

文章编号:1007-2780(2009)02-0157-06

有机发光材料 8-羟基喹啉钕的合成、表征和薄膜制备

邢宏伟,彭应全*,宋长安,杨青森,李训栓,袁建挺

(兰州大学 物理科学与技术学院,甘肃 兰州 730000)

摘 要: 介绍了制备高纯度有机发光材料 8-羟基喹啉钕(Ndq₃)和生长 Ndq₃ 薄膜的方法。通过 X-射线衍射谱、红外吸收光谱、紫外吸收光谱以及荧光光谱测试分析,对 Ndq₃ 粉末和薄膜的结构和特性进行了表征。标定了 Ndq₃ 中喹啉环的存在;计算得出 Ndq₃ 的禁带宽度为 2.8 eV;证实了 Ndq₃ 分子中的 Nd—O 键为共价键而非离子键;测得 Ndq₃ 的荧光发射光谱位于 472 nm(蓝光区域);证明了光激发位于喹啉环上而不是金属 Nd³⁺ 上。与 Al 和 Zn 的金属螯合物相比,Ndq₃ 中的 Nd³⁺ 成键共价键较强,极化力较弱。对不同衬底温度下生长的 Ndq₃ 薄膜做了 XRD 分析,发现 Ndq₃ 薄膜呈多晶态,且随温度升高,衍射单峰逐渐增强,显示 Ndq₃ 薄膜的结晶性能随衬底温度的升高变好,结晶晶粒尺度也随着衬底温度的升高逐渐变大,薄膜表面形貌更加均匀。

关 键 词: 有机发光材料;8-羟基喹啉钕;薄膜制备;性能表征

中图分类号: TN304.5;TN383+.1 **文献标识码:** A

1 引 言

由于有机电致发光器件(OLED)具有功耗低、亮度高、视角宽、响应快和可制成柔性显示器件等优点,一直被认为是可挑战 LCD 主流地位的下一代显示产品。自 1987 年首次报道了 8-羟基喹啉铝(Alq₃)在低压下的有机发光现象以来^[1], OLED 材料成为国内外研究的热点,并已广泛应用于显示器件、有机太阳能电池和光电探测器等诸多领域。研究人员现已开发出很多系列的有机电致发光材料^[2-4]。近年来的研究表明:在有机化合物中掺杂稀土元素可以获得多种不同波长的光^[5,6]。例如,在有机化合物中掺杂 Eu 和 Te 可以获得可见光^[7,8],而掺杂 Nd 和 Eu 则可获得近红外光^[9,10]。

本文采用 8-羟基喹啉(HQ)与 Nd³⁺ 在弱碱性条件下反应的方法,制备了橙黄色有机发光材料 8-羟基喹啉钕(Ndq₃)。通过 X-射线衍射谱、红外吸收光谱、紫外吸收光谱以及荧光光谱等手段对配合物的结构进行了表征并研究了 Ndq₃ 的发光特性。以 Ndq₃ 为原料,采用真空蒸发镀膜的方法,

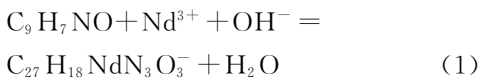
在玻璃衬底上制备了不同衬底温度下的 Ndq₃ 薄膜,用 X 射线衍射仪研究了 Ndq₃ 薄膜晶粒尺寸随衬底温度的变化关系。

2 实 验

2.1 Ndq₃ 的制备

Ndq₃ 的分子结构如图 1 所示。从图中可以看到,Ndq₃ 是 1 个 Nd³⁺ 与 3 个 8-羟基喹啉形成的稀土金属螯合物。Ndq₃ 的合成方法如下:

将 Nd³⁺ 水溶液与 HQ 的阴离子结合,调节溶液的 pH 值使 Ndq₃ 在最佳沉淀环境下析出。Nd³⁺ 可选用 Nd(NO₃)₃ 或 NdCl₃ 的水溶液,利用 NaOH 或 CH₃COONH₄ 调节溶液的 pH 值。反应强烈程度依赖于反应介质的酸碱度。Ndq₃ 完全沉淀时的 pH 值为 7.2~9.18,反应方程式如下:



实验中,称取 8-羟基喹啉(HQ)5.00 g 溶于 100 mL 无水乙醇中,经充分搅拌至完全溶解(可适当加热)后制成 1[#] 溶液;称取 2.52 g NdCl₃ 溶

收稿日期:2008-08-22;修订日期:2008-09-25

基金项目:甘肃省自然科学基金(No. 0803RJZA104)

* 通讯联系人,E-mail: yqpeng@lzu.edu.cn

于 200 mL 去离子水中,充分搅拌后制成 2[#] 溶液;将 1.20 g NaOH 溶于 60 mL 去离子水中,作为 3[#] 溶液。将 1[#] 溶液缓慢倒入 2[#] 溶液中,搅拌 30 min 后,将 3[#] 溶液缓慢滴入混合液中,至溶液 pH 值为 9,可看到有橙黄色絮状沉淀析出。所得溶液搅拌 24 h 后,进行真空吸滤。先用无水乙醇,再用去离子水冲洗滤饼,重复吸滤、冲洗 8~10 遍后置于真空干燥箱中,在 80 ℃ 下烘干即可得到橙黄色的 Ndq₃ 样品。

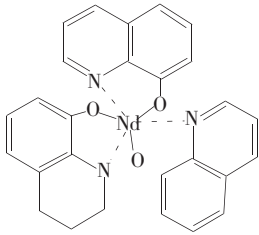


图 1 Ndq₃ 的分子结构式
Fig.1 Molecular structure of Ndq₃

2.2 Ndq₃ 的薄膜制备

为得到干净的载玻片,按照以下顺序对载玻片进行清洗:

去离子水超声 20 min→丙酮溶液超声 20 min→热去离子水多次震荡清洗(去除载玻片上的丙酮)→乙醇溶液超声 20 min→热去离子水中超声 10 min(去除载玻片上的乙醇)→热去离子水中多次振荡清洗→烘干。

采用真空蒸发镀膜的方法,在(4~6.5)×10⁻³ Pa 的真空度下,将坩锅的温度控制在 450 K 使样品蒸发。在干净的载玻片上制备衬底温度分别为 340 K、360 K 和 380 K 的 3 组 Ndq₃ 薄膜样品,蒸发时间一律为 20 min。

3 测量结果与分析

3.1 Ndq₃ 的红外吸收谱

用 Nicolet21705x 型红外光谱仪(样品用 KBr 压片)测得 Ndq₃ 的红外吸收谱如图 2 所示。由图看出,Ndq₃ 的特征振动模式为:3 438 cm⁻¹ 处的宽峰对应 OH⁻ 的伸缩振动模式;3 047 cm⁻¹ 处的尖峰对应芳香环内 C—H 键的伸缩振动模式;1 602,1 565,1 496,1 461 cm⁻¹ 处的峰位均为芳香环骨架的特征振动吸收模式;1 280,1 321 cm⁻¹ 处的峰对应—C—N 键的伸缩振动模式;

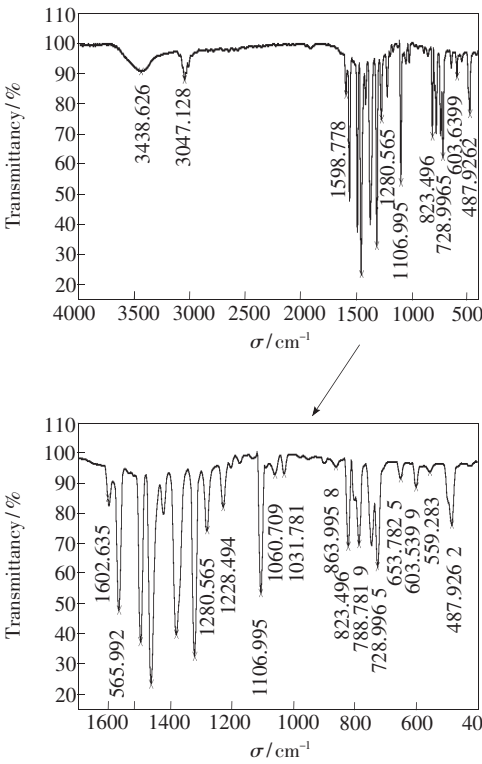


图 2 Ndq₃ 粉末的红外光谱图
Fig.2 Infrared absorption spectra of Ndq₃

1 106,1 060 cm⁻¹ 处的峰对应—C—O 键伸缩振动模式;600~800 cm⁻¹ 范围内的峰对应喹啉环的特征振动吸收带;400~600 cm⁻¹ 范围内的峰处于远红外区,对应金属 Nd³⁺ 与 HQ 配位体之间的振动吸收模式。

603 cm⁻¹附近的特征峰说明该分子中芳香环的共轭作用很强,即整个喹啉环上的电子轨道杂化呈 π 键。—C—O 键对应振动吸收峰 1 106 cm⁻¹,与 HQ 红外吸收谱中相应的峰相比变窄、变弱,说明 O 与 Nd³⁺ 发生了配位,该作用对 O 的成键状态影响很大。喹啉环的特征振动吸收峰变化不大,它的出现标定了样品中喹啉环的存在。考虑到 Nd³⁺ 与配位体中原子的耦合作用较弱,且相距较远,Nd—N 的振动模式可以近似看作 Nd³⁺ 与整个 HQ 分子的振动。由于该分子的质量很大,键长较长,耦合系数也较小,预期该振动模式应出现在较低的频率范围内,约位于 200 cm⁻¹ 处,超出了仪器的测量范围。

3.2 Ndq₃ 的紫外可见吸收谱

图 3 为 Ndq₃ 薄膜的紫外吸收光谱,在 257 nm 处出现强吸收峰,358 nm 处出现弱吸收峰。另外,作为对比,也测量了 Znq₂、Alq₃ 薄膜的紫外

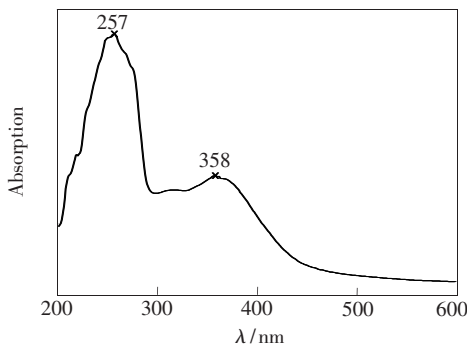


图 3 Ndq₃ 薄膜的紫外可见吸收谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of Ndq₃ thin film

吸收谱,对应的吸收峰分别为 258,385 nm 和 260,390 nm。比较发现,三者之间短波吸收峰的位移很小,而长波峰存在较大的位移。260 nm 左右的短波吸收峰来源于苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,中央离子的不同对苯环上 C 原子的电荷分布影响较小,故该吸收峰的变化很小。长波吸收峰来源于电子给体 O 到电子受体 N 的电荷转移跃迁,由于 O 原子、N 原子与中央离子成键,中央离子的不同导致了它们推、拉电子的能力不同,特别是 M—N 键(M 代表金属离子)的强弱对长波吸收峰位有较大的影响。M—N 键的强弱取决于金属离子电负性和配合物的空间位阻。金属离子与 N

原子的电负性差愈大, M—N 键的离子键成分愈大,电子云愈偏向 N 原子,N 原子的吸电子能力愈小,共轭 π 电子的流动性愈小,从而导致电荷转移跃迁吸收峰有较大的蓝移。由于配合物中形成了 Nd—N 键,N 原子上的孤对电子与喹啉环上的 π 电子不再共轭,故不会出现 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带。在长波波段,出现长的带尾吸收平台,表明禁带中存在带隙缺陷态,即在 LUMO 能级下 0.15 eV 范围内存在 e 指数分布的带隙态。在吸收光谱中,取吸光度突然增大的波长为本征吸收边^[11,12],可估算出 Ndq₃ 薄膜光学禁带宽度为 2.8 eV。

3.3 Ndq₃ 的 X 射线衍射谱

采用 Rigaku 公司生产的 D/max-2400 型 X 射

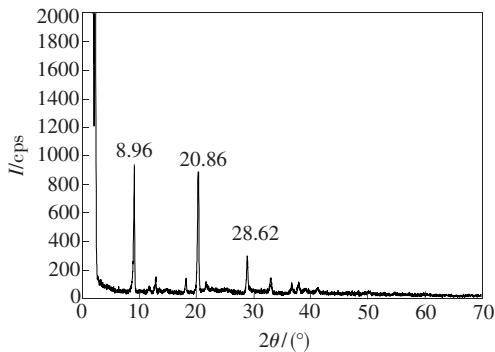


图 4 Ndq₃ 粉末的 X 射线衍射谱

Fig. 4 X-ray diffraction spectra of Ndq₃ powder

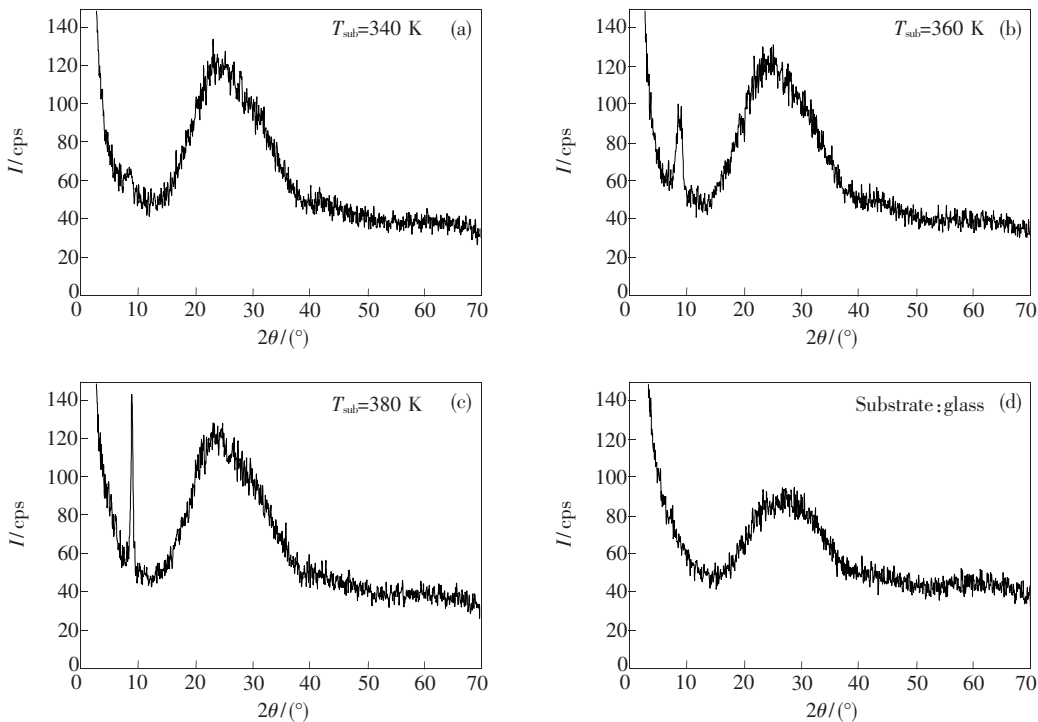


图 5 以玻璃为衬底的不同衬底温度生长的 Ndq₃ 薄膜 X 射线衍射图谱

Fig. 5 X-ray diffraction spectra of Ndq₃ thin film with different substrate temperature

线衍射仪($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),分别对 Ndq_3 粉末和 Ndq_3 薄膜进行了 X 射线衍射谱分析,测试结果如图 4 和图 5 所示。粉末样品的 XRD 图在衍射角 2θ 为 8.96° 和 20.18° 处出现两个强衍射峰,相应的面间距 d 分别为 $38.4\ \text{nm}$ 和 $26.5\ \text{nm}$ 。图 5(a)、5(b)、5(c) 是不同衬底温度下生长的 Ndq_3 薄膜的 XRD 谱,图 5(d) 是玻璃的 XRD 谱,可以明显看出 Ndq_3 薄膜的 XRD 谱 5(a)、5(b)、5(c) 是在玻璃的 XRD 背景之上。薄膜在 2θ 为 $8.31\sim 8.82^\circ$ 处出现单一的衍射峰,说明 Ndq_3 薄膜呈现良好的多晶状态。随着衬底温度的升高,衍射峰逐渐增强,同时衍射峰半高宽(FWHM)逐渐减小,显示出 Ndq_3 薄膜的结晶度随着衬底温度的上升而逐渐提高。由 Scherrer 公式 $D=K\lambda/\beta\cos\theta$ 可计算出不同衬底温度时薄膜的晶粒尺寸。

表 1 薄膜的制备条件及其物理参数

Table 1 Fabrication conditions and parameters of the films

样品蒸发温度 (K)	衬底温度 (K)	蒸发平均速率 (nm/s)	薄膜厚度 (nm)	FWHM (nm)	2θ ($^\circ$)	晶面间距 (nm)	晶粒尺度 (nm)
450	340	1.02	612	1.28	8.310	1.063	6.148
450	360	9.5	573	1.13	8.360	1.056	7.147
450	380	0.65	390	0.54	8.820	1.001	14.572

3.4 Ndq3 的荧光光谱

Ndq_3 具有良好的光致发光特性。图 6 为 Ndq_3 的荧光光谱,激发波长为 $300\ \text{nm}$,图中列出了 Alq_3 和 Znq_2 的荧光光谱作为参考。由图 6 可见, Ndq_3 的荧光发射谱峰位于 $472\ \text{nm}$ 处(蓝光),与 Ndq_3 属同一系列的有机发光材料 Alq_3 和 Znq_3 的谱线形状相似,说明光激发区位于喹啉配体而非稀土金属离子 Nd^{3+} 处。 Alq_3 和 Znq_3 的谱

这里 K 为 Scherrer 常数,其值为 0.89 ; D 为晶粒尺寸(nm); β 为积分半高宽度(FWHM),单位为弧度(rad); θ 为衍射角; λ 为 X 射线波长,其值为 $0.154\ 056\ \text{nm}$ 。由表 1 还可以看到,随着温度的升高, Ndq_3 薄膜的衍射角向衍射角增大的方向移动。在研究酞菁铜(CuPc)等薄膜结晶时,人们发现 CuPc 晶体中含有 $\alpha\text{-CuPc}$ 和 $\beta\text{-CuPc}$ 两种形态的晶态存在,且随着衬底温度的变化,这两种形态的含量也在变化^[13]。 Ndq_3 薄膜出现这种现象,也很可能是有两种结构的晶态存在,随着衬底温度的变化,这两种晶态的含量也在变化,对此更近一步的研究尚在进行之中。从 Ndq_3 薄膜的 XRD 衍射图谱还可以看到,在衍射角约为 25° 处有一很宽的峰存在,这是由于非晶态的玻璃衬底所引起的。

线峰值与 Ndq_3 相比有不同程度的红移,这是由于螯合物中的金属阳离子对体系 π 电子云与氮上孤对电子的影响取决于离子极化力,而离子极化力又与离子半径、离子的价态和离子的共价性有密切的关系。金属阳离子的半径越小、价态越高、成键的共价性越弱,则阳离子的极化力就越大。金属离子极化力的不同会引起光谱的变化。 Al 和 Zn 的离子半径较 Nd 的离子半径小,极化力强,从而导致谱峰发生红移。

4 结 论

在严格掌握反应条件的基础上,通过 8-羟基喹啉与 Nd^{3+} 在弱碱性条件下反应制备了有机发光材料 Ndq_3 。采用真空蒸发镀膜的方法,在 $(4\sim 6.5)\times 10^{-3}\ \text{Pa}$ 的真空度下,在玻璃衬底上生长了 $340\ \text{K}$ 、 $360\ \text{K}$ 和 $380\ \text{K}$ 3 种不同衬底温度的 Ndq_3 薄膜。根据材料的红外吸收谱分析了 Ndq_3 的成键特性,确定了 Ndq_3 中喹啉环的存在,证明了 Nd-O 的键为共价键而非离子键。 Ndq_3 薄膜的紫外可见吸收谱在波长为 257 和 $358\ \text{nm}$ 处出现

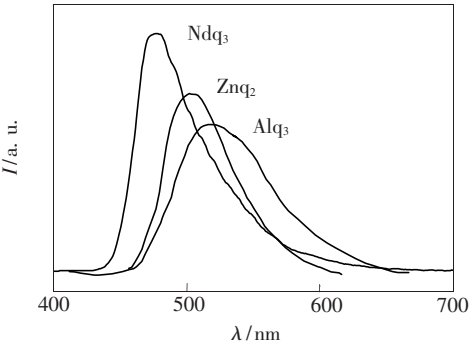


图 6 Ndq_3 、 Znq_3 、 Alq_3 的荧光光谱比较。
Fig. 6 Normalized fluorescence spectra of Ndq_3 , Znq_2 and Alq_3 .

了2个吸收谱峰,进一步说明了喹啉环的存在,且Nd—O键的强弱对谱峰位置产生较大影响,从本征吸收边计算出Ndq₃薄膜的禁带宽度为2.8 eV。对粉末样品的XRD图分析表明,面间距 d 分别为38.4 nm和26.5 nm。对不同衬底温度下生长的Ndq₃薄膜的XRD分析表明,薄膜结

构呈多晶态,且随着衬底温度的上升,结晶度提高、晶粒变大,有利于载流子传输性能的提高。通过荧光光谱的测量,发现Ndq₃的荧光发射光谱位于472 nm(蓝光区域),光激发位于喹啉环上而不是金属Nd³⁺离子上。与Al、Zn的螯合物相比,Ndq₃中的Nd³⁺离子成键共价键强,极化力较弱。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *J. Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12):913-915.
- [2] Slooff L, Polman H, Cacialli A F, *et al.* Near-infrared electroluminescence of polymer light-emitting diodes doped with a lissamine-sensitized Nd³⁺ complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(15):2122-2124.
- [3] 袁桃利,王秀峰,牟强,等. 混合型白色有机电致发光器件的研制 [J]. *液晶与显示*, 2008, 23(6):676-679.
- [4] 贾永,邓振波,肖菁,等. 电子传输层PBD对Alq₃:DCJTb电致发光器件的影响 [J]. *发光学报*, 2008, 29(1):23-26.
- [5] Khreis O M, Somertom M. Infrared organic emitting diodes using neodymium tris-(8-hydroxyquinoline) [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, 88(2):777-780.
- [6] Yuichiro Kawamrya, Yuji Wada, Shozo Yanagida. Near-infrared photoluminescence and electroluminescence of neodymium(Ⅲ), erbium(Ⅲ), ytterbium(Ⅲ), complexes [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40:350-356.
- [7] Kido J, Hayase H, Hongawa K *et al.* Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having an europium complex as an emitter [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65(17):2124-2126.
- [8] 李秀芳,邓振波,张元元,等. 铽配合物Tb(-o-MBA)₃phen与PVK掺杂体系的发光机理 [J]. *发光学报*, 2007, 28(1):39-43.
- [9] Kawamura Y, Wada Y, Hasegawa Y, *et al.* First observation of infrared electroluminescence from Nd complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(10):3245-3247.
- [10] Gillin W P, Curry R J. Erbium(Ⅲ) Tris(8-hydroxyquinoline) (ErQ) a potential material for silicon compatible 1.5 μm emitters [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(6):798-799.
- [11] 方容川. 固体光谱学 [M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2001:17-21.
- [12] 郭贻诚,王震西,主编. 非晶态物理学 [M]. 北京:科技出版社, 1984.
- [13] 关振铎,张中太,焦金生,等. 无机材料物理性能 [M]. 北京:清华大学出版社, 1992.

Synthesis, Characteristics and Film Growth of Organic Light-Emitting-Material Tris- (8-hydroxyquinoline) Neodymium

XING Hong-wei, Peng Ying-quan, SONG Chang-an,

YANG Qing-shen, LI Xun-shuan, YUAN Jian-ting

(Institute of Microelectronics, School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract

The organic light-emitting devices and related materials have attracted much interest recently due to the potential of application in organic solid electric devices. The study have show that Metal-chelate can be used as luminescence materials, for example, 8-hydroxyquinoline Al has been used in OLED widely. 8-hydroxyquinoline (HQ) and Nd³⁺ were reacted in the alkali condition to synthesis tris-(8-hydroxyquinoline) neodymium (Ndq₃). The electronic and crystallographic structure of Ndq₃ have

been studied. The structure of tris-(8-hydroxyquinoline) neodymium and the films of Ndq₃ was investigated by X-ray, infrared absorption (IRA), UV-Vis and photoluminescence. From the IRA spectrum of the Ndq₃, broad characteristic peak at 3 438 cm⁻¹ corresponding to OH⁻ stretching vibration confirmed that the Nd—O are coordinate non-ionic bond. The prominent peaks which are the characteristic of the absorption vibration of the aromatic ring skeleton at 1 602, 1 565, 1 496 and 1 461 cm⁻¹ suggests that the conjugate action of aromatic rings in molecule is very strong and all electron orbit of quinolinic rings are π bonding hybridizations. The disagreement between IRA spectrum of Ndq₃ and HQ is excellent for indicating that there is a strong coordinate action which affects O bonding heavily between Al³⁺ and O ions. UV absorption spectra of Ndq₃ shows that Ndq₃ have two peaks at 285 nm and 379 nm, optical bandwidth can be calculated to be 2.8 eV from absorption. Ndq₃ thin films were prepared the by vacuum coating technology with different substrate temperatures (340 K, 360 K, 380 K), and were analyzed using XRD, the results show that Ndq₃ thin film is multi crystal in structure, and the higher the substrate temperature, the larger scale of the crystal scale, and the more uniform the surface. Ndq₃ emits bright fluorescence at 472 nm under ultraviolet excitation. It confirmed the existence of a fluorescent species forms between metal cation and 8-hydroxyquinolinol. The ionic radius of Nd are larger than that of Al and Zn, and its polarization force are weaker than that of Alq₃ and Znq₂. Thus the peaks of Alq₃ and Znq₂ are red-shifted compared with Ndq₃.

Key words:organic light-emitting-material; tris-(8-hydroxyquinoline) neodymium (Ndq₃); film fabrication; characteristics

作者简介:邢宏伟(1983—),男,内蒙古赤峰市人,硕士研究生,从事有机发光器件研究。

2008 年物理学类期刊影响因子排序(前 10 名)

序号	期刊名称	影响因子
1	CHIN PHYS	1.960
2	物理学报	1.566
3	光谱学与光谱分析	1.162
4	液晶与显示	1.156
5	红外与毫米波学报	1.117
6	光子学报	1.092
7	光学学报	0.922
8	声学学报	0.807
9	应用光学	0.803
10	Advances in Atmospheric Sciences	0.674

在“中国科技期刊引证报告”统计的 1 765 种期刊中,《液晶与显示》期刊的影响因子在总排序中为 91。