

正丁胺对激光染料荧光谱影响的研究*

李宏建** 彭景翠 颜永红

(湖南大学电子材料研究所 长沙 410082)

向建南

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘要: 用正丁胺作为碳源,采用射频辉光放电制备碳膜,选用激光染料R6G和聚乙二醇混合液作为蒸气源,采用单源热蒸发,在蒸发室与染料同时沉积得到混合膜,用拉曼光谱和红外光谱分析了碳膜的结构和键合方式,分析表明:碳膜中存在胺基团和氢原子。混合膜的荧光谱测量结果表明,认为正丁胺对染料荧光谱的影响是因为胺基和氢原子的存在。

关键词: 碳膜; 混合膜; 胺基团; 氢原子; 荧光谱

中图分类号: O623

文献标识码: A

1 前言

近年来,由于新的发光材料及器件结构的采用,有机薄膜电致、光致发光的研究日趋活跃。目前已获得了从红到蓝的多色电致发光,并且发光效率和发光亮度不断提高。采用高荧光效率的染料对器件发光层进行掺杂,不仅可以改变发光波长,提高发光效率,而且拓宽了发光材料的选择范围^[1],也可以利用某些聚合物(化合物)与高荧光效率的染料混合,使染料的发光效率得到极大地提高^[2]。本文报道利用正丁胺作碳源,采用射频辉光放电制备碳膜,并就正丁胺对染料荧光谱影响的原因进行了讨论。

2 实验

2.1 碳膜制备

选用正丁胺作为碳源,采用射频放电法,在等离子体气氛中有胺基存在。正丁胺经氢氧化钠干燥并蒸馏后,由高纯氢气携带进入反应室,碳膜沉积在硅片衬底上。沉积条件为载气流量500 mL/min,气压266 Pa, RF 放电功率150 W。

2.2 混合膜制备

选用染料R6G和聚乙二醇混合液作蒸发源,采用单源热蒸发。用制备碳膜同样的方法处理正丁胺,在碳膜沉积前设法缓慢进入蒸发室,实验表明,在蒸发室中碳膜与染料/聚乙二醇

* 湖南省自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人。

收稿日期: 1999-04-27; 修回日期: 1999-08-16。

混合液得到同时沉积,混合膜沉积在石英玻璃衬底上。膜厚和蒸发速率采用 I L-100 膜厚速率仪监测,真空度不低于 8 mPa,沉积速率 0.4 nm/s。

硅片衬底碳膜作拉曼和红外光谱测试,石英玻璃衬底混合薄膜作荧光谱测试。

3 结果及讨论

3.1 拉曼光谱分析

沉积在硅片上碳膜的典型拉曼光谱,呈现一宽带,在 1337 和 1599 cm^{-1} 处呈现的两个极值,与金刚石 sp^3 和石墨 sp^2 本征振动频率相对照^[3],分别漂移 5~14 cm^{-1} 。分析表明,在这种薄膜中存在着的胺基和氢原子导致 sp^3 和 sp^2 价键发生畸变,从而引起薄膜中 sp^3 和 sp^2 价键的振动频率发生漂移。

四配位和三配位碳-氢键的畸变,除了引起拉曼散射振动频率发生漂移,还使得拉曼光谱振动峰变宽。此外薄膜中非晶碳原子的键长和键角处于无序状态,有一定分布,因此,价键振动频率不是单一值而呈现一定的分布。

3.2 红外光谱分析

红外光谱已被用来提供与 sp^3 和 sp^2 结构有关杂化氢键的信息^[4]。碳膜的典型红外吸收光谱图中 3200~3400 cm^{-1} 间宽的吸收带为 N-H 伸缩振动吸收,而迭加在 N-H 键吸收带上 3200 cm^{-1} 处的吸收为 sp^2 结构的 C-H 键的伸缩振动,2925 cm^{-1} 处吸收带表征畸变的 sp^3 结构的碳氢杂化键,这一吸收带越强,薄膜中 sp^3 结构的碳氢杂化键越多^[4]。正是因为胺基和氢原子的存在引起薄膜中无序结构和价键畸变增加。

3.3 荧光光谱分析

3.3.1 荧光光谱测定 固定染料和聚乙二醇的浓度,分别制备衬底为石英玻璃厚度为 500 nm 的 R6G/聚乙二醇薄膜(简称薄膜 A)和 R6G/聚乙二醇/正丁胺混合薄膜(薄膜 B)。薄膜荧光光谱均采用日立-F4010 分光光度计测量一级光谱,如图 1 所示。

测量结果表明,薄膜 A 与薄膜 B 比较,其荧光发射的最大峰蓝移约 30 nm,谱线半高宽展宽约 20 nm,发光强度明显提高。

3.3.2 讨论 聚乙二醇本身是无色透明结晶,它的水溶液在可见光谱区没有吸收带,在染料发光的波长范围内也无荧光,不会影响染料的荧光谱和荧光强度。但有报道^[5],聚乙二醇对染料荧光有增感效应。正丁胺在染料发光的波长范围内也无荧光,同样不会影响染料的荧光谱和荧光强度。那么,在染料/聚乙二醇混合液中加入正丁胺制备薄膜 B,其正丁胺对染料

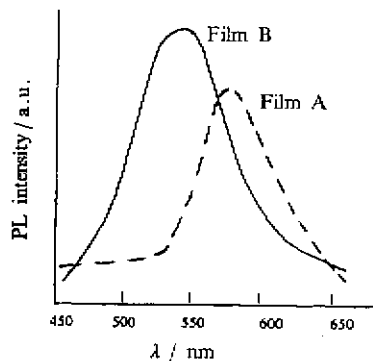


图 1 混合膜的荧光谱

Fig. 1 PL spectra of mixed films

荧光光谱的影响可作如下解释:(1) 发光强度的明显提高可能是染料分子与正丁胺分子间的极性相互作用抑制染料分子间的相互碰撞,消除染料分子的自淬灭;或者是染料 R6G 中的氧原子与正丁胺的氢原子之间形成稳定的氢键,由于氢键的作用,染料分子内部的扭转或翻转运动会更慢,则使荧光增强较明显。(2) 谱线蓝移可能是因为在薄膜 B 中存在胺基和氢原子,导

致 sp^3 和 sp^2 价键发生畸变, 从而引起薄膜 sp^3 和 sp^2 价键的振动频率发生漂移。(3) 荧光谱线展宽可能是正丁胺沉积中存在胺基和氢原子引起薄膜 A 中无序结构和价键畸变增加, 也可能是薄膜 B 中有少量染料/ 聚乙二醇混合液聚体存在。

4 结 论

正丁胺对染料荧光谱影响的研究表明: 混合膜的荧光谱峰位蓝移, 谱线有一定程度展宽, 发光强度明显增强。我们认为, 正丁胺对染料荧光谱的影响是因为薄膜中胺基团和氢原子的存在。

参 考 文 献

- [1] Tang C W, Vanslyke S A, Chen C H. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**: 3610
- [2] Chen C H, McCann M P. *Appl. Spectrosc.*, 1990, **44**: 115
- [3] Kupp E R, Drawl W R, Spear K E. *Surface and Coatings Technology*, 1994, **68/69**: 378
- [4] Rarch A, Martinu L, Gujrathi S C, et al. . *Surface and Coatings Technology*, 1992, **53**: 275
- [5] Ma Guibin (马贵斌), Wang Gang (王 刚), et al. . *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 1994, **14**: 15

Study on Influences of *n*-Butylamine on Fluorescence Spectra Laser Dye*

Li Hongjian** Peng Jingcui Yan Yonghong

(The Institute of Electronic Materials, Hunan University, Changsha 410082)

Xiang Jiannan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract By using *n*-butylamine and Rhodamine (R6G)/Polyglycol as the carbon resource and the vapour resource, carbon-films and mixed-films were prepared respectively by means of radio frequency light discharge and conventional vacuum vapour deposition. Raman spectra and IR spectra of the carbon-films indicate that therer are amino groups and hydrogen in the carbon-films, which is, probably, the cause of the blue-shifting broadening and higher emission intensity of the peak in their fluorescence spectra.

Key words Carbon-films, Mixed-films, Aminogroups, Hydrogen, Fluorescence spectra

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan.

** To whom correspondence should be addressed.