科 学 通 报
第 42 卷 第 19 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 10 月

【研究通讯】

有机溶剂诱导的多孔硅光致发光猝灭机理

1990 年多孔硅室温可见光发射的报道引起了科技界的极大关注[1]. 现已形成了一个对硅材料研究很活跃的领域. 目前的研究焦点主要集中在以下几方面:(1)发光机理的探讨[1~5];(2)改善发光的稳定性,提高发光的量子产率及制备各色光的多孔硅量子线阵列[5,6];(3)研制多孔硅光电器件[6];(4)发光的化学猝灭特性及其应用的研究[7,8].

我们研究了三类有机溶剂对多孔硅光致发光的猝灭作用. 烷烃不猝灭发光(包括环己烷、正庚烷和溴乙烷等),而且还有很弱的增敏作用. 但苯具有弱的猝灭效应. 气相浓度(以氮气作稀释气体)为 1.9×10^{-3} mol/L 时,猝灭了发光强度的 15%,猝灭过程光谱没有蓝移或红移. 含氧有机溶剂,包括甲醇、乙醇、四氢呋喃、二氧六环、环氧氯丙烷、乙醚、苯甲醚、乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酮和丁酮等,它们的猝灭作用较强. 这类溶剂产生猝灭效应的最低浓度约为 10^{-3} mol/L. 在纯蒸气中仅 50%~70%的发光被猝灭. 在猝灭过程中,多孔硅的发光光谱均出现不同程度的蓝移,大约 10~40 nm. 有机胺表现出很强的猝灭效应. 考察的胺类化合物包括乙二胺、二乙胺、正丙胺、正辛胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基苯胺和 N,N-二甲基苄胺等,这类溶剂猝灭浓度的下限可以达到 $10^{-8}\sim10^{-7}$ mol/L. 上限浓度大约 $10^{-6}\sim10^{-5}$ mol/L,此时 70%~94%以上的发光信号被猝灭,但 N,N-二甲基苯胺仅猝灭发光强度的 46%. 在此浓度下含氧溶剂根本没有猝灭作用. 除了 N,N-甲基苯胺外,其他胺均使发光光谱蓝移大约 20~50 nm,在这方面,含氧溶剂和胺没有显著区别,这是由于溶剂偶极子和多孔硅中电子空穴对相互作用或者加快多孔硅表面氧化的结果.

实验表明,三类溶剂在诱导多孔硅光致发光的猝灭方面表现出很大的差别. 基于我们的实验结果,提出了俘获空穴的猝灭机理(见图 1). 胺是比上述含氧溶剂更强的 Lewis 碱,具有更强的给电子或俘获正电荷空穴的能力. 空穴被俘获,降低了电子空穴对的辐射复合几率,导致发光强度减弱或消失. N,N-二甲基苯胺的氮原子与苯环共轭,碱性弱,猝灭作用弱于其他胺化合物. 苯的猝灭作用文献没有能够很好解释[7],但俘获空穴机理认为苯以其大 π 电子和空穴作用,减弱了电子空穴对的辐射复合几率. 很显然,烷烃不能猝灭多孔硅的发光.

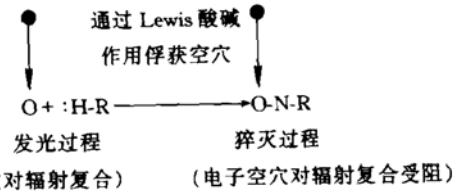

图 1 俘获空穴模型
:N-R 为胺分子,●为电子,○为空穴

参 考 文 献

1 Canham T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution. Appl Phys Lett, 1990, 57(10): 1 046~1 068
2 Brandt M S, Fuchs H D, Stutzmann M, et al. The origin of visical luminescence from porous silicon: a new interpretation. Solid State Communications, 1992, 81(4): 307~312
3 Prokes S M, Carlos W E, Bermudez V M. Luminescence cycling and defect density measurements in porous silicon: evidence for hydride based model. Appl Phys Lett, 1992, 61(12): 1 447~1 449
4 刁鹏,李经建,蔡生民,等. 多孔硅中硅量子线横截面尺寸的"恒定"与"台阶"行为. 科学通报. 1996, 41(16): 1 471~1 475

5 林军,张丽珠,陈志坚,等. 多孔硅蓝光发射和光致发光机理. 物理学报,1996,45(1): 121～125
6 Steiner P, Kozlowski F, Sandmaier H, et al. New results on electroluminescence from porous silicon. Mat Res Soc Symp Proc, 1993, 283: 343～351
7 Lauerhaas J M, Sailor M J. Chemical modification of the photoluminescence quenching of porous silicon. Science, 1993, 261: 1 567～1 568
8 Chandler-Henderson R R, Sweryda-Krawiec B, Coffer J L. Steric consideration in the amine-induced quenching of luminescence porous silicon. J Phys Chem, 1995, 99: 8 851～8 855

晋卫军 沈国励* 俞汝勤
(湖南大学化学计量学与化学传感技术研究所,化学化工学院,长沙 410082. *联系人)

鸣沙石英颗粒表面结构与鸣沙形成机制

鸣沙被誉为神奇的自然现象,曾引起国内外学者的极大兴趣,并对其发声机制提出种种推测和假说[1]. 近一个多世纪以来,尽管国内外学者做了大量的研究工作,但对鸣沙形成机制迄今仍无令人信服的解释[2]. 近来,加拿大学者 Goldsack 等研究认为,鸣沙发声来源于沙粒表面沉积的 SiO_2 凝胶,其理由是:鸣沙不仅表面确有 SiO_2 凝胶存在,而且其表面 SiO_2 凝胶有着与工业硅胶相同的表面化学组成和相同的发声频谱[3]. 实际上,他还未揭示鸣沙发声的本质. 值得指出是,沙粒表面 SiO_2 凝胶与工业硅胶不仅有着相同的表面化学组成,而且有着相同的多孔的表面物理结构[4]. 为进一步论证石英颗粒表面物理结构对鸣沙声发射的贡献[5],作者等最近做了以下有趣的实验.

(1) 普通沙表面冲洗实验. 将采自日本、澳大利亚、科威特和中国等国家和地区的粒径 0.1～0.25 mm 的普通沙漠沙和海滩沙,首先置于盐酸(HCl)中冲洗,然后用蒸馏水洗净并烘干,在玻璃棒冲击激励下,经冲洗的普通沙均发出与鸣沙相同的频谱(400～900 Hz). 在扫描电子显微镜(SEM)下观察,经处理的普通沙较之未处理前有着良好的表面孔(坑)状结构(图 1(a), (b)).

(2) 玻璃微珠表面化学溶蚀模拟实验. 选用粒径为 0.08～0.1 mm 的工业生产玻璃微珠,首先经氢氟酸(HF)浸泡,然后用蒸馏水洗净烘干. 结果在玻璃棒冲击激励下,这种经处理过的表面无 SiO_2 凝胶的玻璃微珠,却发出悦耳的鸣声,其频谱居然与鸣沙完全一致. 在 SEM 下,我们惊奇地发现经 HF 处理的玻璃微珠表面有较多的孔洞. 而不发声的未经处理的玻璃微珠却缺乏这种表面结构(图 1(c), (d)). 回顾 30 年代,英国著名风沙物理学家 Bagnold[6],曾用极圆的称之为"冰冻的水珠"的人造玻璃球,始终未能使其发声的原因,是与人造玻璃球缺乏这种表面结构有关.

上述实验结果表明,鸣沙发声机制与沙粒表面化学组成无关,而与其表面多孔(坑)状的物理结构有关. 由此看来,自然沙粒表面由风蚀、水蚀、化学溶蚀及化学沉淀等多种因素所形成的多孔(坑)状结构所构成的共鸣腔,才是鸣沙发声的内因所在,其共鸣机制与亥姆霍兹共鸣腔相似[7]. 在外力作用下,无数表面光滑多孔的球状颗粒,在运动过程中因互相摩擦碰撞产生极微弱的振动声响,经大量的表面空腔共振放大,从而使人耳接收到运动沙粒的发声频谱. 如果在自然界中,水分或更细的粉尘粘粒等杂质侵入沙粒表面的孔洞时,由其所产生的阻尼作用,可导致鸣沙共鸣机制丧失而变为哑沙,这是自然界中沙漠石英颗粒表面 SiO_2 凝胶及多孔(坑)状结构的普遍存在,而鸣沙现象却十分罕见的原因. 除此之外,鸣沙发声必不可少的还有外因,即自然环境因素,包括具有良好的磨圆度和粒度组成 28～32°