

多孔硅-三(8-羟基喹啉)合铝杂化材料的浸渍法制备及其光致发光^{*}

张晓霞^{1,2}, 魏佩君², 叶剑清^{1,2}, 石建新^{1,2}, 龚孟濂^{1,2}

(1. 中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广东 广州 510275;

2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 用阳极腐蚀法制备了多孔硅(PS), 合成了三(8-羟基喹啉)合铝配合物(AIQ₃), 通过浸渍法制备了PS-AIQ₃杂化材料, 并研究了其室温光致发光性能。结果表明: 利用浸渍法确能将AIQ₃掺入PS中, 这种杂化材料同时保留了PS和AIQ₃的部分发光性能。

关键词: 多孔硅; 三(8-羟基喹啉)合铝; 浸渍法; 光致发光

中图分类号: O463; O626.32⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2002)01-0019-03

硅是最重要的半导体材料, 在微电子领域有广泛的应用。但硅是间接带隙材料, 发光效率很低。如果能对硅进行改性或能以硅为基体制作出发光材料, 就能作出以硅为基础的发光材料——硅基发光材料。1990年, Canham^[1]发现, 单晶硅经阳极电化学解腐蚀后形成的多孔硅(porous silicon, PS)在可见区具有较强的室温光致发光(photoluminescence, PL), 展示了硅在光电器件与显示技术方面的应用前景, 使PS发光成为材料科学的研究热点之一^[2,3]。

多孔硅具有多孔结构, 孔径属于纳米尺寸, 晶粒本身是有序的, 大体保持单晶硅衬底的晶向, 正是这种特殊的孔结构使其成为一种良好的基体材料, 有望解决以硅半导体材料为基础的集成电路的缺陷。但PS也存在一些缺点, 如发光不稳定, 难以实现蓝光、绿光等短波发光。为了解决这些问题, 人们利用PS中存在的纳米级孔洞对其进行改性。现在研究比较集中于PS中掺稀土, 实现稀土离子的特征发光, 稀土元素的掺入同时可引起PS发光波长的蓝移。利用“浸渍法”^[4]可以方便、有效地在PS中掺入另一种物质, 从而达到钝化PS表面、获得稳定发光等目的。三(8-羟基喹啉)合铝(AIQ₃)作为一种性能优异的绿色发光材料已引起了人们的重视, 它有着非常广泛的应用前景, 如有机发光二极管(OLED), 有机固体激光器, 大屏幕显示器等^[5]。如果把AIQ₃掺入PS中, 则有可能方便

地实现绿色发光。

本文使用“浸渍法”对多孔硅进行了改性, 制备出室温下发绿光的PS-AIQ₃杂化材料, 并研究了其光致发光性能。结果表明: 这种杂化材料同时保留了PS和AIQ₃的部分发光性能。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

实验用的单晶硅为广州半导体所生产的n型硅片, 磷掺杂, 〈100〉晶面, 电阻率2~4 Ω·cm, 厚500 μm。其余试剂均为分析纯。

1.2 三(8-羟基喹啉)合铝的合成

将2 mmol的AlCl₃·6H₂O溶于10 mL水, 另将6 mmol的8-羟基喹啉(HQ)加入30 mL乙醇(φ=95%), 微热搅拌至溶解。然后将两种溶液混合, 60℃下恒温, 边搅拌边滴加氨水调节pH=5~6, 产生沉淀。继续加热搅拌30 min, 静置, 抽滤, 分别以蒸馏水和乙醇(φ=95%)各洗涤3次, 在红外灯下烘干, 产物为微黄绿色粉末, 产率约75%。

1.3 多孔硅与多孔硅-三(8-羟基喹啉)合铝杂化材料的制备

选用n型硅片的标准阳极腐蚀条件制备多孔硅^[6]。将新制备的发光均匀的多孔硅等分: 一片作为可见区光致发光参比, 其余分别浸渍于AIQ₃环

* 收稿日期: 2001-09-05;

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(980342; 970163); 超快速激光光谱学国家重点实验室研究基金资助项目

作者简介: 张晓霞(1976—), 女, 博士研究生; 通讯联系人: 石建新; E-mail: jxshi@netease.com

己烷的饱和溶液中，浸渍时间分别为 4, 8 和 16 h, 取出后，室温下抽真空干燥 30 min。

1.4 测试方法

PS, AlQ₃ 及 PS-AlQ₃ 杂化材料的室温光致发光谱在 Hitachi F-4500 荧光分光仪上进行测量，激发和发射狭缝均固定为 5.0 nm。先固定激发波长，测量样品的发射光谱；然后，选择最佳发射波长，测定其激发光谱。

样品的表面微区成分分析在英国产的 Oxford/Link-ES-300 X 射线能谱仪(X-ray energy dispersive spectroscopy, EDS)上进行，加速电压 25 kV，得到样品表层约 1~2 μm 厚的元素分析数据，分析下限为 x=0.1 %

元素分析以德国 Elementar Vario EL 元素分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 AlQ₃ 的化学组成与荧光光谱

2.1.1 AlQ₃ 的化学组成 HQ 与 AlCl₃ 的反应产物经元素分析实验值为(w /%, 括号里数值为计算值) Al 5.06(5.66), C 68.90(67.92), H 4.75(4.19), N 8.29(8.81)。确定化合物组成基本符合化学式 Al(C₉H₆ON)₃H₂O，所有元素含量的测定值与计算值之间相差很小。

2.1.2 AlQ₃ 的荧光光谱 在紫外光的激发下，AlQ₃ 中 8-羟基喹啉基团上的电子吸收光子能量，从低能级轨道跃迁到高能级轨道，然后再弛豫到低能级辐射出荧光。图 1a 为 AlQ₃ 粉末的激发谱，在很宽波长范围内激发谱相对强度都较高，表明 350~470 nm 的近紫外光—紫蓝光都适合于激发 AlQ₃ 发光，因此，AlQ₃ 是一种优良的光致发光材料。AlQ₃ 中，铝元素只存在一种稳定的氧化态 Al³⁺，其价电子轨道全空，只能是配体 Q⁻ 在 Al³⁺ 的微扰下，受激发发生 π→π* 跃迁，然后发出很强的绿光，其中心发光波长为 510 nm，发光峰为一个宽带，如图 1 b 所示。在发光过程中，Al³⁺ 只起到空间构架的作用。8-羟基喹啉虽具有共轭双键，但由于非刚性链的存在，分子处于非平面结构，荧光很弱。8-羟基喹啉与 Al³⁺ 络合，其分子刚性增加，从而使荧光效率提高^[7]。

2.2 多孔硅-三(8-羟基喹啉)合铝杂化材料的荧光光谱

本实验选用对 PS 发光猝灭效应较小的环己烷

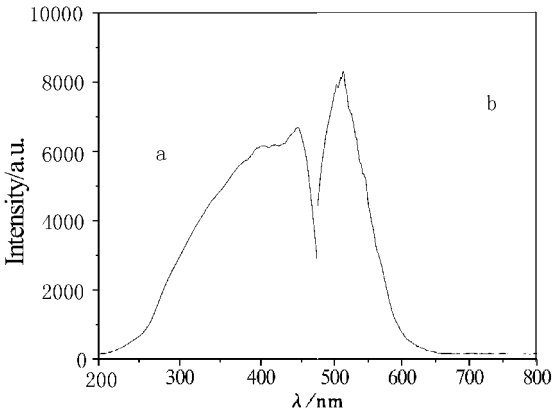


图 1 AlQ₃ 粉末的激发谱和发射谱

Fig. 1 Photoluminescence spectra for AlQ₃ powder
a λ_{em} = 510 nm; b λ_{ex} = 464 nm

作为溶解 AlQ₃ 的溶剂，因 AlQ₃ 在环己烷中溶解度较小，所配 AlQ₃-环己烷溶液为饱和溶液。图 2 为浸渍不同时间的 PS-AlQ₃ 杂化材料的室温 PL 谱。

由图可知，浸渍过 AlQ₃-环己烷溶液的多孔硅本身发光减弱，出现了 AlQ₃ 在 510 nm 左右的发光，并且 AlQ₃ 的发光强度随浸渍时间的变化呈一定的规律，在本实验条件下，浸渍时间为 8 h 的发光最强。如果浸渍时间过长，有可能溶剂对 PS-AlQ₃ 杂化材料发光的猝灭作用增加^[8]，从而导致发光减弱；如果浸渍时间太短，掺入多孔硅中的 AlQ₃ 浓度较低，则其发光强度也较弱。同时，浸渍后，PS 发光减弱的规律与浸渍后 AlQ₃ 的发光规律基本一致，原因应是受 AlQ₃ 的影响。不仅有机溶剂对 PS 发光有一定的猝灭作用，同时溶质即有机金属配合物 AlQ₃ 也会影响 PS 的发光，部分激发光能量转为激发 AlQ₃ 发光。所以，PS-AlQ₃ 杂化材料中 PS 发光与 AlQ₃ 发光存在竞争关系。

表 1 PS-AlQ₃ 杂化材料的 EDS 分析结果

Tab. 1 EDS results of PS-AlQ₃ hybrid material

Elmt	Spect Type	w /%	x /%
Al K	ED	0.24	0.25
Si K	ED	99.76	99.75
Total		100.00	100.00

表 1 为浸渍时间为 8 h 样品的 EDS 分析结果。由荧光光谱和 EDS 结果证明本实验工作确实已经将 AlQ₃ 掺入多孔硅中，而且在多孔硅中取得了 AlQ₃ 的发光，同时部分保留了多孔硅的发光。

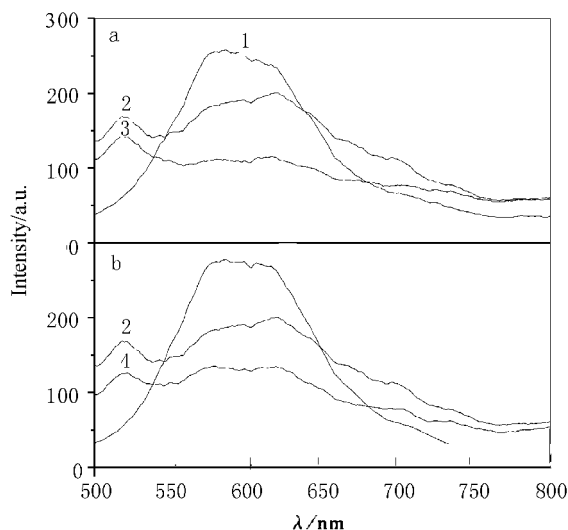


图 2 PS 和浸渍不同时间后 PS 的发射谱

Fig. 2 Effect of immersion time on emission spectra of PS-AIQ₃

$\lambda_{ex}=464\text{ nm}$ for PS-AIQ₃, $\lambda_{ex}=360\text{ nm}$ for PS

1 PS1, 2 浸渍 8 h, 3 浸渍 4 h;

1 PS2, 2 浸渍 8 h, 3 浸渍 16 h

由于 PS 有长而窄的纳米级孔隙, AIQ₃ 的荧光发射有两个可能的来源。当 PS 浸渍在 AIQ₃ 溶液中, 它的孔洞将被 AIQ₃ 溶液填充, AIQ₃ 有可能吸附在硅表面上或者存在于渗入孔洞里的溶液中, 两者都有 AIQ₃ 的发光。多孔硅层的纳米结构显然有利于掺入的 AIQ₃ 与多孔硅孔隙表面物质的互相作用, 这种作用的机理尚待进一步研究。

Preparation of Porous Silicon tri (8 hydroxyquinolato)

Aluminum Complex Hybrid by Immersion and Its Photoluminescence

ZHANG Xiao xia^{1,2}, WEI Pei jun², YE Jian qing^{1,2}, SHI Jian xin^{1,2}, GONG Meng tian^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A simple but effective doping method to introduce organometallic complexes into porous silicon (PS) was developed. Upon hybridization with tri (8 hydroxyquinolato) aluminum complex (AIQ₃), a new intense band at 510 nm corresponding to AIQ₃, emerged in the emission spectrum of PS-AIQ₃ hybrid with excitation of UV light. On the other hand, the emission at 580 nm corresponding to PS is weaker than that before hybridization. The hybridized material keeps both emission properties of PS and AIQ₃ partly, and thus it possesses promising prospects in photoelectronic area.

Key words: porous silicon; tri (8 hydroxyquinolato) aluminum complex; immersion; photoluminescence

参考文献:

- [1] CANHAM L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. Appl Phys Lett, 1990, 57(10): 1046—1048.
- [2] PROKES S M, GLEBOCKI O J. Light emission properties of porous silicon[J]. Mater Chem and Phys, 1993, 35: 1—10.
- [3] CULLIS A G, CANHAM L T, CALCOTT P D J. The structural and luminescence properties of porous silicon[J]. J Appl Phys, 1997, 82(3): 909—965.
- [4] MENG J X, WONG T K, WONG W K, et al. Luminescence of porous silicon/terbium organic complex hybrid[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(18): 2795—2797.
- [5] ULOVIC V, KOZLOV V G, KHALFIN V B, et al. Transform limited, narrow linewidth lasing action in organic semiconductor microcavity[J]. Science, 1998, 279: 23—25.
- [6] ZHANG X X, SANG H Y, SHI J X, et al. A novel approach for infrared optical activation of neodymium-doped porous silicon using microwave radiation[J]. J Mater Chem, 2001, 11: 696—698.
- [7] 何宜, 龚孟濂, 董平, 等. 三(8-羟基喹啉)合铝的合成和光物理行为[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1995, 34(2): 114—118.
- [8] 晋卫军, 沈国勋, 俞汝勤. 有机溶剂诱导的多孔硅发光猝灭机理[J]. 科学通报, 1997, 42(19): 2124—2125.