

一种锌希夫碱配合物的表征及发光性能研究

侯丽新^{1,2}, 贾虎生^{1,2}, 郝玉英^{1,3}, 王 华^{1,2}, 陈柳青^{1,2}, 许并社^{1,2*}

1. 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024
2. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024
3. 太原理工大学理学院, 山西 太原 030024

摘 要 合成并通过真空升华提纯得到了一种高纯度的希夫碱有机金属配合物水杨醛缩邻苯二胺合锌。通过元素分析、红外光谱、热重-差热曲线、紫外-可见光吸收光谱、荧光发射光谱和光致发光光谱表征了其结构、热稳定性以及能带结构。实验结果表明: 水杨醛缩邻苯二胺合锌的玻璃化温度(T_g)高达 183 $^{\circ}\text{C}$, 分解温度为 449 $^{\circ}\text{C}$; 水杨醛缩邻苯二胺合锌是一种多晶粉末状的发光材料, 在紫外光的激发下, 在四氢呋喃溶液体系中的荧光发射峰在 508 nm 处, 为蓝绿色荧光, 色纯度高, 荧光量子效率高, 禁带宽度 2.62 eV; 利用真空热蒸镀很容易制备高质量薄膜, 其发射峰在 562 nm 处, 半高宽为 48.5 nm 的黄绿光发射。利用水杨醛缩邻苯二胺合锌为发光层制备了黄光有机电致发光器件。

关键词 希夫碱; 电致发光; 热稳定性; 能带结构

中图分类号: O428.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)04-0766-04

引 言

近年来, 有机电致发光器件 (organic light-emitting device, OLED) 因其具有超薄、全固化、自发光、响应速度快、温度特性好、可实现柔软显示等特性而受到不同学科研究者的极大关注^[1,2]。自从 1987 年 Tang 等用 Alq_3 作为发光材料制成高效的 OLED 以来^[3], 他们作为一类新的固体光源, 吸引着人们去合成其他有机金属配合物发光材料并研究其电致发光特性。希夫碱有机金属配合物因其既具有无机物的热稳定性, 又具有有机物的高荧光量子效率而受到人们的广泛关注。1993 年, Hamada^[4] 等利用水杨醛缩胺类希夫碱锌配合物成功制备了结构为 ITO/TPD(N,N' -二(3-甲基苯基)- N,N' -二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺)/Zn complex/Mg:Ag(10:1) 四种电致发光器件, 均为蓝光发射; 2001 年, Yu 等^[5] 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。本文设计合成了一种新型的有机电致发光材料水杨醛缩邻苯二胺合锌 Zn(salph) (salph: 水杨醛缩邻苯二胺), 并研究了其热稳定性、成膜特性及发光机理。

1 实 验

将水杨醛与邻苯二胺按 2:1 (mol) 比例加入三口瓶中, 再加入 40 mL 甲醇, 室温下回流反应 4 h, 过滤, 洗涤, 重结晶得到橙色晶体水杨醛缩邻苯二胺; 然后将配体水杨醛缩邻苯二胺的丙酮溶液与乙酸锌的甲醇溶液加入三口瓶中混合搅拌 3 h, 过滤, 洗涤, 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干, 最后通过真空升华得到高纯度浅黄色晶体 Zn(salph), 其分子结构式如图 1 所示, 经元素分析与红外光谱分析确认了配合物的形成。

采取真空热蒸镀的方法, 利用 Zn(salph) 为发光层制备了双量子阱结构器件 ITO/CuPc/ Alq_3 /Zn(salph)/ Alq_3 /Zn(salph)/ Alq_3 /Al。元素分析用 Vario EL 元素分析仪测定; 红外光谱 (FTIR) 用美国 FTS165-CDS2000 型热解-红外联用仪测定, 样品用 KBr 压片; 热重 (TG) 曲线和差热 (DTA) 曲线用法国 SETARAM 公司的热重-差热联用仪测定, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 用氩气作保护气体; 紫外吸收光谱 (UV-Vis) 用美国 PE 公司 Lambda Bio 40 型紫外-可见光谱仪测定; 荧光发射光谱用 Cary Eclipse 荧光分光光度计测定; 薄膜光致发光 (PL) 光谱及其器件 ITO/CuPc/ Alq_3 /Zn(salph)/ Alq_3 /Zn(salph)/ Alq_3 /Al 的电致发光 (EL) 光谱用浙江大学

收稿日期: 2006-12-12, 修订日期: 2007-03-16

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划项目 (90306014), 国家自然科学基金项目 (20671068), 山西省自然科学基金项目 (20041066), 山西省留学人员科研项目 (200523) 和山西省科技攻关项目 (2006031121) 资助

作者简介: 侯丽新, 1980 年生, 太原理工大学材料科学与工程学院在读硕士研究生 *通讯联系人 e-mail: xubs@public.tysx.cn

三色仪器公司 SPR-920D 光谱辐射分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 Zn(salph) 的分子结构分析

表 1 给出了合成产物中 C, H 和 N 含量的元素分析结果, 理论值由 Zn(salph) 分子式 $C_{20}H_{14}N_2O_2$ 计算而得。

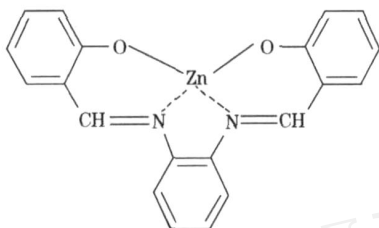


Fig 1 Molecular structure of Zn(salph)

Table 1 Main value of elemental analysis

Zn(salph)	C/ %	H/ %	N/ %
实验值	63.38	3.93	7.41
理论值	63.32	3.89	7.39

图 2 给出了 Zn(salph) (a) 与 salph(b) 的红外光谱, 二者在 2925 cm^{-1} 处都有特征峰, 对应苯环内 C—H 键的伸缩振动峰。salph 中 3058 cm^{-1} 处的宽峰对应羟基伸缩振动峰 ν_{O-H} , 此峰在配合物中消失, 表明 salph 已去质子化。Zn(salph) 中 1325 cm^{-1} 对应 C—O 键的伸缩振动峰, 与 salph 配体 (1278 cm^{-1}) 相比, 发生蓝移, 说明氧原子参与了成键; 1385 和 1186 cm^{-1} 对应 C=N 键的伸缩振动峰, 与 salph (1408 和 1201 cm^{-1}) 相比发生红移且强度增强, 表明氮原子参与了成键; 529 cm^{-1} 处出现了新峰, 为 Zn—O 键的振动吸收峰, 表明 salph 去质子后与 Zn^{2+} 络合, 故 Zn—O 为离子键; 由于 Zn—N 键较弱, 其吸收峰应该出现在更低的波数, 不在其测量范围^[6]。

通过元素分析和红外光谱分析, 结果表明水杨醛缩邻苯二胺在参与配位时, 羟基上的氢被取代, 与中心离子锌形成共价键, N 原子也参与了配位, 与中心离子锌形成配位键, 最终形成如图 1 所示的配合物。

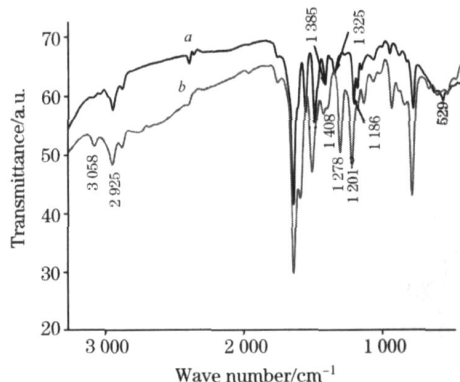


Fig 2 FTIR spectra

a: Zn(salph); b: (salph)

2.2 Zn(salph) 的热稳定性分析

OLED 要求材料具有良好的热稳定性, 本文测量了 Zn(salph) 的 TG 曲线和 DTA 曲线, 如图 3 所示。从 DTA 曲线看出随温度的升高, 产物在 183 处出现了玻璃化转变的基线偏移, 即它的玻璃化温度 $T_g = 183$; 在 361 处出现了一个放热峰, 从 TG 曲线可看出质量并没有明显的减少, 而将 361 前后的样品进行 PL 谱测试, 发现两者发射峰完全一致, 说明产物并未发生相转变; 从 TG 曲线看出, 在 449 处产物开始迅速失重, 而对应它的 DTA 曲线, 出现了很强的放热峰, 说明它的分解温度高达 449 。由以上可见 Zn(salph) 具有良好的热稳定性。

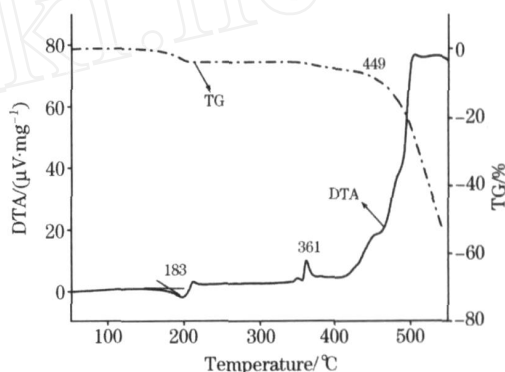


Fig 3 TG/DTA curve of Zn(salph)

2.3 Zn(salph) 的发光特性分析

2.3.1 Zn(salph) 在 THF 溶液的紫外吸收谱

图 4 给出了 Zn(salph) 与 salph 在 THF 溶液中的 UV-Vis 吸收光谱。游离配体 salph 的紫外吸收峰主要为 292 nm , 334 nm , 其中 292 nm 的弱吸收可能是酮式水杨醛缩邻苯二胺中 C=O 的吸收带, 334 nm 的吸收带应归属于从苯环到亚胺基的电荷转移跃迁。形成配合物后, 产生的紫外吸收峰位于 297 和 406 nm 处, 苯环的特征吸收带发生了红移, 亚胺基 C=N 的特征吸收带也发生了红移, 其中 334 nm 吸收峰在形成配合物后红移到 406 nm 处, 可见在形成配合物后, 更有利于从苯环到亚胺基的电荷转移跃迁^[7]。

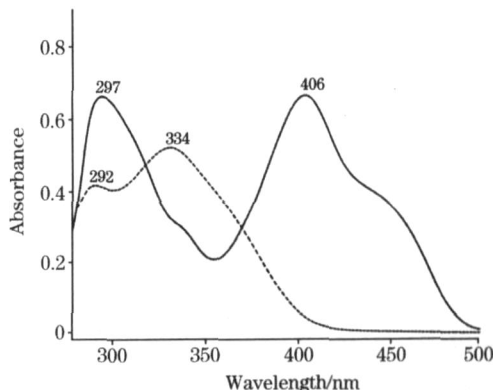


Fig 4 UV-Vis absorption spectra of salph and Zn(salph) in THF

利用图 4 的 UV-Vis 吸收光谱数据可计算在 THF 溶液

体系中的 Zn(salph) 的光学带隙, 计算公式为

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

式中的 α , $h\nu$, E_g , n 分别表示吸收系数、普朗克常数、光波的频率 (Hz)、光学带隙 (eV) 和跃迁类型, B 为与材料相关的常数。假设 Zn(salph) 的跃迁为直接带间跃迁, 没有其他过程参与, 则 $n = 1/2$ 。对于给定的样品, 吸收系数 α 与吸光度 A 等价, 故本文做了 $(\alpha A)^2 - h\nu$ 曲线, 如图 5 所示。实验数据在较宽的频域内与理论值相符, 将吸收边的线性关系延伸到与能量轴相交^[8], 可得在 THF 溶液体系中的 Zn(salph) 的光学带隙为 2.62 eV。

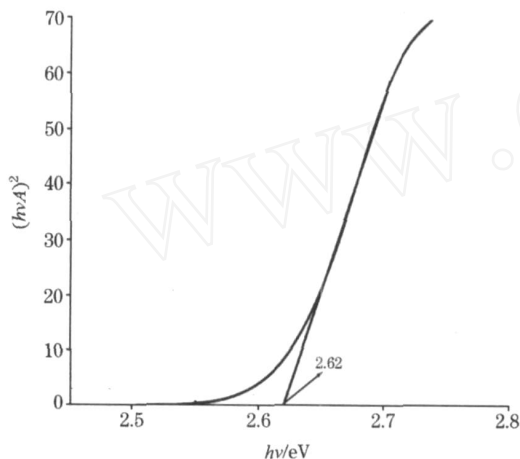


Fig 5 $(\alpha A)^2 - h\nu$ curve of Zn(salph)

2.3.2 Zn(salph) 的荧光发射光谱

图 6 为配合物 Zn(salph) 在 THF 溶液体系中的荧光发射光谱。从图可见, Zn(salph) 发射光谱是一个无精细结构的宽谱带^[9], 峰值波长为 508 nm, 为蓝绿光发射。

2.3.3 Zn(salph) 在 THF 溶液体系中的能带结构

通过紫外吸收光谱、荧光发射光谱可以推测在 THF 溶液体系中, Zn(salph) 的能级结构如图 7 所示。 S_0 是基态, S_1 和 S_2 分别对应不同的激发态, 406 nm (3.06 eV), 297 nm (4.19 eV) 对应吸收系数的极大值, 即分别对应基态 S_0 与激发态 S_1 , 基态 S_0 与更高激发态 S_2 的联合密度的极大值。508 nm (2.45 eV) 的荧光发射来源于 $S_0 - S_1$ 的光吸收。

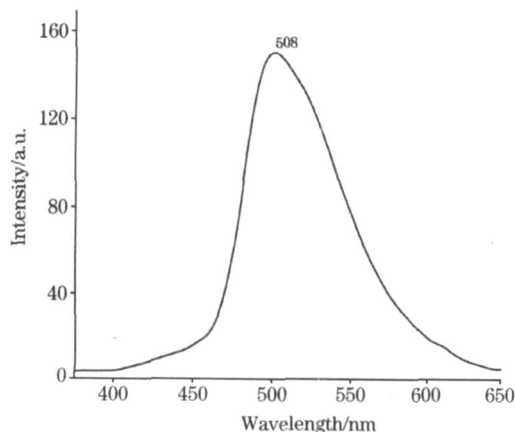


Fig 6 Emission spectra of Zn(salph) in THF

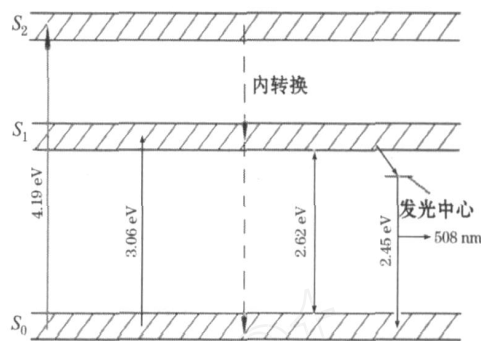


Fig 7 Energy band structure of Zn(salph) in THF

2.4 Zn(salph) 的光致发光光谱和电致发光光谱

图 8 为 Zn(salph) 薄膜与器件 ITO/CuPc/Alq₃/Zn(salph)/Alq₃/Zn(salph)/Alq₃/Al 分别在激发波长为 365 nm 紫外光激发下测得的 PL 光谱与 EL 谱。可见, 配合物 Zn(salph) 薄膜的最大发射峰波长为 562 nm, 光谱的半高宽为 48.5 nm, 为黄绿光发射; 在正向电压 (ITO 为阳极, Al 为阴极) 下, 器件发黄光, EL 发射峰波长为 575 nm, 光谱的半高宽为 50.2 nm。可看出, 器件的 EL 光谱相对于 Zn(salph) 薄膜的 PL 谱红移了 13 nm, 红移的原因还不太清楚, 器件的发光也许来自于 Zn(salph)/Alq₃ 界面处形成激基复合物的发光, 也许是 Zn(salph) 的激发态分子与 Zn(salph) 基态分子之间形成的激基缔合物的发光, 还有待于进一步证实。上述结果表明, 因为激基复合物与激基缔合物的形成, Zn(salph) 的发光并不是纯正的黄光, 所以将 Zn(salph) 掺杂在聚合物 PVK 中用旋涂的方法制膜有望获得更为理想的电致黄光。而且由于 Zn(salph) 的稳定性, 必将提高器件的稳定性和寿命。

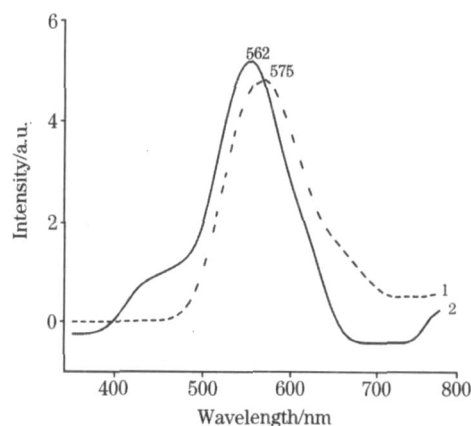


Fig 8 PL spectra of Zn(salph) film and spectra of the device

3 结论

合成的水杨醛缩邻苯二胺合锌 (Zn(salph)) 具有良好的成膜性和热稳定性, 其玻璃化温度与分解温度均较高, 在紫外光的激发下, 其粉体产生强发射的黄绿色荧光, 色纯度高。Zn(salph) 满足电致发光材料的性能指标, 以 Zn(salph) 作为发光层制备了双量子阱结构器件 ITO/CuPc/Alq₃/Zn(salph)/Alq₃/Zn(salph)/Alq₃/Al, 实现了黄光电致发光。

参 考 文 献

- [1] YANG Yu-hui, ZHAN Yi-qiang, DING Huan-jun, et al(杨玉惠, 詹义强, 丁焕军, 徐 健, 等). Chin J. Lumin. (发光学报), 2003, 24(6): 583.
- [2] LI Jie, ZHOU He-feng, HAO Yu-ying, et al(李 洁, 周禾丰, 郝玉英, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 235.
- [3] Tang C W, Van Slyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987, 51(12): 913.
- [4] Yuji Hamada, Takeshi Sano, Masayuki Fujita, et al. Japanese Journal Applied Physics, part 2-letters, 1993, 32(4A): L511.
- [5] YU Gui, LIU Yun-qi, SONG Ya-ru, et al. Synthetic Metals, 2001, 117(1-3): 211.
- [6] HAO Yu-ying, GAO Zhi-xiang, WANG Hua, et al(郝玉英, 高志翔, 王 华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 491.
- [7] HAO Yu-ying, LI Jie, GAO Zhi-xiang, et al(郝玉英, 李 洁, 高志翔, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2006, 27: 254.
- [8] FANG Rong-chuan(方容川). Solid State Spectroscopy(固体光谱学). Hefei: University of Science and Technology of China Press(合肥: 中国科技大学出版社), 2001. 58.
- [9] HAO Yu-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.

Characterization and Photoluminescence Properties of an Azomethin- Zinc Complex

HOU Li-xin^{1,2}, JIA Hu-sheng^{1,2}, HAO Yu-ying^{1,3}, WANG Hua^{1,2}, CHEN Liu-qing^{1,2}, XU Bing-she^{1,2*}

1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Taiyuan University of Technology, Ministry of Education, Taiyuan 030024, China
2. The College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China
3. The College of Science, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

Abstract A Schiff base organic metal complex, Bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine Zinc() with high purity, was synthesized and purified by vacuum sublimation. Its structure, thermal stability and energy band structure were investigated by element analysis, FTIR spectra, TGDTA curve, UV-Vis absorption spectra, fluorescence emission spectra and PL spectra. Experimental results showed that the complex is a thermally stable, polycrystalline material, with glass temperature and decomposition temperature being 183 and 449 °C, respectively. In its infrared spectrum, a high intensity band was at about 1385 cm⁻¹. This band was typical of the conjugated C=N stretching vibration, which shifted to higher frequency in relation to the free ligand of salicylaldehyde with 1,2-phenylenediamine. The new band at 529 cm⁻¹ was assigned to Zn—O stretching vibration. Its UV absorption bands were at about 297 and 406 nm, and its tetrahydrofuran solution emitted intensive blue-green fluorescence at the peak wavelength of 508 nm. The absorption band at about 406 nm can be assigned to the intrinsic absorption of C=N. Its optical gap was about 2.62 eV, which was determined by the intrinsic absorption band edge of the complex in tetrahydrofuran solution. Under UV excitation at 365 nm, the complex in film emitted yellow-green fluorescence with the maximum emission peak at 562 nm and a full-width at half-maximum of 48.5 nm in PL spectra. Finally, yellow organic light-emitting devices using this complex as the emissive layer were fabricated and investigated.

Keywords Schiff base; Electroluminescence; Thermal stability; Energy band structure

(Received Dec. 12, 2006; accepted Mar. 16, 2007)

* Corresponding author