

窄带隙酞菁薄膜在 1.3 μm 波段的近红外发光特性

侯小珂^{1,2} 姚 勇¹ 杜锡光³ 马春雨³ 张胜利² 杨亚涛²

¹ 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 广东 深圳 518055
² 深圳新飞通光电子技术有限公司, 广东 深圳 518037
³ 吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012

摘要 有机化合物的光活性主要由其能级带隙决定, 通过扩展酞菁分子的共轭体系和在大环外围进行拉电子基团修饰, 实现了有机小分子材料的近红外发光。合成了一种外围缩合 4 个 1,10-啉吩单元氮杂酞菁, 并制备了溶液沉积薄膜样品。实验测得分子的最大吸收波长达到 1 μm 以上, 光致发光(PL)波长则达到了 1.3 μm 波段, 这是重要的光通信窗口波长。进行了电化学循环伏安测试, 计算得到氮杂酞菁的带隙为 1.1 eV, 这一窄带隙能级结构进一步验证了其近红外光活性。为开发有机近红外光学材料提供了新的思路和实验数据。

关键词 光电子学; 有机半导体; 近红外; 酞菁; 光致发光; 循环伏安

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.s116001

Near-Infrared Luminescence Characteristics at 1.3 μm Range of Narrow Band-Gap Phthalocyanines Thin Film

Hou Xiaoke^{1,2} Yao Yong¹ Du Xiguang³ Ma Chunyu³ Zhang Shengli² Yang Yatao²

¹ Shenzhen Graduate School Harbin Institute of Technology,
Shenzhen, Guangdong 518055, China

² NeoPhotonics Corporation (Shenzhen), Shenzhen, Guangdong 518037, China

³ College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China

Abstract The optical activities of organic compounds are determined by their energy band gaps. By extending the conjugated system of phthalocyanine molecule and adding peripheral electrophilic subunits, near-infrared emitting of organic molecule materials is realized. A new aza phthalocyanine containing four 1,10-phenanthroline subunits is synthesized and thin-film samples are prepared. The maximum absorption wavelength reaches beyond 1 μm . The photoluminescence (PL) spectra show emission wavelength is at the range of 1.3 μm , which is one of the important optical communication wavelengths. The cyclic voltammetry measurement is performed. The energy band-gap is determined to be 1.1 eV. The narrow band-gap further verifies its near-infrared optical activity. This paper provides some experimental data for developing organic NIR materials.

Key words optoelectronics; organic semiconductor; near infrared; phthalocyanines; photoluminescence; cyclic voltammetry

OCIS codes 160.2540; 160.4670; 250.5230

1 引 言

有机半导体材料具有易调制修饰、柔韧性好和成本低等优点, 日益成为科学研究和应用的热点, 而近红外(NIR)波段更是涉及光纤通信、光伏电池、数

据贮存和红外探测等重要领域。对有机近红外光电材料的研究主要集中在稀土元素配合物^[1~3]和有机离子染料^[4]。研究人员制备出有机低聚物, 实现了发射波长接近 1.1 μm 的发光^[5,6]。N. Tessler 等^[7]

收稿日期: 2013-01-01; 收到修改稿日期: 2013-02-01

基金项目: 深圳市基础研究计划(JC201105160592A)和广东省和教育部产学研合作项目(2010B090400306)资助课题。

作者简介: 侯小珂(1978—), 男, 博士后, 主要从事半导体光电子材料与器件等方面的研究。

E-mail: xiaoke_hou@neophotonics.com.cn

使用共轭聚合物和基于砷化铟(InAs)的纳米晶制作出发射波长大于 $1\ \mu\text{m}$ 的塑性发光二极管。将有机半导体材料的发光波长进一步推进到更长波长的近红外区域非常有意义。

酞菁是具有共轭 π 体系的大环化合物,具有很高的热和化学稳定性,是一类重要的有机小分子光电功能材料。酞菁在光伏电池、化学传感、发光二极管、微电子和生物医学等领域有着广泛的应用^[8~12]。然而,对酞菁类化合物在近红外领域的研究却鲜有报道。本文开展了对酞菁类有机半导体材料的研究,致力于扩展酞菁大环的共轭体系和分子修饰,将其光活性波长调谐到近红外波段。

2 实验部分

2.1 样品制备

自行合成了外围缩合 4 个 1,10-啉啡啉单元的扩展的氮杂酞菁,化学名称为四-(2,3-二吡啶并[3,2-f;2',3'-h]喹啉啉)紫菜啉,合成步骤见文献^[13]。其分子结构如图 1 所示。经过对样品核磁共振谱、红外光谱、紫外光谱以及质谱分析表征,证实合成产物的结构准确无误。元素分析计算值(%)为: C: 63.16, H: 2.41, N: 26.78, O: 7.65, 实测值(%)分别为: C: 62.90, H: 2.44, N: 26.08, O: 7.45, 二者高度吻合。

利用具备分区温控功能的有机小分子提纯炉对合成样品进行真空提纯,并采用溶液沉积膜技术制作薄膜。将粉末样品溶在二甲基亚砜(DMSO)溶液里,然后在洁净烘箱里烘干,制得厚度为 $30\sim 50\ \mu\text{m}$ 的溶液沉积膜。

2.2 测试仪器和方法

采用 Cary 500 紫外-可见-近红外吸收光谱仪测量吸收光谱。通过将氮杂酞菁样品溶在甲酸溶液中得到液体样品,固体样品为 DMSO 溶液制作的溶液沉积膜。

对固体光致发光(PL)谱的测量采用溶液沉积膜作为样品。紫外-可见波段的荧光测量采用日本 Kimmon 公司制造的氦镉(He-Cd)激光器,波长为 $325\ \text{nm}$ 的激光束作为激发光源,激发光以一定的倾角入射到薄膜样品上,然后从样品的正面法线方向收集荧光信号,薄膜发射的荧光经光栅单色仪分光,然后由光电倍增管接收探测,最后通过计算机采集数据。对于近红外波段的荧光测量,采用氩离子激光器的 $457.9, 488, 514\ \text{nm}$ 等不同波长的激光束作为激发光,产生的荧光发射同样经光栅单色仪分光,

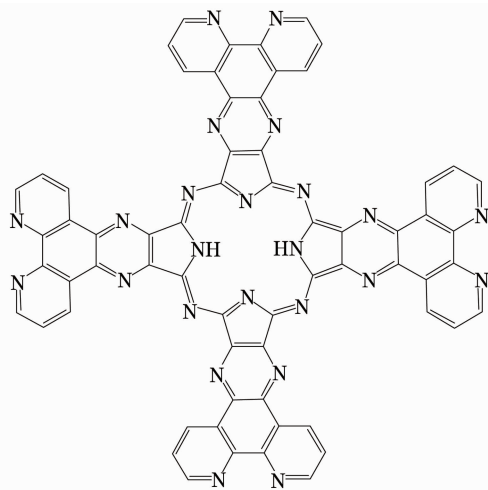


图 1 外围缩合 4 个 1,10-啉啡啉单元的稠环酞菁化合物的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of the aza phthalocyanine containing four 1, 10-phenanthroline subunits

然后由液氮冷却下的锗探测器接收信号。

电化学循环伏安测试采用三电极体系,玻碳电极为工作电极,饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极,铂丝电极为对电极,采用 DMSO 作为溶剂,四丁基高氯酸胺(TBAP)作为支持电解质。扫描速率为 $50\ \text{mV/s}$ 。电化学测试在氮气保护气氛下进行。

3 结果与讨论

3.1 紫外-可见-近红外吸收谱

采用 Cary 500 紫外-可见-近红外吸收光谱仪分别测量了样品在甲酸溶液中和溶液沉积薄膜样品的吸收谱,如图 2 所示。样品在溶液中的吸收谱呈现了酞菁的 Soret 带和 Q 带的吸收特征,均可归于共轭体系的 $\pi\pi^*$ 跃迁。紫外区域包含三个吸收峰,位于 $263\ \text{nm}$ 的吸收峰由氮杂酞菁外围二齿配体吸收产生, $303\ \text{nm}$ 和 $359\ \text{nm}$ 的吸收峰可认为外围二齿配体吸收和 Soret 带的叠加效应。吸收谱在 $650\sim 720\ \text{nm}$ 的可见光区域呈现出强的窄峰,是由于样品单体的吸收。其短波一侧出现弱的吸收,有文献认为是由于振动产生^[14]。

固态薄膜样品的吸收谱则在较宽的光谱范围内较平坦。与溶液的吸收谱相比,固体薄膜样品的吸收谱宽由于不同的聚集态效应增大了很多。由于酞菁分子在溶液中主要以单分子形式存在,而固体状态则是分子聚集态,根据分子激子理论中的 Davydov 规则^[15]:聚集体中从基态到激发态允许的跃迁数等于聚集体单元所含分子数,聚集程度加大,允许的跃迁增多,所以固体薄膜样品的吸收谱形成

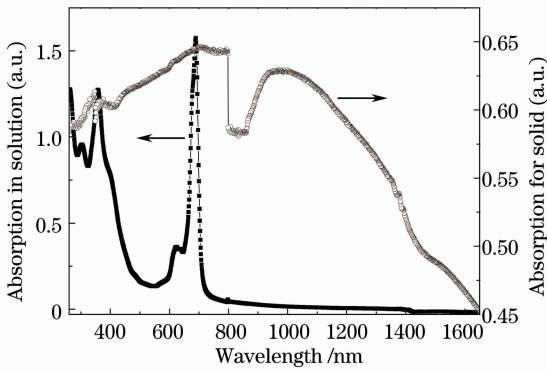


图2 样品在甲酸溶液中和固体状态的紫外-可见-近红外吸收谱

Fig. 2 UV-Vis-NIR absorption spectra of the samples

dissolved in the acetic solution and solid state

了宽谱带。另外,固体样品的吸收谱在 800 nm 处出现了一个突然跌落,这是由于扫描过程中更换单色仪光栅所导致,并非由样品引起。

尤其有意义的是,固体薄膜样品的吸收谱在近红外区域呈现出一个宽的吸收峰,在 900~1200 nm 范围。这一新的吸收峰与酞菁分子共轭大环的聚集态有关,是由聚集态离域的分子轨道间的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的。一方面,固态分子间较强的相互作用降低了电子填充能级;另一方面,由于外环的 4 个 1,10-啉啡啉取代单元是强的拉电子基团,使得内环的电子云密度降低,从而导致聚集态的电子填充能级下降,也即跃迁间距减小,导致光活性红移。

3.2 光致发光谱

图 3(a)为溶液沉积膜样品在 325 nm 激光束激发下的紫外-可见波段的光致发光谱。荧光发射位于蓝光区,峰值在 460 nm 附近。一般认为,荧光产生于 $\pi-\pi^*$ 跃迁,可将其归为 $S_1 \rightarrow S_0$ 的辐射跃迁失活。

图 3(b)为溶液沉积膜样品在 488 nm 激光束激发下的近红外波段的光致发光谱。这种外围缩合 4 个 1,10-啉啡啉单元的氮杂酞菁化合物分子薄膜呈现出峰值波长约位于 1.3 μm 的荧光发射。这对有机化合物来说是非常罕见的,并且,它的发光中心波长位于石英光纤的零色散波长,这是光纤通信的一个重要的窗口波长。

曾有研究者报道外围没有取代基团的普通酞菁的近红外光致发光特性^[16,17],对固态样品观测到 0.8~1.0 μm 的荧光发射。而这种外围缩合 4 个 1,10-啉啡啉单元的稠环酞菁化合物的固态样品的光活性进一步推进到 1.3 μm 。这种新酞菁光活性的巨大红移来自于至少两个方面:1) 扩展的共轭体系

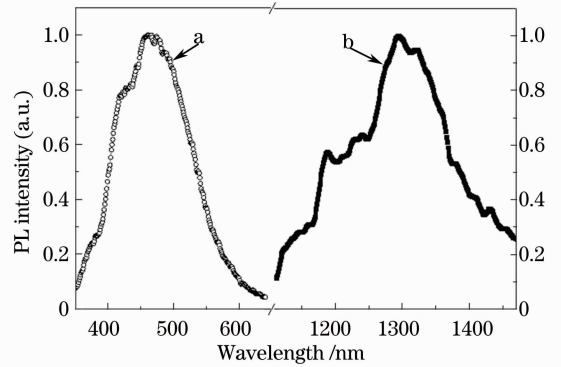


图3 光致发光谱。曲线 a 为 325 nm 激光照射下的紫外-可见波段的光致发光谱,曲线 b 为 488 nm 激光照射下的近红外波段的光致发光谱

Fig. 3 PL spectrum. UV-Vis PL spectrum excited by a 325 nm laser (curve a), NIR PL spectrum excited by a 488 nm laser (curve b)

降低了最高占有分子轨道和最低未占有分子轨道的间距,从而导致跃迁发生波长的红移。同时,外围的 4 个 1,10-啉啡啉单元是强的拉电子基团,也使得聚集态分子的电子填充能级下降;2) 即聚集态效应不仅使光谱变宽,也带来光活性的巨大红移,这也是最基本的原因。

对于图 3(b)中的光致发光谱,激发光源为氩离子激光器的 488 nm 激光束。分别采用氩离子激光器的 457.9, 488, 514.5 nm 等不同波长的激光光束激发,所获得的荧光光谱几乎一样。原因是溶液沉积薄膜虽然疏松,但却非常厚,约有几十微米,这就允许这些不同波长的激发光都被吸收。并且,虽然激发波长不同,中心在 1.3 μm 的荧光发射均来自于同一个吸收,即固体薄膜样品在 900~1200 nm 范围内的宽谱吸收。

3.3 循环伏安曲线

为了进一步获得外围缩合 4 个 1,10-啉啡啉单元的氮杂酞菁分子的能级信息,进行了循环伏安(CV)测试,并求得了 CV 曲线的微分曲线,以更精确地获得启动电位。在电化学研究中,分子轨道中占有轨道的电子跃迁过程是氧化反应,电子进入空轨道的过程是还原反应。测得的还原过程启动电位(E_0^{red})为 -0.58 eV,氧化过程启动电位(E_0^{ox})为 0.52 eV。

E_0^{red} 相应的能级对应于导带中最低未占分子轨道(LUMO)的能级(E_{LUMO}), E_0^{ox} 相应的能级对应于价带中最高已占分子轨道(HOMO)的能级(E_{HOMO})。但由于 E_0^{red} 和 E_0^{ox} 是相对于参比电极的电位值,而 E_{LUMO} 和 E_{HOMO} 是相对于真空能级的值,

电化学上测得的氧化还原电位值不能等同于电学上的能级值,标准氢电极电位与真空能级之差为 -4.6 eV ,当统一了电化学和物理能量标度之后,由电化学方法计算得到外围缩合4个1,10-咪唑啉单元的氮杂酞菁的LUMO和HOMO能级分别为 -4.02 eV 和 -5.12 eV ^[18],由此得到其带隙为 1.1 eV 。带隙对应于最长吸收峰的吸收带边,根据循环伏安法求得的带隙值,可知最长吸收延伸到了近红外的 $1.1\sim 1.2\ \mu\text{m}$,这一结果从分子能级结构的角度进一步解释了这种氮杂酞菁的近红外光活性。

4 结 论

通过扩展酞菁分子的共轭体系和在大环外围进行拉电子基团的修饰,实现了酞菁类有机半导体材料在 $1.3\ \mu\text{m}$ 近红外波段显著的光活性。有机半导体材料在 $1.3\ \mu\text{m}$ 这一光纤通信重要窗口波长的发光特性是非常罕见的。通过循环伏安曲线测试氧化还原电位,即其HOMO和LUMO能级,并依此计算出其带隙为 1.1 eV ,这一窄带隙特性直接验证了其近红外光活性。

本文从分子设计的角度为探索有机近红外发光提供了新的思路,即扩展大环化合物分子的共轭体系和在外环进行拉电子基团的修饰。沿着这条途径继续探索,有望将有机发光波长拓展到石英光纤中传输的另一个重要的窗口波长,即 $1.5\ \mu\text{m}$ 低损耗区域。

参 考 文 献

- 1 Z. Hong, C. Liang, R. Li *et al.*. Infrared and visible emission from organic electroluminescent devices based on praseodymium complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(13): 1942~1944
- 2 L. H. Slooff, A. Polman, F. Cacialli *et al.*. Near-infrared electroluminescence of polymer light-emitting diodes doped with a lissamine-sensitized Nd^{3+} complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(15): 2122~2124
- 3 B. S. Harrison, T. J. Foley, M. Bouguettaya *et al.*. Near-infrared electroluminescence from conjugated polymer/lanthanide porphyrin blends [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(23): 3770~3772
- 4 H. Suzuki. Infrared electroluminescence from an organic ionic

- dye containing no rare-earth ions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(18): 3256~3258
- 5 X. Du, J. Qi, Z. Zhang *et al.*. Efficient non-doped near infrared organic light-emitting devices based on fluorophores with aggregation-induced emission enhancement [J]. *Chem. Mater.*, 2012, **24**(11): 2178~2185
- 6 G. Qian, Z. Zhong, M. Luo *et al.*. Simple and efficient near-infrared organic chromophores for light-emitting diodes with single electroluminescent emission above 1000 nm [J]. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(1): 111~116
- 7 N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes *et al.*. Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes [J]. *Science*, 2002, **295**(5559): 1506~1508
- 8 B. Crone, A. Dodabalapur, Y. Y. Lin *et al.*. Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors [J]. *Nature*, 2000, **403**(6769): 521~523
- 9 A. P. Suzette, A. Raines, W. S. Caughey. Porphyrin and phthalocyanine anticancer compounds [J]. *Science*, 2000, **287**(5457): 1503~1506
- 10 Gao Lili, Chen Yu, He Nan *et al.*. Studies on the nonlinear optical and optical limiting properties of perfluorinated titanium (IV) phthalocyanines [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(4): 1122~1129
高丽丽, 陈 或, 何 楠等. 全氟取代的钛酞菁衍生物的非线性光学和光限幅性能研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(4): 1122~1129
- 11 Gu Donghong, Chen Qiyang, Shu Juping *et al.*. A phthalocyanine film for optical storage [J]. *Chinese J. Lasers*, 1994, **21**(1): 56~58
顾冬红, 陈启婴, 舒菊坪等. 一种用于光存储的酞菁薄膜 [J]. *中国激光*, 1994, **21**(1): 56~58
- 12 Wang Yang, Gan Fuxi. Optical constants of a new soluble subphthalocyanine spin-coated thin film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **29**(2): 239~242
王 阳, 干福熹. 新型可溶性亚酞菁旋涂薄膜的光学常数 [J]. *中国激光*, 2002, **29**(3): 239~242
- 13 X. Du, C. Ma, X. Hou *et al.*. Synthesis and characterization of a new metal-free azaphthalocyanine containing four peripheral ion jacks [J]. *Heterocycles*, 2003, **60**(11): 2535~2542
- 14 A. W. Snow, N. L. Jarvis. Molecular association and monolayer formation of soluble phthalocyanine compounds [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**(17): 4706~4711
- 15 D. B. Baldassare. Spectroscopy of the Excited State [M]. New York: Plenum Press, 1972, 340
- 16 Y. Sakakibara, R. N. Bera, T. Mizuti *et al.*. Photoluminescence properties of magnesium, chloroaluminum, bromoaluminum, and metal-free phthalocyanine solid films [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**(8): 1547~1553
- 17 K. Yoshino, M. Hikida, K. Tatsuno *et al.*. Emission spectra of phthalocyanine crystals [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1973, **34**(2): 441~445
- 18 A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1980, 14

栏目编辑: 韩 峰