

有机染料在多孔铝中的发光研究*

袁淑娟 李清山 潘志锋 董艳锋 王清涛 冀会辉

(曲阜师范大学物理系, 曲阜 273165)

摘要: 用电化学方法制备的多孔阳极氧化铝具有孔径大小均匀、相互平行、排列规则的微孔结构, 可作为多种发光材料的透明基底。以多孔铝为载体, 将有机染料嵌入多孔铝孔中, 获得有机染料固体镶嵌膜, 测量了镶嵌膜的吸收光谱、光致发光谱。镶嵌膜的吸收光谱和液相染料的吸收光谱基本一致, 光致发光谱的发光峰位蓝移, 发光强度降低, 但光谱线型更趋于对称。实验结果表明染料以单体形式存在于多孔铝中。通过对衬底多孔铝进行一系列后处理, 发现热处理和扩大多孔铝空隙率可以增强镶嵌膜的发光强度。

关键词: 多孔铝; 阳极氧化; 有机染料; 镶嵌膜

PACC: 7855; 7855K

中图分类号: TN 304. 2⁺ 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)11-1406-05

1 引言

有机染料分子具有强烈的单线-单线跃迁, 其三阶光学非线性好、电极化率高、响应速度快, 在光通信、光信息处理、光计算机、光谱学、固体染料激光器等方面具有广阔的应用前景。光学上使用的染料一般是液态的, 在很大程度上限制了染料的使用范围。将染料分子镶嵌到固体基质中, 将会大大增加其应用范围。1984 年, Avnir 和 Reisfeld 等^[1]用溶胶-凝胶法将染料 RH6G 掺入到 SiO₂ 凝胶基质中, 克服了传统有机玻璃做载体的种种缺点。1993 年 Canham^[2]曾利用多孔硅作载体将 RH6G 镶嵌到多孔硅基质中并报道了初步成果。受此启发, 可以设想多孔铝可能是一种更好的染料载体。同多孔硅相比, 多孔铝本身不发光, 在 0.3 μm ≤ λ ≤ 6 μm 波段内是光学透明的^[3], 不会干扰染料发光。另外, 多孔铝的孔分布均匀, 相互平行, 垂直于衬底表面, 而且它的孔径可通过改变制备条件而非常方便地控制^[4]。因此, 多孔铝有可能是染料的一种更好的载体。目前, 国内外还没有人尝试这方面的工作。

本文用多孔铝做基质, 将染料分子镶嵌到它的孔中, 得到有机染料的固体镶嵌膜, 研究了其光谱性质, 并通过一系列后处理, 研究了多孔铝基质对光谱的影响。

2 样品制备与测量

采用英国 ADVENT 公司纯度为 99.999% 的高纯铝片, 先用丙酮在超声波洗涤器中清洗, 去除表面油脂, 然后用高氯酸: 乙醇(体积比 1:5)的溶液进行电化学抛光, 时间为 5 min, 电压 18 V, 最后进行阳极氧化, 电解液采用 20% 的 H₂SO₄、4% 的 H₃PO₄ 溶液等, 阳极氧化电压由 DHD21 型直流稳流稳压电源提供。腐蚀结束后, 样品用去离子水反复冲洗, 以便清除掉吸附在膜表面和内部的电解液, 从而增强膜的化学稳定性, 在大气中晾干。

本文采用化学性能稳定、高效率的噻吨类染料如 RH6G、RHB 等。将多孔铝放入染料的无水乙醇溶液中浸泡 2 h 取出, 用无水乙醇清洗表面, 去除膜表面的染料, 防止晾干后染料堆积在膜表面。至此, 获得多孔铝染料的固体镶嵌膜。

* 山东省自然科学基金资助项目(No. Y98A 10013)。

袁淑娟 女, 1975 年出生, 现攻读硕士学位, 当前从事固体光学性质和光谱研究。

李清山 男, 1956 年出生, 教授, 硕士生导师, 当前从事固体光学性质和光谱研究。

2000-12-23 收到, 2001-02-24 定稿

© 2001 中国电子学会

样品的吸收光谱和透射光谱采用日本岛津公司的 UV-3101PC 分光光度计进行测量, 发射光谱采用 RF-5301PC 分光光度计测量.

3 结果与讨论

3.1 有机染料光谱性质

有机染料分子为大分子结构, 通常由几十个原子组成. 能级结构非常复杂, 只能作一些定性的分析: 有机染料分子的每个电子态都有一组振动-转动能级, 相邻转动能级之间的间隔通常为 0.01—0.001eV, 一般的光谱无法分辨, 而相邻电子能级和振动能级之间的间隔一般分别为几电子伏和 0.1eV, 因此光谱显示的就是这种类型的跃迁. 图 1 为典型的染料分子特征能级图. 一般染料的吸收光谱对应 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁, 而光致发光谱对应 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁.

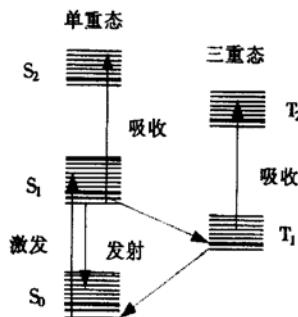


图 1 染料分子的特征能级图

FIG. 1 Characteristic Energy Levels of Organic Dyes

实际上, 染料物质是溶于溶剂之中的, 溶剂分子的碰撞和静电扰动加宽了这些振转能级, 使得在每个电子能级上都叠加了一个准连续态, 电子能级变成了一个准连续态. 因此, 染料分子的吸收光谱和光致发光谱都由均匀增宽的宽连续谱组成.

3.2 镶嵌膜光谱性质

为了测量镶嵌膜的吸收光谱, 我们把制备的多孔铝放入液溴和甲醇的混合液中浸泡 10h, 使得多孔膜和铝衬底分离, 然后将多孔膜放入 RHB 无水乙醇溶液中浸泡, 得到染料镶嵌膜. 图 2 为剥离后的多孔铝膜的透射光谱, 从中看出多孔铝膜在可见光波段基本上全透的, 不影响染料的光谱性质. 其吸收

光谱如图 3 所示, 镶嵌染料在 550nm 附近有较强吸收, 其吸收光谱与 RHB 在溶液中的吸收光谱类似.

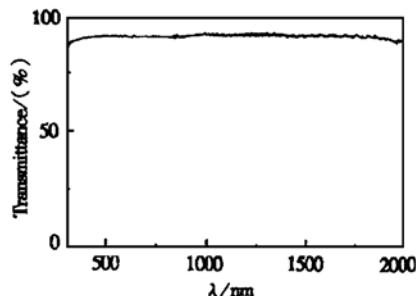


图 2 多孔铝膜的透射光谱

FIG. 2 Transmittance of Anodic Aluminum Film

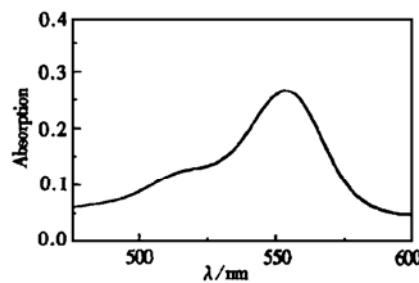


图 3 RHB 在多孔铝膜中的吸收光谱

FIG. 3 Absorption Spectrum of RHB Embedded in Anodic Aluminum Film

镶嵌膜和 RHB 在无水乙醇溶液中的发射光谱如图 4 所示, 其中曲线 a 和 b 分别是 10^{-4} mol/L、 10^{-5} mol/L 无水乙醇溶液的发光光谱, 峰位分别是 589nm 和 568nm. 曲线 c 和 d 分别是多孔铝在 10^{-4} mol/L、 10^{-5} mol/L RHB 无水乙醇溶液中浸泡后得到的镶嵌染料的发光光谱, 峰位分别为 574nm 和 567nm. 由此可看出镶嵌膜的发光峰位呈现蓝移. 在低浓度染料无水乙醇溶液中, 染料主要以单体形式

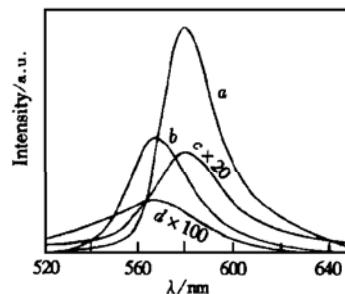


图 4 镶嵌染料和液相染料的光致发光谱

FIG. 4 Photoluminescence Spectra of Embedded Dye and Liquid Dye

存在^[5],当溶液浓度逐渐增加时,便会有二聚体甚至多聚体存在.由于染料荧光开始的上能级总是最低能位的激发态电子能级,聚体的形成会导致单体激发态能级的分裂,使聚体光致发光开始的上能级低于单体的情形.与单体比较,聚体的光致发光就会表现红移.从图 4 中可看出, 10^{-4} mol/L RHB 乙醇溶液与 10^{-5} mol/L 的溶液相比,有明显红移现象.将 10^{-4} mol/L RHB 乙醇溶液进一步稀释 6 次,光谱依次蓝移,最后峰位固定在 564 nm 左右,再稀释已不再发生蓝移,说明这时的光谱已接近于溶液 RHB 单体的光致发光谱了.

从图 4 可看出,在多孔铝中染料虽然以固体形式存在,但其光致发光谱却与低浓度染料溶液的光致发光谱类似,峰位呈现蓝移,半高宽稍有展宽,说明染料分子基本上以单体形式存在于多孔铝膜中,但仍有少量二聚体存在.我们制备的多孔铝的孔径大约为 12 nm 左右^[6],而 RHB 等染料分子的直径大约只有 1.6 nm 左右^[7],可以预计染料分子能够很好地镶嵌在多孔铝的孔中.多孔铝巨大的比表面积给附着其上的染料分子提供了足够的空间,保证了镶嵌染料主要以单体形式存在于多孔铝中.从图 4 中还可看出,镶嵌染料的光致发光谱曲线明显趋于对称.镶嵌染料光致发光谱线型的改变应与染料分子周围环境的改变有关.在溶液中,周围溶剂分子产生的碰撞和静电扰动,使得染料分子包括基态在内的各个电子态上叠加的振动亚能级都展宽了.这样对应于光致发光发射的,从第一电子态振动基态向电子基态上振动亚能级的跃迁,导致了溶液中染料的光致发光在低能端拖有长尾^[5],形成其光致发光谱的不对称.在多孔铝镶嵌膜中,染料分子被限制在小孔中,在水平方向无法自由移动,一方面避免了染料分子之间的相互碰撞,也摆脱了溶剂分子的碰撞.而且多孔铝表面的限制使染料分子振动和转动减弱,这些都导致了染料分子相应的振转能减弱.这样,镶嵌染料分子基态上较高振转能级的布居数会下降,相应的光致发光发射在低能端的长尾减弱,从而提高了光致发光谱线的对称性.

从图 4 还可看出,孔铝镶嵌膜的发光强度低于 RHB 乙醇溶液的光致发光强度(图中“ $\times 20$ ”是强度扩大 20 倍),这主要是由于镶嵌膜中参与发光的染料分子数要远小于相应浓度的溶液中发光的分子数.关于如何提高多孔铝镶嵌膜的发光强度,有待于进一步研究.

3.3 多孔铝后处理对镶嵌膜发光的影响

为了考察多孔铝基质对镶嵌染料发光的影响,我们在大气气氛中对一些样品的衬底多孔铝进行了热处理,加热温度为 600°C,时间为 1 h,多孔铝的制备条件为采用 4% H₃PO₄ 溶液、电压为 90 V、时间为 1 h,将热氧化处理过的多孔铝样品和未处理的多孔铝样品同时放入 10^{-4} mol/L 的 RH6G 无水乙醇溶液中浸泡后得染料镶嵌膜,其发射光谱如图 5 所示.从图中可见,经热氧化处理过的镶嵌膜的发光增强,峰位有所红移.因为热处理会提高多孔铝膜的透明度^[8],而且会增强衬底对染料分子的吸附性,这都将对镶嵌膜荧光强度的增加有贡献.

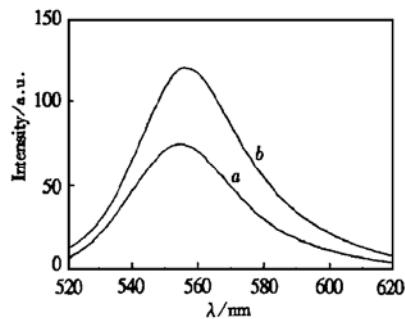


图 5 镶嵌膜的光致发光谱 曲线 a: 未处理; 曲线 b: 热氧化处理后

FIG. 5 Photoluminescence Spectra of Embedded Films Curve a: Before Heat-Treatment; b: After Heat-Treatment

另外,我们通过延长多孔铝在硫酸溶液中的浸泡时间来改变多孔铝的空隙率,考察多孔铝空隙率对镶嵌膜发光的影响.在同样条件下制备一系列样品,电压为 15 V,时间为 1 h,电解液为 20% 的 H₂SO₄ 溶液,温度为 10°C 左右.然后分别放入 20% 的 H₂SO₄ 溶液浸泡进行化学腐蚀.在浸泡过程中多孔铝的孔径尺寸扩大,其化学溶解速率约为 0.05 nm/min^[9],因此多孔铝空隙率也随着浸泡时间增加而增加.然后将样品取出,用去离子水冲洗晾干后放入 2×10^{-4} mol/L 的 RHB 无水乙醇溶液中浸泡得镶嵌膜,其发射谱如图 6 所示.图 7 给出图 6 中样品发光强度和峰值波长对浸泡时间的依赖关系.由图可看出,随化学氧化时间的增加,镶嵌膜中染料的发光增强,峰位有所红移.随着多孔铝孔径的扩大,吸附在孔径中染料分子数目增多,发光强度增强.同时由于相互间发生作用的分子增多,因而峰位也有少许红

移。从图中还可看出,当化学氧化时间太长时,发光强度有所下降,这是因为由于多孔铝长时间暴露于电解液中,靠近溶液一侧孔径变得较大,孔呈喇叭状分布^[10],甚至有些区域孔的分布有所破坏,致使在多孔铝表面染料分子的密度较高,二聚体有所增多,因而光致发光发生淬灭。

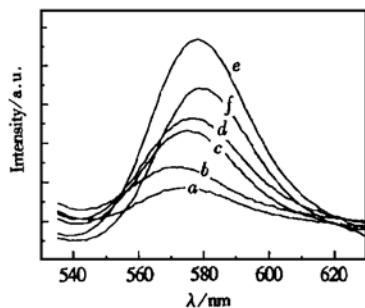


图 6 光致发光谱随浸泡时间的变化 曲线 a: 0min; b: 45min; c: 90min; d: 120min; e: 150min; f: 180min

FIG. 6 Change of Photoluminescence Spectra on Immersed Times Curve a: 0min; b: 45min; c: 90min; d: 120min; e: 150min; f: 180min

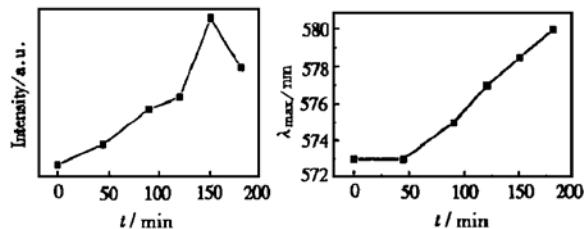


图 7 发光强度和峰位随浸泡时间的变化

FIG. 7 Dependence of Intensity and Position of Fluorescence Peak on the Time of Porous Aluminum Immersed in the Sulfuric Acid

4 结论

通过研究多孔铝镶嵌有机染料的光致发光,发现多孔铝镶嵌染料的光致发光谱类似于低浓度液相染料的光致发光谱。实验结果表明镶嵌染料主要以单体形式吸附在多孔铝的孔中。

与液相染料相比,多孔铝镶嵌染料膜具有以下优点:

(1) 在染料的固体镶嵌膜中, Al_2O_3 具有极强的吸附作用,染料分子被牢固地吸附在孔四周的壁上,分子无法自由移动,因此避免了分子之间相互碰撞而引起的去激活作用。

(2) 染料中原有的杂质被隔离开,不会干扰发光过程。将染料镶嵌在多孔铝的小孔中实际上就等价于将染料进行了有效的净化。

(3) 光电离产物不会进一步迁移,因此不会进一步促进光电离作用。

(4) 在多孔铝镶嵌膜中,染料分子由于被限制在小孔中,光学性质十分稳定。

(5) 小孔的限制及吸附作用大大减小了染料分子的转动,而染料分子激发态的转动弛豫是造成非辐射复合引起能量损失的主要原因^[11]。

(6) 多孔铝膜光学性质非常稳定,热稳定性好,耐高温,且机械性能非常好。

参考文献

- [1] Avnir David, Levy David and Reisfeld Renata, J. Phys. Chem., 1984, **88**: 5956—5959.
- [2] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**(3): 337—339.
- [3] Colby A. Foss, Jr., Gabor L. Hornyak et al., J. Phys. Chem., 1994, **98**: 2963—2971.
- [4] J. P. O'Sullivan and G. Wood, Proc. Roy. Soc. Lond. A., 1970, **317**: 511—543.
- [5] CHEN Chang-min, SUN Meng-jia and SU Da-chun, Dyes Laser, Science Press, 1987 (in Chinese) [陈昌民, 孙孟嘉, 苏大春, 染料激光器, 第2版, 科学出版社, 1987年].
- [6] F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc., 1953, **100**: 411—419.
- [7] Hashimoto K., Hiramoto M. and Sakata T., Chem. Phys. Lett., 1988, **148**: 215—221.
- [8] Mitsunori Saito, Yasunori Shiga, Mitsunobu Miyagi, Kenji Wada and Sachiko Ono., Jpn. J. Appl. Phys., 1995, **34**: 3134—3138.
- [9] Shinji Nakamura, Mitsunori Saito and Li-Feng Huang, Jpn. J. Appl. Phys., 1992, **31**: 3589—3593.
- [10] Mitsunori Saito, Masayuki Kumagai, Mitunobu Miyagi and Kenji Wada, Appl. Opt., 1991, **30**: 2257—2262.
- [11] K. H. Drexhage, Laser Focus, 1973, 35.

Photoluminescence Spectra of Organic Dyes Embedded in Porous Alumina^{*}

YUAN Shu-juan, LI Qing-shan, PAN Zhi-feng, DONG Yan-feng, WANG Qing-tao and JI Hui-hui

(Department of Physics, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

Abstract: The porous anodic alumina, formed by electrochemical oxidation of alumina, is characterized by fine, regular, almost cylindrical and parallel-sided pores which can act as transparent host templates for a variety of luminescent media. Embedded the organic dyes in the pores in porous alumina, the embedded films are obtained. The photoluminescence and absorption spectra of the embedded dyes are measured and compared with those of the liquid dyes. It is found their absorption spectra are similar, while the photoluminescence spectra of the embedded films show a blue shift in the peak of the luminescence with the spectra more symmetric and the photoluminescence intensity decreased. It is also found that the organic dyes existing in the porous alumina are often in the form of monomers. After a series of post-treatment on porous alumina before embedding the dyes in it, the photoluminescence intensity of the embedded dyes is found to be increased by heat-treatment and increasing the porosity of porous alumina.

Key words: porous alumina; anodic oxidation; organic dyes; embedded films

PACC: 7855; 7855K

Article ID: 0253-4177(2001)11-1406-05

* Project Supported by Natural Science Foundation of Shandong Province Under Grant No. Y98A10013.

YUAN Shu-juan female, was born in 1975. She is a postgraduate student in Department of Physics, Qufu Normal University. Her current interests are research on the solid optical properties and spectrum.

LI Qing-shan male, was born in 1956, professor. He is a tutor of postgraduate student. His current interests are research on the solid optical properties and spectrum.