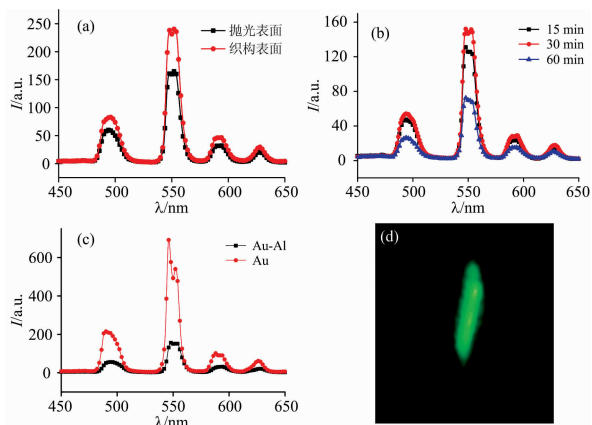


图 1 Si 纳米线对 SiNWs:Tb³⁺ PL 特性的影响

(a): 不同分布;(b): 不同长度;(c): 不同密度;(d): 绿光发射
Fig. 1 Effects of Si nanowires on PL properties of SiNWs:Tb³⁺
 (a): Different distribution;(b): Different length;
 (c): Different density;(d): Green light emission

结果显示,样品实现了较强的绿光发射。另外, Si 纳米线分布范围较大、密度较小、长度适中时 Tb³⁺ 绿光发射强度较大。因为 Si 纳米线的密度较大、较长时,纳米线交错缠绕,在一定程度上阻碍稀土粉末和纳米线的充分接触,使得大量的稀土粉末无法与 Si 纳米线反应,导致 Si 纳米线中的 Tb³⁺ 浓度较低,故发光强度弱。

2.2 光学稳定性和水溶性

理想的荧光标记物应具有光学稳定性、良好的光发射特性以及安全无毒不影响生物组织自身功能。实验测试了样品的温度稳定性、酸碱稳定性、抗光漂白能力以及水溶性和分散性。

2.2.1 温度稳定性

荧光材料的温度猝灭性能对材料发光能力和稳定性有着重要的影响。为了测试样品的光发射强度随着温度变化的关系,对其进行了不同温度(300~500 K)的 PL 特性测试,结果如图 2。

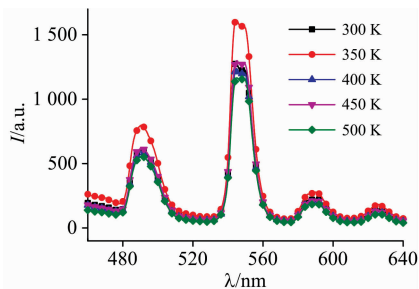


图 2 样品的温度稳定性

Fig. 2 Temperature stability of the sample

结果显示, Tb³⁺ 掺杂 Si 纳米线具有良好的温度稳定特性,温度升高到 500 K 时,发光强度仅降低了 8.9% 左右。

2.2.2 抗光漂白性

光漂白是在光照条件下使发光材料发生化学反应或是结

构改变,而失去荧光发射的特性。利用功率为 450 W、波长为 365 nm 的紫外灯对样品分别照射 30, 60, 90 和 120 min, 然后测试其荧光发射特性, 结果如图 3 所示。

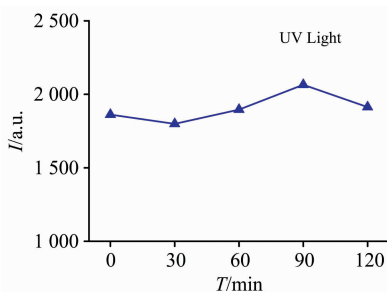


图 3 样品的抗光漂白特性

Fig. 3 Anti-photobleaching properties of the sample

结果显示, 在 0~120 min 的紫外光照射下, 样品的发光强度几乎没有发生改变。表明该方法制备的荧光纳米材料具有良好的抗光漂白能力。

2.2.3 酸碱稳定性

室温下, 测试了样品在强酸和强碱溶液中的稳定性。首先, 利用 HCl 溶液配置了 pH 1 的强酸性溶液, 室温下将样品置于 HCl 溶液中 0~120 min; 然后, 用去离子水冲洗、烘干, 测试其 PL 特性, 如图 4(a)所示。可以看出, 在经过 120 min 的强酸处理后, Tb^{3+} 的发光强度没有产生衰减。

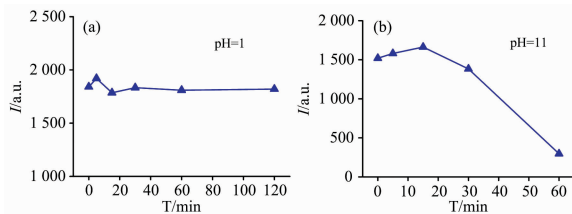


图 4 样品的酸碱稳定性

(a): 酸; (b): 碱

Fig. 4 The pH stability of the sample

(a): Acid; (b): Alkali

图 4(b)示出了样品在 pH 11 的 NaOH 溶液中的稳定性。样品在 15 min 之内保持了良好的稳定性; 随后, 发光强度出现了缓慢下降的趋势, 在 60 min 后, 样品的发光强度变得极其微弱。分析认为, 在 SiNWs: Tb^{3+} 表面有一层 SiO_2 包覆层, 而 NaOH 溶液容易和 SiO_2 发生化学反应, 随着时间延长 SiO_2 层被破坏, 故样品发光强度降低。

References

- [1] Zhu H, Shang Y L, Wang W H, et al. *Small*, 2013, 9: 2991.
- [2] Zhong Y, Ma Z, Zhu S, et al. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 737.
- [3] Stefanakis D, Ghanotakis D F. *J. Nanopart. Res.*, 2016, 18: 1.
- [4] Zhang X B, Liu C H, Wang H H, et al. *Angew. Chem. -Int. Edit.*, 2015, 54: 15401.
- [5] Wani J A, Dhoble N S, Kokode N S, et al. *Luminescence*, 2016, 32: 240.
- [6] Panse V R, Kokode N S, Dhoble S J, et al. *Luminescence*, 2016, 31: 893.

2.2.4 水溶性和分散性

作为荧光标记物要具有良好的水溶性和分散性。将制备的样品溶于纯净水中振荡 120 min; 常温下放置 24 h, 将不溶于水的沉淀物过滤掉; 然后, 将溶液置于比色皿中, 分别在波长为 365 nm 的紫外灯和自然光下观察样品发光特性, 结果分别如图 5(a)和(b)所示。

可以看出, 溶液无色透明且无沉淀。紫外光下, 样品发射出了绿色可见光, 且颜色分布比较均匀、无局部过亮的现象。表明 Tb^{3+} 掺杂的 Si 纳米线具有良好的水溶性和分散性; 另外, 溶液放置 30 d 后观察未见沉淀物, 因此适合作为荧光标记物。

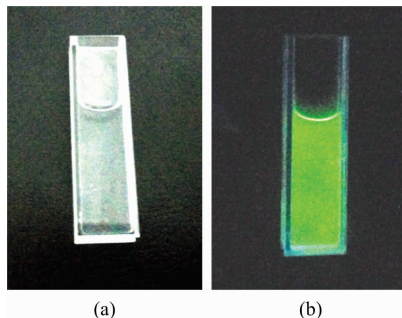


图 5 样品的水溶性、分散性及其发光特性

(a): 自然光; (b): 紫外光

Fig. 5 Water solubility, dispersity and luminescent of the sample

(a): Natural light; (b): Ultraviolet

3 结论

实验定性研究了不同 Si 纳米线分布、长度、密度对 SiNWs: Tb^{3+} 绿光发射的影响, 进而测试了样品的光学稳定性。结果表明, 在衬底为“金字塔”织构表面上、生长时间为 30 min、以 Au 为金属催化剂等条件下制备的 Si 纳米线为 Tb^{3+} 掺杂衬底时, SiNWs: Tb^{3+} 的绿光发射强度较大, 其发光强度峰值位于 554 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)。另外, 样品在温度升高到 500 K 时, 绿光发射强度仅降低了 8.9% 左右; 用波长为 365 nm、功率为 450 W 的紫外光源照射 120 min, 样品的光发射强度无衰减; 酸、碱稳定性好, 在 pH 1 的强酸(HCl)溶液中 120 min 未见衰减, 在 pH 11 的强碱(NaOH)溶液中 15 min 后开始快速衰减; 样品溶于水放置 30 天未见沉淀物, 发光亮度均匀且分散性和水溶性较好, 使其作为荧光标记物具有一定的应用价值。

[7] Wu K F, Ma C B, Liu H H, et al. Anal. Methods, 2017, 9.

[8] Kleinke K, Saran R, Liu J. Sensors, 2016, 16: 1370.

[9] Song L, Han Q, Wu S, et al. J. Lumin., 2016, 179: 236.

The Optical Stability of SiNWs: Tb³⁺ and the Effects of Si Nanowires on Its Luminescent Properties

YANG Rui-chen¹, GENG Xiao-pei¹, FAN Zhi-dong^{1*}, LI Xu², MA Lei³, GAO Yong-hui¹, FU Ying¹, WANG Xin-xin⁴

1. Department of Mathematics and Physics, Chengde Petroleum College, Chengde 067000, China

2. College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

3. College of Electronic and Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China

4. Department of Computer Information and Engineering, Chengde Petroleum College, Chengde 067000, China

Abstract Fluorescent nanomaterials not only have the advantages of nanomaterials, but also have excellent optical properties. They are widely used in fluorescent labels, ion recognition, fluorescence immunoassays, optical imaging and medical diagnostics. Therefore, researches on the preparation, structure analysis and fluorescence characteristics of fluorescent nanomaterials have received much attention. In order to obtain Si-based fluorescent nanomaterial with high luminous intensity, high fluorescent quantum efficiency and better controlling of preparation process, the effects of Si nanowires on the luminescence properties and the optical stabilities of the samples were investigated. First, based on the solid-liquid-solid growth mechanism, Si nanowires were grown under the conditions of reaction temperature of 1 100 °C, N₂ gas flow rate of 1 500 sccm and growth time of 15~60 min. The Si nanowires with different lengths and distributions were grown on single-crystal Si(100) substrates with “polishing” and “pyramid” texture surfaces respectively. And the Si nanowires with density of about 10⁸ and 10¹⁰ cm⁻² were grown with Au or Au-Al alloy film as metal catalyst. Then, a series of fluorescent nanometers SiNWs: Tb³⁺ samples were prepared using L4514 automatic temperature control tube heating furnace based on high-temperature solid-state method under the temperature 1 100 °C, doping time 60 min, N₂ gas flow rate 1 000 sccm, different Si nanowire substrates and high-purity Tb₄O₇ (99.99%) powder as doping agent. Next, at room temperature, the photoluminescence characteristics of different samples were measured by the Hitachi F-4600 fluorescence spectrophotometer with the fixed excitation light wavelength of 243 nm, the excitation light slit of 2.5 nm, the emission light slit of 2.5 nm, the scanning wavelength range of 450~650 nm and the PMT voltage of 600 V. Finally, the optical stabilities of the fluorescent nanomaterial was experimentally tested, such as time stability (0~30 d), temperature stability (300~500 K), acid and alkali stability (pH 1 and pH 11), anti-photobleaching stability (0~120 min), etc. Besides the water solubility and the dispersibility were tested. The results showed that SiNWs: Tb³⁺ produced strong green light emission with Si nanowires substrate which was prepared with the growth time 30 min, the “pyramid” texture surface and Au as the metal catalyst. The peak of green emission was 554 nm, which belongs to energy level transition ⁵D₄→⁷F₅. At the same time, three bands appeared at wavelengths of 494, 593 and 628 nm, which belong to the energy levels transitions ⁵D₄→⁷F₆, ⁵D₄→⁷F₄ and ⁵D₄→⁷F₃, respectively. In addition, the sample was shown to have excellent optical stabilities such as time, temperature, acid-base, anti-photobleaching, good water solubility and dispersibility. When the temperature is increased to 500 K, the light emission intensity is reduced by only about 8.9%. The green light luminescence intensity of the sample is not attenuated when irradiated with an UV light source with a wavelength of 365 nm and a power of 450 W for 120 min. In the strong acid solution of pH=1, no attenuation was found in 120 min and the attenuation was less in 15 min in the strong alkaline solution of pH 11. Subsequently, the luminous intensity showed a slow decline, but the luminous intensity of the sample became extremely weak after 60 min. The analysis showed that there is a layer of SiO₂ coating on the surface of SiNWs: Tb³⁺, and NaOH solution easily reacts with SiO₂. As time increases, the SiO₂ layer is destroyed, so the luminescence intensity of the sample decreases. There was no deposit found when the sample dissolved in water for 30 days. At the same time, the luminance of solution was uniform. After studying the process conditions such as preparation temperature, gas flow rate and doping time, the influence of Si nanowires on Tb³⁺ green light emission was studied in depth. The material showed good optical stabilities, water solubility and dispersibility. It has a certain application value as a fluorescent marker.

Keywords Si nanowires; Tb³⁺ green light emission; Optical stability; Fluorescent nanomaterials

* Corresponding author

(Received Jan. 19, 2018; accepted May 2, 2018)