

文章编号: 1000-7032(2009)01-0086-05

# Rh6G/氧化多孔硅复合膜的荧光光谱

车永莉<sup>1</sup>, 曹小龙<sup>2</sup>, 李清山<sup>3,4</sup>

(1. 曲阜师范大学 信息技术与传播学院, 山东 日照 276826; 2. 曲阜师范大学 计算机科学学院, 山东 日照 276826;  
3. 曲阜师范大学 物理工程学院, 山东 曲阜 273165; 4. 鲁东大学, 山东 烟台 264025)

**摘要:** 为了发展性能良好的固体染料激光器, 多孔介质中镶嵌激光染料是一种可行的途径。将氧化多孔硅作为基质材料, 通过浸泡的方式将激光染料 Rh6G 嵌入其中, 形成 Rh6G/氧化多孔硅复合膜, 对比研究了 Rh6G 在无水乙醇、多孔硅、多孔氧化硅中的荧光特性。结果表明, 经高温氧化后, 氧化多孔硅透明度提高, 其荧光强度明显变弱, 在复合膜中已检测不到其荧光行为。相比于在无水乙醇溶液中, 在氧化多孔硅中 Rh6G 发射光谱的半峰全宽有所展宽, 峰值波长略有红移, 对称性大为提高, 具有类似单体发光特性, 这种现象与纳米孔对 Rh6G 的聚集程度的限制有关。

**关键词:** 氧化多孔硅; 阳极氧化; Rh6G; 荧光光谱

**中图分类号:** O482.31

**PACC:** 3250F; 7855

**文献标识码:** A

## 1 引言

有机染料分子具有强烈的单线-单线跃迁, 三阶光学非线性效应大、电极化率高、响应速度快, 在光通信、光信息处理、平板显示和固体染料激光器等方面具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。其中以有机染料作为激光物质的激光器具有很多优点, 如波长在很宽的光谱范围内可调, 能够产生超短脉冲, 输出功率高, 寿命长, 材料丰富等。但目前商品化的染料激光器大多是激光工作物质在液态下工作, 造成设计和结构复杂, 体积笨重, 成本高且易泄漏, 容易对环境和工作人员造成污染和伤害<sup>[2,3]</sup>。近年来, 固体染料激光研究发展较快, 染料固态化不仅保留了液态染料激光很宽的波长调谐范围, 又能满足小型化、实用化的要求, 是可调谐染料激光器的一个重要发展方向<sup>[4-6]</sup>。

通常可用作激光染料基质的材料有多孔介质、高分子聚合物、干溶胶-凝胶层等<sup>[7-10]</sup>。其中多孔硅由于具有丰富的微孔结构和巨大的比表面积, 直接在硅衬底上生长, 本身与硅材料不存在晶格失配的问题, 易与现有成熟的硅技术兼容, 是激光染料的理想载体<sup>[11]</sup>。相比于多孔硅, 经氧化后的氧化多孔硅除保留了多孔硅众多的优良特性,

避免了发光不稳定的缺点, 具有优良的光、热和化学性质, 透明程度也显著提高, 在光波导、光敏器件和生物化学等方面已有重要应用<sup>[12-14]</sup>。

以若丹明 6G (Rh6G) 为代表的染料物质一直是所有增益介质中增益带宽最宽的激光材料, 是研究超短脉冲激光产生技术的首选对象。我们利用氧化多孔硅的微孔结构, 将密集的具有纳米尺寸的小孔作为“容器”, 将激光染料 Rh6G 有效地嵌入, 得到 Rh6G/氧化多孔硅激光染料复合膜, 并研究其荧光性质。采用氧化多孔硅作为基质来镶嵌激光染料, 可能是发展固体染料激光器的一条可行途径, 这在以往鲜有报道。

## 2 样品的制备与测量

### 2.1 多孔硅和氧化多孔硅的制备

采用 p 型(111)单晶硅外延片, 电阻率为 8 ~ 12  $\Omega \cdot \text{cm}$ , 先后在丙酮和无水乙醇溶液中超声波清洗 10 min, 以清除表面油污, 然后在硅片背面蒸镀一层厚为 2  $\mu\text{m}$  的纯铝作为电极, 并在真空中退火, 形成良好的欧姆接触。阳极氧化过程中的电解液为 HF (浓度 40%) 和无水乙醇的混合溶液, 体积比为 1:1, 在自制的氧化单池中进行。硅片作为阳极, 铂片 (5 cm  $\times$  5 cm) 作为阴极, 温度

收稿日期: 2008-11-09; 修订日期: 2008-12-18

作者简介: 车永莉 (1978 -), 女, 山东烟台人, 主要从事半导体器件的研制与表征的研究。

E-mail: cheyongli78@126.com, Tel: (0633)3980315

保持 0 °C,无光照。为制备表面平整有序的多孔硅,阳极氧化采用稳压脉冲恒流方式,脉冲电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup>,脉冲周期为 1 ms,占空比为 1:1,氧化时间为 30 min。

在室温下自然晾干的多孔硅呈橙黄色,表面如镜,比较光亮,有坚硬感。为了保证实验的准确性,将多孔硅样品平均分割成两份,来制备复合膜。

将晾干后的多孔硅置入真空氧化炉中,通入 99.99% 的纯氧,保持 10<sup>-1</sup> Pa 左右经 700 °C 氧化 1 h。氧化时升降温速度都较慢,以免应力迅速变化而损坏样品内部结构。充分氧化后的多孔硅(即氧化多孔硅),表面同样比较光亮,颜色变浅,呈淡黄色。

## 2.2 氧化多孔硅/激光染料镶嵌膜的制备

我们采用两种方法来制备 Rh6G/氧化多孔硅复合膜,一是将晾干后的多孔硅浸入到 Rh6G 无水乙醇溶液中浸泡 1 h 后,再经 700 °C 氧化 1 h 后获得。二是先将多孔硅充分氧化成氧化多孔硅,再浸入到 Rh6G 无水乙醇溶液中 1 h 后获得。

## 2.3 样品的测量

为比较激光染料 Rh6G 在不同状态下的荧光特性,我们对所得样品进行荧光光谱测量。基质多孔硅、多孔氧化硅荧光的测量采用日本 SHIMADZU 公司生产的 RF5301PC 荧光分光光度计,激发波长为 380 nm。复合膜荧光的测量采用美国光谱物理公司中生产的氩离子激光器 488 nm 谱线进行激发,激发光功率为 40 mW。样品荧光经过凸透镜会聚后进入单色仪,用光电倍增管接收,然后由锁相放大器进行放大,最后由计算机进行数据采集。所有测量均在室温下进行。

# 3 结果与讨论

## 3.1 多孔硅和氧化多孔硅的荧光光谱

图 1 是制备的多孔硅(曲线 a)和氧化多孔硅(曲线 b)的荧光光谱,主要表现为高温氧化后的氧化多孔硅荧光强度明显衰减,并伴有发光峰值的蓝移。新制备的多孔硅,表面主要是被不稳定的 SiH<sub>x</sub>、硅氧烯及衍生物所覆盖,这会影响到复合膜整体的发光行为<sup>[14]</sup>。经高温热氧化后,氧钝化了多孔硅,生成氧化多孔硅,其化学稳定性明显提高,并且由于本身发光强度明显降低和透明程度的提高,会更突出镶嵌其中的激光染料的发光行为。

图 1 多孔硅(a)和氧化多孔硅(b)的荧光光谱

Fig. 1 The fluorescence spectra of porous silicon (a) and oxidized porous silicon (b)

## 3.2 Rh6G 在无水乙醇和在多孔硅中的荧光光谱

图 2 给出了两种状态下染料 Rh6G 的荧光光谱。其中曲线 c 是 Rh6G 在无水乙醇溶液中的荧光光谱,溶液浓度为 10<sup>-4</sup> mol/L,峰值波长在 564 nm。曲线 d 是多孔硅镶嵌 Rh6G 的发光,峰值波长在 581 nm,其长波部分的肩峰来源于多孔硅的发光。由于在固液不同状态下实际参与发光的染料数量相差很大,发光强度难于直接相比,所以图中光谱都按各自强度进行了归一化处理。

图 2 Rh6G 在乙醇溶液(c)与在多孔硅中(d)的荧光光谱

Fig. 2 The fluorescence spectra of Rh6G in ethanol liquor (c) and in porous silicon (d)

由于浓度很低,Rh6G 在无水乙醇溶液中主要以单体形式存在(进一步稀释染料溶液的浓度,未发现峰值波长明显蓝移)。嵌入多孔硅中的 Rh6G 虽以固体形式存在,但多孔硅具有巨大的比表面积,可给 Rh6G 提供足够的空间,使得染料分子相互之间可以保持一定的距离,以类似单体的形式吸附在孔壁上。在主要以单体形式存在的同时,Rh6G 也不可避免会形成少量二聚体甚

至多聚体,导致单体激发态能级的分裂。因为产生荧光的上能级总是最低能位的激发电子能级,与乙醇溶液中单体存在形式比较,由于可能存在 Rh6G 的聚体形式而在多孔硅中表现为峰值波长的红移。

### 3.3 两种 Rh6G/氧化多孔硅复合膜的荧光光谱

图 3 是激光染料 Rh6G 嵌入氧化多孔硅后的荧光光谱,可以看出,在两种 Rh6G/氧化多孔硅复合膜的 PL 谱中均已检测不到基质(多孔硅、氧化多孔硅)的发光,其谱线形状类似于 Rh6G 在无水乙醇溶液中的单体发光,但表现出较高的对称性和较好的单色性。其中曲线 e 是 Rh6G 多孔硅复合膜(曲线 d)经高温氧化后的荧光光谱,峰值波长在 577 nm,相比曲线 d 略微蓝移。而曲线 f 是多孔硅先经高温氧化成氧化多孔硅再浸入 Rh6G 无水乙醇溶液中浸泡后形成的复合膜的荧

图 3 Rh6G/氧化多孔硅复合膜的荧光光谱

Fig. 3 The fluorescence spectra of Rh6G in oxidized porous silicon

光光谱,其峰值在 571 nm。

为清晰表示出 Rh6G 在不同状态下的荧光曲线的变化,我们将相关数据列在表 1 中。

硅原子与氧分子键合后的体积是硅体积的

表 1 Rh6G 在不同状态下的荧光变化

Table 1 The fluorescence variation of Rh6G in different states

The state of Rh6G	In ethanol	In porous silicon	In oxidized porous silicon	In oxidized porous silicon (Direct embed)
Fluorescence peak	564	581	577	571
FWHM	18.5	22.8	41.4	39

2.27 倍<sup>[14]</sup>,因而完全氧化后的氧化多孔硅相比于多孔硅其孔隙率减小,e 来源于氧化后的 d,所以 e 中的染料数目和 d 相当,多于直接镶嵌氧化多孔硅中 f 染料的数目。虽然氧化会提高多孔薄膜的透明程度,但孔隙率的减少导致镶嵌在孔洞中的 Rh6G 染料分子数目减小,这可能是使 f 发光强度比 e 稍小的原因。这样 e 中染料的密度会略高于未氧化处理镶嵌膜 f 的情形,相应的相互间发生作用的染料分子增多,二聚体、多聚体存在的几率增大,使荧光峰值波长有少许红移。

对于多孔硅镶嵌膜来说,当 Rh6G 染料分子进入多孔硅后,除受到纳米孔洞的限制外,还为多孔硅提供了一个复合中心,多孔硅中激发载流子既可以通过自身发光,也可以转移到 Rh6G 上复合发光,而 Rh6G 的激发载流子,既可由激光光源直接激发,也可由多孔硅转移而来。多孔硅复合膜的荧光一方面来自于 Rh6G 的发光,同时也复合了多孔硅的发光(607 nm),这造成多孔硅复合膜荧光峰值波长的红移。

由于多孔硅(多孔氧化硅)的纳米孔洞具有

一定的尺寸分布,使得嵌入孔洞中的 Rh6G 在大部分以单体形式存在的同时,部分受纳米孔洞的限制,也会有少量聚体存在,所有镶嵌染料在相对较宽的波长范围内对荧光都有贡献,这是造成其发射光谱半峰全宽比无水乙醇溶液中单体发光有一定程度展宽的原因。两种氧化多孔硅镶嵌膜比多孔硅镶嵌膜的荧光半峰全宽值更大,也许是由于对于不同孔洞,氧化作用不均匀,而造成孔洞尺寸分布变大引起的。

## 4 结 论

将有机染料 Rh6G 通过浸泡的方式嵌入到氧化多孔硅中,分别对比测量了 Rh6G 在各状态下的荧光光谱。在 Rh6G/多孔氧化硅镶嵌膜中,已观测不到基质(氧化多孔硅)的发光,表现出激光染料 Rh6G 比较好的单色性,并且其发射光谱对称性显著提高。其荧光峰值波长相比无水乙醇中的单体发光略有红移,这可能是 Rh6G 在多孔介质中形成少量二聚体或多聚体引起的。荧光半峰全宽有所展宽,归因于多孔硅介质孔洞具有一定

的尺寸分布。由于氧化多孔硅丰富的微孔结构和稳定的物理、化学性质, 在多孔氧化硅中嵌入有机

染料制备复合膜, 可能是发展新型固体染料激光器的一种可行方法。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Hung L S, Chen C H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices [J]. *Material Science Engineering R*, 2002, **39**(5-6):143-222.
- [ 2 ] Kopylova T N, Maier G V, Reznichenko A V, *et al.* Active media for tunable blue-green lasers based on aminocoumarins in polymethylmethacrylate [J]. *Appl. Phys. B*, 2004, **78**(2):183-187.
- [ 3 ] Ghazy R, Zim S A, Shaheen M, *et al.* Experimental investigations on energy-transfer characteristics and performance of some laser dye mixtures [J]. *Opt. & Laser Technol.*, 2002, **34**(2):99-106.
- [ 4 ] Ken-ichi Sakai, Takeo Tsuzuki, Yoshihiro Itoh, *et al.* Using proton-transfer laser dyes for organic laser diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(8):081103-1-3.
- [ 5 ] Dorkenoo K D, Cregut O, Fort A. Organic plastic laser in holographic materials by photopolymerization [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(15):2733-2735.
- [ 6 ] Jones A M, Swenson O F. Subnanosecond tunable dye laser pumped by a Nd:YAG microchip laser [J]. *SPIE*, 2005, **6100**:61-68.
- [ 7 ] Wang Feifei, Li Qingshan, Wang Guizhen, *et al.* Study of the fluorescence spectra of C102 and C102:Rh6G in anodic porous alumina [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2003, **24**(3):293-296 (in Chinese).
- [ 8 ] Wang Huixin, Li Qingshan, Zhao Jianping, *et al.* Narrow-line light emission from 8-hydroxyquinoline alumina assembled in porous silicon microcavities [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2004, **25**(3):237-240 (in Chinese).
- [ 9 ] Palomino-Merinoa R, Torres-Kauffmana J, Lozada-Morales R, *et al.* Photoluminescence of rhodamine 6G-doped amorphous TiO<sub>2</sub> thin films grown by sol-gel [J]. *Vacuum*, 2007, **81**(11-12):1480-1483.
- [ 10 ] Alvarez M, Amat-Guerri F, Costela A, *et al.* Linear and cross-linked polymeric solid-state dye lasers based on 8-substituted alkyl analogues of pyromethene [J]. *Appl. Phys. B*, 2005, **80**(8):1007-1020.
- [ 11 ] Li Hongliang, Zhai Jing, Wang Yong, *et al.* Preparation of the oxidized porous silicon with stable surface composition and intense photoluminescence [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):879-884 (in Chinese).
- [ 12 ] Rivolo P, Pirasteh P, Chaillou A, *et al.* Oxidised porous silicon impregnated with congo red for chemical sensing applications [J]. *Sensors and Actuators B*, 2004, **100**(1-2):99-102.
- [ 13 ] Chirvony V, Bolotin V, Matveeva E. Fluorescence and <sup>1</sup>O<sub>2</sub> generation properties of porphyrin molecules immobilized in oxidized nano-porous silicon matrix [J]. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, **181**(1):106-113.
- [ 14 ] Charrier J, Legorju E, Haji L, *et al.* Optical waveguides fabricated from oxidized porous silicon [J]. *J. Porous Materials*, 2000, **7**(1-3):243-246.

## The Fluorescence Spectra of Rh6G/Oxidized Porous Silicon Composite Films

CHE Yong-li<sup>1</sup>, CAO Xiao-long<sup>2</sup>, LI Qing-shan<sup>3,4</sup>

(1. College of Information Technology and Transmission, Qufu Normal University, Rizhao 276826, China;

2. College of Computer Science, Qufu Normal University, Rizhao 276826, China;

3. College of Physics, Qufu Normal University, Qufu 273165, China; 4. Ludong University, Yantai 264025, China)

**Abstract:** In order to develop solid-state dye laser with high performance, it is a feasible way to embed dyes in porous medium. As a excellent porous medium, the oxidized porous silicon has a multivariate porous structure, a great specific surface area, and stable physics and chemistry property. Rhodamine 6G is a kind of laser material which has the widest gain bandwidth, always to be the first object when the ultrashort pulse laser

technology was researched.

In this paper, porous silicon samples were prepared by electrochemical anodic oxidization. After oxidization at high temperature, oxidized porous silicon samples were fabricated. Through the method of marinating, this research regarded oxidized porous silicon embedded by Rh6G as substrate, and formed Rh6G/ oxidized porous silicon composite films, then made a contrast research on fluorescence features of Rh6G in ethanol liquor, oxidized porous silicon and porous silicon. The samples of porous silicon and oxidized porous silicon were detected by fluorescence spectra. Investigation demonstrated that the PL peak of oxidized porous silicon has a blue shift, along with the obvious reduction of PL intensity, compared with that of porous silicon. It was also found that the transparency of oxidized porous silicon is increased after high temperature oxidation, and its luminescence can't be examined in composite films. So, the oxidized porous silicon is impossible to disturb the fluorescence spectra of Rh6G which had been embedded in pores. Compared with ethanol liquor, the spectral full width at half maximum of Rh6G in oxidized porous silicon is improved slightly, its peak wavelength has a little red shift, and its spectral symmetry is improved greatly. Similar to in ethanol liquor, Rh6G had the single molecule's luminescence in oxidized porous silicon. In the oxidized porous silicon, the Rh6G is subjected to a restriction of the nanopores, and exist mainly the form of single molecule. At the same time, it was possible that a small amount of dipolymer and multipolymer of Rh6G was formed in the nanopores. So, the fluorescence spectrum of composite films were determined by the size distribution variation of the oxidized porous silicon and the degree of the Rh6G's aggregation.

By this experiment, it was found that the oxidized porous silicon perhaps is a good medium in the development of solid-state dye lasers.

**Key words:** oxidized porous silicon; anodic oxidization; Rh6G; fluorescence spectra