

固态和液态溶液中酞菁铜及其衍生物的光谱变化

郑效盼, 何志群*, 张春秀, 徐 征, 王永生

北京交通大学光电子技术研究所, 发光与信息教育部重点实验室, 北京 100044

摘 要 研究了三种酞菁铜及其衍生物 CuPc, tb-CuPc, oo-CuPc 在不同环境状态下的吸收光谱的变化。讨论了三种被质子化前后在溶液中的吸收光谱 Q 带的红移机制, 并与固体分散样品所产生的光谱进行了比较, 研究了酞菁铜衍生物分散在聚合物薄膜样品分子间的相互作用导致的吸收光谱的改变。同时结合 POM, DSC, XRD 方法, 进一步对薄膜材料的结构和物相进行了表征。结果表明在不同浓度酞菁铜衍生物掺杂的固体薄膜中, 被分散的酞菁铜衍生物分子之间仍然处于缔合或凝聚状态, 降低酞菁铜衍生物掺杂浓度并不能解除缔合作用或改变固体薄膜样品中的吸收光谱。

主题词 酞菁铜衍生物; 液晶; 吸收光谱

中图分类号: O621 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)06-1109-04

引 言

在太阳能电池的研究中, 特别是有机太阳能电池的研究, 选择适宜的材料, 优化器件结构来提高光电转换效率, 以及简化制膜工艺等方法能够有效地提高太阳能电池的实用价值, 是当前研究的热点。金属和非金属酞菁及其衍生物是研究较早的有机光电子材料, 其禁带宽度接近 1.8 eV, 但大部分金属酞菁和非金属酞菁的衍生物在未掺杂时是绝缘体, 其暗导率低于 $10^{-13} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。酞菁锂、酞菁镓、酞菁铜等一些衍生物, 其禁带宽度比较窄, 具有高光导性质, 可以广泛应用到激光打印机、静电复印机、太阳能电池、有机电致发光器件等。

单纯的金属酞菁在有机溶剂中的溶解性极差, 导致器件、材料的制备工艺复杂, 在很大程度上限制了其实际应用。将分子大盘周边用柔性链修饰, 溶解性能得到改善, 可使制备工艺得到简化。并且在 1982 年 Piechocki 等人^[1]发现一些酞菁衍生物经侧链取代能够呈现液晶相, 并提出了相关分子排列的推测, 为该类材料带来了可能的新用途。

本工作研究一系列含侧链的酞菁铜衍生物, 探讨其在薄膜中以不同浓度分散在不同基质中对分子排列产生的影响, 以及相应的光谱变化, 对吸收机理进行了详细的讨论, 并通过这一变化探讨分子间的相互作用。

1 实验部分

本实验研究中的实验材料选用的是酞菁铜(copper(II) phthalocyanine, 缩写 CuPc) (Aldrich, 97%) 和酞菁铜衍生物, 如 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-八正辛氧基酞菁铜(Copper(II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octakis(octyloxy)-29H, 31H-phthalocyanine, 缩写 oo-CuPc) (Aldrich, 95%) 和 2, 9, 16, 23-四叔丁基酞菁铜(Copper(II)-2, 9, 16, 23-tetra-*t*-butyl-29H, 31H-phthalocyanine, 缩写 tb-CuPc) (Aldrich, 95%), 未经进一步纯化直接使用。样品的相转变用美国 Leica 公司的热台偏光显微镜(POM) 和美国 Thermal Analysis 公司的 DSC2010 型差示扫描量热仪(DSC) 进行分析。显微镜热台升温速率可控, 并选择在 $2 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围。最后的转化温度以及热焓值经由 DSC 定量测定, DSC 升温 and 降温速率分别采用的是 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。热分解温度由美国 Thermal Analysis 公司的 SDT2960 型热重分析仪(TGA) 测定。

用于测定吸收光谱的样品分别为溶液和固体薄膜样品, 即溶液样品通过溶于适当的有机溶剂中获得。固体样品则通过分散于聚碳酸酯(PC) 或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 的氯仿溶液中, 然后用静态溶液沉积法制备在预先处理的玻璃衬底上而获得。玻璃衬底的清洗首先用 HCl 浸泡 15 min, 然后分别用氯仿和去离子水进行超声振荡 15 min, 经烘干后使用。紫外-可见吸收光谱采用日本岛津公司的 UV-3101PC 吸收光谱仪测定, 可测波长范围为 190~3100 nm。

收稿日期: 2005-01-26, 修订日期: 2005-06-28

基金项目: 国家自然科学基金(20344002 和 10434030) 和国家基础研究重点项目(2003CB314707) 资助

作者简介: 郑效盼, 女, 1979 年生, 北京交通大学光电子技术研究所硕士研究生 * 通讯联系人

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

2 结果与讨论

2.1 聚合物掺杂样品与纯样品的物相比较

研究不同的制样方法对薄膜中分子聚集态结构或物相影响,进一步探讨分子内相互作用以及对光谱性能的影响是该研究主要关心的问题。

样品的物相分析是通过 DSC、偏光显微镜、X 光衍射和热失重法进行的。纯样品的相变温度区间见表 1, 其中 C, Lq 和 Dec 分别表示晶相、液晶相和样品的分解相态。由表 1 可见在 DSC 扫描过程中和热台偏光显微镜下观察, 无取代的酞菁铜和四叔丁基取代的酞菁铜随温度变化直至分解温度没有明显的相转变, 光学各向异性始终保持直至分解温度, 在无氮气保护下加热至 320 °C 样品明显分解。图 1(a) 是四叔丁基取代的酞菁铜样品在室温形成的光学织构图, 从图中可清楚看到样品形成球状晶呈现出的十字消光图像, 并且观察

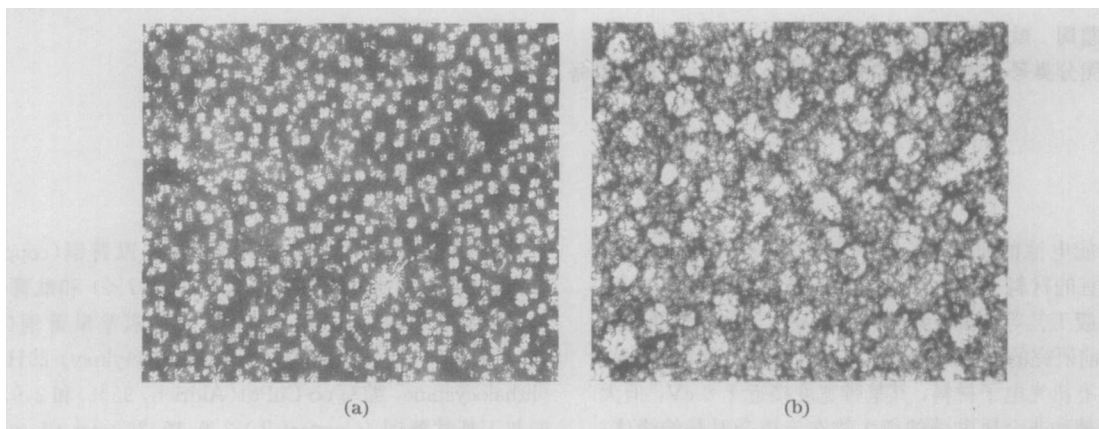


Fig 1 Photos of *tb*-CuPc under a polarized microscope at 25 °C (a) and 225 °C (b)

含有八个辛氧基取代的酞菁铜的相转化温度受侧基影响与四叔丁基取代完全不同, 该样品在 119 °C 有一个相转变。在偏光显微镜下观察, 样品在 120 °C 左右开始熔融进入一中间相态, 并在偏光显微镜下有着花瓣特征的光学织构图, 这表明该样品进入液晶相。酞菁衍生物是否能够进入液晶态, 取代的侧基对它影响很大。由于酞菁衍生物是 π 电子共轭的大芳香核化合物, 熔点较高, 在偏光显微镜实验中没有在样品分解之前观察到样品的清亮点温度。同样, 在无氮气保护下当加热温度超过 300 °C, 明显观察到气泡现象, 即样品开始分解。

该类材料的液晶相的形成, 是与特定的侧基密切相关。从表 1 的结果可以推测当没有侧基取代时, 分子的紧密排列, 更容易形成规整性更高的结晶态, 其熔点也高; 而四个叔丁基的侧基取代并没有能够足够干扰这种有序排列并使之熔点降低; 而八个较长辛氧基取代, 加之氧原子的增柔性, 在碟状分子周围形成了包裹层, 增大了分子间距从而分子间相互作用减弱, 有效地降低了熔点, 得以形成液晶相。这与小分子棒状液晶反映的规律是一致的^[3]。本研究根据材料的相容性进一步将 *oo*-CuPc 和 *tb*-CuPc 分别分散在少量的非晶相的 PC 和 PMMA 中, 分散后样品可用同样的溶液沉积法

到在升温过程中球晶呈生长趋势, 直至 250 °C 左右。图 1(b) 是该样品全部结晶时的织构照片。这一结果与 DSC 测得的数据(见表 1)相吻合。进一步的 X 光衍射可对样品的有序度进行表征, 多晶体系的长程有序可通过公式 $\Delta L = 2\pi/\Delta S$ 来估算, 其中 $S = 4\pi\sin\theta/\lambda$ 。结果发现随着退火温度的增加, ΔL 增大。热处理前后 ΔL 从 80 nm 增加到 149 nm, 而该值近似于材料中的晶粒尺度的大小, 也就是说, 经过热处理该薄膜样品内微晶颗粒尺度增加。

Table 1 Phase transition temperatures of compounds

化合物	相转化温度/ °C	
	用 DSC 测	用偏光显微镜测得
CuPc	C 320 Dec	C 320 Dec
<i>tb</i> -CuPc	C 320 Dec	C 320 Dec
<i>oo</i> -CuPc	C 121 Lq 300 Dec	C 119 Lq 300 Dec

制备薄膜。进一步 DSC 和偏光显微镜研究表明, 被分散的样品有着非常相似的液晶的相转变区间。也就是说, 高分子的引入并没有对样品的相转变区间带来重大影响, 但对样品分子排列的长程有序有不同程度的影响。以 *oo*-CuPc 为例对未掺杂样品与掺杂样品进行的 ΔL 值进行估算比较, 随高分子的浓度增加, ΔL 逐渐减小, 即薄膜样品内微晶尺度下降。这主要是由于非晶相 PC 的引入降低了样品的长程有序性。

2.2 吸收光谱

酞菁铜及其衍生物在紫外、可见及近红外光谱范围内有较强的吸收, 在紫外-可见光区一般有两个特征吸收带 Q 带和 B 带, 且吸收较强。Q 带在可见光区 600~800 nm, B 带在近紫外光区 300~400 nm, 分别由 $a_{1u}(\pi) \sim e_g(\pi^*)$, $a_{2u}(\pi) \sim e_g(\pi^*)$ 电子跃迁产生^[4]。Q-band 吸收主要起源于非定域酞菁环体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 镍酞菁化合物的最大吸收峰 (λ_{max}) 主要由 HOMO~LUMO 的电子跃迁所贡献^[5], 通常 B 带的吸收较宽^[6]。本工作将研究样品在不同环境下的谱图变化, 探讨分子间相互作用对性能的影响。

首先将所研究的三种纯酞菁铜及其衍生物(CuPc, *oo*-CuPc, *tb*-CuPc)溶在有机溶剂中, 如氯仿, 并对吸收光谱加以比较。分子的质子化不仅影响其溶解性, 且使吸收光谱发

生改变。单纯的 CuPc 在多数有机溶剂中的溶解度很低且分散性较差,其吸收光谱分辨很低。虽然在甲苯溶液中可测得吸收光谱中 Q 带在 671 nm 的小尖峰,这与在四氢呋喃溶液中的 678 nm 相接近^[7],但在氯仿溶液中却得不到相应的峰值,溶剂效应非常明显^[8]。而经烷基取代的 *o*-CuPc 和 *t*-CuPc 的溶解度大大增加,测得其在氯仿中的吸收光谱见图 2(a)。从图中可见,该条件下 *o*-CuPc 和 *t*-CuPc 的 Q 带吸收极其相似,位于 676 nm, B 带吸收则有些不同。然而,经浓硫酸处理后所得到的质子化的 CuPcH⁺ 在氯仿溶液中的溶解度增加^[9, 10],溶液的吸收光谱发生了较大的变化,可测得其 Q 带的峰值为 790 nm [见图 2(b)],其 B 带主要为分布在 300~450 nm 区间的两个宽峰。与此同时质子化的 *t*-CuPcH⁺ 和 *o*-CuPcH⁺ 在同样的氯仿溶剂中的吸收谱与前者相比其 Q 带峰值向长波方向分别移动了为 60 和 80 nm,并且较高振动能级的吸收明显增强。相应的二者的氧化态都带来 B 带吸收的变化,且都使 B 带高频吸收增强,这样使得三种样品的 B 带峰值更加接近,均在 300 nm 左右。

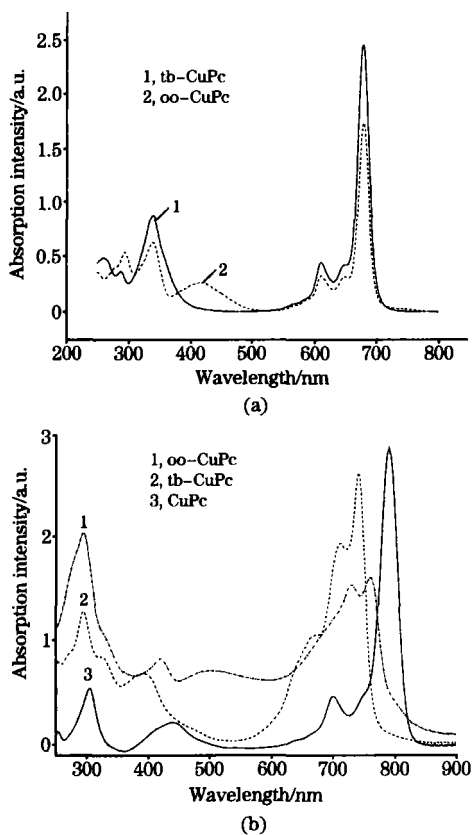


Fig 2 (a) Absorption spectra of *t*-CuPc and *o*-CuPc in CHCl_3 ; (b) Absorption spectra of protonated CuPc, *t*-CuPc and *o*-CuPc in CHCl_3

其次研究了以中性的 *o*-CuPc 为主的 Pc 分散样品的吸收光谱。将样品 *o*-CuPc 以不同浓度分散在 PC 中,测得固态薄膜样品的吸收光谱并与溶液中的吸收光谱做一比较(见图 3)。由图 3(a)中可见,从纯固体薄膜至掺杂样品的吸收光谱变化不大,即高分子的掺杂行为对固体薄膜样品的吸收光

谱影响较小,而且随着样品分散浓度的递减吸收光谱没有改变。这一方面说明,分子样品在分子掺杂的固体薄膜中可能仍然处于缔合或凝聚状态分散在固体薄膜中,因而导致吸收峰与纯样品相似地平缓。与在溶液中的吸收光谱相比较,见图 3(b)。其中 1 和 2 分别是质子化的和中性的 *o*-CuPc 的溶液的吸收光谱,3 是 *o*-CuPc 掺杂在 PC 中薄膜中的吸收光谱。从中可以看出,固体中的吸收与质子化后溶液的吸收有更多的相似之处,即平滑展宽的 Q 带有两个峰值,位于 620~760 nm 之间, B 带吸收也有一一对应的峰值。

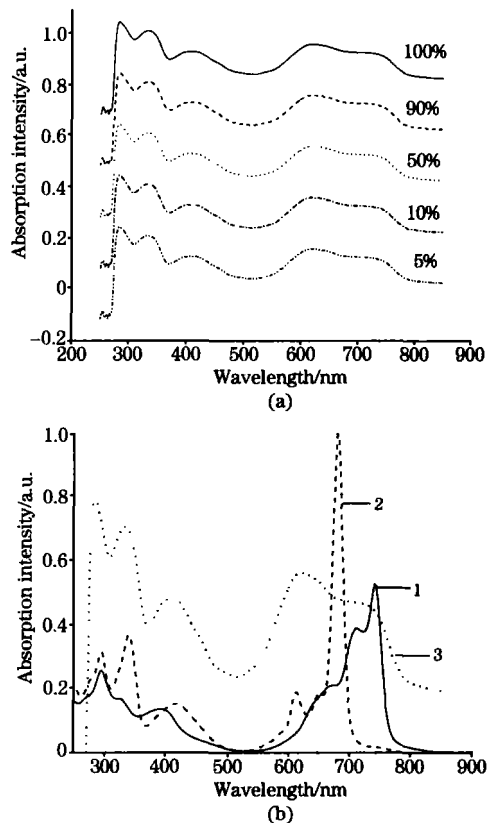


Fig 3 (a) Absorption spectra of *o*-CuPc doped at different concentrations in PC; (b) Comparison of the absorption spectra from *o*-CuPc in different environment

分子的聚集导致 Q 带的蓝移是酞菁类分子中的常见现象^[7]。由于分子间相互作用导致谱峰在 700~600 nm 之间源于单分子、二聚体、三聚体的蓝移。近期 Abramczyk 研究了与酞菁铜非常类相似的分子,磺化酞菁铜 $\text{Cu}(\text{tsPc})^+$, 其溶液中的吸收光谱的谱峰在 620~680 nm 之间范围内移动,并认为在 620 nm 的吸收源于二聚体的吸收,而在 680 nm 的吸收为单分子的吸收^[11]。该解释与固体样品的观察相吻合。由此测得高分子掺杂样品在 620 nm 处吸收的增强可解释为样品中并未达到分子水平溶解,而仅仅是分散在聚合物中,因而在聚合物中保留了相当程度的分子缔合,形成二聚或多聚体,这与酞菁衍生物在 LB 膜技术制备的薄膜中相同^[12]。Chang 等人在研究酞菁铜的不同氧化态的离子化衍生物时发现,随氧化态的改变, Q 带吸收变化很大,质子化使得 Q 带红移,且 B 带相应增强^[13]。这一结果与我们实验中所获得的质

子化光谱相似,但显然侧基的取代对质子化的生成的影响是显著的。

3 结 论

本论文研究了三种酞菁及其衍生物 CuPc, tb-CuPc, o₆-CuPc 的结晶或液晶性能,以及在固体薄膜中的分子缔合。薄膜样品中的微晶尺度可由热处理改变,并且可以通过 XRD 估算。将液晶性的 o₆-CuPc 样品分散在 PC 中液晶相转变区间没有发生变化,样品中分子排列的长程有序度降低。

单纯的 CuPc 在多数有机溶剂中的溶解度很低且分散性较差,其吸收光谱分辨很低,但质子化的 CuPcH₄⁺ 在溶液

中的溶解度增加,可测得在有机溶剂中的吸收光谱其 Q 带峰值为 790 nm。tb-CuPc 和 o₆-CuPc 在质子化前后吸收光谱的 Q 带峰值向长波方向分别移动了为 60 和 80 nm。分子样品在高分子掺杂的固体薄膜中仍然处于缔合或凝聚状态分散在固体薄膜中,因而导致吸收峰与纯样品相似平缓展宽。在所研究的浓度范围内,不同浓度 o₆-CuPc 的分散样品的吸收光谱整个紫外可见区与纯样品相似。这种宽带吸收更有利于在光电功能材料领域中的应用。

致谢:感谢北京大学化学学院荆西平副教授和张显博士在 XRD 测试中提供的帮助,以及中级实验室在偏光显微镜、热失重和差热分析等测试提供的方便。

参 考 文 献

- [1] Simon J J André. Molecular Semiconductors: Photoelectrical Properties and Solar Cells. New York: Springer-Verlag, 1985.
- [2] Piechocki C, Simon J, Skoulios A, et al. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104: 5245.
- [3] Keller H, Hatz R. Handbook of Liquid Crystals, 1980, 33: 145.
- [4] Lenzhoff C C, Lever A B P. Phthalocyanines, Properties and Application. VCH, Weinheim, 1989.
- [5] Selami S, Erbil A, Aysen A. Dyes and Pigments. 1999, 42: 1372.
- [6] Cook M J. Spectroscopy of New Materials. John Wiley and Sons, 1993, Chapter 3.
- [7] HUANG Jian-ling, PENG Yi-ru, CHEN Na-sheng(黄金陵, 彭亦如, 陈耐生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(1): 1.
- [8] HUANG Jian-dong, LIU Er-sheng, YANG Su-ling, et al(黄剑东, 刘尔生, 杨素苓, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(1): 95.
- [9] Berezin B D. Izo Vyssh, Uchebn Zaced. Khim. Khim. Tekhnol., 1959, 2: 165.
- [10] Gaspard S, Verdaguier M, Viovy R. J. Chim. Phys., 1972, 69: 1740.
- [11] Abramczyk H, Szymczyk I, Waliszewska G, et al. J. Phys. Chem. A, 2004, 108: 264.
- [12] WANG Wen-jun, ZHANG Shan-biao, LI Shi-hong, et al(王文军, 张山彪, 李叔红, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 873.
- [13] Chang A T, Marchon J C. Inorg. Chim. Acta, 1981, L241: 53.

The Change in Optical Spectra from Solid and Liquid Solution of Copper Phthalocyanines Derivatives

ZHENG Xiaopan, HE Zhiqun*, ZHANG Chunxiu, XU Zheng, WANG Yongsheng

Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract In the present work, the change in electronic absorption spectra from three copper phthalocyanines (CuPc, tb-CuPc, o₆-CuPc) in different environments was investigated. The mechanism of red shift Q-band absorption from the three species in an organic solvent before and after protonation was discussed. This was used to compare with those dispersed in solid films. The relation between the molecular interactions and the spectra change was studied. In a combination of POM, DSC and XRD techniques, the structure and morphology of the thin films were characterised. It was found that the molecules in the doped matrices of PC were associated or aggregated. This association and hence the corresponding change in absorption spectra cannot be altered by the modification of dopant concentration.

Keywords Copper phthalocyanine derivatives; Liquid crystal; Absorption spectra

* Corresponding author

(Received Jan. 26, 2005; accepted Jun. 28, 2005)