荧光染料掺杂 DNA-CTMA 薄膜的放大 自发辐射特性

丁海芳1 张飞雁1 林 豪1 周 骏1 谭瑞琴2 王能平1

(¹宁波大学理学院光电子技术研究所,浙江 宁波 315211 (²宁波大学信息工程学院电子工程系,浙江 宁波 315211)

摘要 采用旋涂法制备了若丹明 6G(Rh6G)和若丹明 B(RhB)两种染料掺杂的 DNA-CTMA 复合薄膜,并通过对 薄膜的表面形貌、紫外/可见/红外吸收光谱、荧光光谱特性的测量,表征了薄膜的成膜质量及光谱特性。通过 Nd: YAG 脉冲激光器的倍频光激发,研究了不同比例荧光染料掺杂 DNA-CTMA 薄膜的放大自发辐射(ASE)现象并 做了理论解释。实验结果表明,在波长为 532 nm 的脉冲激光抽运下,Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜的发射谱出现 了明显的窄化现象,而且比单一染料掺杂 DNA-CTMA 薄膜的发射谱呈现出较大的光谱调谐范围,是一种较好的 有机聚合物激光材料体系。

关键词 薄膜;若丹明 6G;若丹明 B;DNA-CTMA;放大自发辐射
 中图分类号 O484.5 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.0506001

Amplified Spontaneous Emission of Fluorescent Dye-Doped DNA-CTMA Thin Films

Ding Haifang¹ Zhang Feiyan¹ Lin Hao¹ Zhou Jun¹ Tan Ruiqin² Wang Nengping¹

¹ Institute of Photonics, Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China ² Department of Electronic Engineering, School of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

Abstract The fluorescent dye Rhodamine-6G (Rh6G) and Rhodamine-B (RhB) doped DNA-CTMA thin films are prepared by spin-coating technology. The quality and optical spectra properties of Rh6G/RhB/DNA-CTMA thin films are characterized by the measurements of surface morphology, UV/vis/infrared absorption spectra and fluorescence spectra. The amplified spontaneous emission (ASE) of dye-doped DNA-CTMA thin films with different dye contents was researched experimentally by pumping of Nd: YAG pulse laser at wavelength of 532 nm, and is explained theoretically. The experimental results show that the narrowing phenomenon of emission spectra of Rh6G/RhB/DNA-CTMA thin films is very clear and strong. Compared with single dye doped DNA-CTMA thin films, the co-doped Rh6G/RhB/DNA-CTMA thin film is a potential candidate as an organic polymer laser material because it exhibits more wider tuning range of the ASE spectrum.

Key words thin films; Rhodamine 6G; Rhodamine B; DNA-CTMA; amplified spontaneous emission OCIS codes 140.0140; 160.3380; 300.0300; 310.6188

1 引

随着计算机技术、光电技术和信息传输技术的

发展,新型光电子功能材料与器件制备技术研究,特 别是有机聚合物材料光电子器件的研究越来越受到

收稿日期: 2010-12-29; 收到修改稿日期: 2011-02-02

基金项目:国家自然科学基金(60977048)、浙江省钱江人才计划(2009R10064)和宁波市国际科技合作计划(2010D10018)资助课题。

作者简介:丁海芳(1986—),女,硕士研究生,主要从事生物光子材料的光电特性方面的研究。

E-mail: dinghaifang@yahoo.com.cn

言

导师简介:周 骏(1958—),男,博士,教授,主要从事光电子材料与器件制备技术等方面的研究。 E-mail: ejzhou@yahoo.com.cn(通信联系人) 重视并逐步得以应用。2001年,日本的 Ogata 小 组^[1]从三文鱼的卵和精囊中提取出 DNA 材料,发 现其具有独特的光电特性,揭开了应用 DNA 生物 聚合物材料制备光电子器件的序幕,从而基于 DNA 复合薄膜材料的光电子器件制备受到了极大关注, 开展了诸如生物传感器^[2]、生物有机发光二极管^[3]、 发光材料 Pt(II)配合物基质^[4]和有机场效应晶体 管^[5]等方面的研究工作。

另一方面,固体染料激光研究发展迅速,染料固 化既能保持液态染料激光的宽调谐范围,又能减少 液态染料激光器的复杂结构,满足小型化、实用化的 要求。2000年,谢旭东等^[6]研究了若丹明 B(RhB) 和 PM-597 掺杂的两种聚甲基丙烯酸甲脂薄膜的光 谱特性。2002年, Wang 等^[7]利用稀土螯合物(Eu-FOD) 掺杂 DNA-CTMA 制备薄膜并研究其荧光特 性。2007年,Yu 等^[8]研究了 Sulforhodamine-640 掺杂 DNA-CTMA 及 PMMA 薄膜结构的光致发光 和激光特性。Kawabe 等^[9,10]利用掺杂若丹明 6G (Rh6G)的 DNA-类脂复合物和掺杂 DMASDPB 的 DNA-HTMA 材料制备成膜并观察了放大自发辐 射(ASE)现象。最近, Mysliwiec 等^[11~13]分别制备 了 SP 螺吡喃染料和 Rh6G 掺杂的 DNA-CTMA 薄 膜,开展了 ASE 特性和发光效率方面的研究。然 而,对于同时掺杂多种染料的聚合物材料的 ASE 特 性的研究目前还不多见。作为染料固化的一种形 式,研究多种染料掺杂的生物聚合物材料的自发辐 射特性,对于扩展激光介质材料的应用范围具有重 要意义。

本文采用 Rh6G、RhB、短链 DNA 分子和表面活 性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMA)等材料,将 Rh6G、RhB 与 DNA-CTMA 复合物混合反应,形成掺 杂型聚合物复合薄膜体系,通过对 Rh6G/RhB/DNA- CTMA 掺杂薄膜的表面形貌、吸收光谱和荧光谱等 的测量,表征其成膜质量及光谱特性,并利用波长为 532 nm 的脉冲激光抽运,研究其 ASE 现象。

2 薄膜制备与表征

2.1 材 料

实验中所用的青鱼 DNA 购自 Sigma 公司,是 一种双螺旋结构的水溶性高分子,平均分子量为 M_w =3.3×10⁴ u,平均分子长度为 50 bp(碱基对), 呈乳白色粉末。利用分光光度计(Ultrospec 500-1100 pro)测量该青鱼 DNA 的核酸纯度得到纯度值 A_{260}/A_{280} 为 1.713,核酸纯度较低,含有少量微蛋白 质杂质,因此需要对 DNA 材料进行提纯。

纯的 DNA 分子可溶于水而不溶于任何有机溶剂,不易成膜。通过与带正电荷的表面活性剂相互反应,可以形成不溶于水的复合物,易于制备薄膜。 实验中所用的阳离子表面活性剂是 CTMA,其分子 式为 C₁₆ H₃₃ (CH₃)₃ NBr,分子量为 319.75 g/mol, 为白色结晶粉末,纯度为 99%。

DNA 的双螺旋结构中存在 A、T、G 和 C 4 种 碱基,每个碱基对直径大小为2 nm,每 10 个碱基对 的螺距为 34 nm,碱基对的结构为 π-π*电子重叠。 这样的结构使得 DNA 分子之间存在很多沟槽形空 隙,染料分子插入其中。因此染料能充分地分散在 DNA-CTMA 聚合物中,可以很好地制备成膜。实 验中所用的掺杂染料为碱性荧光染料 Rh6G 和 RhB。Rh6G 是一种暗红色粉末,RhB 为墨绿色粉 末。Rh6G 和 RhB 的分子量均为 479 g/mol,极易 溶于水及部分醇类等有机溶剂。与其他荧光染料相 比,若丹明类染料具有光稳定性较好、寿命长和荧光 范围较宽等优点。DNA、CTMA、Rh6G 和 RhB 的 分子结构如图 1 所示。



图 1 分子结构图。(a)DNA,(b)CTMA,(c)Rh6G,(d)RhB Fig. 1 Molecular structures of (a) DNA, (b) CTMA, (c) Rh6G and (d) RhB

2.2 样品制备

对于文献[14]的方法进行改进,制备 DNA-CTMA 薄膜和掺杂的 Rh6G/RhB/DNA-CTMA 复 合薄膜。先将 0.8 g DNA 溶解于 200 mL 蒸馏水 中,用磁力搅拌器搅拌约4h。称取0.8g的等量 CTMA溶解于200mL的蒸馏水中,用超声波作用 30min。然后,将DNA水溶液缓慢滴入CTMA水 溶液中,在室温下静置约4h,使两者反应完全,形 成乳白色絮状沉淀。接着用离心机分离沉淀物,再 用小玻璃棒把沉淀小颗粒捣碎后置于烘箱中在 40 ℃下烘干,最后即形成了 DNA-CTMA 复合物。

将 DNA-CTMA 复合物溶解到有机溶剂丁醇 中,制备 5 份掺杂有 Rh6G 和 RhB 的丁醇溶液(掺 杂体积比分别为 7:0,5:2,3.5:3.5,2:5,0:7),然后 分别与 DNA-CTMA 溶液混合,得到 Rh6G/RhB/ DNA-CTMA 溶液。最后通过旋涂法将 Rh6G/ RhB/DNA-CTMA 溶液制备到干净的石英片上,形 成薄膜。薄膜的厚度可通过控制匀胶机的旋转速度 调节。

为了检查薄膜的成膜质量,利用原子力显微镜 (AFM, Nano-scope Ⅲ a)观察 Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜的表面形貌,如图 2 所示。图 2 中, Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜的表面高度差为 10 nm,说明薄膜的均匀性较好,成膜质量较高。对 于均匀大面积成膜而言,旋涂法制备得到的 Rh6G/ RhB/DNA-CTMA 薄膜表面均匀,形貌特性好。实 验在温度 25 ℃和湿度 40% RH(相对湿度)的环境 下进行。



图 2 Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜的 AFM 形貌图 Fig. 2 Surface morphology of the Rh6G/RhB/DNA-CTMA thin film

3 ASE 效应研究

3.1 薄膜的吸收光谱和荧光光谱

利用紫外/可见分光光度计(TU-1901)和傅里 叶红外光谱仪(Tensor 27)测得 Rh6G/RhB 掺杂体 积比为 2:5的 Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜的紫 外/可见吸收光谱和红外吸收光谱如图 3 所示。利 用荧光分光光度计(F-4500)测得 Rh6G/RhB 掺杂 比为2:5的 Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜的激发谱 和发射谱如图 4 所示。从图 3 可见,DNA-CTMA 在 230~350 nm 之间有明显吸收,260 nm 处有吸收 峰,这是 DNA 双链结构中的碱基共轭双键所引起





的。另外,Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜在 520~580 nm 之间也出现明显吸收,546 nm 处有吸收峰,这与若丹明染料分子的氧杂蒽环与乙胺、甲基和苯基 3 个基团之间的能级状态有关。由图 3 中的插图 可见,DNA-CTMA 薄膜和 Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜的红外吸收光谱相同,吸收范围均在波段 2700~3340 nm,在波长 3416 nm 和 3503 nm 处出现吸收峰,说明若丹明染料分子在红外波段无明显吸收。由图 4 可以看出,氙灯为激发源,Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜的激发光谱范围在 450~



图 4 Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜的激发光谱和 发射光谱

Fig. 4 Excitation and emission spectra of the Rh6G/RhB/DNA-CTMA thin film

600 nm,并在 550 nm 的激发波长下获得发射谱的 发光峰值位于 580 nm,谱线半峰全宽约为 38 nm。

3.2 实 验

实验样品是以石英为衬底的 Rh6G/RhB/ DNA-CTMA 薄膜(厚约 10 μm),形成空气-染料掺 杂聚合物薄膜-石英组成的非对称型波导结构。薄 膜 ASE 特性测试光路如图 5 所示,用调 Q Nd: YAG 激光器(Dawa-100)的倍频光为抽运源,脉冲 宽度为7 ns,重复频率为 10 Hz,波长为 532 nm。激 光器的抽运能量由能量计(HEM-1a-2)测定。实验 中利用平凸柱面镜和可调光阑控制入射光为 1 mm×6 mm 的光斑。样品的输出光谱信号由聚 焦透镜耦合到光纤光谱仪(Newport OSM 2-400)。 实验要注意的是,染料掺杂薄膜样品平时应置于真 空环境中保存,以避免光降解作用的影响。



图 5 ASE 实验装置

Fig. 5 Experimental setup for the amplified spontaneous emission measurements

3.3 结果与分析

在不同激发能量下,测量的 Rh6G/RhB 掺杂体 积比为 5:2的 Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜的发 射谱如图 6 所示。从图中可以看出 Rh6G/RhB/ DNA-CTMA 薄膜 ASE 现象的出现过程。若丹明 染料分子的能级主要决定于共轭双键 π 电子的状 态。它的能级特征可用单重态-三重态5能级模型 说明^[15]。当抽运能量密度低于阈值时,由于激光的 作用,染料分子从基态 S。吸收抽运能量跃迁到单重 激发态 S₁ 的某一振动能级,在与其他分子发生频繁 碰撞的过程中迅速将能量传递给其他分子,并跃迁 到 S₁ 的最低振动能级。此时染料分子不稳定,以自 发辐射和受激辐射的形式跃迁回到 S₀ 的较高振动 能级,通过无辐射跃迁过程返回到 S。的最低能级, 这时的谱线仍为宽带的发射谱[图 6(a)],与事先测 得的荧光谱相似。随着激发光抽运能量密度的增 强,使得 S₀ 的较高振动能级与 S₁ 的最低振动能级 之间具备形成粒子数反转的条件。同时,当单重态 S_1 → S_0 的受激辐射增益大于分子的吸收损耗时,则 会产生 ASE [图 6(b)]。当抽运能量密度高于阈值 时,发射谱峰值波长处的激发强度迅速超过其他波 长,光谱呈现明显窄化现象,此时的半峰全宽约为 10 nm [图 6(c)]。理论已经证明这种谱线窄化是由 于自发辐射在薄膜内传输时在增益区内发生了受激 放大,即出现 ASE 现象^[16]。

在激光抽运能量密度大于阈值情况下,对应不同激发光能量下 Rh6G/RhB 掺杂体积比为 5:2的 Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜的 ASE 光谱如图 7





所示。可以看出,随着抽运能量密度的增大,ASE 光谱强度也随之增强,其发射谱窄化更加明显。另 一方面,从图 8 给出的 Rh6G/RhB 掺杂比为 5:2的 Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜 ASE 光谱峰值强度 与激光器抽运能量密度的关系可知,在抽运能量密





度低于阈值时,ASE光谱峰值强度随着抽运能量密 度的增加而缓慢增加,当抽运能量密度超过阈值时, 曲线变陡,ASE光谱峰值强度剧烈增加。



图 8 ASE 峰值强度与抽运能量密度的关系 Fig. 8 ASE peak intensities with different excitation pump energy densities

为了进一步研究染料掺杂聚合物薄膜的光谱特性,对于相同厚度、不同掺杂比例下的薄膜样品,分别测量了吸收峰值波长λ_{abs}、ASE峰值波长λ_{ASE}、出现 ASE 的抽运能量密度阈值以及 ASE 谱线半峰全宽(FWHM)等参数并列于表1中。从表1可知,单一掺杂的Rh6G/DNA-CTMA薄膜出现ASE的峰

值波长最短为 600 nm, RhB/DNA-CTMA 薄膜 ASE 的峰值波长最长为 623 nm,说明 RhB/DNA-CTMA 薄膜的单重激发态 S₁ 的最低振动能级与基 态 S₀ 的最高振动能级的能级差 ΔE_{RbB} 小于 Rh6G/ DNA-CTMA 薄膜相应的能级差 ΔE_{Rh6G} 。而混合掺 杂的 Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜的 ASE 的峰值 波长在两种单一掺杂的薄膜的 λ_{ASE}之间,且随着 RhB 掺杂量的增加向长波方向移动。同时可以看 出, Rh6G/DNA-CTMA 薄膜的吸收峰值波长为 540 nm, RhB/DNA-CTMA 薄膜的吸收峰值波长为 563 nm, 而两种染料掺杂的 Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜的吸收峰值波长在两种单一掺杂的薄 膜的 λ_{abs}之间。此外, Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄 膜的吸收峰和发射峰的峰值波长间距均大于单一掺 杂薄膜的峰值波长间距($\lambda_{ASE} - \lambda_{abs} = 60 \text{ nm}$), ASE 的峰值位置产生了红移。因此, Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜的吸收谱和发射谱与 Rh6G/DNA-CTMA 薄膜及 RhB/DNA-CTMA 薄膜的对应光谱 不同,是 Rh6G、RhB 和 DNA-CTMA 共同作用的 结果。

表1 不同掺杂比例染料薄膜的吸收峰值波长、ASE 峰值波长、ASE 能量密度阈值和谱线半峰全宽 Table 1 Absorption peak wavelength, ASE peak wavelength, ASE energy density threshold and FWHM of dye doped polymer thin films with different dye doped ratios

Dye doped polymer thin film	Rh6G:RhB doped ratio	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{ASE}}/\text{nm}$	ASE energy density threshold /(mJ/cm²)	FWHM (±1nm)
Rh6G/DNA-CTMA	7:0	540	600	5.6	9
Rh6G/RhB/DNA-CTMA	5:2	541	608	3.8	9
Rh6G/RhB/DNA-CTMA	3.5:3.5	544	613	4.3	10
Rh6G/RhB/DNA-CTMA	2:5	546	617	4.6	10
RhB/DNA-CTMA	0:7	563	623	4.8	11

需要指出,为获得更低的激发 ASE 的阈值,在 Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜体系中,各种物质 (染料和 DNA-CTMA 聚合物)的混合比,以及 DNA 的链长和溶剂种类等条件,可以进一步优化。对于 避免样品在激光脉冲抽运后的光漂白现象和延长薄 膜样品的 ASE 激励时间等,仍有待研究。

4 结 论

在 DNA-CTMA 聚合物中掺杂荧光染料 Rh 6G 和 RhB,应用旋涂法制备了不同掺杂比例的 Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜,通过实验测量和分 析,对它们的成膜质量及 ASE 现象进行了研究。结 果表明,利用 Nd:YAG 激光器的倍频光(波长为 532 nm)抽运染料掺杂的聚合物薄膜,能够很明显 地观察到 ASE 现象。对染料掺杂的聚合物薄膜 ASE 谱的测量表明,Rh6G/RhB/DNA-CTMA 薄膜 出现 ASE 峰值的位置相对于 Rh6G/DNA-CTMA 薄膜的 ASE 峰值的位置出现红移,相对于 RhB/ DNA-CTMA 薄膜的 ASE 峰值的位置出现蓝移,改 变了染料激光的调谐范围。因此,Rh6G/RhB/ DNA-CTMA 薄膜具有良好的光谱特性,作为一种 固化染料,有机聚合物薄膜激光材料具有重要的潜 在应用价值。

参考文献

- 1 Lili Wang, Jonichi Yoshida, Naoya Ogata. Self-assembled supramolecular films derived from marine deoxyribonucleic acid (DNA)-cationic surfactant complexes:large-scale preparation and optical and thermal properties[J]. *Chem. Mater.*, 2001, **13**(4): 1273~1281
- 2 P. Yaney, E. Heckman, D. Diggs *et al.*. Development of chemical sensors using polymer optical waveguides fabricated with

光

DNA[C]. SPIE, 2005, 5724: 224~233

- 3 J. A. Hagen, W. Li, A. J. Steckla *et al.*. Enhanced emission efficiency in organic light-emitting diodes using deoxyribonucleic acid complex as an electron blocking layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(17): 171109
- 4 F. Puntoriero, S. Campagna, M. L. Di Pietro *et al.*. Luminescence of a Pt(II) complex in the presence of DNA. Dependence of luminescence changes on the interaction binding mode[J]. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2007, 6(4): 357~360
- 5 Philipp Stadler, Kerstin Oppelt, Thokchom Birendra Singh *et al.*. Organic field-effect transistors and memory elements using deoxyribonucleic acid (DNA) gate dielectric [J]. Organic Electronics, 2007, **8**(6): 648~654
- 6 Xie Xudong, Hu Lili, Huang Guosong et al.. Preparation and study of copolymer solid-state dye lasers[J]. Chinese J. Lasers, 2000, A27(4): 307
- 谢旭东,胡丽丽,黄国松等.高分子基体的固体染料激光器的制备和研究[J].中国激光,2000,**A27**(4):307
- 7 L. Wang, K. Ishihara, H. Izumi *et al.*. Strongly luminescent rare-earth ion-doped DNA-CTMA complex film and fiber materials[C]. SPIE, 2002, **4905**: 143~153
- 8 Z. Yu, W. Li, J. A. Hagen *et al.*. Photoluminescence and lasing from deoxyribonucleic acid (DNA) thin films doped with sulforhodamine[J]. *Appl. Opt.*, 2007, 46(9): 1507~1513
- 9 Y. Kawabe, L. Wang, S. Horinouchi et al.. Amplified

spontaneous emission from fluorescent-dye-doped DNA-surfactant complex films [J]. Advan. Materials, 2000, 12 (17): $1281 \sim 1283$

- 10 Y. Kawabe, L. Wang, T. Nakamura *et al.*. Thin-film lasers based on dye-deoxyribonucleic acid-lipid complexs [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(8): 1372~1374
- 11 J. Mysliwiec, L. Sznitko, B. Sahraoui *et al.*. Amplified spontaneous emission in the spiropyran-biopolymer based system [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(24): 241106
- 12 J. Mysliwiec, L. Sznitko, A. Miniewicz *et al.*. Study of the amplified spontaneous emission in a dye-doped biopolymer-based material[J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2009, 42(8): 085101
- 13 J. Mysliwiec, L. Sznitko, A. Sobolewska *et al.*. Lasing effect in a hybrid dye-doped biopolymer and photochromic polymer system [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(14): 141106
- 14 Emily M. Heckman, A. Joshua, Hagen *et al.*. Processing techniques for deoxyribonucleic acid. Biopolymer for photonics applications[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(21): 211115
- 15 F. P. Schafer. Dye Lasers[M]. Chen Changmin, Sun Mengjia, Su Dachun Transl. Beijing: Science Press, 1987. 10~20
 F. P. 舍费尔. 染料激光器[M]. 陈昌民, 孙孟嘉, 苏大春 译. 北京:科学出版社, 1987. 10~20
- 16 S. V. Frolov, Z. V. Vardeny, K. Yoshino. Cooperative and stimulated emission in poly (p-phenylene-vinylene) thin films and solutions[J]. *Phys. Rev. B*, 1998, **57**(15): 9141~9147