

激光诱导荧光光谱的构建：弱荧光半导体性能初探

魏巍, 朱倩倩, 李莉, 李军, 李艳肖

(江苏大学公共实验与服务中心, 镇江 212013)

摘要: 通过激光诱导荧光光谱测试模块的搭建, 利用激光诱导荧光光谱对氧化钛、多氧酸盐等半导体固体材料的稳态荧光测试手段, 通过多组分调控稳态荧光强度, 发现光催化材料的协同作用影响荧光强度, 为新型光催化材料体系筛选提供理论指导。将检测模块扩大到物理、化学、生物、医药和材料科学等研究领域。作为学校公共服务平台, 支撑了学校的物理、化学、材料、环境等学科的发展。

关键词 激光诱导荧光; 弱荧光; 荧光光谱; 测试

中图分类号: O63 **文献标识码:**

Construction of laser induced fluorescence spectrum module: Study on properties of weak fluorescence semiconductor

WEI Wei, ZHU Qian-qian, LI Li, LI Jun, LI Yan-xiao

(Public experiment and Service Center, Jiangsu University, Zhenjiang 212013 China)

Abstract: Through the construction of laser-induced fluorescence spectroscopy test module, laser induced fluorescence spectroscopy was used to test steady-state fluorescence of semiconductor solid materials such as titanium oxide and polyoxate. Through multi-component regulation of steady-state fluorescence intensity, it was found that the synergistic effect of photocatalytic materials affects the fluorescence intensity, providing theoretical guidance for the screening of new photocatalytic material systems. The detection module will be expanded to the research areas of physics, chemistry, biology, medicine and materials science. As a public service platform for the school, it supports the development of physics, chemistry, materials, environment and other disciplines of the school.

Keywords: Laser induced fluorescence; Weak fluorescence; Fluorescence spectrum; test

众所周知, 荧光光谱 (Photoluminescence Spectroscopy) 是研究材料的电子结构和光学性能的有效方法, 特别是对于一些缺陷的判断, 并且能获得光生载流子的迁移、捕获和复合

等信息。分析测试中心的稳态瞬态荧光测量系统中的稳态荧光模块由激发光源、单色器、试样池、光检测器及读数装置等部件组成。采用的激发光源为 75W 的氙灯。该灯通常具有较宽的连续输出波长范围，在稳态荧光光谱仪上的应用最多，通常对于分子荧光检测以及光致发光材料的检测都具有较好的信号，系统信噪比一般为 6000:1，最高可达 10000:1，采样频率：50000 点/秒~1 点/100 秒，波长范围从紫外到近红外 185 ~ 1700nm，样品所处的环境温度可调变温条件下荧光测量 77~ 320K。在稳态光谱测量中，通过使用光子计数技术，提供最高的微弱信号检出能力，可对荧光物质进行定性检测和定量分析。但是对于荧光信号较弱的半导体固体材料，由于弧光灯光源经单色器分光后，其光强较弱相应发射谱信号也较弱，这时**很难探测到半导体固体材料的微弱荧光信号**。

光催化材料作为当今国际材料研究领域中的重大科学前沿存在亟待解决的诸多问题，如：由于缺少光催化材料设计理论，认识不足，导致高效光催化材料开发研究进展缓慢。在光催化及光伏材料研究中，对于光诱导电荷分离及其迁移过程的深入认识是一个非常关键的科学问题。通过研究半导体光催化材料的荧光衰减动力学信息，对于理解纳米尺度电荷及能量的传输过程都异常重要。

1 研究背景

1.1 选题背景

江苏大学分析测试中心于 2009 年 12 月购置美国 Photon Technology International 公司(现被日本 HORIBA 公司收购，致力于高性能荧光光谱测量技术和系统的研发与生产)所生产的高级稳态瞬态荧光测量系统(英文名称: QuantaMaster & TimeMaster Spectrofluorometer, 产品型号: QuantaMaster™40)。该系统是一套高性能荧光光谱测量系统，用于测试材料的激发发射光谱、磷光/荧光寿命、量子化产率、变温及显微荧光测试。主要应用于物理、化学、生物、医药和材料科学等研究领域荧光性能测试。作为学校公共服务平台，该测试系统服务江苏大学相关研究团队的光催化剂的荧光性能分析和评价，近 3 年(2015 年至 2018 年)支撑学校光催化领域发表 SCI 论文 303 篇，含 16 篇高被引论文，总被引频次达 3579，在 web of science 中以“photocatalyst”(光催化)关键词检索，江苏大学位列全球发文量排名第二位，促使江苏大学在国际光催化领域的发展，支撑了学校的物理、化学、材料、环境等学科的发展(工程学、材料科学、化学、农业科学进入 ESI 排名全球前 1%)，为荧光光谱在若干新型光催化材料设计中的应用提供了重要的理论基础和工艺参数，达到国内领先水平。

与此同时,光催化材料作为当今国际材料研究领域中的重大科学前沿存在亟待解决的诸多问题,如:由于缺少光催化材料设计理论,认识不足,导致高效光催化材料开发研究进展缓慢。在光催化及光伏材料研究中,对于光诱导电荷分离及其迁移过程的深入认识是一个非常关键的科学问题。通过研究半导体光催化材料的荧光衰减动力学信息,对于理解纳米尺度电荷及能量的传输过程都异常重要。伴随着校内样品体系的多样性和测试要求的可选性,运行近十年的稳态瞬态荧光测量系统面临着前所未有的升级挑战。

1.2 拟改进的问题

如何探测半导体固体材料的微弱荧光信号

由荧光的发光原理可知,分子荧光光谱与激发光源的波长无关,只与荧光物质本身的能级结构有关,所以,可以根据荧光谱线对荧光物质进行定性分析鉴别。照射光越强,被激发到激发态的分子数越多,因而产生的荧光强度越强,测量时灵敏度越高。一般由激光诱导荧光测量物质的信号比由一般光源诱导荧光所测的灵敏度提高 2~10 倍。利用激光光源强度大,单色性好的特点,可以大大提高荧光测定的灵敏度和检测限,以激光为光源的荧光检测技术被称为**激光诱导荧光光谱 (Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy, LIF 谱)**。激光诱导荧光光谱(图 2 为核心部件)可用于测量原子与分子的浓度、能态布居数分布、探测分子内的能量传递过程等方面。

激光诱导荧光光谱仪器组成:与普通的荧光检测器一样,激光诱导荧光检测器主要由光源、光学系统、检测池和光检测元件组成,两者最重要的区别是**激光诱导荧光检测器的光源是激光器**。

核心激光器:激光器是激光诱导荧光检测器的重要组成部分,用脉冲激光为光源,采用时间分辨技术可消除瑞利散射光(半径比光或其他电磁辐射的波长小很多的微小颗粒对入射光束的散射)和拉曼散射光(光波在被散射后频率发生变化)对测定的干扰,同时增加被测成分之间测定的选择性。以上这些特性使激光诱导荧光检测器的信噪比大大增强,显示出最高的灵敏度和较好的选择性。

1.3 拟采取的方法

现有的高级稳态瞬态荧光测量系统为多重模块(光源模块、样品室模块、检测器模块)组成,主机光路系统:X-型结构(图 1,2),极易拆卸装载新模块,在改造方面具有独特的优势。搭建以激光为光源的荧光检测技术被称为激光诱导荧光光谱。从仪器各模块的布局来判定,目前稳态瞬态荧光测量系统已拥有样品室、检测器等模块,缺少的是激光器,将购置的新型激光器作为配件装载至测试系统,通过调整光路。采用对应的长通滤光片可实现激光

诱导荧光光谱的测试。但是由于激光光源波长单一，因此实际测试中需选取合适的激发波长进行相应的检测。选择合适的波长以应对测试需求。



图 1. 主机光路系统及光源模块

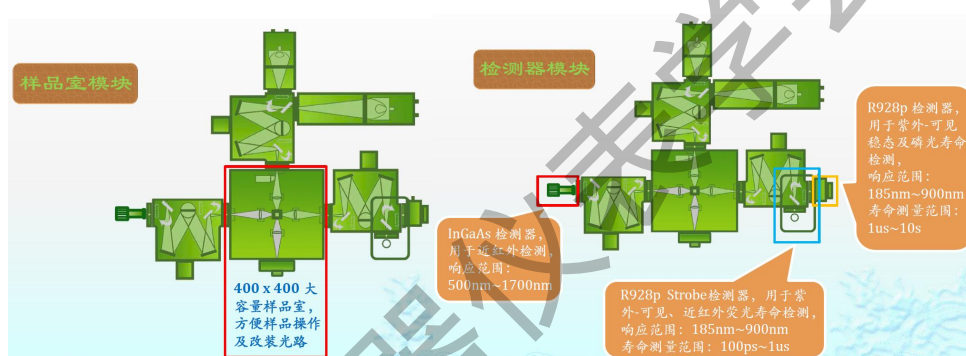


图 2. 样品室模块和检测器模块

2 结果与分析

2.1 设计思路

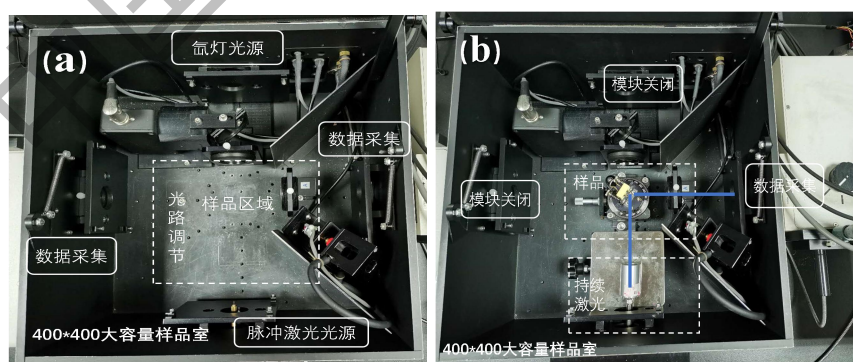


图 3 激光诱导荧光光谱测试模块(a)搭建前 (b)搭建后

伴随着校内样品体系的多样性和测试要求的可选性，运行近十年的稳态瞬态荧光测量系统面临着前所未有的升级挑战。改进的问题：如何探测半导体固体材料的微弱荧光信号作为主要研究问题。借助江苏大学自制实验仪器设备项目（ZZYQSB201910）的资助下，明确

激光诱导荧光光谱模块所需激光器的测试要求，利用所购置的配件（样品架，激光光源，载样台等），完成原测试系统的拆卸和搭建。对现有高级稳态瞬态荧光测量系统的样品室模块组成（图 3 (a)），进行样品室搭建（图 3 (b)），对小功率光纤耦合激光器的波长进行筛选以应对测试需求，申请发明专利：一种含外接激光光源的高级稳态荧光光谱仪(发明专利号：202110297550.4)，利用激光光路搭建以激光为光源的荧光检测技术被称为激光诱导荧光光谱（Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy, LIF 谱）。

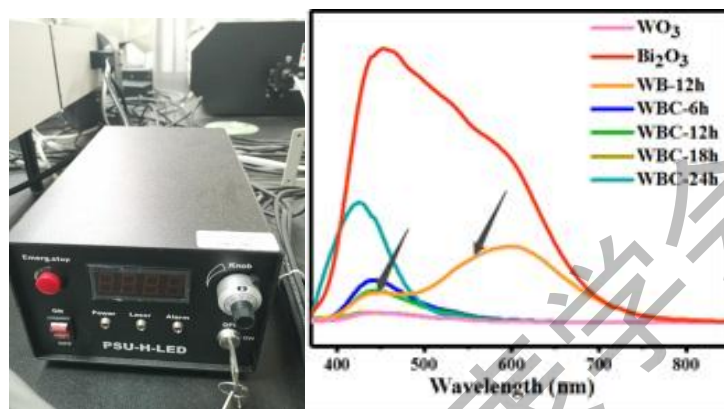


图 4 激光诱导荧光光谱调制模块及测试数据

搭建的激光诱导荧光光谱，可用于测量原子与分子的浓度、能态布居数分布、探测分子内的能量传递过程等方面。对于荧光信号较弱的半导体固体材料，采用激光诱导方式，持续激光光源经单色器分光后，其光强较弱相应发射谱信号也相对增强，通过调节激光调制器（图 4 左所示）探测到半导体固体材料的微弱荧光信号，如图 4 右，测量到三氧化钨，氧化铋及其二者复合材料的荧光信号。

代表性案例：（*Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(1), 87-96.）

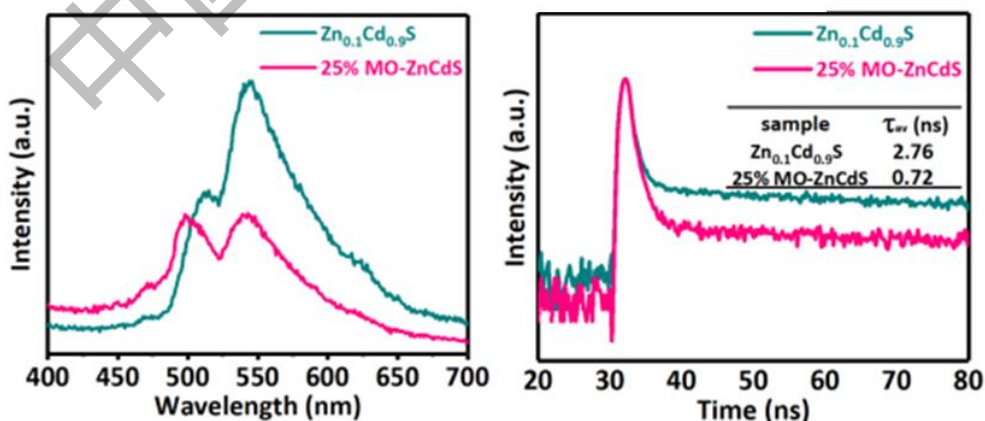


图 5 激光诱导荧光光谱测试模块的应用案例

图 5 左显示了 $Zn_{0.1}Cd_{0.9}S$ 和 25% MO-ZnCdS 的稳态荧光光谱，可以清晰的看到 25% MO-ZnCdS 具有更低的荧光强度，说明 25% MO-ZnCdS 在光照激发下产生的光生电子-空穴

对更不容易发生复合猝灭，而光生电子-空穴对的快速复合是限制材料光催化活性的重要因素。 $Zn_{0.1}Cd_{0.9}S$ 和 25% MO-ZnCdS 的时间分辨荧光衰减光谱被呈现在了图 5 右， $Zn_{0.1}Cd_{0.9}S$ 的平均荧光寿命为 2.76 ns, 25% MO-ZnCdS 的平均荧光寿命为 2.76 ns。25% MO-ZnCdS 具有更低的平均荧光寿命，说明其光生载流子更容易分离和转移到催化剂的表面。以上结果证明了， $Zn_{0.1}Cd_{0.9}S$ 在与 MoO_{3-x} 复合形成 1D/2D $Zn_{0.1}Cd_{0.9}S/MoO_{3-x}$ 复合光催化剂后，光生电荷的分离和迁移效率提高了，而光生电子-空穴对的复合猝灭被抑制了。这可能是由于一维的 $Zn_{0.1}Cd_{0.9}S$ 与二维的 MoO_{3-x} 纳米片之间形成了紧密的界面接触，二者之间形成了异质结构，在两相界面处产生了内建电场，这会促进光生载流子的分离和转移。

3 结论

搭建的激光诱导荧光光谱测试模块，对于荧光信号较弱的半导体固体材料，采用激光诱导方式，持续激光光源经单色器分光后，其光强较弱相应发射谱信号也相对增强，通过调节激光调制器探测到半导体固体材料的微弱荧光信号，筛选激光器以达到探测半导体固体材料的荧光信号。将新功能应用更好地应用于物理、化学、医药和材料科学等研究领域，以满足日益增长的科研测试需求，从而进一步反馈学校科研项目的发展和高质量科技成果的产出，系统的研制将对我国在激光诱导荧光光谱测量方面取得重要进展。

参考文献：

- [1] 朱倩倩, 李艳肖, 魏巍: 一种含外接激光光源的高级稳态荧光光谱仪。申请发明专利号: 202110297550.4。2021-03-19
- [2] Peng J, Shen J, Yu X, *et al.* Construction of LSPR-enhanced 0D/2D CdS/MoO_{3-x}S-scheme heterojunctions for visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(1): 87-96.
- [3] Li L, She X, Yi J, *et al.* Integrating CoO_x cocatalyst on hexagonal α -Fe₂O₃ for effective photocatalytic oxygen evolution[J]. Applied Surface Science, 2019, 469: 933-940.