

# 一种硅基多孔氧化铝-荧光复合发光材料\*

易争平<sup>1</sup> 邹建平<sup>2</sup> 杨 阳<sup>1</sup> 陈慧兰<sup>1</sup> 鲍希茂<sup>2</sup>

(1 南京大学化学系南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

(2 南京大学物理系南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

**摘要:** 制备了硅基多孔氧化铝-3-羟基-2-萘甲酸钠复合发光材料. PL 谱表明 3-羟基-2-萘甲酸钠进入氧化铝膜的纳米孔内以后, 发光峰位相对于其在膜表面有明显蓝移. FT-IR 谱进一步确认了 3-羟基-2-萘甲酸钠进入氧化铝膜孔内. 实验结果表明, 以硅基多孔氧化铝膜为模板可以获得硅基纳米发光点.

**关键词:** 发光; 复合材料; 硅基

**PACC:** 8160; 8245; 8265

**中图分类号:** O485 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)08-0770-04

## Si-Based Nanoporous Alumina Film- Sodium 3-Hydroxyl-2-Naphthlenecarboxylate Fluorescent Compound Material\*

YI Zheng-ping<sup>1</sup>, ZOU Jian-ping<sup>2</sup>, YANG Yang<sup>1</sup>, CHEN Hui-lan<sup>1</sup> and BAO Xi-mao<sup>2</sup>

(1 State Key Laboratory and Institute of Coordination Chemistry,  
Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(2 National Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics,  
Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Received 9 July 1999, revised manuscript received 3 October 1999

**Abstract:** The compound material, Si-based porous alumina film-sodium 3-hydroxyl-2-naphthlenecarboxylate, was fabricated for the first time and characterized by the photoluminescence and Fourier

\* 国家自然科学基金资助项目(No. 59832100) [Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 59832100].

易争平 男, 1972 年出生, 博士研究生, 专业范围: 无机化学 [YI Zheng-ping, male, born in 1972, Doctor candidate, major: inorganic chemistry].

陈慧兰 女, 1941 年出生, 教授, 专业范围: 无机化学 [CHEN Hui-lan, female, born in 1941, professor, major: inorganic chemistry].

鲍希茂 男, 1934 年出生, 教授, 专业范围: 半导体物理 [BAO Xi-mao, male, born in 1934, professor, major: semiconductor physics].

1999-07-09 收到, 1999-10-03 定稿

transform infrared transmission spectra. The results show that it is possible to obtain Si-based nanoscaled light source through Si-based porous aluminum film which fabricated with self-assembly technique and serving as a template.

**Key words:** PL; Compound material; Si-base

**PACC:** 8160; 8245; 8265

**Article ID:** 0253-4177(2000)08-0770-04

## 1 引言

从微电子集成到光电子集成将使信息技术产生一个巨大的飞跃. 由于硅具有一系列独特的性质, 而且硅集成工艺非常完善, 在微电子集成中, 硅的基础地位无可替代. 作为光电子集成的基础材料, 硅仍然是首要选择. 在硅基上光信号的产生极其困难. 硅基光电子集成的关键是发展性能优良的硅基发光材料.

纳米科学和纳米技术的发展对硅基发光材料研究有重要的促进作用. 将光信号引入纳米电子集成, 将形成纳米光电子集成, 为此, 要求直接提供纳米光源. 获得硅基纳米光源的关键是如何在硅基上制备纳米结构. 传统的光刻技术目前只能达到深亚微米水平, 离纳米水平尚远. 而利用某些材料在一定条件下的自组织特性却可以方便地获得所需的纳米结构, 或者为纳米结构提供模板和宿体. 例如, 在砷化镓基底上自组织生长砷化镓量子点<sup>[1]</sup>, 在硅基底上自组织生长硅化锗合金量子点等等<sup>[2]</sup>. 利用自组织技术, 由单晶铝制备多孔有序氧化铝纳米结构已引起人们的重视<sup>[3-5]</sup>. 将这一技术移植到硅基上, 制备出硅基氧化铝纳米有序多孔膜<sup>[6]</sup>, 然后利用各种物理和化学方法制备硅基纳米多孔复合材料, 或将多孔氧化铝膜作为模板, 可在硅基上制备量子点阵列. 如果将荧光物质嵌入硅基氧化铝纳米有序多孔膜内, 则有望获得纳米光源和纳米发光阵列. 本工作首次在硅基氧化铝纳米多孔膜内嵌入荧光物质 3-羟基-2-萘甲酸钠 (3H2N)<sup>[7]</sup>, 并用光致发光光谱(PL)和真空傅里叶红外光谱(FT-IR)进行了表征.

## 2 实验

硅基氧化铝纳米多孔膜的制备参照文献[6]. 将制好的氧化铝膜浸入 0.01M 3H2N 溶液中. 样品 A 从溶液中取出后直接用 FLUOROMAX-2 型光致发光光谱仪测定 PL 谱, 样品 B 则洗去表面吸附的 3H2N 溶液后再测定. 样品 C 为氧化铝膜浸入去离子水中后取出作为参考样品. 然后, 将样品 A、B 和 C 置于真空干燥器中用五氧化二磷干燥, 除去水分, 在 BRUKER IFS 66V 真空红外光谱仪上测定傅里叶红外透射光谱.

## 3 结果与讨论

图 1 中的 *a*、*b*、*c* 分别为样品 A、B、C 的 PL 谱, 激发波长为 370nm. 从曲线 *c* 可以看出, 氧化铝膜只在 504nm 和 611nm 处有微弱发光峰. 而曲线 *a* 则在 515nm 有一个强的发光峰. 当洗去表面吸附的 3H2N 溶液后, 515nm 峰基本消失, 而在 471nm 处可以观察到一新谱峰(曲线 *b*). 和没有淀积 3H2N 的参考样品 C 相比, 在样品 A 中出现的 515nm 谱峰和样品 B 中出现的 471nm 谱峰显然是与淀积的 3H2N 相关. 我们认为, 样品 A 中出现的 515nm 谱峰来源于氧化铝膜表面吸附的 3H2N. 样品 B 中出现的 471nm 谱峰对称性较好, 并且在 515nm 无肩峰出现, 说明表面吸附的 3H2N 被完全洗去. 所以, 471nm 峰来源于进入氧化铝膜孔内的 3H2N. 由于所含荧光物质减少, 该峰强度比曲线 A 中 515nm 峰弱, 但仍比氧化铝膜的荧光强得多. 3H2N 位于孔表面发绿光, 而进入孔内则发蓝光, 可能是由于量子限制效应, 导致 3H2N 分子跃迁的能级展宽, 从而引起最大发射波长蓝移. 3H2N 作为一种共轭芳香族化合物, 激发时发生  $\pi-\pi^*$  跃迁, 其电子激

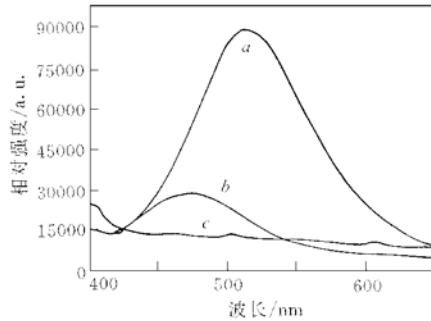


图1 样品A、B、C的PL谱,激发波长为370nm  
*a* 氧化铝膜浸入0.01M 3H2N溶液中取出直接测定PL谱;  
*b* 洗去表面吸附的3H2N溶液;  
*c* 氧化铝膜浸入去离子水中后取出作为参考样品.

FIG. 1 PL Spectra of Sample A, B and C

发态比基态具有更大极性,随着外界环境极性的增大,对激发态产生的稳定作用比基态大.PL谱随着外界环境极性的减小而蓝移<sup>[8-10]</sup>.这表明多孔氧化铝膜表面比孔内的极性要大.

图2是样品A和B的FT-IR扣去氧化铝基底后所得的差谱.从图2可以清楚地看出,无论经过淋洗还是不经淋洗的样品,都有3H2N的红外吸收,表明3H2N不仅在氧化铝膜表面有沉积,而且确实有一部分嵌入了氧化铝膜孔内.3720—3560 $\text{cm}^{-1}$ 的吸收带为3H2N中酚羟基的伸缩振动带.1660—1580 $\text{cm}^{-1}$ 的吸收带为C=O的反对称伸缩和萘环的骨架振动.1462 $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收带也由萘环的骨架振动产生.1420—1300 $\text{cm}^{-1}$ 吸收带可归属为C=O的对称伸缩以及酚羟基的面内弯曲振动.萘环的=C-H面内弯曲振动出现在1130—960 $\text{cm}^{-1}$ ,而其面外弯曲振动则出现在900—600 $\text{cm}^{-1}$ .

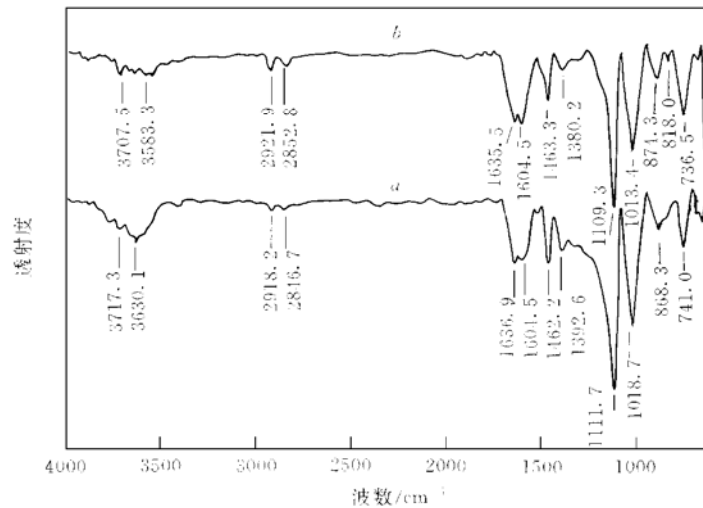


图2 FT-IR差谱

*a* 样品A扣去氧化铝基底;  
*b* 样品B扣去氧化铝基底.

FIG. 2 FT-IR Different Spectra

*a* Sample A Taking Off Substrate with Alumina;  
*b* Sample B Taking off Substrate with Alumina

## 4 结论

综上所述,我们首次制备了硅基多孔氧化铝-3H2N复合发光材料.PL谱表明3H2N进入氧化铝膜孔内以后,发光峰相对于膜表面明显蓝移.FT-IR谱进一步确认了3H2N进入氧化铝膜孔内.虽然3H2N本身是一种荧光物质,沉积在不同载体表面都可能会有光致发光,但是,把3H2N淀积在通过自组织技术获得的硅基多孔氧化铝膜模板上,却可以得到硅基纳米发光点,有望作为硅基纳米光源来使用.

致谢 感谢陈晖、黄建国在样品测试方面的大力帮助.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 杨小平, 等, 半导体学报, 1996, **17**: 869—872[ YANG Xiaoping *et al.*, Chinese Journal Semiconductors, 1996, **17**: 869—872(in Chinese)].
- [ 2 ] Feng Liu and M. G. Lagaug, Surface Science, 1997, **386**: 169—181.
- [ 3 ] C. A. Huber *et al.*, Science, 1994, **263**: 800—802.
- [ 4 ] M. Saito *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1989, **55**: 607—609.
- [ 5 ] M. Shiraki *et al.*, IEEE Trans. Mag., 1985, **MAG-21**: 1465—1467.
- [ 6 ] 吴俊辉, 等, 半导体学报, 1999, **20**: 314—318[ WU Junhui *et al.*, Chinese Journal Semiconductors, 1999, **20**: 314—318(in Chinese)].
- [ 7 ] P. J. Kovi and S. G. Schulman, Anal. Chem., 1973, **45**: 989—991.
- [ 8 ] P. D. Anderson *et al.*, Anal. Chem., 1966, **38**: 1702—1709.
- [ 9 ] E. Sawicki *et al.*, Microchem. J., 1970, **15**: 294—363.
- [ 10 ] 陈国珍, 等, 荧光分析法, 北京: 科学出版社, 1990, 第三章[ CHEN Guozhen *et al.*, Fluorescence Analysis Methods, Beijing: Science Press, 1990, Chapter III].