

有机染料 TMQ 掺杂的 SiO₂ 薄膜的光谱特性

董文庭 朱从善

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 采用溶胶-凝胶法合成了紫外波段有机染料 TMQ 掺杂的 SiO₂ 薄膜和块体材料。薄膜中掺杂的染料浓度高达 1.24×10^{-2} mol/L, 块体材料中染料浓度可掺至 1.5×10^{-3} mol/L。由于 SiO₂ “笼”的束缚作用, 在吸收光谱中未观察到二聚体的特征谱带, 在荧光光谱中未观察到荧光猝灭现象; 同时由于 SiO₂ “笼”的极化作用, 其吸收峰和发射峰的位置相对于其在环己烷溶液中的吸收峰和发射峰位置发生了 10 nm 左右的红移。

关键词 溶胶-凝胶, 有机染料, 薄膜, 红移。

1 引 言

近年来, 由于固态可调谐染料激光器的发展, 通过溶胶-凝胶法将有机染料掺杂于二氧化硅基质中, 已经形成了一种新的玻璃形成技术^[1]。由于溶胶-凝胶过程可在低温下完成, 很多在传统玻璃中会被破坏的有机染料可被引入到 SiO₂ 基质中作为发光中心。迄今为止, 大部分的研究集中于发射波长为 400~ 800 nm 的有机染料掺杂。而紫外波段有机染料掺杂于 SiO₂ 基质中做成块体材料在固态可调谐染料激光器中的作用是众所周知的; 做成薄膜, 作为一种波长转换材料, 在太阳能电池和 ICCD 成像探测器等方面具有广阔的应用前景^[2, 3]。但对紫外波段染料掺杂的 SiO₂ 基质的研究则较少^[4-7]。其原因是因为染料分子的发射波长越是移向短波, 染料分子的极性越小, 在醇类等溶胶-凝胶过程常用的互溶剂中的溶解度也越小, 这给其有效掺杂带来了很大的困难。1980 年 Ziegler 和 Hudson 研究了有机染料 TMQ(3, 3', 2'', 3'''-tetramethyl-p-quaterphenyl) 在环己烷溶液中的激光性质^[8], 本文采用提拉法拉膜, 对 TMQ 掺杂的 SiO₂ 薄膜的光谱特性进行了研究。采用二氧六环用作溶胶-凝胶过程的互溶剂, 染料的初始浓度可掺至 10^{-2} mol/L 量级。同时二氧六环本身就是一种化学改性添加剂(DC-CA), 对提高凝胶材料的的韧性, 防止开裂有明显作用。

2 实验部分

本文中所用的原料 TEOS、二氧六环等均为分析纯试剂。TMQ 为 EXCITON 公司的产品。样品的制备过程简述如下: 在 TEOS 和二氧六环的混合溶液中滴入 HCl, 搅拌 0.5 h 之后, 在 100℃左右回流 6 h, 得到水解聚合后的 SiO₂ 溶胶基质。将不同的物质的量的 TMO 加

入 SiO₂ 溶胶中, 搅拌 2 h, 超声分散 0.5 h 之后, 以石英片为基板, 采用提拉法镀膜(提拉速度为 6.7 cm/min)。将镀膜石英片置于 50℃ 的烘箱中干燥 2 天, 65℃ 热处理 2 h, 即制得所需的样品。前驱体组分详见表 1。吸收光谱由 Perkin-Elmer-Lambda 9UV/Vis/Nir 谱仪测定; 荧光光谱由 HITACHI 850 谱仪测得, 氙灯激发, 狭缝为 5 nm。

Table 1. The compositions of the sol of the samples

sample	concentration of TMQ/(mol/L)	starting material	molar ratio
A	1.26×10^{-2}	TEOS	1
B	6.30×10^{-3}	dioxane	4
C	3.15×10^{-3}	H ₂ O	2
D	1.57×10^{-3}	HCl	0.00144
slab E	3.15×10^{-3}		

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

图 1 是不同 TMQ 浓度掺杂的 SiO₂ 薄膜的吸收光谱(A、B、C、D 为四种不同掺杂浓度的样品)。SiO₂ 基质对 TMQ 掺杂的 SiO₂ 薄膜的吸收光谱的影响可以忽略不计。从中可以看出, 有机染料 TMQ 掺杂的 SiO₂ 薄膜的吸收光谱与 TMQ 在环己烷溶液中的吸收光谱^[9]相比, 二者峰形基本符合, 只是在 240~340 nm 之间的吸收峰峰值的位置较其在环己烷中的吸收峰的位置(266 nm)相比, 发生了明显的红移; 同时在 200~220 nm 之间的 E 带出现了精细谱带结构, 即 198 nm 处的 E₁ 带和 210~220 nm 之间的 E₂ 带。

E 带精细结构 E₁ 和 E₂ 带的出现, 可做如下解释: TMQ 是含有四个苯环的联苯类染料, 那么它的吸收光谱应该含有苯环的特征吸收带, 即 E₁、E₂ 和 B 带, 相应的中心波长分别为低于 200 nm、略高于 200 nm 和 256 nm, 吸收强度 E₁ 带最强, B 带较弱^[10]。尽管环己烷是非极性溶剂, 在 TMQ 的环己烷溶液的吸收光谱中也只观测到一个波长为 210 nm 左右的吸收峰, 并未观察到 E 带精细结构; 但是当 TMQ 掺杂于 SiO₂ 基质中时, 在 SiO₂ 固体基质的合成中, 酸催化 and 采用化学改性添加剂二氧六环作为溶胶-凝胶过程的互溶剂, 使 SiO₂ 凝胶结构致密, TMQ 染料分子被均匀固化于 SiO₂ 网络中, 从而使染料分子的稳定性增加, 因此在 E 带出现了精细结构 E₁ 和 E₂ 带。TMQ 掺杂浓度越低, 染料分子间碰撞的几率越低, 稳定性越强, 越容易出现吸收峰的精细结构。因此, 随着 TMQ 掺杂浓度的降低, 到样品 D 时, 肩峰逐渐变为较为明显的吸收峰。

3.2 荧光光谱

图 2 是几种不同的 TMQ 掺杂浓度的样品的发射光谱。表 2 列出了不同浓度时薄膜和块体材料的发射光谱的相关数据。从中可以看出, 随着浓度的增加, 发射峰强度增加。发射峰

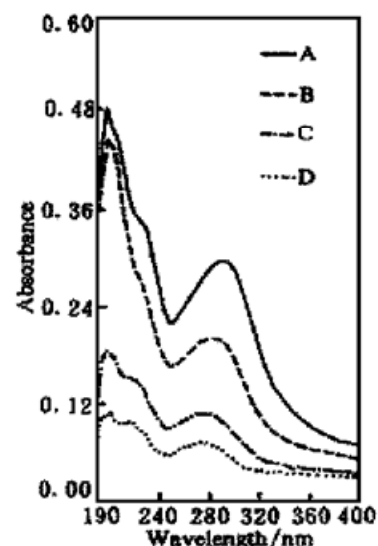


Fig. 1 The absorption spectra of TMQ doped in the silica film: (The concentrations of TMQ doped in the film are A: 1.26×10^{-2} mol/L, B: 6.30×10^{-3} mol/L, C: 3.15×10^{-3} mol/L, D: 1.57×10^{-3} mol/L)

峰值波长较其在环己烷中的发射峰位置(350 nm)发生了 10 nm 左右的红移。

Table 2. The data of emission spectra of the samples

sample	media	λ_{ab} /nm	λ_{em} /nm	$\Delta\lambda_{em}$ /nm	I_{em} /(a. u.)	I_n / E_s	$\Delta\lambda$ /nm
A	silica film	291.2	361.7	53	68.6	2.876	70
B	silica film	281.8	359.3	53	38.99	1.752	78
C	silica film	271.8	358.7	55	21.34	9.136	87
D	silica film	270.2	357.1	55	10.21	4.565	87
E (thickness: 1.3 mm)	silica slab	Broad band	356.1	53	414.05	16.79	—

Notes: λ_{ab} , absorption peak; λ_{em} , emission peak; $\Delta\lambda_{em}$, fluorescence width (FWHM); I_{em} , intensity of the emission peak; I_n , integrity of the emission band; $\Delta\lambda$, Stokes shift.

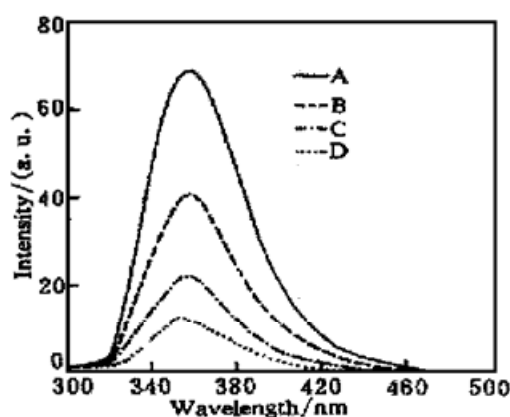


Fig. 2 The emission spectra of TMQ doped in the silica film (The concentrations of TMQ doped in the film are: Sample A: 1.26×10^{-2} mol/L; B: 6.30×10^{-3} mol/L, C: 3.15×10^{-3} mol/L and D: 1.57×10^{-3} mol/L)

大家知道,溶剂的极性会引起染料分子吸收峰值波长发生变化^[11]。当染料分子周围的介质由液态变为固态时,吸收峰和荧光峰的峰值位置所发生的红移亦可由固态基质对染料分子的极化作用得到解释^[12]。TEOS 经过水解和聚合,在最后形成的 SiO₂ 玻璃基质中,可能有两种硅的基团组成了束缚染料分子的 SiO₂ “笼”: Si-OH 硅醇基团和 Si-O-Si 硅网络基团。SiO₂ “笼”的极性,是由于 SiO₂ 表面硅醇基团的极性引起的。当 TMQ 固化于 SiO₂ 基质中时,必然受到 SiO₂ “笼”的极化作用,使得 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能级间距减小,与其在环己烷等非极性溶剂中的吸收光谱和发射光谱相比,吸收峰和发射峰必然发生红移。

染料在基质中的聚集是其荧光浓度猝灭的一个基本原因,因而一直是人们极为关心的问题。在本实验所制备的 TMQ 掺杂 SiO₂ 薄膜中,当掺杂浓度高达 10^{-2} mol/L 时,尚未观察到二聚体的吸收峰及荧光猝灭。当 TMQ 掺杂浓度为 3.1×10^{-3} mol/L 时,做成透明块体材料 E,其荧光光谱亦未出现猝灭现象,如表 2 中数据所示。TMQ 掺杂 SiO₂ 基质达到如此高的掺杂浓度而不引起荧光猝灭,其原因主要也是 SiO₂ 基质中“笼”的作用。无论是薄膜还是块体材料,每个 TMQ 分子都被固定在具有一定刚性的“笼”中,染料分子的移动受到限制,分子平移碰撞和聚集引起的去活化过程因此也就受到抑制。

结 论 采用溶胶-凝胶法合成了紫外波段有机染料 TMQ 掺杂的 SiO₂ 薄膜和块体材料。薄膜中掺杂浓度可高达 1.24×10^{-2} mol/L,块体材料浓度可掺至 1.5×10^{-3} mol/L。由于 SiO₂ “笼”的束缚作用,在吸收光谱中未观察到二聚体的特征谱带,在荧光光谱中未观察到荧光猝灭现象;同时由于 SiO₂ “笼”的极化作用,其吸收峰和发射峰的位置与其在环己烷中的吸收峰和发射峰的位置相比,发生了 10 nm 左右的红移。

参 考 文 献

- [1] Lam King-shun, Lo Dennis, Wang Kin-hung. Sol-gel silica laser tunable in the blue. *Appl. Opt.*, 1995, **V34**(18) : 3380~ 3383
- [2] Fahr A, Laufer A H, Braun W. Phosor film characterization measurements in the vacuum UV using a multichannel detector. *Appl. Opt.*, 1987, **26**(16) : 3428~ 3433
- [3] Frenkel A, Sartor M A, Wlodawski M S. Photo-noise-limited operation of intensified CCD cameras. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(22) : 5288~ 5297
- [4] Yagi K, Shibata S, Yano T. Photostability of the laser dye DCM in various inorganic-organic host materials. *J. Sol-gel Science and Techonology*, 1995, **4**(1) : 67~ 73
- [5] Whitehurst C, Shaw D J, King T A. Sol-gel glass solid state lasers doped with organic molecules. *Proc. SPIE*, 1990, **1328** : 183~ 189
- [6] Dunn B, Mackenzie J D, Zinnk J I *et al.*. Solid-state tunable lasers based on dye-doped sol-gel materials. *Proc. SPIE*, 1990, **1328** : 174~ 182
- [7] Knobbe E T, Dunn D, Fuqua P D *et al.*. Laser behavior and photostability characteristics of organic dye doped silica gel materials. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(18) : 2729~ 2733
- [8] Ziegler L D, Hudson B S. Tuning ranges of 266 nm pumped dyes in the near UV. *Opt. Commun.*, 1980, **32**(1) : 119~ 120
- [9] Brackmann U. *Lambdachrome Laser Dyes*. West Germany: Lambda Physik GmbH, Publishinghouse, 1986, III-5
- [10] 于世林, 夏心泉, 李寅蔚等. 波谱分析法. 重庆: 重庆大学出版社, 1993. 9~ 11
- [11] Suratwala T, Gardlund Z, Davidson K *et al.*. Silylated coumarin dyes in sol-gel hosts. 1. structure and environmental factors on fluorescent properties. *Chem. Mater.*, 1998, **10**(1) : 190~ 198
- [12] Avnir D, Levy D, Reisfeld R. The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamin 6G. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(24) : 5956~ 5959

Spectral Properties of Dye TMQ Doped Silica Film

Dong Wenting Zhu Congshan

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 9 June 1999; revised 5 January 2000)

Abstract The UV-emission-dye TMQ doped silica film and slab were prepared by the sol-gel process with the maximum concentrations of 1.24×10^{-2} mol/L and 1.5×10^{-3} mol/L respectively. Because of the binding effect of the “cage” and the polarity of the “cage” in the silica host, concentration quench of TMQ was not observed in the emission spectra and a 10 nm red shift was found, compared to that of TMQ-cyclohexane solution.

Key words sol-gel, organic dye, film, red shift.