表面活性剂修饰多孔硅的光致发光光谱①

兰燕娜②　方靖淮　李雅丽　薛同莲
(南通大学理学院　江苏省南通市外环东路 999 号　226007)

摘　要　分别利用 4 种不同的表面活性剂对多孔硅进行表面修饰,结果表明油酸钠溶液、CPB 溶液和乳化剂 OP 溶液修饰的多孔硅样品发光减弱,SDS 溶液修饰的多孔硅样品发光增强,不同浓度的 SDS 溶液的增强倍数也不同。这种现象不仅可以为研究多孔硅的发光机制提供新的依据,还为提高多孔硅的发光效率提供了一个新的有效途径。

关键词　多孔硅; 表面活性剂; 光致发光
中图分类号: O657.39　　文献标识码: A　　文章编号: 1004-8138(2011)04-1877-03

1　引言

1990 年 Canham 报道了多孔硅(Porous Silicon, PS)在室温下能较高效率地发射可见光[1],多孔硅引起了世界的关注,因为硅是半导体工业中应用最广泛的一种材料,但是它不能被制作为发光器件,所以多孔硅室温下的可见光发射给光电子器件及光电集成带来了希望。人们已经从多孔硅的制备方法、微观结构、发光机制以及应用前景方面都进行了深入的研究,但是目前要把多孔硅真正投入实际应用,还存在着不少问题,其中一个主要障碍就是发光效率依然偏低和发光不稳定。

本文报道了一种新的后处理方法,用表面活性剂溶液修饰多孔硅表面能够得到增强的光致发光谱(PL),一方面对研究多孔硅的微观结构和发光机制有理论意义;另一方面,表面活性剂较为廉价,对改善多孔硅的发光性能和提高发光效率有实用价值。

2　实验部分

2.1　试剂与仪器

十二烷基硫酸钠(SDS),油酸钠,溴代十六烷基吡啶(CPB),聚乙二醇辛基苯酸(乳化剂 OP),以上试剂均为分析纯,试剂购自广东光华科技股份有限公司。实验用水为二次蒸馏去离子水。

光致发光谱是用 R-1000 型拉曼光谱仪(英国 Renishanw 公司)测量,激发波长 457.5nm。

2.2　实验方法

多孔硅样品的制备是阳极氧化法。材料为单面抛光的 P 硅片,电阻率为 28—53Ω·cm、晶向为 <100> 。所用的电解液成分为 HF∶C_2H_5OH= 1∶2(体积比),电流密度为 20mA·cm^{-2},通电时间为 30min。

表面活性剂修饰多孔硅的实验分为 3 组。第 1 组,把制得的一块新鲜的多孔硅样品切割成 4 小

① 国家自然科学基金资助项目(30970754);南通大学自然科学研究项目(10Z005)
② 联系人,手机:(0)13773631017; E-mail: lan.yn@ntu.edu.cn
作者简介:兰燕娜(1977—),女,河南省开封市人,讲师,硕士,主要从事拉曼光谱的研究工作。
收稿日期: 2010-09-21; 接受日期: 2010-10-24
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

块,其中 3 块分别浸泡在浓度均为 1×10^{-3}mol/L 的 SDS、乳化剂 OP 和油酸钠溶液中, 30min 后拿出来在空气中自然晾干; 另一块没有修饰。分别进行 PL 的测量,结果如图 1 所示。

第 2 组,把制得的一块新鲜的多孔硅样品切割成 4 小块,其中 3 块分别浸泡在浓度均为 0.5×10^{-3}mol/L的 SDS、乳化剂 OP 和 CPB 溶液中, 30min 后拿出来在空气中自然晾干; 另一块没有修饰。分别进行 PL 的测量,结果如图 2 所示。

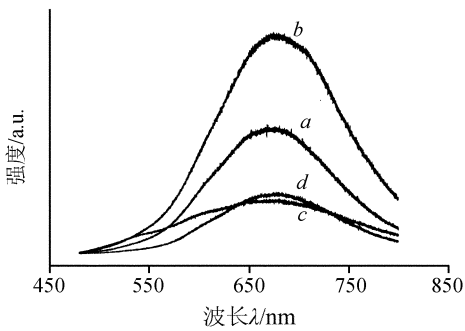

图 1 1×10^{-3}mol/L 表面活性剂修饰的多孔硅的 PL 谱

a—— 无修饰; b—— SDS; c—— 乳化剂 OP; d——油酸钠。

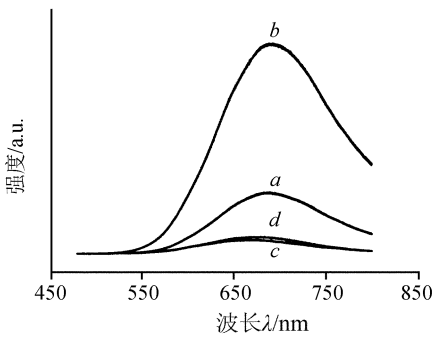

图 2 0.5×10^{-3}mol/L 表面活性剂修饰的多孔硅的 PL 谱

a—— 无修饰; b—— SDS; c—— 乳化剂 OP; d——CPB。

第 3 组,把制得的一块新鲜的多孔硅样品切割成 4 小块,其中 3 块分别浸泡在浓度不同的 SDS 溶液中, 30min 后拿出来在空气中自然晾干; 另一块没有修饰。分别进行 PL 的测量,结果如图 3 所示。

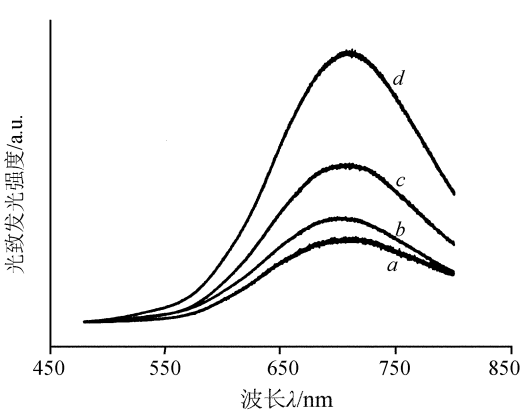

图 3 不同浓度的 SDS 溶液修饰多孔硅的 PL 谱

a——无修饰; b—— 1×10^{-3}mol/L;

c—— 0.5×10^{-3}mol/L; d—— 1×10^{-4}mol/L。

3 结果和讨论

从图 1 和图 2 中光谱的变化可以看到, 当多孔硅吸附油酸钠分子、CPB 分子和乳化剂 OP 分子后, PL 强度有很大幅度的下降; 但吸附 SDS 分子使 PL 强度明显增强, 但是峰位基本没有变化。这说明多孔硅的发光机制, 不仅与量子限制效应有关, 而且与多孔硅的表面态有关[2,3]。这可以从多孔硅的微观结构来分析,多孔硅是纳米尺寸的硅颗粒或者硅丝构成的, 有着非常巨大的比表面积,表面原子配位不饱和性导致大量的悬挂键和不饱和键等,使其具有很高的表面活性, 多孔硅的表面态及其在表面吸附的物质在其发光中起着特定的作用。基于表面态的作用,使得光激发的电子由表面态返回到价带的空穴中,形成一种能量的循环过程[4]。油酸钠溶液、CPB 溶液和乳化剂 OP 溶液修饰的多孔硅样品荧光减弱,SDS 溶液修饰的多孔硅样品荧光增强, 这说明多孔硅和不同分子之间的吸附作用有很大的不同,这和分子结构有密切的关系。Lauerhaas 等人[5]进行了各种有机溶液吸附到多孔硅表面的研究,指出多孔硅荧光的猝灭效应是与所吸附的离子型溶液具有较大偶极矩有关,多孔硅荧光强度依赖着表面和吸附分子的相互作用。当多孔硅吸附油酸钠分子、CPB 分子和乳化剂 OP 分子后, 这种相互作用产生了无辐射通道, 导致了多孔硅发光强度的大幅降低。至于 SDS 溶液修饰过的多孔硅的荧光强度明显增强,考虑到多孔硅中载流子的复合主要是通过表面态完成的[2,3], 我们给出的解释

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

是把吸附的 SDS 分子看成是多孔硅的表面杂质而提供表面态, 为多孔硅提供表面复合态, 使得表面态上的辐射发光中心数目增多, 所以荧光光谱得以增强[6,7]。

从应用角度出发, PL 谱的增强更有意义。为了进一步研究 SDS 溶液对多孔硅 PL 谱的增强作用, 我们测量了不同浓度的 SDS 溶液修饰多孔硅的 PL 谱。在图 3 中, 随着 SDS 溶液浓度的减小, 荧光强度逐渐增强, 这种现象也要从多孔硅的微观结构来分析, 多孔硅有很高的孔隙率, 具有大量的微小的孔, 因此可以将密集的具有纳米尺寸的小孔作为载体有效地吸附 SDS 分子。一方面, 溶液浓度越低, 载体单位面积吸附的分子密度就越大, 从而有利于多个分子吸收能量而使荧光增强; 另一方面, 溶液浓度低, 则处于自由状态的分子浓度低, 使得处于自由状态的分子与分子之间, 分子和表面之间的碰撞减少, 这有利于荧光的产生和多孔硅荧光猝灭过程的减弱[5]。

4　结论

研究了不同表面活性剂修饰的多孔硅光致发光谱, 油酸钠溶液、CPB 溶液和乳化剂 OP 溶液修饰的多孔硅样品发光减弱, SDS 溶液修饰的多孔硅样品发光增强。本文从多孔硅微观结构进行了分析, 对研究多孔硅的发光机制和改善发光性能都有一定的意义。

参考文献

[1] Canham L T. Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical Dissolution of Wafers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10): 1046—1048.

[2] Koch F, Petrova-Koch V, Muschik T. The Luminescence of Porous Silicon: the Case for the Surface State Mechanism[J]. *J. of Lumin.*, 1993, **57**(6): 271—281.

[3] Qin G G, Jia Y Q. Mechanism of the Visible Luminescence in Porous Silicon[J]. *Solid. State. Comm.*, 1993, **86**(9): 559—563.

[4] 李永放, 魏昂, 余明斌等. 多孔硅吸附染料分子的荧光增强效应[J]. 光学学报, 1999, **19**(4): 562—566.

[5] Lauerhaas M J, Sailor J M. Chemical Modification of the Photoluminescence Quenching of Porous Silicon[J]. *Science*, 1993, **261**(17): 1567—1568.

[6] 阎锋, 鲍希茂, 吴晓薇等. 嵌于多孔硅的 C_{60}的光致发光[J]. 半导体学报, 1995, **16**(12): 942—945.

[7] 尹峰, 李学萍, 肖绪瑞等. 表面化学分子吸附增强多孔硅发光效率[J]. 科学通报, 1998, **43**(3): 333—334.

Photoluminescence Spectra of Modified Porous Silicon with Surfactant Molecules

LAN Yan-Na　FANG Jing-Huai　LI Ya-Li　XUE Tong-Lian

(*School of Science, Nantong University, Nantong, Jiangsu* 226007, *P.R. China*)

Abstract　The surface of porous silicon (PS) was modified with four kinds of different surfactants: sodium dodecyl sulfate (SDS), cetyl pyridinium bromide (CPB), sodium oleate and OP. SDS enhanced photoluminescence (PL) intensity, but others weakened PL intensity, and SDS with different concentrations enhanced different multiple. The phenomenon offers a new basis for study the luminous mechanism of PS and an effective way to improve the PL efficiency of PS.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

Key words　Porous Silicon; Surfactants; Photoluminescence