

# 一种新型的橙红光发射材料聚 8-羟基喹啉镓的合成与光谱特性

郭海波<sup>1</sup>, 郝玉英<sup>1\*</sup>, 樊文浩<sup>1</sup>, 张志强<sup>1</sup>, 郭晓霞<sup>1</sup>, 许并社<sup>2</sup>

1. 太原理工大学理学院物理系, 山西 太原 030024

2. 太原理工大学教育部新材料界面与工程重点实验室, 山西 太原 030024

**摘要** 合成了高分子金属配合物聚 8-羟基喹啉镓( $(\text{Gaqq}_3)_n$ )。利用红外吸收光谱、X 射线衍射谱(XRD)研究了配合物的分子结构、物相结构;利用热重(TG)分析研究了配合物的热稳定性;利用紫外吸收光谱、荧光激发和发射光谱研究了该配合物的光物理性能。结果表明: $(\text{Gaqq}_3)_n$ 的热分解温度为 443.6 °C,具有较高的热稳定性。 $(\text{Gaqq}_3)_n$ 的紫外吸收带位于 250~500 nm,存在较强的带尾吸收,表明禁带中存在带隙缺陷态。 $(\text{Gaqq}_3)_n$ 的荧光激发带位于 380~456 nm,荧光发射峰位于 568 nm,为橙红光发射。光学带隙 2.49 eV。与  $\text{Gaqq}_3$  相比,荧光强度有所减弱,这是由于次甲基相连的两个喹啉环的扭曲导致了 $(\text{Gaqq}_3)_n$ 的刚性和共平面性不好;由于分子共轭体系的增大,使 $(\text{Gaqq}_3)_n$ 分子的  $\pi$  电子更加离域化,导致了荧光发射峰发生了红移。 $(\text{Gaqq}_3)_n$ 有望在有机电致发光器件和有机光伏器件中得到应用。

**关键词** 聚 8-羟基喹啉镓;合成;光谱特性

**中图分类号:** O428.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1358-04

## 引言

Tang 等<sup>[1]</sup>曾制备过高亮度、高发光效率、低驱动电压的有机电致发光器件(OLED),开创了该领域新的发展阶段。目前,对于有机电致发光(OEL)的研究主要集中在提高器件的发光效率和使用寿命,以及寻找新的性能优良的电致发光材料<sup>[2-9]</sup>方面。有机金属配合物发光材料具有荧光效率高、发光色度纯等优点,被认为是实现有机电致发光器件商品化的首选材料<sup>[10-12]</sup>。8-羟基喹啉类金属配合物,如 8-羟基喹啉铝、8-羟基喹啉镓作为性能优良的有机电致发光材料,已经得到了广泛的研究和应用<sup>[13-16]</sup>。MA 等<sup>[17]</sup>曾报道了基于 5,5'-次甲基-双 8-羟基喹啉和 8-羟基喹啉的二元双核铝配合物,较 8-羟基喹啉铝具有更高的载流子迁移率,从而导致以双核 8-羟基喹啉铝为发光层的电致发光器件具有更高的发光效率。而 Qiao 等<sup>[18]</sup>报道过(8-羟基喹啉)-(水杨醛缩邻胺苯酚)合镓的双核镓配合物,基于该配合物的器件比基于 8-羟基喹啉铝的相同结构的器件具有更高的效率和更好的色纯度。Yu<sup>[19]</sup>等利用化学气相沉积(CVD)法制备了基于 5,5'-次甲基-双 8-羟基喹啉的聚 8-羟基喹啉铝( $(\text{Alqq}_3)_n$ )薄膜,并以

$(\text{Alqq}_3)_n$ 为发光层制备了电致发光器件。

本文合成了一种橙红光发射材料聚 8-羟基喹啉镓( $(\text{Gaqq}_3)_n$ ),利用红外光谱、粉末 X 射线衍射(XRD)对其结构进行表征,利用紫外吸收光谱、荧光激发和发射光谱对其光物理性能进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 试剂和测试仪器

8-羟基喹啉、硫酸镓均购自 ACROS 公司;其他试剂均是天津科密欧化学试剂开发中心生产的分析纯试剂。

测试仪器有美国 FTIR-1730 红外光谱仪;日本理学 Rigaku D/max 2500 X 射线衍射仪;德国 NETZSCH STA409C 热分析仪;美国 VARIAN 的 Cary300 紫外-可见分光光度计;美国 VARIAN 的 Cary Eclipse 荧光分光光度计。

### 1.2 聚 8-羟基喹啉镓的制备

采用参考文献[20]的方法,合成 5,5'-次甲基-双 8-羟基喹啉配体(Hqq)。将适量的 Hqq 溶于二甲基甲酰胺溶剂中,滴入适量的三乙胺,然后再滴加适量硫酸镓水溶液,加热搅拌回流 4 h,冷却,洗涤,抽滤,烘干得到目标产物。

收稿日期: 2008-02-08, 修订日期: 2008-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20671068), 教育部科学技术重点项目(207015)和山西省科技攻关项目(2006031121)资助

作者简介: 郭海波, 1979 年生, 太原理工大学理学院物理系硕士研究生 e-mail: guohaibo1016@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: haoyuyinghy@sina.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 体和配合物的红外吸收谱

图 1 分别给出了 8-羟基喹啉(Hq)、5,5'-次甲基-双 8-羟基喹啉(Hqq)及其镓配合物的红外光谱和主要红外光谱数据。结果表明,配体 Hqq 和配合物 $(\text{Gaqq}_3)_n$  分别在 2 925 和 2 930  $\text{cm}^{-1}$ 处都出现了 C—H 伸缩振动峰,而在 Hq 的光谱中并没有出现,这说明合成的配体 Hqq 和配合物 $(\text{Gaqq}_3)_n$  分子中,存在次甲基  $\text{CH}_2$ ; Hqq 中 1 230  $\text{cm}^{-1}$  处的 H—O 弯曲振动峰在 $(\text{Gaqq}_3)_n$  中消失,表明双 8-羟基喹啉去质子化后与镓离子络合;在配合物 $(\text{Gaqq}_3)_n$  中,1 114  $\text{cm}^{-1}$  处的 C—O 伸缩振动峰与配体 Hqq 中 1 110  $\text{cm}^{-1}$  处的 C—O 伸缩振动峰相比较,其振动强度有所增大,说明氧原子参与了成键;双 8-羟基喹啉在 1 472  $\text{cm}^{-1}$  处 C—N 键的伸缩振动模式,在配合物 $(\text{Gaqq}_3)_n$  中发生了蓝移,由 1 472  $\text{cm}^{-1}$  位移至 1 448  $\text{cm}^{-1}$  处,蓝移了 24  $\text{cm}^{-1}$ ,这说明氮原子参与了成键;530  $\text{cm}^{-1}$  处出现的新峰为 Ga—O 的伸缩振动峰,说明了配合物的形成。由于 Ga—N 键较弱,决定了其振动模式会在更低的波数上,不在测量范围之内。

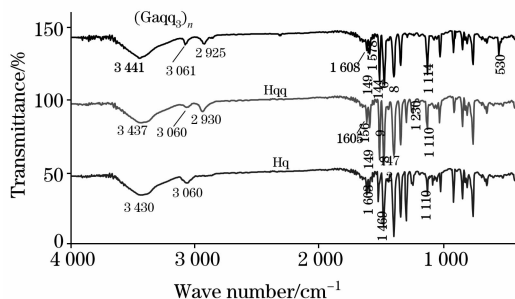


Fig. 1 Infrared transmission spectra of Hq, Hqq and  $(\text{Gaqq}_3)_n$

另外,在 3 441, 3 437, 3 430  $\text{cm}^{-1}$  处的宽峰对应酚羟基的伸缩振动 O—H, 并且在 1 608, 1 605, 1 603  $\text{cm}^{-1}$  处均出现水分子的 HOH 弯曲振动峰,表明 Hq、Hqq 和 $(\text{Gaqq}_3)_n$  中均含有结晶水。

### 2.2 $(\text{Gaqq}_3)_n$ 的 XRD 分析

图 2 给出聚 8-羟基喹啉镓与 8-羟基喹啉镓的 XRD 图谱,它们完全不同,聚 8-羟基喹啉镓呈现无定形结构,只有两个强度连续分布的钝峰,如图 2(b) 所示;而 8-羟基喹啉镓 $(\text{Gaqq}_3)$  为多晶体,如图 2(a) 所示,  $2\theta = 10.51^\circ$  出现一个强衍射峰,相应的面间距  $d = 0.84164$  nm,  $2\theta = 24.22^\circ$  出现次强衍射峰,相应的面间距  $d$  为 0.36744 nm,其他衍射峰相对比较弱。

### 2.3 $(\text{Gaqq}_3)_n$ 的热稳定性分析

聚 8-羟基喹啉镓的热重(TG)曲线如图 3 所示。样品在 100~200  $^\circ\text{C}$  左右的失重是由于失水造成,聚 8-羟基喹啉镓热分解温度为 443.6  $^\circ\text{C}$ 。对聚 8-羟基喹啉镓进行了差示扫描量热(DSC)测量,没有熔融吸热峰,表现了典型的聚合物特征。

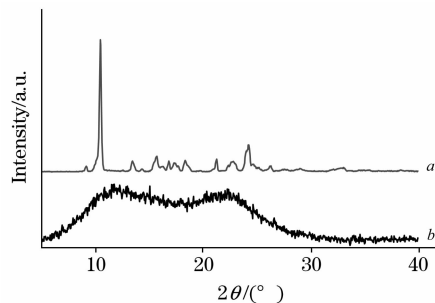


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of  $\text{Gaqq}_3$  a and  $(\text{Gaqq}_3)_n$  b

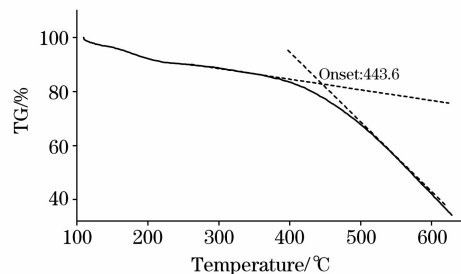


Fig. 3 TG curve of  $(\text{Gaqq}_3)_n$  (under a dry nitrogen gas flow at a heating rate of  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

### 2.4 $(\text{Gaqq}_3)_n$ 的紫外吸收光谱

图 4 为 $(\text{Gaqq}_3)_n$  的粉末紫外吸收光谱。从图可看出,在 263, 336, 404 nm 处出现强吸收峰,并且为宽带吸收。263 nm 左右的短波吸收峰归属于苯环的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁,336 和 404 nm 的吸收峰归属于苯酚环到吡啶环电荷转移跃迁,即电子给体 O 到电子受体 N 的电荷转移跃迁。由于配合物中形成了 Ga—N 键, N 原子上的孤对电子与喹啉环上的  $\pi$  电子不再共轭,故不会出现  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收带。较强的带尾吸收表明禁带中存在带隙缺陷态<sup>[21]</sup>。在可见光 400~650 nm 范围内较强的光吸收以及双 8-羟基喹啉高分子化配合物优良的导电性能<sup>[20]</sup> 表明 $(\text{Gaqq}_3)_n$  有望在光伏器件中得到应用。

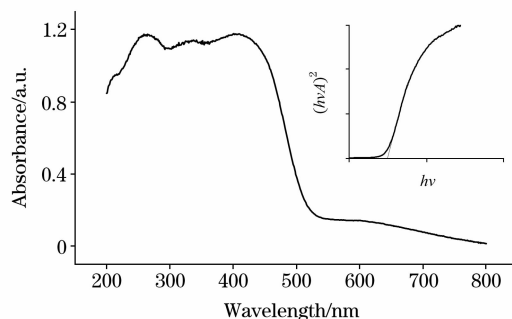


Fig. 4 UV absorption spectrum of  $(\text{Gaqq}_3)_n$ . Inset: the  $(h\nu A)^2 \sim h\nu$  curve of  $(\text{Gaqq}_3)_n$

利用 UV 吸收光谱可计算 $(\text{Gaqq}_3)_n$  的光学带隙,计算公式<sup>[22]</sup>为

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

式中的  $a$ ,  $h$ ,  $\nu$ ,  $E_g$ ,  $n$  分别表示吸收系数、普朗克常数、光波频率、光学带隙、跃迁类型,  $B$  为与材料有关的常数。若

(Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 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<sup>[23]</sup>, 故作了曲线, 如图 4 插图所示, 将线性吸收边延伸与能量轴相交, 可得 (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 粉末的光学带隙为 2.49 eV。

## 2.5 (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 的激发与发射光谱

图 5 给出了 (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 的荧光激发和发射光谱。图 6 给出了 (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 和 Gaq<sub>3</sub> 的荧光发射光谱。(Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 激发带位于 380~456 nm, 表明 (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 的荧光发射主要来源于苯酚环到吡啶环的电荷转移跃迁, 而苯环的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁以无辐射跃迁失活, 对荧光发射没有贡献。(Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 位于近紫外-可见光的激发带表明, (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 可用于白光 OLED 的下转换材料。(Gaq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 荧光发射峰位于 568 nm, 而与 8-羟基喹啉镓的发射峰(527 nm)相比较, 发生了明显的红移, 这是由于次甲基桥连双喹啉环, 增大了分子的共轭体系, 使  $\pi$  电子更加离域化, 从而导致了吸收峰发生红移。在发光强度方面, 与 Gaq<sub>3</sub> 相比, (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 的荧光发射有所减弱。一般来说, 共轭体系增大使荧光的摩尔吸光系数增大, 有利于产生更多的激发态分子, 从而使荧光增强<sup>[24, 25]</sup>。与 Gaq<sub>3</sub> 相比较, (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 的共轭体系加大, 但是荧光强度并没有增强, 可能

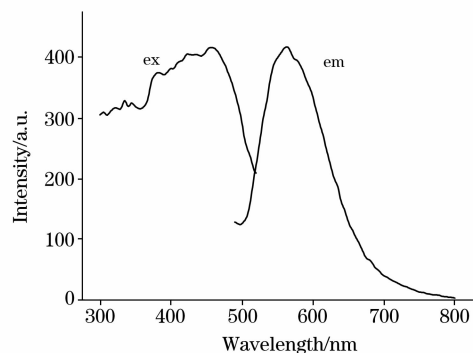


Fig. 5 Excitation and Emission spectra of (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub>

是由于次甲基相连的两个喹啉环的扭曲导致了 (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 的刚性和共平面性不好, 而影响了荧光的发射强度。另外与 Gaq<sub>3</sub> 相比较, (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 带隙减小, 产生无辐射跃迁的概率增大, 导致发光强度下降。(Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 较大半峰宽度是由于带隙态所致。

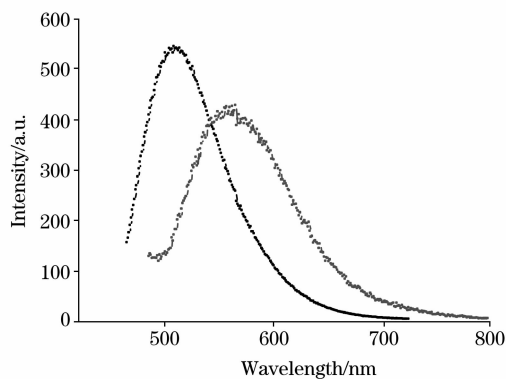


Fig. 6 Emission spectra of (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> and Gaq<sub>3</sub>

## 3 结 论

在严格控制反应条件下, 制备出双 8-羟基喹啉配体, 然后与镓离子络合合成了聚 8-羟基喹啉镓 (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, 研究了其热稳定性和光物理性能。(Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 的热分解温度为 443.6 °C, 其紫外吸收带位于 250~500 nm, 在 500~650 nm 之间存在较强的带尾吸收。(Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 的荧光激发带位于 380~456 nm, (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 可用于白光 OLED 的下转换材料。(Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 的荧光发射峰位于 568 nm, 为橙红光发射, 光学带隙 2.49 eV, 与其分子共轭体系的增大使发射峰发生了红移。需要进一步研究 (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 的可加工性, 从而实现 (Gaqq<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 在电致发光器件和有机光伏器件中的应用。

## 参 考 文 献

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987, 51(12): 913.
- [2] Tang C W, USA: Society of Information Displays, SID 96 Digest, 1996.
- [3] Posch P, Fink R, Thelakkat H, et al. Acta Polym., 1998, 49: 487.
- [4] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, et al. Nature, 1999, 397: 121.
- [5] Cao Y, Parker I D, Yu G, et al. Nature, 1999, 397: 414.
- [6] WANG Wei, DING Xiao-ping, MENG Guang-zheng(王 薇, 丁小平, 孟广政). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 219.
- [7] LIN Peng, LIANG Chun-jun, DENG Zhen-bo, et al(林 鹏, 梁春军, 邓振波, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 23.
- [8] Noda T, Ogawa H, Shirota Y. Adv. Mater., 1999, 11: 283.
- [9] Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, et al. Nature, 1992, 357: 477.
- [10] Meyers A, Weck M. Macromolecules, 2003, 36(6): 1176.
- [11] Xu Bingshe, Hao Yuying, Fang Xiaohong, et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 053903.
- [12] Yu G, Yin S, Liu Y, et al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 14816.
- [13] Colle M, Gmeiner J, Milius W, et al. Adv. Funct. Mater., 2003, 13: 108.
- [14] Sapochak L S, Padmaperuma A, Washton N, et al. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 6300.
- [15] WANG Hua, HAO Yu-ying, GAO Zhi-xiang, et al(王 华, 郝玉英, 高志翔, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1884.

- [16] Sapochak L S, Benincasa F E, Schofield R S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 6119.
- [17] MA Dongge, WANG Guang, Hu Yufeng, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82; 1296.
- [18] Qiao J, Wang L D, Duan L, et al. *Inorg. Chem.*, 2004, 43: 5096.
- [19] Yu J, Chen Z, Miyata S. *Synthetic Metals*, 2001, 123; 239.
- [20] ZENG Xian-mou, YU Shu-wen, XU Ren-xian(曾献谋, 余淑文, 徐仁贤). Publication about Macromolecule Science Conference of Science Academy of China—Bulletin of Macromolecule Physics-Chemistry and Physical Studies(中国科学院高分子学术会议会刊—高分子物理化学及物理研究工作报告会)(1961). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1963.
- [21] 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.
- [22] 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: 中国科学技术大学出版社), 2001. 6, 128, 195.
- [23] 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.
- [24] HUANG Chun-hui, LI Fu-you, et al(黄春辉, 李富友, 等). *Ultrathin Films for Optics and Electronics(First Edition)(光电功能超薄膜, 第 1 版)*. Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 2001. 160.
- [25] ZHAO Zao-pan, ZHOU Xing-yao, et al(赵藻藩, 周性尧, 等). *Instrumental Analysis(First Edition)(仪器分析, 第 1 版)*. Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 1992. 158.

## Synthesis and Spectral Properties of Polymer of Tis(5, 5'-Methylene-Bis(8-Hydroxy-Quinoline))Gallium with Orange-Red Light Emitting

GUO Hai-bo<sup>1</sup>, HAO Yu-ying<sup>1\*</sup>, FAN Wen-hao<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-qiang<sup>1</sup>, GUO Xiao-xia<sup>1</sup>, XU Bing-she<sup>2</sup>

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

2. The Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

**Abstract** A ligand 5,5'-methylene-bis(8-hydroxyquinoline) (Hqq) was synthesized by condensation reaction at low temperature and was subsequently coordinated to gallium ions to prepare the polymer of tis(5,5'-methylene-bis(8-hydroxyquinoline))gallium ( $(\text{Gaqq}_3)_n$ ). Both chemical structure and phase structure of the ligand and complexes were characterized by Infrared absorption spectrum and X-ray diffraction (XRD). The thermal stability of the complexes was studied by thermogravimetry (TG). The photo-physical properties of the complexes were investigated by ultraviolet absorption spectrum (UV), fluorescence excitation spectrum and emission spectrum. The result indicated that  $(\text{Gaqq}_3)_n$  is a thermally stable material, whose decomposition temperature is 443.6 °C. The ultraviolet absorption bands of  $(\text{Gaqq}_3)_n$  are in the range of 250-500 nm, with a relatively strong band tail absorption between 500 and 650 nm, which shows that the band-gap defect states exists in the forbidden band. The fluorescence excitation band of  $(\text{Gaqq}_3)_n$  is located at 380-456 nm, and  $(\text{Gaqq}_3)_n$  emits orange-red fluorescence with the emission peak at 568 nm, which shows that the fluorescence emission of  $(\text{Gaqq}_3)_n$  is mainly attributed to the charge transfer transitions from phenol to ring pyridine ring, while the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition of benzene ring is deactivated by non-radiative transition, and makes no contribution to fluorescence emission.  $(\text{Gaqq}_3)_n$  optical band gap is 2.49 eV. Compared with the fluorescence emission peak of  $\text{GaQ}_3$ , the fluorescence intensity of  $(\text{Gaqq}_3)_n$  decreases, which is attributed to the distortion of the two quinoline rings connected to the methylene, hence leads to the poor rigidity and coplanarity of  $(\text{Gaqq}_3)_n$ , thus affects fluorescence emission intensity. Because of the extending of the molecular conjugation system,  $\pi$  electron of  $(\text{Gaqq}_3)_n$  is more delocalized, resulting in the redshift of fluorescence emission peak.  $(\text{Gaqq}_3)_n$  is expected to be applied in organic light emitting display and organic photovoltaic devices.

**Keywords** Polymer of tis(5,5'-methylene-bis(8-hydroxyquinoline))gallium  $(\text{Gaqq}_3)_n$ ; Synthesis; Spectral properties

(Received Feb. 8, 2008; accepted May 12, 2008)