

引用格式:陈勇均,翟晓宇,范雪瑞,等. 物理气相沉积法制备 TP/TFA 纳米薄膜与光致发光特性探究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(4):115-120.

CHEN YongJun, ZHAI XiaoYu, FAN XueRui, et al. Preparation of theophylline/2,3,5,6-tetrafluoroterephthalic acid (TP/TFA) nano films by physical vapor deposition and their photoluminescence properties[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(4):115-120.

物理气相沉积法制备 TP/TFA 纳米薄膜与光致发光特性探究

陈勇均 翟晓宇 范雪瑞 张慧艳 潘靓靓 何惠梅* 孟庆云

(北京化工大学 数理学院,北京 100029)

摘要:为了探究有机荧光材料在微纳尺寸上的荧光特性,采用低真空物理气相沉积方法制备了茶碱(TP)和 2,3,5,6-四氟对苯二甲酸(TFA)有机纳米薄膜。通过对 TP 和 TFA 薄膜的荧光性质进行表征发现:与 TP 粉末相比薄膜的荧光发射峰由 1 个增加到 4 个,发射波长范围拓宽了 100 nm, TFA 的荧光发射峰之间的相对荧光强度发生了变化,与原料粉末相比在 408 nm 处的荧光发射峰蓝移了 7 nm,362 nm 处的荧光发射峰红移了 3 nm。另外随着纳米薄膜厚度的逐渐增加,其荧光效率也逐渐增大。通过对 TP 和 TFA 纳米薄膜的表面形貌表征发现:随着薄膜厚度的增加,颗粒的聚集形态尺寸逐渐增大,从而验证了荧光效率随膜厚增加而逐渐提升的特性。

关键词:低真空物理气相沉积;有机纳米薄膜;光致发光性质

中图分类号: O469 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.04.017

引 言

近年来,固态有机发光材料^[1]由于有着良好的发光性质,得到了大量的研究和关注,并广泛应用于半导体器件元件^[2-4]、传感器^[5-6]和生物成像^[7]等领域中。特别是有机小分子纳米材料更是热门研究的主题,例如其在光学波导^[8]和光电泵激光器^[9-10]等新型应用领域的特性目前正在研究的过程中。由此可见,关于有机小分子化合物纳米材料的研究仍然处在起步阶段,所以在该领域仍有着广阔的研究空间。有机荧光材料种类繁多且基本上都具有共轭杂环及各种荧光发光基团,这样就可以通过不同的制备方法和手段来调整其结构。目前使用较多的制备方法有沉淀法^[11]、化学反应法^[12]、溶剂蒸发法^[13-14]等。然而上述几种方法的反应周期较长,对环境影响较大,制备成本也较高,因此人们希望采用一种简便高

效的制备方法以降低制备成本,提升有机荧光材料在生物医疗以及多色显示等方面的应用价值。另外,根据不同的需求和应用的环境来设计和制作不同尺寸、形状、柔韧性或刚性的荧光薄膜也是未来的一个发展方向。

茶碱(TP)作为一种作用于呼吸系统的药品,携带许多发光基团并且具有不同的共轭结构^[15-17],但对于其发光性质的研究较少;而 2,3,5,6-四氟对苯二甲酸(TFA)则具有良好的光电性质^[18]。在物理气相沉积法蒸镀过程中低真空腔体所提供的实验环境有效减少了对外部环境的影响,节能环保,且能够使用的材料广泛,受材料理化性质的影响较小,大大缩短了制备的周期,同时也大幅度提高了制备薄膜的效率。因此本文采用低真空物理气相沉积法制备了 TP 与 TFA 单组分纳米薄膜,之后通过 X 射线衍射仪(XRD)及扫描电子显微镜(SEM)对薄膜的荧光性质和表面形貌进行了表征,并对薄膜的荧光效率进行了计算。研究结果表明单组分纳米薄膜与大尺寸的原料物质的荧光性质有很大差别,在薄膜状态下物质基本呈非晶结构,聚集形貌也随之改变。

收稿日期:2019-11-25

第一作者:男,1993年生,硕士生

*通信联系人

E-mail: hehm@mail.buct.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

茶碱,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司; 2,3,5,6-四氟对苯二甲酸,上海韶远试剂有限公司; 乙醇,质量分数 $w \geq 99.7\%$, 丙酮,含量不少于 99.5%,北京化工厂。

DH2010 多功能真空实验仪,杭州大华仪器制造有限公司; CP114 电子天平,奥豪斯仪器(上海)有限公司; Model F-4600 荧光分光光度计,日本日立集团; Ultima IV X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司; TESCAN MAIA3 分析用扫描电子显微镜,泰思肯贸易(上海)有限公司。

1.2 TP/TFA 单组分荧光纳米薄膜的制备

首先使用乙醇、丙酮、去离子水清洗载玻片,超声清洗 5 min,不加热。使用 DH2010 多功能真空实验仪在清洗过后的载玻片上均匀蒸镀不同厚度的 TP/TFA 荧光材料,制得单组分 TP/TFA 纳米薄膜。

1.3 分析测试

使用 Model F-4600 荧光分光光度计测试原料粉末与薄膜样品的荧光性质,其中激发光波长为 270 nm,扫描范围为 290 ~ 520 nm,扫描速度为 240 nm/min,光电倍增管电压为 600 V。使用 Origin 软件计算薄膜的荧光发射曲线积分,得到结果即为该薄膜的荧光效率,以 250 nm 厚度的薄膜作为标准,对不同厚度的薄膜进行归一化处理。

使用 Ultima IV X 射线衍射仪测量样品的聚集状态,扫描模式为 Theta ~ 2Theta 扫描,扫描类型为连续扫描,扫描电压 40 kV,扫描电流 40 mA,扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ 。

使用 TESCAN MAIA3 分析用扫描电子显微镜观察样品的表面形貌,电压为 5 kV,工作距离 4 mm,放大倍数 30 000 倍。

2 结果与讨论

2.1 TP 与 TFA 原料粉末与纳米薄膜的荧光性质

图 1 为 TP 和 TFA 的分子结构。从图中可以看出两种物质均具有多个官能团及共轭结构。

为了探究粉末状态下的原料物质制备成薄膜后荧光性质的变化,采用荧光分光光度计分别对 TP 和 TFA 原料粉末以及相应的纳米薄膜进行测试,得到了两种原料物质和制备的单组分薄膜的荧光发射光谱如图 2、3 所示。TP 原料粉末的荧光发射光谱主峰在

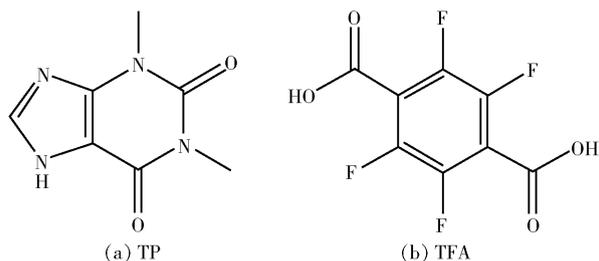


图 1 TP 与 TFA 的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of TP and TFA

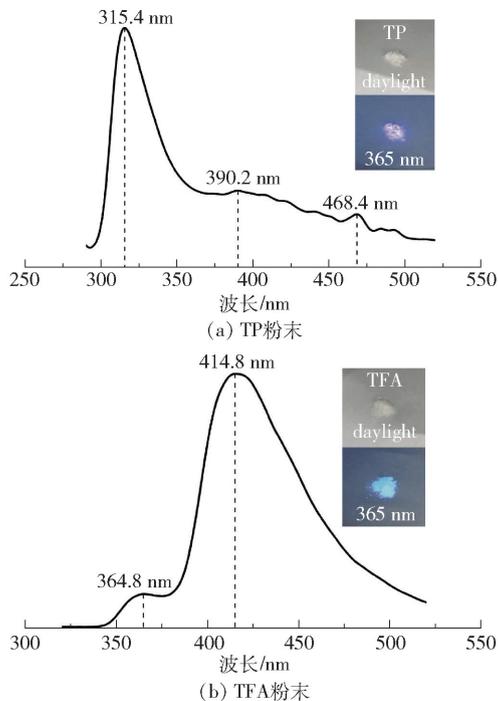
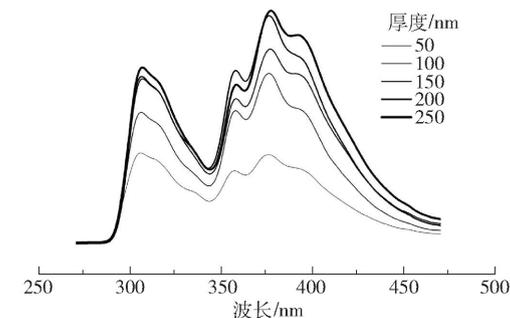


图 2 TP 与 TFA 原料粉末的荧光发射光谱和照片

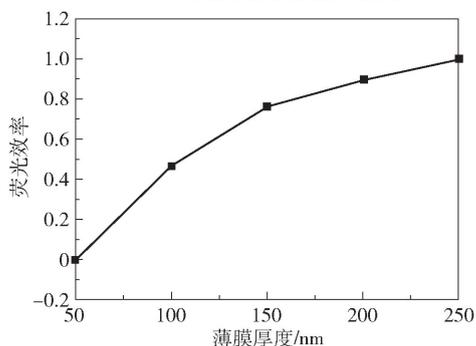
Fig. 2 Fluorescence emission spectra and corresponding pictures of pristine TP and TFA

315.4 nm 处;TFA 原料粉末的荧光发射光谱主峰在 414.8 nm 处,并且在 364.8 nm 处出现一个肩峰。

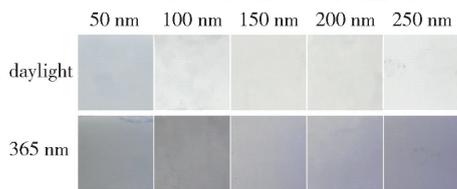
如图 3(a) 所示,将原料粉末制备成薄膜后,荧光发射峰变成了 4 个,峰位分别在 306、357、375、392 nm 处。与原料粉末的主峰相比,TP 薄膜在 306 nm 处的荧光发射峰蓝移了 9 nm,而且在 TP 粉末的荧光发射峰中与主峰相比荧光强度较弱的几个峰都在 TP 薄膜的荧光测试中凸显了出来。另外从图 3(b) 中可以得知,随着厚度的增加,薄膜的荧光效率逐渐增大。图 3(c) 是 TP 薄膜分别在日光下和 365 nm 紫外灯下的照片。从图中可以看出,TP 薄膜在日光下是乳白色半透明状薄膜,随着薄膜厚度的增加,透明度逐渐降低,在 365 nm 紫外光下荧光较为微弱。



(a) TP薄膜的荧光发射光谱图



(b) TP薄膜的厚度与荧光效率的量化关系



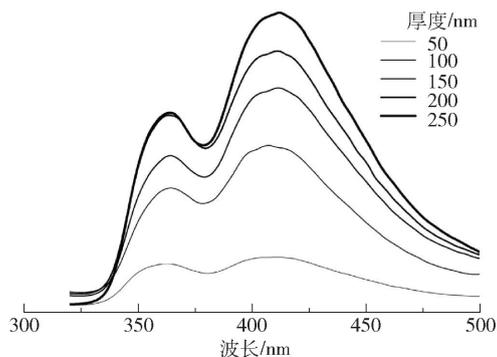
(c) 不同厚度下TP薄膜的照片

图3 TP 纳米薄膜荧光发射光谱图、膜厚与荧光效率的量化关系及不同厚度下薄膜的照片

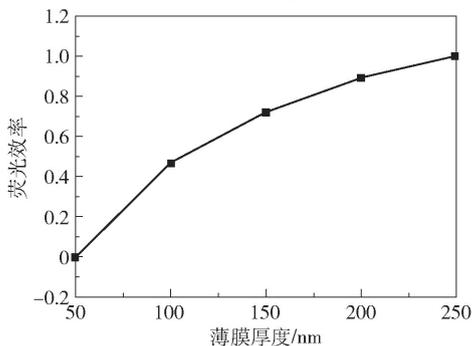
Fig.3 Fluorescence emission spectra of TP films, quantitative relationship between film thickness and fluorescence efficiency and corresponding pictures

如图4(a)所示,将TFA制成纳米薄膜后,其荧光发射光谱中出现2个荧光发射峰,主峰出现在408 nm处,与原料粉末相比蓝移量为7 nm,肩峰出现在362 nm处,与原料粉末相比红移量为3 nm。同样,随着厚度的逐渐增加,TFA薄膜的荧光强度也在逐渐增大。另外由图4(b)中可知,随着厚度的增加,薄膜的荧光效率逐渐增加。图4(c)的薄膜照片中,TFA薄膜在日光下是白色透明薄膜,在365 nm紫外光下荧光比较微弱。

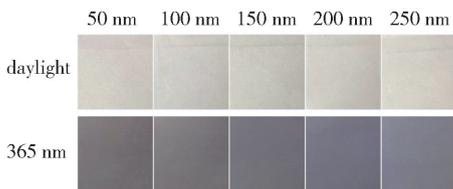
由以上实验结果可以看出,低真空物理气相沉积法制备的两种纳米薄膜的荧光发射光谱与两种原料粉末相比,在荧光发射峰峰形和峰位上都有所改变。发生这些改变是因为在低真空环境下进行蒸发的过程中,原有的粉末晶体结构被破坏,单分子并没有长成与粉末晶体相同的结构,所以将原料物质制



(a) TFA薄膜的荧光发射光谱图



(b) TFA薄膜的厚度与荧光效率的量化关系



(c) 不同厚度下TFA薄膜的照片

图4 TFA 纳米薄膜荧光发射光谱图、膜厚与荧光效率的量化关系及不同厚度下薄膜的照片

Fig.4 Fluorescence emission spectra of TFA films, quantitative relationship between film thickness and fluorescence efficiency and corresponding pictures

备成纳米薄膜后,出现了荧光发射峰相对强度改变的现象。

2.2 单组分纳米薄膜的物相结构和表面形貌

首先对TP与TFA的原料粉末和薄膜样品进行X射线衍射分析来确定薄膜的晶体结构,结果如图5所示。从图中可以看出茶碱粉末的主要晶体衍射峰分别在 7° 、 12° 、 14° 、 24° 、 25° 、 $2,3,5,6$ -四氟对苯二甲酸粉末的主要晶体衍射峰分别在 12° 、 20° 、 29° 、 39° 、 41° 。

如图6所示,对TP和TFA薄膜中最厚和最薄的样品进行X射线衍射测试,可以看出所制备的单组分TP与TFA纳米薄膜均无明显的晶体衍射峰出现。在50 nm厚的TP薄膜中未发现有明显的特征峰出现,随着薄膜厚度的增加,250 nm厚的TP薄膜

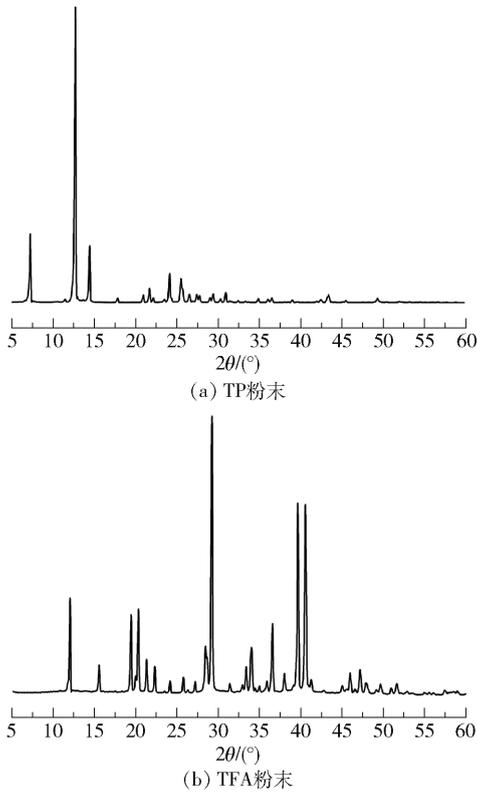


图5 TP与TFA原料粉末的XRD图谱
Fig.5 XRD patterns of pristine TP and TFA

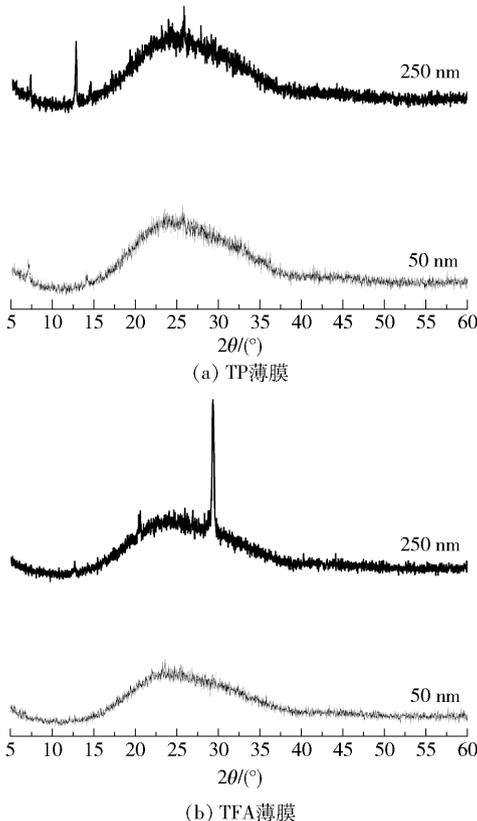


图6 TP与TFA薄膜的XRD图谱
Fig.6 XRD patterns of TP and TFA nano-films

在7°、12°、24°位置处显示出微弱的特征峰。同样,在50 nm厚的TFA薄膜中也未发现有明显的特征峰出现,在250 nm厚的TFA薄膜中的20°与29°位置处出现微弱的特征峰。对比两种原料粉末与对应薄膜的晶体衍射峰可以发现,薄膜的几个微弱的特征峰出现在了与原料粉末的特征峰相似的位置。分析其原因是在反应时间较短的薄膜状态下晶型结构未能完全长成,也并未形成新的晶体结构,形成薄膜的材料含量仍然较少等,所以只有在原料粉末中较强的特征峰首先显现。

如图7所示,50 nm厚度的TP薄膜在扫描电子显微镜下呈现一种薄片状的表面形貌。因为厚度不足,并不能覆盖整个玻璃表面,从而出现图7(a)中的大块空隙。250 nm厚度的TP薄膜形成了较大块的聚集形态,形貌主要以片状、块状为主。由于厚度增加,从图7(b)中也可以看出片状聚集态之间的缝隙减小,整个表面较为均匀。

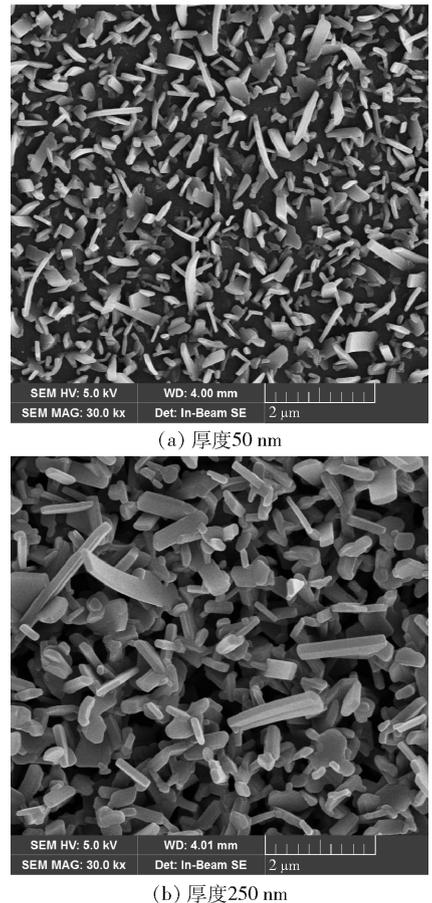
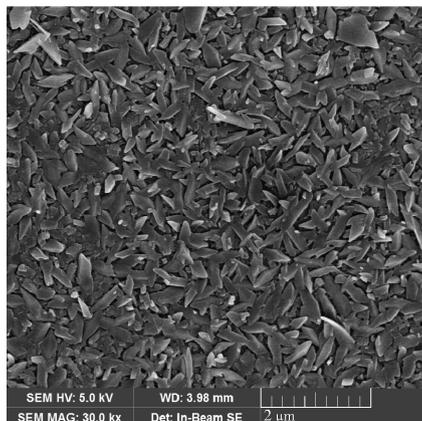


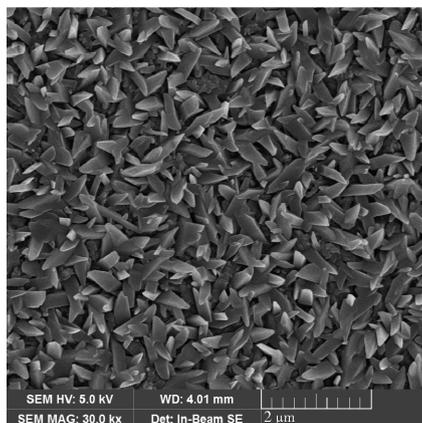
图7 TP薄膜的SEM照片
Fig.7 SEM images of TP films

如图8所示,50 nm厚度的TFA薄膜在扫描电子显微镜下呈现出较为紧密的菱形块状团簇结构,

整个表面均匀平整, 团簇之间并无明显的缝隙产生。相比之下, 250 nm 厚度的 TFA 薄膜单个团簇较大, 菱形尖角较为明显, 但是表面生长情况比较均匀, 同样没有产生较大的缝隙。



(a) 厚度50 nm



(b) 厚度250 nm

图8 TFA 薄膜的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of TFA films

由以上结果分析可知, 相比于 TP 与 TFA 原料物质的晶体聚集态, 采用低真空物理气相沉积方法制备的单组分薄膜荧光性质的改变是由薄膜的厚度变化与聚集形态引起的。

3 结论

(1) 采用低真空物理气相沉积法制备了茶碱与 2,3,5,6-四氟对苯二甲酸的单组分纳米薄膜。相比于茶碱原料粉末, 其纳米薄膜出现了荧光发射峰个数的增加、发射波长展宽 100 nm 的变化。2,3,5,6-四氟对苯二甲酸纳米薄膜相对于其原料粉末的主峰和肩峰分别出现了 7 nm 的蓝移和 3 nm 的红移。

(2) XRD 及扫描电子显微镜表征的结果表明, 茶碱与 2,3,5,6-四氟对苯二甲酸原料物质均有晶体衍射峰出现, 呈现出晶体结构, 而在薄膜状态下两种

物质则没有明显的晶体衍射峰出现, 呈现出一种非晶结构; 随着薄膜厚度的增加, 薄膜颗粒之间的缝隙逐渐减小, 单个颗粒的聚集形态逐渐增大, 从而导致薄膜的荧光效率随着膜厚增加而增大。

综上, 由于粉末为晶体聚集结构, 薄膜状态下为非晶聚集结构, 导致同一种物质在粉末与薄膜两种状态下荧光性质的差异; 荧光效率也随着膜厚的改变而发生变化。本文研究结果对拓展柔性发光材料的应用及化学传感器和光电探测器的设计具有进一步的参考价值。

参考文献:

- [1] 赵以红. 高固态荧光效率的有机发光材料的设计、合成及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2011.
ZHAO Y H. The design, synthesis and properties of highly emissive organic solids[D]. Jinan: Shandong University, 2011. (in Chinese)
- [2] KRUMER Z, PERA S J, VAN DIJK-MOES R J A, et al. Tackling self-absorption in luminescent solar concentrators with type-II colloidal quantum dots [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2013, 111: 57–65.
- [3] YANG H, SANTRA S, HOLLOWAY P H. Syntheses and applications of Mn-doped II-VI semiconductor nanocrystals [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2005, 5(9): 1364–1375.
- [4] MEINARDI F, COLOMBO A, VELIZHANIN K A, et al. Large area luminescent solar concentrators based on ‘Stokes-shift-engineered’ nanocrystals in mass-polymerized PMMA matrix [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(5): 392–399.
- [5] ZHOU J M, LI H H, ZHANG H, et al. A bimetallic lanthanide metal-organic material as a self-calibrating color-gradient luminescent sensor [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7072–7077.
- [6] LOBNIK A, UREK Š K, TUREL M. Quantum dots based optical sensors [J]. *Defect and Diffusion Forum*, 2012, 326–328: 682–689.
- [7] MATTOUSSI H, PALUI G, NA H B. Luminescent quantum dots as platforms for probing in vitro and in vivo biological processes [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2011, 64(2): 138–166.
- [8] PLOTNIK Y, PELEG O, DREISOW F, et al. Experimental observation of optical bound states in the continuum [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(18): 183901.
- [9] NILSEN J, SCOFIELD J H, CHANDLER E A. Reinvest-

- tigating the early resonantly photopumped X-ray laser schemes [J]. *Applied Optics*, 1992, 31(24): 4950 – 4956.
- [10] WALTER G, JR HOLONYAK N, RYOU J H, et al. Room-temperature continuous photopumped laser operation of coupled InP quantum dot and InGaP quantum well InP – InGaP – In(AlGa)P – InAlP heterostructures [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(13): 1956 – 1958.
- [11] SHANMUGARAJU S, DABADIE C, BYRNE K, et al. A supramolecular Tröger's base derived coordination zinc polymer for fluorescent sensing of phenolic-nitroaromatic explosives in water [J]. *Chemical Science*, 2017, 8(2): 1535 – 1546.
- [12] ZHOU X, GAN L, TIAN W M, et al. Ultrathin SnSe₂ flakes grown by chemical vapor deposition for high-performance photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(48): 8035 – 8041.
- [13] HORIBE H, SASAKI Y, OSHIRO H, et al. Quantification of the solvent evaporation rate during the production of three PVDF crystalline structure types by solvent casting [J]. *Polymer Journal*, 2014, 46(2): 104 – 110.
- [14] CAMEREL F, BARBERÁ J, OTSUKI J, et al. Solution-processable liquid crystals of luminescent aluminum(8-hydroxyquinoline-5-sulfonato) complexes [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(18): 3462 – 3467.
- [15] WANG R Y, KANG X H, WANG R Q, et al. Comparative study of the binding of trypsin to caffeine and theophylline by spectrofluorimetry [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 138: 258 – 266.
- [16] SATO Y, ZHANG Y S, NISHIZAWA S, et al. Competitive assay for theophylline based on an abasic site-containing DNA duplex aptamer and a fluorescent ligand [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2012, 18(40): 12719 – 12724.
- [17] YATSCOFF R W, HAYTER J. Competitive nephelometric inhibition immunoassay of theophylline with use of monoclonal reagents: comparison with fluorescence polarization and EMIT procedures [J]. *Clinical Chemistry*, 1983, 29(10): 1857 – 1858.
- [18] LIU J, JIA X Y, CHENG M L, et al. Two lead-based coordination polymers with 2, 3, 5, 6-tetrafluoroterephthalic acid: synthesis, crystal structures and luminescent properties [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 30(9): 2165 – 2173.

Preparation of theophylline/2,3,5,6-tetrafluoroterephthalic acid (TP/TFA) nano films by physical vapor deposition and their photoluminescence properties

CHEN YongJun ZHAI XiaoYu FAN XueRui ZHANG HuiYan PAN LiangLiang
HE HuiMei* MENG QingYun

(College of Mathematics and Physics, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to investigate the fluorescence characteristics of organic fluorescent materials on the micro-nano scale, organic nanofilms have been prepared by low-vacuum physical vapor deposition. After preparing the organic nanofilms, it was found that compared with powdered theophylline (TP) the intensity of the fluorescence peak of TP at 408 nm increased by a factor of four, the emission wavelength range was broadened by 100 nm, and the relative intensities of the fluorescence peaks of TP and 2,3,5,6-tetrafluoroterephthalic acid (TFA) changed. The peak blue shift was 7 nm, and the fluorescence peak at 362 nm was red-shifted by 3 nm. In addition, as the thickness of the nanofilm increased, its fluorescence efficiency also increased. It was also found that as the thickness of the film increased, the aggregate size of the particles gradually increased, and this is responsible for the observed increase in fluorescence efficiency.

Key words: low-vacuum physical vapor deposition; organic nanofilm; photoluminescence properties