

新型酞菁的光致发光性质研究

夏道成^{1,2}, 高福斌³, 马春雨¹, 于书坤³, 纪冬梅³, 杜锡光⁴, 杜国同^{1,3*}

1. 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116023
2. 运城学院化学系, 山西 运城 044000
3. 吉林大学集成光电子国家重点实验室, 电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012
4. 东北师范大学化学学院, 吉林 长春 130024

摘要 研究了2,3-四-(2-异丙基-5-甲基苯氧基)氢酞菁在10, 77, 177和300 K下石英衬底上的浇铸膜和单晶硅衬底上真空镀膜(约200 nm厚)在300 K下光致发光光谱。氢酞菁的浇铸膜光致发光光谱在上述温度下均出现荧光发射和磷光发射峰, 在177和300 K下出现了1673 nm激基缔合物峰。该峰的出现与分子抗聚集能力的强弱有关, 在300 K激基缔合物峰比在177 K下的峰强, 从氢酞菁分子结构特点讨论了形成激基缔合物的原因。随着温度的升高, 可以观察到荧光发射峰渐渐减弱而激基缔合物峰变强。由于浇铸膜和真空镀膜的酞菁分子聚集态不同导致了斯托克位移的差异, 真空镀膜的发光峰峰值在1140 nm左右, 与酞菁浇铸膜的峰值差别较大。浇铸膜的发光峰的半高宽为300 nm, 而真空镀膜发光峰的半高宽为100 nm左右。

关键词 激基缔合物峰; 真空镀膜; 浇铸膜

中图分类号: O482.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2008)08-1745-04

引言

在有机发光材料的研究中, 有机配合物引起了科学家对光致发光研究的兴趣^[1-7]。酞菁由于具有奇特的光电性能, 多年来一直受到广泛的研究^[8-16]。近年来, 由于光电技术的发展, 在材料科学上人们又逐渐发现了它的许多潜在应用价值, 比如在非线性光学、液晶、LB膜、光学存储介质、半导体及光疗等许多方面都取得了较大的进展^[17]。酞菁周边具有16个活化位置, 以及中心原子及其轴向配体的可调性, 近年来通过改变取代基的位置、数量和类型以及中心原子及其配体合成了大量该类新型化合物。

本文以新型的2,3-四-(2-异丙基-5-甲基苯氧基)酞菁[(4-thymol)H₂Pc]在石英衬底上的浇铸膜于10, 77, 177和300 K温度下的光致发光光谱及在单晶硅衬底上真空镀膜(约200 nm)的常温光致发光光谱研究了其新型酞菁的光致发光性质。

1 实验

1.1 仪器和试剂

采用英国PL9000傅里叶变换光谱仪测试光致发光。真空镀膜在沈阳四达真空研究所制造的S-400型多源有机分子蒸发系统中进行。试剂从市场购置, 均为分析纯。

1.2 实验

以两种方式制备光致发光样品。一种是浇铸法成膜, 将酞菁溶于氯仿中, 充分溶解成饱和溶液, 将溶液滴到水平放置的石英片(1 cm × 1 cm)上, 自然风干; 另一种方法是真空镀膜, 在5 × 10⁻⁴ Pa条件下蒸镀200 nm厚的酞菁薄膜到硅片(1 cm × 1 cm)上。封闭样品后将其真空中降到4~5 Pa, 同时, 将样品温度降到10 K, 在此温度下开启488 nm激光器测试, 用电脑记录和处理数据。然后将温度分别升至77, 177和300 K, 重复上述实验。另外, 在300 K的温度下对真空镀膜样品进行光致发光测试。

2 结果与讨论

(4-thymol)H₂Pc浇铸膜在石英片上的光致发光光谱均出现了2个发光峰(见表1, 图1), 分别在940 nm左右和1100 nm左右。940 nm左右处的发光峰归属于(4-thymol)H₂Pc的荧光辐射跃迁, 而1100 nm左右的发光峰归属于磷

收稿日期: 2007-03-16, 修订日期: 2007-06-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(60307002, 20472014)资助

作者简介: 夏道成, 1976年生, 大连理工大学物理与光电工程学院博士生

e-mail: xiadaocheng@yahoo.com.cn

*通讯联系人 e-mail: dugt@dlut.edu.cn

光辐射跃迁。在 77 K 下 1 100 nm 处出现非常强的磷光辐射跃迁发光峰，主要是由于荧光和磷光是相互竞争的结果。

Table 1 NIR wave band photoluminescence (PL) maximal wavelength of solid film(λ , nm) in quartz or silicon slide

化合物	PL(石英衬底, nm)	PL(硅片衬底, nm)
(4-thymol) H ₂ Pc	937, 1 057(77 K); 942, 1 114 (10 K); 942, 1 114, 1 673 (300, 177 K)	1 140(300 K)

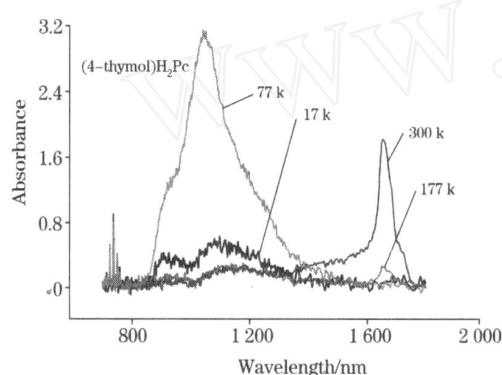


Fig 1 Photoluminescence spectra of (4-thymol) H₂Pc at different temperatures

低温下容易观察到磷光，温度稍高就可以达到最低振动能级以观察到荧光峰^[18]。但是，在 177 和 300 K 的光致发光

光谱却发生较明显的变化，主要是出现了 1 673 nm 发光峰。这一发光峰归属为 (4-thymol) H₂Pc 激基缔合物发射峰^[19]。在 300 K 下的峰比 177 K 的更加尖锐，说明在常温更易形成激基缔合物。随着温度的逐渐升高，由激基缔合物引起的发光峰也逐渐增强。

从分子构型可以较为合理地的解释，(4-thymol) H₂Pc 出现的激基缔合物峰。酞菁分子几乎是平面的，而金属酞菁的分子构型则取决于金属原子的大小及其和酞菁配体的空间位置。根据金属酞菁的分子形状，其构型可以是平面型，波浪型，穹隆型及斜穹隆型等(图 2)^[19]。显然，平面型的酞菁容易聚合，穹隆型分子不易聚合。

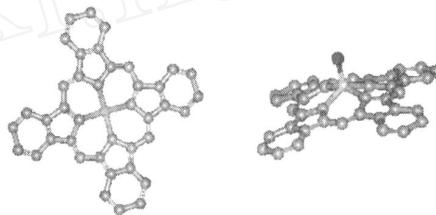


Fig 2 Planar and domed conformation of Pcs

由于 (4-thymol) H₂Pc 分子外围具有大体积的苯氧基的空间位阻，理论上可以在一定程度上增加分子的面间距离，防止形成分子聚集体。但是在固态，分子间距离很小，在一定温度下 (4-thymol) H₂Pc 是可以聚合的^[20]。所以，在 177 和 300 K 下 (4-thymol) H₂Pc 的光谱中出现了激基缔合物峰。用 Chem 3D Ultra 9.0 的 MM2 方法计算 (4-thymol) H₂Pc 最小势能，所得的分子构型如图 3。MM2 方法的参数见表 2。

Table 2 Parameters of MM2 calculation

Job type	Minimun RMS	Dynamics	Properties
Minimize energy	0.100	step : 2.0 (fs) Fram : 10 (fs) Terminate aft : 1 000 steps Heating/ Cooling rate : 1.0 (Kcal/ atom/ p) Target : 300 Kelvin	pi band orders Steric energy summary

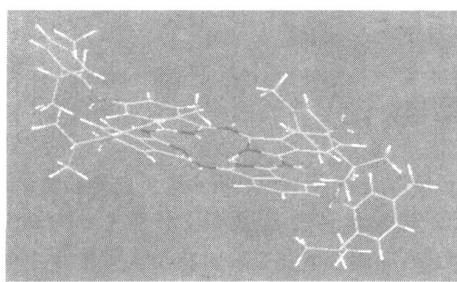


Fig 3 Simulated diagram of C_{4h} isomer of (4-thymol) H₂Pc

从图 3 可以看到，通过氧桥原子连接的苯氧基取代基对增大分子面间距离的贡献并不大，而且，当两个酞菁分子“面对面”靠近时，碳氧键可以旋转，这就使得苯氧基的空间位阻效应大大降低了。所以，(4-thymol) H₂Pc 在固态时还是能形成二聚体的，也就能形成激基缔合物的发射峰。

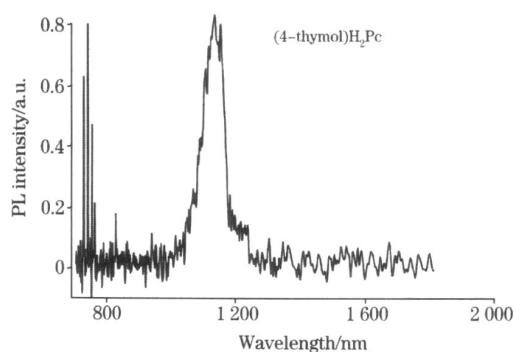


Fig 4 Luminescence spectra of vacuum deposited film in single-crystal silicon substrate of (4-thymol) H₂Pc

浇铸膜和真空镀膜的酞菁分子聚集态不同导致斯托克位移的差异。浇铸膜的酞菁分子比真空镀膜的酞菁分子排列

更为有序。当饱和的酞菁溶液被滴到石英片上以后，溶剂(氯仿)挥发完全之前，酞菁分子会有一个分子自组装过程，这种主要通过酞菁分子共轭体系相互吸引的自组装过程会较大幅度地提高分子排列的有序性。在300 K下的浇铸膜的光致发光光谱主要体现的是分子聚集态的光致发光。而真空镀膜则不同，在 10^{-4} Pa的条件下，酞菁分子是随机的吸附到衬底上的，所以分子排列是无序的。由于这种分子排列的无序性，在300下的真空镀膜的光致发光光谱主要体现的是单个分子的光致发光。聚集态的光致发光光谱带较宽，而单分子的光致发光光谱带较窄。

图4为300 K下，真空镀膜在单晶硅片上酞菁的光致发光光谱。与浇铸膜在石英片上的有所不同，其半高宽很窄，约为100 nm左右，而浇铸膜约为300 nm。真空镀膜在单晶硅衬底上的2,3-四-(2-异丙基-5-甲基苯氧基)酞菁的光致发光光谱只有一个1140 nm单峰。这个发光峰归属为荧光辐射跃迁峰，未见到激基缔合物的荧光峰。

3 结 论

本文研究了(4-thymol) H₂Pc在石英衬底上(10, 77, 177和300 K)的浇铸膜的光致发光光谱和单晶硅衬底上真空镀膜(约200 nm)的常温光致发光光谱。(4-thymol) H₂Pc的浇铸膜光致发光光谱在10, 77, 177和300 K均出现了荧光发射和磷光发射峰，随着温度的升高磷光发射峰逐渐减弱而荧光发射峰逐渐增强。(4-thymol) H₂Pc的浇铸膜光致发光光谱在177和300 K温度下出现了1670 nm的激基缔合物峰，该峰的出现与温度高低有关，在300 K下激基缔合物峰要比在177 K的峰强。同时，从分子结构角度讨论了(4-thymol) H₂Pc形成激基缔合物的原因。在300 K时，浇铸膜和真空镀膜的酞菁分子聚集态不同导致斯托克位移的差异，真空镀膜的发光峰峰值在1140 nm左右，与酞菁在浇铸膜的光致发光峰的峰值差别较大，前者的半高宽很窄，约为100 nm左右，而后者约为300 nm。

参 考 文 献

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987, 57(12): 913.
- [2] Christopher P S, Simone C, Oleg V S. Advanced Materials, 1999, 11(7): 533.
- [3] Hong Z R, Liang J, Li R G. Advanced Materials, 2001, 13(16): 1241.
- [4] Elschner A, Heuer H W, Jonas F, et al. Advanced Materials, 2001, 13 (23): 1811.
- [5] MU Lan, CHEN Xiao-kang, LI Long-di(牟 兰, 陈小康, 李隆弟). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19 (6): 880.
- [6] XIAO Zun-hong(肖尊宏). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 418.
- [7] HU Xiao-juan, GAO Li-hua, WANG Ke-zhi(胡晓娟, 高丽华, 王科志). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1106.
- [8] SONG Guo-li, SUN Kai-xia(宋国利, 孙凯霞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1806.
- [9] ZHANG Ting, XU Zheng, TENG Feng, et al(章 婷, 徐 征, 滕 枫, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 790.
- [10] DU Xir-zhen, L Ü Wei-hua, DENG Hua-ling, et al(杜新贞, 吕卫华, 邓华陵, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 402.
- [11] MU Jun-ze, HUANG Gao-ling, ZHANG Yong(慕俊泽, 黄高凌, 张 勇). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 188.
- [12] CHENG Guo-an(程国安). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(3): 351.
- [13] ZHU Wen-qing, WU You-zhi, ZHENG Xin-you, et al(朱文清, 吴有智, 郑新友, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 509.
- [14] ZHOU Rui, AN Zhong-wei, CHAI Sheng-yong(周 瑞, 安忠维, 柴生勇). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(8): 922.
- [15] Enrique Ortí, Raúl Crespo Carmen Piqueras, et al. J. Mater. Chem., 1996, 6(11): 1751.
- [16] Leznoff C C, Lever A B P. Phthalocyanines: Properties and Applications. New York: CVH, 1989. 11.
- [17] McKeown N B. Phthalocyanines Materials: Synthesis, Structure and Function. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 13.
- [18] Luwu B. Photoluminescence of Liquid and Solid(液体和固体的光致发光). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1958. 13.
- [19] Vincett P S, Voigt E M, Eieckhoff K E. Journal of Chemical Physics, 1971, 55(8): 4131.
- [20] Engel M K. Kawamura Rikagaku Kenkyusho Hokoku, 1997,(8): 11.

Photoluminescence Character of Novel Phthalocyanine

XIA Dao-cheng^{1,2}, GAO Fu-bin³, MA Chun-yu¹, YU Shu-kun³, JI Dong-mei¹, DU Xi-guang⁴, DU Guo-tong^{1,3*}

1. State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China
2. College of Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China
3. State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Jilin University, Changchun 130021, China
4. Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China

Abstract In the present paper, the authors study the photoluminescence spectra of the novel 2,3-tetra-(2-isopropyl-5-methylbenzoyl) hydrogen phthalocyanine casting film and vacuum-deposited film. Photoluminescence spectra of casting film on the quartz substrate were measured at 10, 77, 177 and 300 K, and the photoluminescence spectra of vacuum-deposited film with a thickness of about 200 nm on the silicon substrate was studied at room temperature (300 K). For 2,3-tetra-(2-isopropyl-5-methylbenzoyl) hydrogen phthalocyanine, the casting films all show fluorescence peaks at 942, 937, 942 and 942 nm and phosphorescence peaks at 1 114, 1 057, 1 114 and 1 114 nm in the photoluminescence spectra at 10, 77, 177 and 300 K, respectively. In the cases of 2,3-tetra-(2-isopropyl-5-methylbenzoyl) hydrogen phthalocyanine, the peaks of excimers, which are related with the resistance ability of molecular aggregation, were found around 1 673 nm as observed from photoluminescence spectra of the novel phthalocyanine casting films at 177 and 300 K. And the peak of excimers at 300 K is stronger than at 177 K also as can be seen from photoluminescence spectra of its casting films. With the increase in the temperature, the fluorescence peak was weakened and the peaks of excimers became stronger from the photoluminescence spectra of 2,3-tetra-(2-isopropyl-5-methylbenzoyl) hydrogen phthalocyanine casting films at 10, 77, 177 and 300 K. At the same time, the authors discussed the reason for coming into being 2,3-tetra-(2-isopropyl-5-methylbenzoyl) hydrogen phthalocyanine excimers as can be concluded from the structure of 2,3-tetra-(2-isopropyl-5-methylbenzoyl) hydrogen phthalocyanine molecules through the parameters of Chem 3D Ultra 9.0 MM2 calculation and simulated diagram of C_{4h} isomer of 2,3-tetra-(2-isopropyl-5-methylbenzoyl) hydrogen phthalocyanine. The peaks of casting film and vacuum-deposited film of 2,3-tetra-(2-isopropyl-5-methylbenzoyl) hydrogen phthalocyanine presented different maximum emission wavelength and full width at half maximum. The peak of 2,3-tetra-(2-isopropyl-5-methylbenzoyl) hydrogen phthalocyanine vacuum-deposited films displays the maximum emission wavelengths around 1 140 nm, while the maximum emission wavelengths of casting films show obvious differences compared with the vacuum-deposited films. The usual full width at half maximum is approximately 300 nm for casting film, which is in contrast with that the full width at half maximum is about 100 nm for the vacuum-deposited film as can be seen from photoluminescence spectra of 2,3-tetra-(2-isopropyl-5-methylbenzoyl) hydrogen phthalocyanine casting film and photoluminescence spectra of 2,3-tetra-(2-isopropyl-5-methylbenzoyl) hydrogen phthalocyanine vacuum-deposited film.

Keywords Excimer; Vacuum-deposited film; Casting film

(Received Mar. 16, 2007; accepted Jun. 22, 2007)

* Corresponding author