

# 一种新型的蓝光发射材料 $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 的制备与光谱分析

王 华<sup>1</sup>, 郝玉英<sup>2</sup>, 高志翔<sup>3</sup>, 周禾丰<sup>1</sup>, 许并社<sup>1\*</sup>

1. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024

2. 太原理工大学理学院, 山西 太原 030024

3. 雁北师范学院固体物理研究所, 山西 大同 037000

**摘 要** 制备了一种新型的蓝光发射材料  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>, 测试了其红外吸收光谱、X 射线衍射谱、紫外-可见光吸收光谱、光致发光光谱和电致发光光谱, 并通过与  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 的光谱性能的比较, 研究了 Alq<sub>3</sub> 分子空间结构与光谱性能之间的关系。结果表明:  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 分子空间结构经过真空加热发生变化, 生成对称性较差的  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>; 分子空间结构的改变引起 Alq<sub>3</sub> 分子中酚环电子云密度的降低和相邻分子间的共轭效应的减弱, 导致在紫外-可见吸收光谱中  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 长波段的  $\pi$ - $\pi^*$  电子跃迁吸收峰向短波方向的移动, 在光致发光光谱中  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 的最大发射峰波长为 480 nm, 比  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 的最大发射峰波长(515 nm) 蓝移 35 nm, 在电致发光光谱中  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 和  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 的最大发射峰波长都为 520 nm。

**主题词**  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub>;  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>; 红外吸收光谱; 紫外-可见吸收光谱

**中图分类号:** O482.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)10-1884-04

## 引 言

在有机电致发光器件(Organic light emitting device, OLED)领域中, 8-羟基喹啉铝(Alq<sub>3</sub>)作为一种性能优良的有机电致发光材料得到广泛应用。Alq<sub>3</sub>具有发光性能好、热稳定性好以及成膜性好等特点<sup>[1]</sup>。此外, Alq<sub>3</sub>具有良好的电子传输性能, 可作为有机电致发光器件的电子传输层, 能够提高器件的电子注入效率。经过多年发展, Alq<sub>3</sub>的性能和应用方面的研究已经成熟。

然而对 Alq<sub>3</sub> 的分子空间结构, 及分子空间结构对其性能的影响作用的研究在最近几年才受到重视。早期有关 Alq<sub>3</sub> 分子空间结构的研究结果表明, Alq<sub>3</sub> 有 *mer*-Alq<sub>3</sub> 和 *fac*-Alq<sub>3</sub> 两种异构体<sup>[2]</sup>。随着密度泛函理论(DFT)与分子模拟技术在发光材料设计中的应用, Alq<sub>3</sub> 分子空间结构的研究逐步完善。2000年 Brinkmann 等报道了 Alq<sub>3</sub> 具有  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub>,  $\beta$ -Alq<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub> 三种物相, 通过 X 射线衍射谱, 应用密度泛函理论研究了  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 和  $\beta$ -Alq<sub>3</sub> 的分子空间结构, 但  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub> 的合成工艺不成熟, 没有研究其分子空间结构<sup>[3]</sup>。2001年 Cölle Michael 等首次报道了 Alq<sub>3</sub> 的一种具有蓝光发射的新物相  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>, 并采用 X 射线单晶衍射仪研究其分子空间结构<sup>[4]</sup>, 该

研究小组 2003 年对其热学性能和光致发光性能进行研究, 但没有对该物相的其他光谱性能做详细研究<sup>[5]</sup>。

本文提供了一种制备发蓝光的  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 新方法, 即真空加热与化学提纯相结合的方法, 该方法操作简单, 产率高, 利用红外吸收光谱、X 射线衍射谱、紫外吸收光谱、光致发光光谱和电致发光光谱研究了其光谱性能, 并通过与  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 的光谱性能比较研究 Alq<sub>3</sub> 分子空间结构与光谱性能之间的关系。

## 1 实验方法

### 1.1 $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 的制备

本文所使用的 Alq<sub>3</sub> 是在实验室中合成的, 合成方法见参考文献[6], 经过多次真空升华提纯得到的高纯度的  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub>, 分子结构式如图 1 所示。

将  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 粉末倒入圆底烧瓶中加热, 烧瓶中保持真空状态, 加热温度大约在 390 °C 左右, 加热约 30 min 后, 冷却至室温, 用 N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)和吡啶多次洗涤过滤产物, 烘干后得到浅灰绿色的  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 粉末, 产率可以达到 30% 以上, 而文献[5]报道的产率小于 7%。

收稿日期: 2005-07-08, 修订日期: 2005-10-18

基金项目: 国家“973”(2004CB217808), 国家自然科学基金重大研究计划(9036014), 国家自然科学基金(20271037), 山西省自然科学基金(20041066)和山西留学人员科研基金(200523)资助

作者简介: 王 华, 1977 年生, 太原理工大学材料科学与工程学院博士研究生 \* 通讯联系人

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

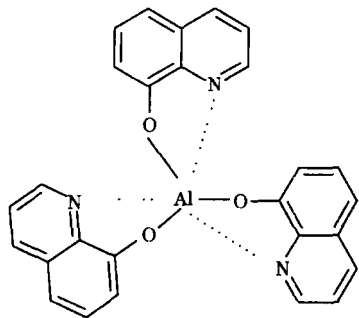


Fig 1 The molecular formula of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum

## 1.2 测试方法

对  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 进行了各种性能测试比较, 主要测试方法有: 用 Nicolet 7199B 型 FT-IR 光谱仪测定红外光谱, 样品用 KBr 压片; 用日本理学 Rigaku D/max2500X 射线衍射仪测定 X 射线衍射谱, 测试参数为 CuK $\alpha$  辐射(波长  $\lambda=0.154056$  nm), 加速电压 40 kV, 灯丝电流为 100 mA, 步长 0.02°; 用美国 PE 公司 Lambda Bio40 紫外-可见光谱仪测定紫外吸收光谱, 本文测试的是固体粉末吸收光谱; 用浙江大学生产的 SPR 920D 荧光辐射仪测定粉末的光致发光光谱和电致发光光谱, 激发光波长为 365 nm; 测量  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 和  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 电致发光光谱时, 将 2 种材料分别做成有机电致发光器件其结构是: ITO/CuPc(6 nm)/ $\delta$ -Alq<sub>3</sub>(30 nm) 或  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub>(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(30 nm), 在 10 V 的直流电压驱动下进行测量。

## 2 实验结果和分析

### 2.1 红外吸收光谱

$\delta$ -Alq<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 的红外光谱如图 2 所示, 从图中看出: 3 049.80 和 1 473.66  $\text{cm}^{-1}$  为  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 分子中苯环骨架中 C=C 伸缩振动频率, 比  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 分子中苯环的 C=C 伸缩振动频率(3 046.18, 1 470.92  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[7]</sup> 大约大 3  $\text{cm}^{-1}$ , 表明  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 分子中喹啉环的共轭效应比  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 分子中的弱<sup>[8]</sup>; 1 580.33  $\text{cm}^{-1}$  为  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 分子中位于吡啶环的 C-N 伸缩振动频率, 与  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 分子中 C-N 伸缩振动频率(1 581.84  $\text{cm}^{-1}$ ) 基本一致, 表明  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 分子中 C-N 键的键强度与  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 的基本一致, 吡啶环上电子云密度基本相同; 1 113.31  $\text{cm}^{-1}$  是  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 分子中位于酚环上的 C-O 的伸缩振动频率, 比  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 分子中位于酚环上的 C-O 的伸缩振动频率(1 115.64  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[7, 9]</sup> 大约小 2  $\text{cm}^{-1}$ , 表明  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 分子中 C-O 键的键强度较弱, 酚环中的电子云偏向氧原子<sup>[9]</sup>, 酚环中电子云密度比  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 小; 454.33  $\text{cm}^{-1}$  为  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 分子中 Al-O 伸缩振动频率, 比  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 分子中 Al-O 伸缩振动频率(457.31  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[7]</sup> 大约小 3  $\text{cm}^{-1}$ , 表明  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 分子中 Al-O 键的强度比  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 小, Al-O 键的键长比  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 长; 424.48  $\text{cm}^{-1}$  为  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 分子中 Al-N 伸缩振动频率, 比  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 分子中 Al-N 伸缩振动频率(420.41  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[7]</sup> 大约大 4  $\text{cm}^{-1}$ , 表

明  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 分子中 Al-N 键的强度比  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 大, Al-N 键的键长比  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 短。

### 2.2 X 射线衍射分析

$\delta$ -Alq<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 的 XRD 图谱如图 3 所示。从图中看到:  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 与  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 的主要衍射峰基本互相对应, 但  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 在  $2\theta=25.06^\circ$  处出现强衍射峰, 该峰与 Michael Cölle 等报道的  $2\theta=25.85^\circ$  基本一致, 表明  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 与  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 的物相不同<sup>[5]</sup>。

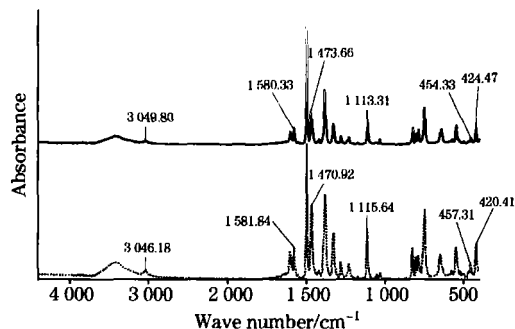


Fig. 2 IR spectra of  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> (solid line) and  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> (dashed line)

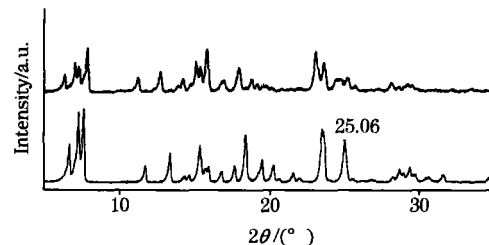


Fig. 3 XRD spectra of  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> (bottom) and  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> (top)

$\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 的分子空间结构中有一个 C<sub>3</sub> 对称轴<sup>[3]</sup>, 空间对称性好。在 390 °C 左右真空加热发生相变生成  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>。在真空加热的过程中  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 分子中 3 个喹啉环叶片绕着 C<sub>3</sub> 对称轴发生扭曲<sup>[4]</sup>, 从红外吸收图谱可以看出扭曲引起 Al-O 键变长和 Al-N 键变短,  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 分子中每个喹啉环叶片也发生变形, 因此  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 的空间结构对称性较差。

### 2.3 紫外-可见吸收光谱

$\delta$ -Alq<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 固体粉末的紫外-可见吸收光谱见图 4。从图中看到:  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> 短波段的最大吸收峰波长分别

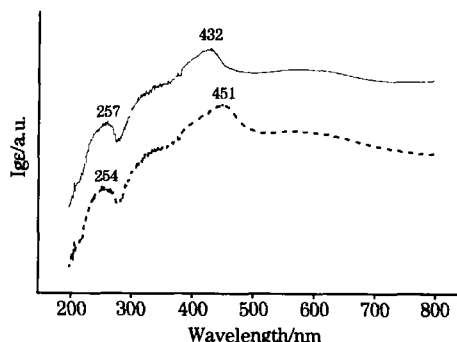


Fig 4 UV-Vis absorption spectra of  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> (solid line) and  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> (dashed line)

是 257 和 254 nm, 主要来源于吡啶环的  $\pi-\pi^*$  电子跃迁, 二者的短波段的吸收峰基本相同, 表明在真空加热过程中  $\text{Alq}_3$  分子中吡啶环的电荷分布不发生变化, 这个结论与红外图谱中得到的结论一致。

从图中还可以看到:  $\delta\text{Alq}_3$  和  $\alpha\text{Alq}_3$  长波段的最大吸收峰波长分别是 432 和 451 nm, 主要来源于  $\text{Alq}_3$  分子中喹啉环中酚环的  $\pi$  轨道 (即 HOMO) 到吡啶环的  $\pi^*$  轨道 (即 LUMO) 的电子跃迁, 即  $\pi-\pi^*$  电子跃迁<sup>[10]</sup>。从红外图谱已经知道  $\delta\text{Alq}_3$  分子中酚环中电子云密度比  $\alpha\text{Alq}_3$  小, 导致 HOMO 能级的降低<sup>[11]</sup>, 由于  $\delta\text{Alq}_3$  分子中吡啶环中电子云密度与  $\alpha\text{Alq}_3$  基本相同, 从而 LUMO 能级基本保持不变, 于是从 HOMO 到 LUMO 的能级差增加, 导致紫外吸收峰的蓝移。此外, 相邻分子间的共轭效应也是影响  $\pi-\pi^*$  电子跃迁紫外吸收峰移动的一个重要因素<sup>[12]</sup>,  $\alpha\text{Alq}_3$  晶体中每个喹啉环叶片的吡啶环与相邻分子的吡啶环相对应, 两者之间的距离大约为 0.36 nm, 相邻分子之间存在很强的共轭效应<sup>[3]</sup>,  $\delta\text{Alq}_3$  空间结构的对称性比  $\alpha\text{Alq}_3$  差, 喹啉环叶面发生扭曲变形, 相邻分子的喹啉叶片不互相对应, 相邻分子之间共轭效应较弱, 最终引起  $\pi-\pi^*$  电子跃迁吸收峰的蓝移。

#### 2.4 光致发光谱

$\delta\text{Alq}_3$  和  $\alpha\text{Alq}_3$  的光致发光光谱如图 5 所示。 $\delta\text{Alq}_3$  的最大发射峰波长  $\lambda_{\text{max}} = 480$  nm,  $\alpha\text{Alq}_3$  的最大发射峰波长  $\lambda_{\text{max}} = 515$  nm。 $\delta\text{Alq}_3$  受到紫外激发电子由 HOMO 跃迁到 LUMO, 瞬间再由 LUMO 辐射跃迁到 HOMO 发生。由于  $\delta\text{Alq}_3$  中 HOMO 与 LUMO 之间的能级差比较大, 于是电子由 LUMO 到 HOMO 的辐射跃迁的能量也比  $\alpha\text{Alq}_3$  大, 因

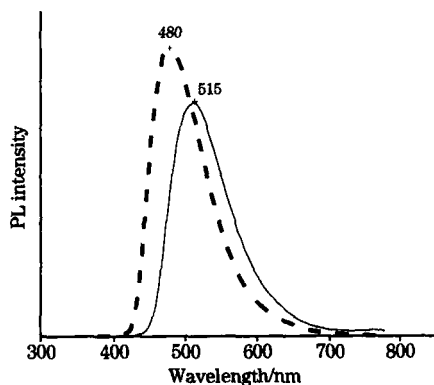


Fig 5 PL spectra of  $\delta\text{Alq}_3$  (dashed line) and  $\alpha\text{Alq}_3$  (solid line)

此  $\delta\text{Alq}_3$  的最大发射峰比  $\alpha\text{Alq}_3$  的最大发射峰蓝移 35 nm, 发光为蓝光。

#### 2.5 电致发光谱

$\delta\text{Alq}_3$  和  $\alpha\text{Alq}_3$  的电致发光光谱如图 6 所示。可以看到  $\delta\text{Alq}_3$  和  $\alpha\text{Alq}_3$  的最大发射峰波长  $\lambda_{\text{max}}$  都为 520 nm, 该现象与德国的 Michael Cölle 等所报道的一致<sup>[5]</sup>。通过比较  $\delta\text{Alq}_3$  真空升华生成膜的 XRD 图谱与  $\alpha\text{Alq}_3$  粉末的 XRD 图谱发现:  $\delta\text{Alq}_3$  膜没有  $2\theta = 25.06^\circ$  的强衍射峰, 与图 3 中的  $\alpha\text{Alq}_3$  的 XRD 图谱相同。可能是在真空升华的过程中  $\delta\text{Alq}_3$  分子的三个喹啉环叶片发生旋转扭曲, 并恢复到  $\alpha\text{Alq}_3$  的初始状态, 即晶体发生了  $\delta\alpha$  相变, 具体原因将待深入研究。由于以上原因,  $\delta\text{Alq}_3$  作为蓝光发光材料通过真空热蒸镀制备 OLED 还有一定的困难, 如何将其应用到 OLED 中是今后研究的重点。

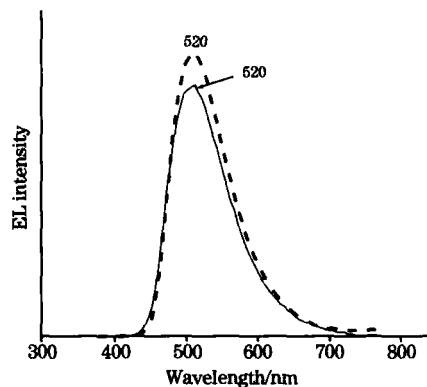


Fig 6 EL spectra of  $\delta\text{Alq}_3$  (dashed line) and  $\alpha\text{Alq}_3$  (solid line)

### 3 结论

本文采用真空加热与化学提纯结合的方法制备了  $\delta\text{Alq}_3$ , 与  $\alpha\text{Alq}_3$  进行光谱分析比较得出: 在真空加热过程中  $\alpha\text{Alq}_3$  分子空间结构发生变化, 生成对称性较差的  $\delta\text{Alq}_3$ ; 分子空间结构的改变降低了  $\alpha\text{Alq}_3$  分子中酚环电子云密度并减弱了相邻分子间的共轭效应, 于是在紫外-可见吸收光谱中  $\delta\text{Alq}_3$  的长波段的  $\pi-\pi^*$  电子跃迁吸收峰向短波方向移动, 在光致发光光谱中  $\delta\text{Alq}_3$  的最大发射峰波长为 480 nm 比  $\alpha\text{Alq}_3$  的最大发射峰波长 (515 nm) 蓝移 35 nm, 而在电致发光光谱中  $\alpha\text{Alq}_3$  和  $\delta\text{Alq}_3$  的最大发射波长都为 520 nm, 具体原因将在后续论文中详细论述。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Tang C W, Vanslyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987, 51: 913.
- [ 2 ] Alessandro Curini, Mauro Boero, et al. Chem. Phys. Lett., 1998, 294: 263.
- [ 3 ] Martin Brinkmann, Gregory Gadret, et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 5147.
- [ 4 ] Braun M, Michael Cölle, et al. J. Chem. Phys., 2001, 114: 9625.
- [ 5 ] Michael Cölle, Jürgen Gmeiner, et al. Adv. Funct. Mater., 2003, 13: 108.
- [ 6 ] XU Bingshe, WANG Hua, et al(许并社, 王 华, 等). Chinese Patent(中国专利): ZL02135615. 7.
- [ 7 ] HAO Yuying, HAO Haitao, WANG Hua, et al(郝玉英, 郝海涛, 王 华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1524.
- [ 8 ] Gary P. Kushto, Junji Kido, et al. J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 3670.
- [ 9 ] MA Lirun(马礼敦). Advanced Structure Analysis(高等结构分析). Shanghai: Fudan University Press(上海: 复旦大学出版社), 2002.
- [ 10 ] Chen C H, Shi Jianmin. Coordination Chemistry Reviews., 1998, 171: 161.
- [ 11 ] Burrows P E, Shen Z, et al. J. Appl. Phys., 1996, 79: 7991.
- [ 12 ] TAN Tian(谈 天). Application of Spectrum Method in Organic Chemistry(波谱方法在有机化学中的应用). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 1985.

## Preparation and Spectral Analysis of a New Type of Blue Light Emitting Material $\delta$ -Alq<sub>3</sub>

WANG Hua<sup>1</sup>, HAO Yuying<sup>2</sup>, GAO Zhixiang<sup>3</sup>, ZHOU Hefeng<sup>1</sup>, XU Bingshe<sup>1\*</sup>

1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

2. College of Science, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

3. Research Institute of Solid Physics, Yanbei Teacher's College, Datong 037000, China

**Abstract** In the present article,  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>, a new type of blue light emitting material, was synthesized and investigated by IR spectra, XRD spectra, UV-Vis absorption spectra, photoluminescence (PL) spectra, and electroluminescence (EL) spectra. The relationship between molecular spatial structure and spectral characteristics was studied by the spectral analysis of  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub>. Results show that a new phase of Alq<sub>3</sub> ( $\delta$ -Alq<sub>3</sub>) can be obtained by vacuum heating  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub>, and the molecular spatial structure of  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> changes during the vacuum heating. The molecular spatial structure of  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> lacks symmetry compared to  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub>. This transformation can reduce the electron cloud density on phenoxide of Alq<sub>3</sub> and weaken the intermolecular conjugated interaction between adjacent Alq<sub>3</sub> molecules. Hence, the  $\pi$ - $\pi^*$  electron transition absorption peak of  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> shifts toward short wavelength in UV-Vis absorption spectra, and the maximum emission peak of  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> ( $\lambda_{\max} = 480$  nm) blue shifts by 35 nm compared with that of  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> ( $\lambda_{\max} = 515$  nm) in PL spectra. The maximum emission peaks of  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> are all at 520 nm in EL spectra.

**Keywords**  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub>;  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>; IR spectra; UV-Vis absorption spectra

(Received Jul. 8, 2005; accepted Oct. 18, 2005)

Corresponding author