

基于有机染料盐掺杂薄膜体系的能量转移及光致发光特性研究*

徐 登 叶莉华 崔一平† 奚 俊 李 丽 王 琼

(东南大学电子科学与工程学院先进光子学中心, 南京 210096)

(2007 年 9 月 21 日收到, 2007 年 10 月 14 日收到修改稿)

利用稳态和时间分辨瞬态光谱研究了有机盐 trans-4[p-(N-ethyl-N-(hydroxyethyl) amino) phenylstyryl]N-(hydroxyethyl)pyridinium iodide (ASPI) 掺杂聚合物 PVK(聚乙烯吡咯) 薄膜体系的光致发光和能量转移特性. 在 ASPI : PVK 掺杂薄膜体系中, PVK 的荧光强度与寿命随掺杂浓度的升高而降低, 表明两者存在有效的 Forster 能量转移. 通过在相对低浓度的掺杂体系中加入适量高量子效率的 Alq₃ 作为能量转移过渡体, 形成能量转移级联结构, 避免了高浓度掺杂时带来的 ASPI 荧光淬灭, 增加了掺杂体系内 PVK 到 ASPI 的能量转移效率, 分析了其能量转移动力学过程.

关键词: 有机染料盐, 荧光光谱, 荧光寿命, 能量转移

PACC: 7865T, 4270, 3350

1. 引 言

有机激光染料问世以来, 人们往往以溶胶、凝胶或透明聚合物材料来稀释激光染料的方法来避免高浓度荧光淬灭带来的发光效率的降低, 以此来获得染料的受激发射^[1-3]. Bulovic 等人^[4,5]利用有效的 Forster 能量转移(FET)方法使得发射谱远离了吸收谱, 降低了荧光受体材料的自吸收损耗^[6], 获得了低抽运阈值的受激发射. 在有机电致发光领域中, 常常把高效的荧光(激光)染料掺杂在有机/聚合物母体中用作电致发光器件的发光层, 通过这种有机/聚合物掺杂体系实现高效、多色(全彩色)发光^[7,8].

ASPI 作为一种有机红光染料盐, 在溶液以及溶胶、凝胶薄膜等结构中表现出优良的单光子及双光子荧光和激光特性^[1,2,9]. 在我们有机电致发光材料研究中, 已经发现与 ASPI 类似的有机染料盐表现出较有效和可靠的红光发射^[10]特性. 本文制作了基于有机双光子染料盐 ASPI 的 ASPI : PVK 以及 ASPI : Alq₃ : PVK 掺杂体系薄膜, 并对该体系内能量转移以及光致发光特性做了研究, 以期对相应的光致发光

及电致发光研究有所参考.

2. 实 验

实验材料 ASPI, PVK, Alq₃ 的化学分子结构如图 1. 分别将 ASPI, Alq₃, PVK 溶于四氢呋喃(THF)中,

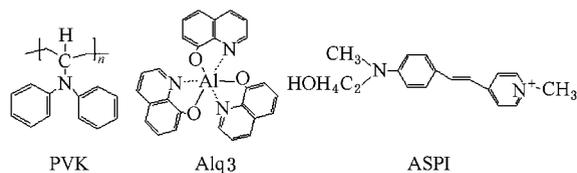


图 1 PVK, Alq₃, ASPI 的分子结构式

将其按不同比例混合, 配成 ASPI : PVK(重量比为 0.1%—7%)以及 ASPI : Alq₃ 溶液(重量比为 0.1%—5%), 其中 PVK 的配比浓度为 20 mg/mL, 利用旋涂机在洁净的石英片上旋涂成膜. 在旋涂过程中采用相同的转速和时间, 制得的薄膜厚度均一. 薄膜的厚度由台阶仪测量记录, 吸收谱由日本岛津公司 UV-3600 紫外分光光度计记录, 稳态和瞬态荧光谱由 Edinburgh FS920 荧光光谱仪测量记录, 样品

* 东南大学优秀青年教师资助计划资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: cyp@seu.edu.cn

寿命测量采用单光子技术法,由反卷积指数拟合.所有样品均在相同的条件下测量(激发角,探测角相同).

3. 结果及其讨论

ASPI, PVK 薄膜的吸收荧光谱如图 2 所示. PVK 吸收峰位于 331 nm 和 344 nm 处, 荧光峰位于 406 nm, ASPI 吸收峰在 500 nm, 荧光峰位于 600 nm, 具有较大的吸收带宽(吸收半宽达 130 nm), 在 ASPI 吸收带蓝端与 PVK 的 PL 谱有较好的重叠, 按照 Forster 能量转移理论, PVK 到 ASPI 有可能存在有效的 Forster 共振能量转移.

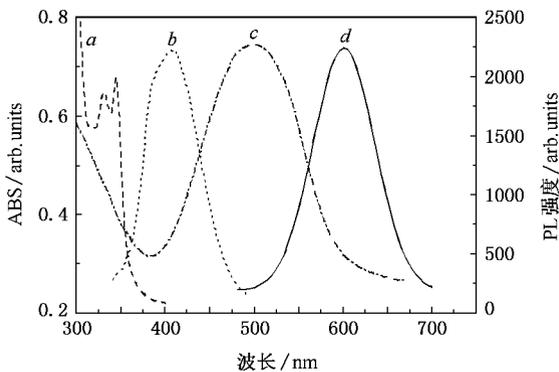


图 2 PVK 的吸收谱(a) 荧光光谱(b) 以及 ASPI 的吸收谱(c) 和荧光光谱(d)

间距较大, 能量转移效率较低, 400 nm 处 PVK 特征发射占绝对优势; 随着 ASPI 掺杂浓度的升高, 给体和受体分子平均间距减小, 能量转移效率逐渐升高, 此时 PVK 的发光逐渐减弱, 而 600 nm 处 ASPI 的发光逐渐增强. 以上事实表明, 在 PVK 与 ASPI 之间, 存在有效的 Forster 能量转移.

我们还记录了 ASPI:PVK 掺杂薄膜体系 400 nm 处 PVK 的瞬态荧光衰减曲线(图 4). PVK 的荧光寿命遵循双指数衰减, 对于纯的 PVK 薄膜, 其寿命达到了 14.4 ns, 随着 ASPI 掺杂浓度的升高, PVK 的寿命逐渐下降, 掺杂浓度 1%, 3% 时, 寿命分别降至 9.7 ns 和 6.8 ns. 这也进一步表明, 在上述掺杂薄膜体系中, Forster 能量转移较为有效.

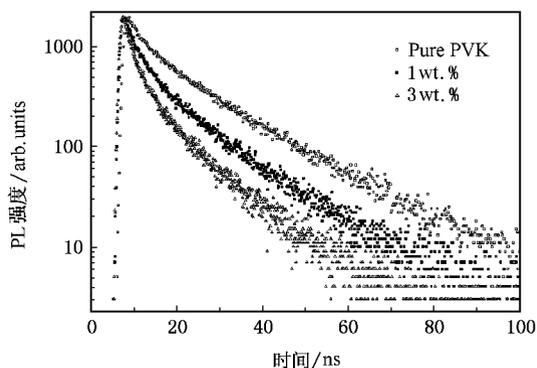


图 4 纯 PVK 薄膜和 ASPI:PVK 掺杂薄膜在 400 nm 处的荧光寿命

由图 3 可以看出, 当 ASPI 掺杂浓度大于 3% 时, 随着掺杂浓度的升高, 600 nm 处 ASPI 的荧光强度开始降低(纯 ASPI 薄膜的荧光较弱), 这可能是由于掺杂浓度升高时 ASPI 分子间距变短, 分子间相互作用力加强, ASPI 的激发态的无辐射复合的概率增加的缘故, 这种浓度淬灭效应导致了 ASPI 发光效率的下降.

由于薄膜态 ASPI 随浓度升高荧光淬灭明显, 为了避免这种现象必须选择低的掺杂浓度(小于 3%), 而在该浓度下能量转移效率相对较低, ASPI 的发光也相对较弱. 为解决这一矛盾, 我们在掺杂比为 3% 的 ASPI:PVK 薄膜体系中掺入了少量 Alq₃, 其质量比为 ASPI:Alq₃:PVK = 3:4:100. 由于 PVK 与 Alq₃ 之间可通过 Forster 能量转移传递能量^[11], 而 Alq₃ 的荧光峰在 529 nm, 正好落在 ASPI 的吸收谱内, 且具有高的量子效率, 在作为给体时, 它与受体 ASPI 可以存在有效的 Forster 能量转移. 图 5 记录了 390 nm 光激发下不同掺杂重量比的 ASPI:Alq₃ 掺杂

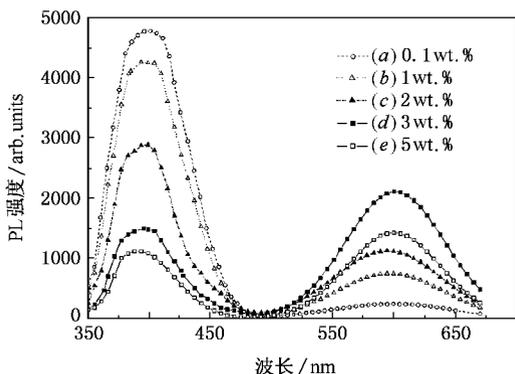


图 3 不同掺杂质量比例下 ASPI:PVK 薄膜的荧光光谱(340 nm 光激发)

图 3 对应于不同掺杂浓度下 ASPI:PVK 薄膜的 PL 谱, 激发波长为 340 nm(PVK 的吸收峰), ASPI 在该波长下吸收较弱. 由图 3 可以看出, 400 nm 和 600 nm 左右的荧光峰分别对应于 PVK 和 ASPI 的特征发射. 在低的掺杂浓度下, 由于给体和受体分子平均

薄膜的荧光光谱. 从图上可以看出, 随着 ASPI 在 Alq3 中掺杂浓度的升高, 光谱峰值逐渐从 Alq3 特征峰 529 nm 处红移至 ASPI 的特征峰 600 nm 处, 当掺杂浓度大于 2% 时, 600 nm 处 ASPI 的发光成为主导. 由于 ASPI 对 390 nm 的光吸收非常弱, 故该处 ASPI 的发光主要来自 Alq3 到 ASPI 的能量转移. 值得说明的是, 在掺杂浓度较高时, 在荧光光谱带尾 529 nm 处可见 Alq3 分子的弱小发光, 这主要是由于 Alq3 旋涂成膜不均匀, 局部积聚发光造成的.

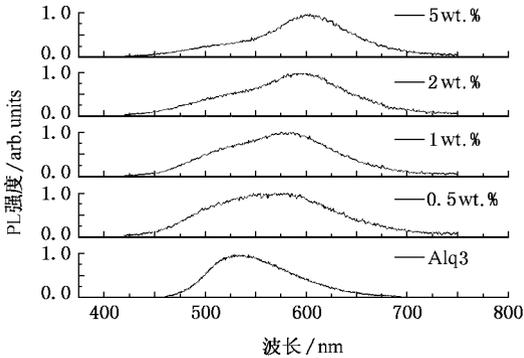


图 5 不同掺杂质量比例下 ASPI:Alq3 薄膜的荧光光谱(390 nm 光激发)

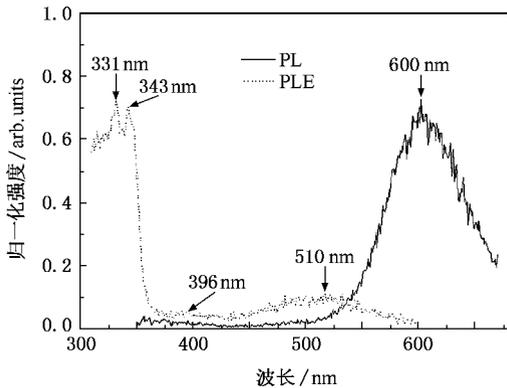


图 6 ASPI:Alq3:PVK 掺杂薄膜的 PL 谱(实线)和 PLE 谱(虚线)

图 6 记录了 ASPI:Alq3:PVK 掺杂薄膜稳态荧光光谱和光致激发谱. 荧光光谱的激发波长为 340 nm, 光致激发谱的发射波长固定在 600 nm 处. 由图 6 可见, 掺杂薄膜的 PL 谱只有一个峰位于 600 nm, 这对应于 ASPI 的特征发射. 而 400 nm 与 529 nm 处 PVK 与 Alq3 的特征发光几乎完全消失, 考虑到 Alq3 和 ASPI 掺杂量少且对 340 nm 光吸收相对较弱, 故 340

nm 的激发光大部分被 PVK 吸收. 掺杂薄膜 PLE 谱共有 4 个特征激发峰 331 nm, 343 nm, 396 nm 和 510 nm (见图 6). 331 nm 和 343 nm 对应于 PVK 的特征激发, 510 nm 对应于 ASPI 的特征激发, 而 396 nm 左右处较小的肩峰则对应于薄膜中少量 Alq3 的特征激发. 此外, 在 331 nm 和 343 nm 处通过激发 PVK 获得的 ASPI 的发光强度远远大于 510 nm 处对 ASPI 直接激发所得到的强度. 由掺杂薄膜的 PL 及 PLE 谱可知, 掺杂薄膜 PLE 谱中的主特征激发峰表现为 PVK 的吸收峰, 掺杂薄膜 PL 谱中的特征发光峰表现为 ASPI 的发光峰, 激发态能量最终由 PVK 分子有效地传递到了 ASPI 分子. 正是采用了两级级联能量转移体系, 使发射带远离了主吸收带, 降低了 ASPI 的吸收损耗, 通过激发 PVK 实现了 ASPI 的高效发光. 而 PVK 作为柔性衬底也使得成膜质量大大增加.

在 ASPI:Alq3:PVK 掺杂薄膜中, PVK 激发态能量不但可以直接传递给 ASPI 分子, 还可以通过 Alq3 这一过渡体转移给 ASPI 分子, 其激发态能量转移动力学过程如图 7.

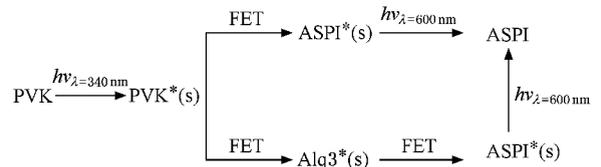


图 7 激发态能量转移动力学过程

4. 结 论

本文利用稳态和瞬态光谱研究了基于有机染料盐 ASPI:PVK 掺杂薄膜体系能量转移和光致发光特性. PVK 荧光强度和寿命随着掺杂浓度的升高逐渐降低, 表明 PVK 与 ASPI 分子之间存在有效的 Forster 能量转移.

ASPI 分子在高掺杂浓度薄膜体系内表现出较明显的浓度淬灭效应. 通过采用两级级联能量转移的动力学结构, 在低掺杂浓度下引入高量子效率的 Alq3 作为能量转移过渡体, 解决了浓度淬灭与能量转移效率之间的矛盾, 并简要分析了该掺杂薄膜体系内能量转移的动力学过程.



- [1] He G S , Yuan L X , Cui Y P , Li M , Prasad P N 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 2529
- [2] Zhao C F , Gvishi R , Narang U , Ruland G , Prasad P N 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 4526
- [3] Geetha K , Rajesh M , Nampoori V P N , Vallabhan C P G , Radhakrishnan P 2006 *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.* **8** 189
- [4] Kozlov V G , Bulovic V , Burrows P E , Forrest S R 1997 *Nature (London)* **389** 362
- [5] Bulovic V , Kozlov V G , Bkhalfin V , Forrest S R 1998 *Science* **279** 553
- [6] Bergren M , Dodabalapur A , Slusher R E , Bao Z 1997 *Nature* **389** 466
- [7] Kido J , Hongawa K , Okuyama K , Nagai K 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 815
- [8] Wu Y , Wu H R , Zhou Y C , Zhan Y Q , Zhou J , Ding X M , Hou X Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 123512
- [9] Wang D , Zhou G Y , Xu X G , Wang X M , Liu Z Q , Ren Y , Shao Z S , Jiang M H 2002 *Optics & Laser Technology* **34** 55
- [10] Feng X Y , Gu Y D , Zhang J Y , Cui Y P 2005 *Proc. of SPIE* **5632** 211
- [11] Sun S J , Teng F , Xu Z , Zhang Y F , Hou Y B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3934 (in Chinese) [孙世菊、滕枫、徐征、张延芬、侯延冰 2004 物理学报 **53** 3934]

Study of photoluminescence and energy transfer properties of an organic dye salt doped thin films *

Xu Deng Ye Li-Hua Cui Yi-Ping[†] Xi Jun Li Li Wang Qiong

(*Advanced Photonic Center , School of Electronic Science and Engineering , Southeast University , Nanjing 210096 , China*)

(Received 21 September 2007 ; revised manuscript received 14 October 2007)

Abstract

The photoluminescence and energy transfer properties based on an organic salt trans-4[p-(N-ethyl-N(hydroxyethyl) amino)phenylstyryl]-N-(hydroxyethyl)pyridinium iodide(ASPI) doped PVK thin film were investigated by steady-state and time-resolved fluorescent spectra. We observed that the emission intensity and the fluorescent lifetime of PVK reduced with increasing ASPI doping concentration due to the Forster energy transfer from PVK to ASPI , which is strongly correlated with an efficient spectral overlap between ASPI absorption and PVK emission. We also added some Alq₃ into the doping system as energy carriers in order to increase the energy transfer efficiency from PVK to ASPI at low concentration , or there will be an evident decrease in photoemission efficiency due to the concentration quenching at high concentration. The dynamical process of energy transfer is discussed.

Keywords : organic dye salt , fluorescent spectra , fluorescent lifetime , energy transfer

PACC : 7865T , 4270 , 3350

* Project supported by the Southeast University Outstanding Professor Supporting Program , China.

[†] Corresponding author. E-mail : cyp@seu. edu. cn