

水杨醛缩苯胺锌及其薄膜的谱学性能

郝玉英¹, 高志翔¹, 王 华², 周禾丰², 马国章³, 刘旭光², 许并社²

- 1 太原理工大学理学院应用物理系, 山西 太原 030024
- 2 太原理工大学材料学院, 山西 太原 030024
- 3 山西省应用化学研究所, 山西 太原 030024

摘要 合成了一种新型的发光材料水杨醛缩苯胺锌(SAZ), 利用真空热蒸镀制备了高质量、纳米级薄膜, 利用红外光谱、差热-热重谱、X射线衍射谱、UV-Vis吸收谱、荧光光谱研究了水杨醛缩苯胺锌及其薄膜的结构、晶态、热稳定性以及光学特性, 并利用循环伏安法、UV-Vis吸收谱确定了该材料的能级结构。结果表明, 水杨醛缩苯胺锌无定性薄膜具有较高的热稳定性, 在紫外光激发下产生绿色荧光, 色纯度高, 亮度高。水杨醛缩苯胺锌薄膜在大气环境下存放, 荧光衰减比8-羟基喹啉铝快, 但受紫外光照射时, 荧光衰减比8-羟基喹啉铝慢。水杨醛缩苯胺锌的HOMO能级为-5.659 eV, LUMO能级为-3.054 eV, 禁带宽度为2.604 eV。

关键词 水杨醛缩苯胺锌; 薄膜; 光学性能; 能级结构; 热稳定性

中图分类号: O428.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)03-0494-05

自1987年Tang等人^[1]利用Alq₃制备双层有机电致发光器件以来, 有机电致发光材料的开发、器件的制备、发光机理的研究等方面已取得了长足的发展^[2, 3]。用于有机电致发光的金属配合物材料被认为是最有应用前景的发光材料。Schiff碱金属配合物就是其中的一类^[4-9]。Schiff碱金属配合物因其具有非线性光学性质、电致发光性质而受到人们广泛关注。1993年, Hamada等^[4]利用水杨醛缩胺类Schiff碱锌金属配合物成功地制备了结构为ITO/TPD/Zn complex/Mg:Ag(10:1)四种电致发光器件, 均为蓝色发光; 1997年, Tao等^[5]报道了一种可溶性的主链上包含2-(邻羟苯亚甲基)-2-羟乙基-苯基胺)锌的聚亚胺脂的二次谐波性质和电致发光性质。2000年, 邱勇等^[6]研究了(水杨醛缩邻氨基苯酚)-(8-羟基喹啉)合铝的电致发光性能, 实现了黄光发射。2001年, 于贵等^[7]报道了水杨醛缩三乙烯四胺锌金属配合物的电致发光性质。本文合成了水杨醛缩苯胺锌(SAZ: salicylaldehyde anil zinc), 实验发现, 该配合物在紫外光激发下具有极强的绿色荧光发射, 很容易真空热蒸镀成膜, 具有较高的热稳定性, 是一种性能优良的有机电致发光材料。本文利用红外光谱、紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱、差热-热重谱、X射线衍射谱(XRD)、循环伏安曲线、荧光光谱对水杨醛缩苯胺锌及其薄膜的结构与性能进行了表征, 为研究基于水杨醛

缩苯胺锌的电致发光器件提供重要的实验依据。

1 实验

将水杨醛和苯胺按1:1.2(mol)比例加入三口瓶中, 再加入80 mL的甲苯, 加热至140℃, 反应4 h, 减压蒸馏, 冷却, 洗涤、过滤得到水杨醛缩苯胺。在室温、pH 10的条件下, 水杨醛缩苯胺的丙酮溶液与乙酸锌的甲醇溶液混合搅拌3 h, 放置2 h, 过滤, 用丙酮和甲醇洗涤数次, 80℃下烘干得到水杨醛缩苯胺锌, 水杨醛缩苯胺及其锌配合物的分子结构式如图1所示。

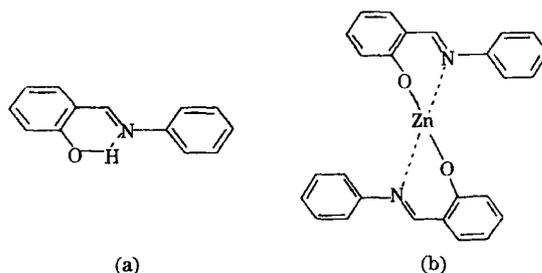


Fig 1 The molecular structure: salicylaldehyde anil (a); salicylaldehyde anil zinc (b)

收稿日期: 2004-12-20, 修订日期: 2005-04-18

基金项目: 国家杰出青年基金(50025103), 国家自然科学基金(20271037, 90306014), 山西省自然科学基金(20041066), 山西省回国留学人员基金(200122)资助

作者简介: 郝玉英, 女, 1966年生, 太原理工大学理学院应用物理系, 副教授, 在读博士研究生

将该配合物的粉末材料置于坩埚内, 在真空度为 2×10^{-4} Pa 的条件下, 利用真空热蒸镀方法在经过净化处理的石英基片、玻璃基片上制备水杨醛缩苯胺锌薄膜。利用美国 FTIR-1730 红外光谱仪测定水杨醛缩苯胺及其锌配合物的红外光谱, 用德国 NETZSCH STA409C 热分析仪研究水杨醛缩苯胺锌的热稳定性, 用日本理学 Rigaku D/max 2500 X 射线衍射仪测量其粉末、薄膜的 X 射线衍射谱。用美国 PE 公司 Lambda Bio 40 紫外可见光谱仪测量吸收光谱。用美国 Princeton 公司的 VMP2/Z 多频道恒电位仪, 测量循环伏安曲线, 水杨醛缩苯胺锌的 DMF 溶液浓度为 4×10^{-3} mol \cdot L $^{-1}$, 使用的支持电解液是浓度为 0.1 mol \cdot L $^{-1}$ 的四丁基高氯酸铵, 工作电极、对电极均为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 扫描范围 -2.5 V \sim $+2.5$ V, 扫描速度 50 mV \cdot s $^{-1}$ 。利用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪及浙江大学三色仪器有限公司 SPR-920D 光谱辐射分析仪测量了粉体及其薄膜的光致发光光谱。

2 结果与讨论

2.1 水杨醛缩苯胺锌的红外光谱

图 2 分别给出了水杨醛缩苯胺及其锌配合物的红外光谱和主要红外光谱数据。配体中, 3 435 cm $^{-1}$ 处的宽峰对应酚羟基的伸缩振动 ν_{O-H} , 与自由酚羟基 3 600 cm $^{-1}$ 处的 ν_{O-H} 相比发生位移, 说明配体中酚羟基与亚胺氮形成分子内氢键。在配合物中该峰仍然存在且加强, 一方面说明配体的酚羟基没有去质子化与金属成键, Zn-O 键为共价键而非离子键, 另一方面说明配合物中含有结晶水; 配体中, 1 617 cm $^{-1}$ 的峰对应亚胺基的伸缩振动 $\nu_{C=N}$, 在形成配合物后, 向低波数移动 10 cm $^{-1}$, 表明 N 原子参与成键, 氮原子的电子云密度减小, C=N 键振动力常数减小, 故振动频率向低波数移动。苯环的骨架振动特征峰 1 584, 1 534, 1 489, 1 461, 1 440 cm $^{-1}$ 大大加强且向低波数发生较大位移, 是由于形成配合物后, 体系的大 π 共轭电子云密度发生改变所致。1 277 cm $^{-1}$ 处的峰对应酚羟基的面内弯曲振动 δ_{O-H} , 形成配合物后向低波数移动, 变为 1 253 cm $^{-1}$, 且强度大大减弱, 表明氧原子参与成键。608 cm $^{-1}$ 出现新峰, 为 Zn-O 键的振动吸

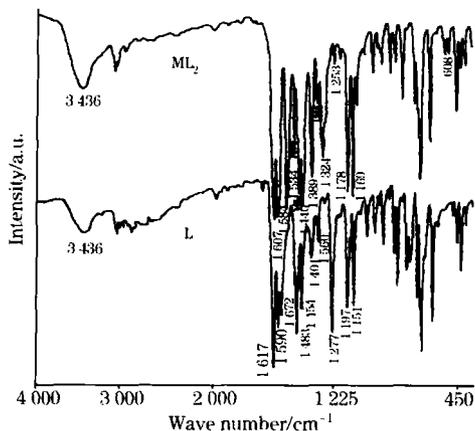


Fig 2 The IR spectra of SA and SAZ

收峰。由于 Zn 与 N 距离较远, Zn-N 键作用较弱, Zn-N 键振动力常数较小, 对应的振动频率较低, 不在测量范围内。

2.2 水杨醛缩苯胺锌的热稳定性

有机电致发光器件要求材料本身具有相当的热稳定性, 我们测量了水杨醛缩苯胺锌的差热重谱, 发现水杨醛缩苯胺锌在 371.0 $^{\circ}$ C 以下其化学组成稳定, 没有出现分解, 相应的 TG 曲线基本没有失重。在 DTA 曲线 188.7 $^{\circ}$ C 处有一个吸收峰, 对应于配合物的熔点 (见图 3)。可见水杨醛缩苯胺锌具有较好的热稳定性。

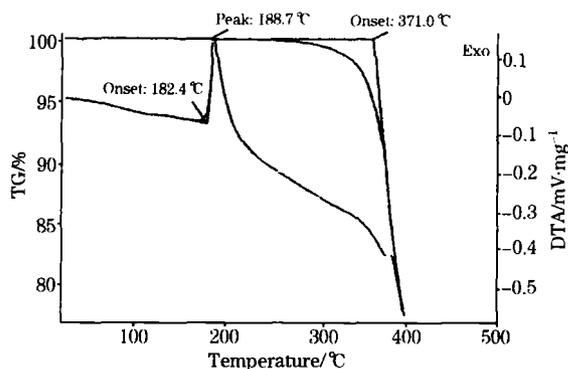


Fig 3 TG DTA spectra of SAZ

2.3 水杨醛缩苯胺锌的 XRD 分析

图 4 为水杨醛缩苯胺锌粉末与薄膜的 XRD 图谱, 发现粉末为针状晶体, $2\theta = 21.02^{\circ}$ 出现一个强衍射峰, 面间距 $d = 0.42229$ nm, $2\theta = 8.86^{\circ}$ 出现次强衍射峰, 相应的 d 为

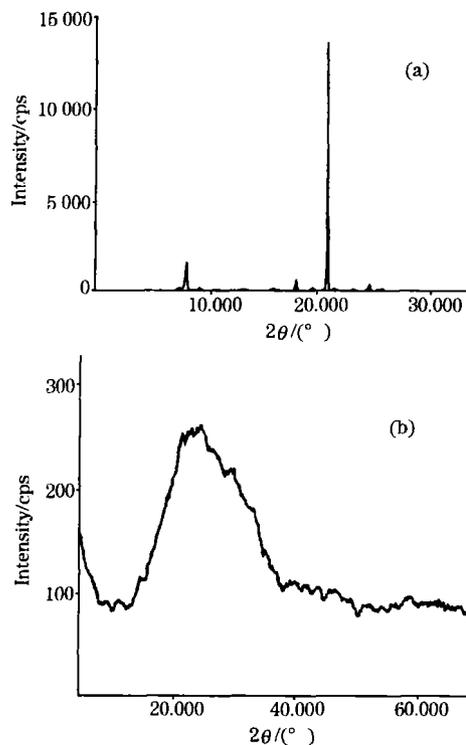


Fig 4 The XRD spectra of SAZ

(a), Powder; (b), Film

0.997 24 nm, 其他衍射峰非常弱; 而薄膜呈现无定形结构, 只有一个强度连续分布的钝峰, 该薄膜在大气环境下放置一个月, 其 XRD 图谱保持不变, 表明薄膜没有晶化。

2.4 水杨醛缩苯胺锌的紫外光谱

水杨醛缩苯胺粉体及其锌配合物粉体、薄膜的紫外可见吸收光谱如图 5 所示, 配体的吸收峰分别为 225, 326 和 406 nm, 另外, 在 275 nm 处出现一个肩峰。其中 225 和 275 nm 为苯环的特征吸收带, 326 nm 是甲亚胺基 C=N 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 406 nm 的吸收带归属于从苯环到甲亚胺基 C=N 的电荷转移跃迁。配合物粉体的吸收峰分别在 240, 385 和 458 nm 处, 且在 266 和 324 nm 有两个肩峰。240 和 266 nm 处的吸收峰仍是苯环的特征吸收带, 但吸收明显减弱; 324 和 385 nm 的吸收峰是不同几何构型的配合物中甲亚胺基 C=N 的特征吸收; 458 nm 处的吸收峰是从苯环到甲亚胺基 C=N 的电荷转移跃迁, 与配体相应跃迁相比红移 52 nm, 这是由于氮原子与锌离子形成配位键, 氮原子的电子云密度减小, 故电荷转移跃迁发生显著红移。配合物薄膜的吸收峰分别为 252, 324 和 429 nm, 在薄膜态, 从苯环到甲亚胺基 C=N 的电荷转移跃迁吸收峰位于 429 nm, 与粉体相比发生蓝移, 这是由于分子在薄膜中形成了 H- 聚集体^[10]。水杨醛缩苯胺锌薄膜比粉体存在更强的带尾吸收, 可能是由于无定型薄膜的无序结构造成导带底部和价带顶部的定域态, 由基态到带隙定域态的吸收产生带尾吸收^[11, 12]。

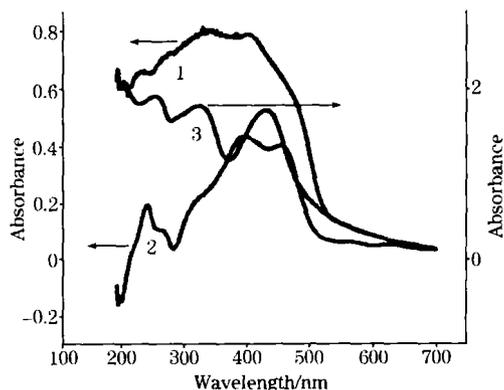


Fig 5 The UV-Vis spectra of SA and SAZ

1, Ligand; 2, Complex powder; 3, Complex film

2.5 水杨醛缩苯胺锌的能带结构

利用 UV-Vis 吸收光谱计算水杨醛缩苯胺锌配合物粉体及薄膜的光学带隙, 计算公式为^[11]

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$$

式中的 α , h , ν , E_g , n 分别表示吸收系数、普朗克常数、光波的频率、光学带隙、跃迁类型, B 为与材料有关的常数。假设水杨醛缩苯胺锌配合物的光吸收为直接带间跃迁, 没有其他过程参与, 则 $n = 1/2$ 。对于给定的样品, 吸收系数与吸光度 A 等价, 故我们做了 $(h\nu A)^2 \sim h\nu$ 曲线, 如图 6 所示。发现实验数据在较宽的频域内与理论值符合, 将线性吸收边延伸与能量轴相交, 得出水杨醛缩苯胺锌粉体及薄膜的光学带隙分

别为 2.52, 2.58 eV。

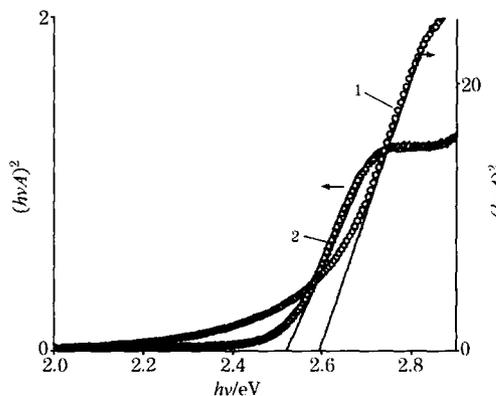


Fig 6 The $(h\nu A)^2 - h\nu$ curves of SA and SAZ

1, Complex powder; 2, Complex film

为了进一步了解配合物的能级结构, 利用恒电位仪测量了配合物的循环伏安曲线, 如图 7 所示。将循环伏安曲线经微分处理后得到导数伏安曲线^[13], 如图 7, 由导数伏安曲线确定材料的氧化和还原过程启动电位点分别为 +1.159 2 V, -1.445 7 V, HOMO 能级为 -5.659 eV, LUMO 能级为 -3.054 eV, 禁带宽度为 2.604 eV, 与紫外吸收光谱确定的带隙接近。

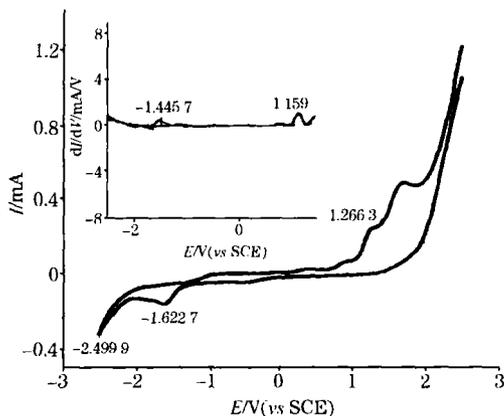


Fig 7 The cyclic voltammetry of SAZ.

Inset: derivative cyclic voltammety of SAZ

2.6 水杨醛缩苯胺锌的荧光光谱

图 8 给出水杨醛缩苯胺锌粉体、薄膜的光致发光谱。在紫外光的激发下, 水杨醛缩苯胺锌粉体产生发光峰在 514.0 nm, 半峰宽度为 69.0 nm, 色纯度为 0.680 2, 色坐标为 $x = 0.288 2$, $y = 0.585 1$ 的绿色荧光; 水杨醛缩苯胺锌薄膜产生发光峰在 508 nm 处, 半峰宽度为 90.2 nm, 色纯度为 0.449 2, 色坐标为 $x = 0.267 0$, $y = 0.518 0$ 的绿色荧光。发光峰蓝移是分子在薄膜态形成 H- 聚集体的结果。用 429 nm 紫外光激发水杨醛缩苯胺锌薄膜, 荧光发射最强, 324 nm 紫外光激发次之, 252 nm 的紫外光激发, 荧光发射最弱, 说明水杨醛缩苯胺锌分子中存在三个发光团, 其中最有效的发光团由苯环到甲亚胺基的电荷转移跃迁。

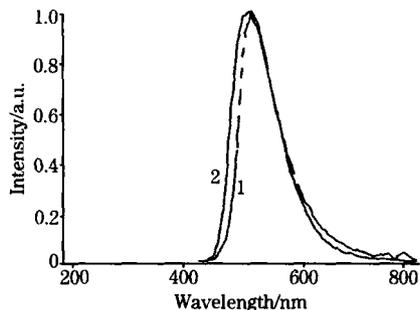


Fig 8 The PL spectra of SAZ

1, Powder; 2, Film

2.7 水杨醛缩苯胺锌薄膜的光学性能稳定性

在有机电致发光器件中, 发光层的发光稳定性是影响器件发光效率和寿命的重要因素。为此, 本文考察了在大气环境下存放或用紫外光照射, 水杨醛缩苯胺锌薄膜的光学性能的变化。图 9 是在大气环境下存放的水杨醛缩苯胺锌薄膜的紫外-可见吸收光谱的变化。经过 1.5 个月后, 该薄膜的三个吸收峰均发生了红移, 且吸收强度显著下降, 429 nm 的吸收峰的吸光度下降了 54%。

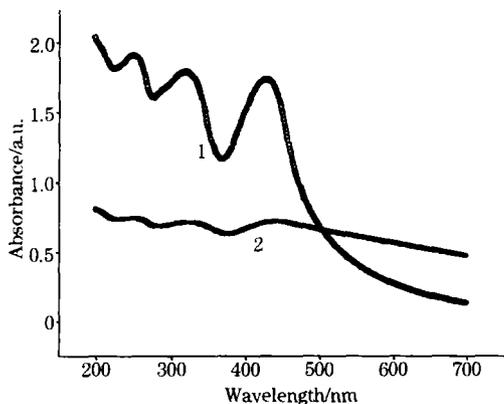


Fig 9 The change of UV-Vis spectra of SAZ film under air

1, As deposition; 2, After 1.5 months

图 10 是在大气环境下存放的水杨醛缩苯胺锌薄膜的荧光光谱的变化。存放一周后, 荧光强度下降 9.7%, 存放两周后, 荧光强度下降 26.2%, 存放两周到三周这段时间, 荧光强度的变化较小。而 8-羟基喹啉铝薄膜存放三周后, 荧光强度下降为 25.3%。以上现象表明, 大气中的氧气或水分对水杨醛缩苯胺锌薄膜的光学性能有着非常严重的影响。紫外吸收峰的红移与吸光度的变化意味着该薄膜活性成分减少。与 8-羟基喹啉铝相比, 水杨醛缩苯胺锌薄膜更容易氧化或水解, 从而产生一些杂质, 在发光层的带隙中形成杂质能级, 成为荧光猝灭中心, 使荧光强度下降。当化学变化趋于平衡后, 荧光强度几乎不发生变化。

图 11 是在 365 nm 紫外光的照射下, 水杨醛缩苯胺锌薄膜的荧光强度的变化, 插图是 8-羟基喹啉铝薄膜在同样紫外

光的照射下的荧光强度的变化, 分别照射 35 min 后, 8-羟基喹啉铝薄膜的荧光强度下降 15%, 而水杨醛缩苯胺锌薄膜的荧光强度下降 8%, 可见, 与 8-羟基喹啉铝薄膜相比, 水杨醛缩苯胺锌薄膜不易发生光化学反应, 因此保持了相对稳定的发光性能。

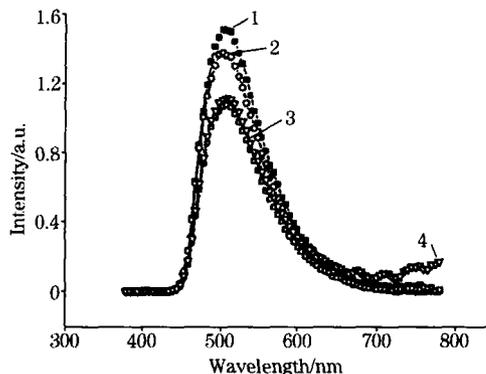


Fig 10 The change of PL spectra of SAZ film under air

1, As deposition; 2, After one week;

3, After two weeks; 4, After three weeks

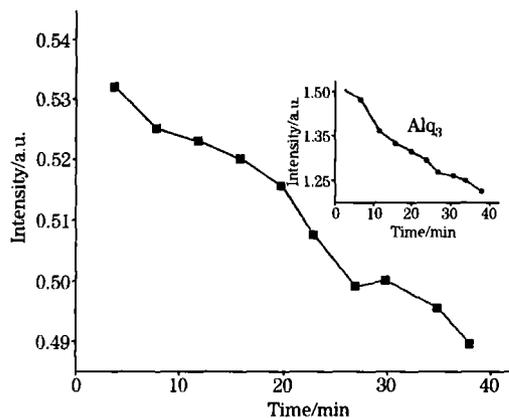


Fig 11 The decay of fluorescence of SAZ film under ultraviolet irradiation

上述研究表明, 利用水杨醛缩苯胺锌薄膜制备有机电致发光器件, 严格的封装是必须的。

3 结论

水杨醛缩苯胺锌具有非常好的成膜性和较高的热稳定性, 在紫外光的激发下, 其粉体及薄膜均产生绿色荧光, 色纯度高, 荧光量子效率高。水杨醛缩苯胺锌薄膜在大气环境下暴露或受紫外光照射, 都会发生荧光衰减, 在大气环境下存放, 荧光衰减比 8-羟基喹啉铝快, 但受紫外光照射时, 荧光衰减比 8-羟基喹啉铝慢。水杨醛缩苯胺锌的能级结构与 8-羟基喹啉铝接近。水杨醛缩苯胺锌的电致发光性能将进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Tang C W, Van Slyke S A. J. Appl. Phys. Lett., 1987, 51(12): 913.
- [2] HAO Yur ying, HAO Hai tao, 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.
- [3] YANG Sherryi, WANG Zher jia, CHEN Xiao hong, et al(杨盛谊, 王振家, 陈晓红, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2000, 45(8): 824.
- [4] Yuji Hamada, Takeshi Sano, Masayuki Fujita, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1993, 32: L511.
- [5] Tao X T, Suzuki H, Watanabe T, et al. J. Appl. Phys. Lett., 1997, 70: 1503.
- [6] Shao Yan, Qiu Yong, Hu Wenhua, et al. Adv. Mater. Opt. Electron, 2000, 10(6): 285.
- [7] Gui Yu, Liu Yunqi, Song Yaru, et al. Synthetic Metals, 2001, 117: 211.
- [8] Kim Sung M in, Kim Jir Soon, Sohn Byung Chung, et al. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2001, 371: 321.
- [9] SONG Yr ru, WU Hong, WANG De fa, et al(宋雅茹, 吴 红, 王德发, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(5): 730.
- [10] HUANG Chur hui, LI Fu you, HU ANG Yaryi(黄春晖, 李富友, 黄岩谊). Ultrathin Films for Optical and Electronics(光电功能超薄膜). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 2001. 76.
- [11] FANG Rong chuan(方容川). Solid State Spectroscopy(固体光谱学). Hefei: Press of China University of Science and Technology(合肥: 中国科技大学出版社), 2001. 61, 128, 195.
- [12] GU O Yi cheng, WANG Zher xi(郭贻诚, 王震西). The Physics of Amorphous State(非晶态物理学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1984. 204.
- [13] SONG Wen bo, CHEN Xu, WU Fang, et al(宋文波, 陈 旭, 吴 芳, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(9): 1422.

Spectroscopic Properties of Salicylaldehyde Anil Zinc and Its Thin Film

HAO Yur ying¹, GAO Zhi xiang¹, WANG Hua², ZHOU He feng², MA Guo zhang³, LIU Xu guang², XU Bing she²

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

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

3. Institute of Applied Chemistry of Shanxi, Taiyuan 030024, China

Abstract A new light emitting material, salicylaldehyde anil zinc (SAZ), was synthesized. It can form high quality nanoscale amorphous thin films on clean glass substrates by vacuum evaporation. Its structure, crystallization, thermal stability, and optical property were investigated by IR spectra, DTA-TG analysis, XRD spectra, UV-Vis spectra, and fluorescence spectra. Its energy band structure was confirmed by cyclic voltammogram and optical absorption band edge. Results show that the SAZ film is a thermally stable material, and can emit intense green fluorescence with a peak wavelength at 508 nm and a full width at half-maximum of 90.2 nm under UV irradiation. Its HOMO energy level is about -5.659 eV, LUMO energy level is about -3.054 eV, optical gap band is about 2.604 eV. The fluorescence decay of stored films under ambient atmosphere is more rapid than that of 8-hydroxyquinoline aluminum films. However, the fluorescence decay of the films under UV irradiation is slower than that of 8-hydroxyquinoline aluminum films.

Keywords Salicylaldehyde anil zinc; Thin film; Optical properties; Energy level structure; Thermal stability

(Received Dec. 20, 2004; accepted Apr. 18, 2005)