中国科学 B辑:化学 2008 年 第 38 卷 第 2 期: 137 ~ 142
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

蒽/并四苯混晶的制备及其光谱性质

李慧萍, 段炼, 张德强, 董桂芳, 王立铎, 邱勇*

清华大学化学系 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: qiuy@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2007-04-18; 接受日期: 2007-05-24

国家自然科学基金(批准号: 50573039)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB806200)资助项目

摘要 采用溶液法制备出一系列掺杂比例(摩尔比最高达 100:1)的片状蒽/并四苯有机混晶, 并对其进行了系统的表征. 通过改变并四苯的掺杂浓度, 可以实现对混晶发光颜色由蓝绿到绿进而到黄绿的调控. 对蒽/并四苯混晶光学性质的研究发现, 混晶的发射光谱中出现了并四苯的敏化荧光, 同时蒽的发光被部分地猝灭. 并且在蒽/并四苯混晶中, 基质蒽的荧光衰减速率较其单晶时大大加快, 而并四苯的发光寿命相对其单晶时则显著增大. 上述实验结果表明该混晶体系中存在蒽到并四苯的能量转移.

关键词
蒽
并四苯
有机混晶
荧光光谱
能量转移

随着有机半导体领域研究工作的深入与发展, 有机功能晶体因其高载流子迁移速率以及在构筑高性能的有机场效应晶体管(organic field-effect transistors, OFETs)方面的应用, 而引起了人们极大的兴趣和关注. 有机晶体的制备及其性质研究已成为一个令人注目的研究方向.

目前, 被研究的有机晶体多为单组分晶体, 即有机单晶. 然而, 在对有机半导体及其发光器件的研究过程中, 掺杂一直是一种改良材料和器件特性的重要手段. 通过对有机层的掺杂, 可改变器件的发光颜色, 增强器件的稳定性, 提高其发光效率等 [1~3]. 由此推测, 在有机晶体中进行分子级的掺杂, 可能会得到类似的效果 [4,5]; 而且有机混晶的制备和性能研究对于理解有机半导体中的掺杂效应和能量转移机制将具有重要的意义.

早在 1963 年, Pope等 [6]就发现了掺有摩尔分数x为 0.1%并四苯的蒽单晶中有电致发光现象, 并首次制备出蒽/并四苯混晶的电致发光器件. 1971 年, Kawabe等 [7]报道了在更低的掺杂浓度(x为 10^{-4}%)情况下, 蒽/并四苯混晶在电场激发下发出绿色荧光. 但是关于混晶体系中分子间的能量转移机制则存在不同的观点, 有人解释是Förster共振能量转移机理 [8], 有人则认为是激子转移和长程共振能量转移的共同作用机制 [9]. 由此可见, 相对于已被深入探索和广泛应用的无机晶体掺杂体系 [10~12]而言, 对于即使像蒽/并四苯这样一个经典且相对成熟的有机混晶体系, 对其形成条件、结构性能以及组分之间相互作用的认识和了解仍然不够全面和深入. 另外, 目前都是针对低掺杂浓度的蒽/并四苯混晶体系进行研究, 然而, 更高的并四苯掺杂浓度是否会对混晶的结构及性质产生影响以及有何种影响, 尚未得知. 因此, 我们认为对高掺杂浓度的蒽/并四苯混晶进行生长方法的探索以及光学性能的研究是必要的.

本文针对蒽/并四苯混晶进行了比较系统的研究. 采用有机溶剂缓慢挥发法, 得到了高掺杂浓度、大尺寸片状的蒽/并四苯混晶, 并对其结构进行了 X 射线衍射分析和鉴定. 我们发现, 通过改变并四苯的掺杂浓度, 可实现对混晶发光颜色由蓝绿到绿进而到黄绿的调控. 在测定并分析其吸收、发射及瞬态光谱的基础上, 分析归纳了混晶体系中掺杂的浓度效应, 并

进一步确定了混晶中存在蒽到并四苯的能量转移.

1 实验

分别对蒽和并四苯商品原料(纯度>99%)进行三次分区升华提纯, 并用常压蒸馏法对用于晶体生长的四氯化碳(CCl_4)有机溶剂进行纯化. 将摩尔比为100∶1 的蒽和并四苯混合物充分溶解在 CCl_4 溶剂中. 在室温下, CCl_4 从该溶液体系中缓慢挥发出来, 并严格控制其他环境条件, 如温度、湿度等, 大约在四周之后, 可得到大尺寸片状的蒽/并四苯混晶.

改变蒽与并四苯的摩尔比(分别为 250∶1 和500∶1), 采用与上述同样的方法, 得到另外两种掺杂浓度较低的蒽/并四苯混晶. 此外, 为了考察掺杂效应对晶体性质的影响, 用类似的溶剂挥发法分别得到了纯的蒽单晶和并四苯单晶.

利用光学显微镜和原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)对蒽/并四苯混晶的晶体生长习性(简称晶习)及表面形貌进行了观测, 并用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术确定晶体结构. 混晶的吸收、发射和瞬态光谱分别由紫外-可见分光光度计(Agilent 8453)、荧光分光光度计(Jobin Yvon, Fluoro-Max-3)以及时间相关单光子记数技术(Edinburgh Instruments, FLSP920)测定获得.

2 结果与讨论

通过比较两种摩尔比(分别为 100∶1 和 500∶1)的蒽/并四苯混晶, 发现随着并四苯掺杂浓度的降低, 混晶呈现出不同的颜色和光泽. 前者在日光下为黄绿色, 在紫外灯照射下, 发出绿色荧光, 如图 1(a)和(b)所示; 后者因并四苯的含量降低而呈淡黄色, 在紫外灯下主要是蒽发光, 但相比于蒽单晶的纯正蓝色, 由于受较弱的并四苯发光的影响, 略微发出黄绿

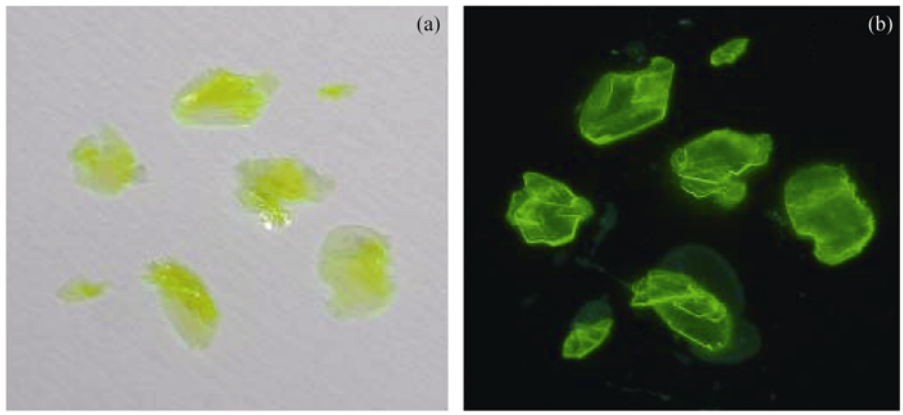

图 1 蒽/并四苯混晶(摩尔比为 100∶1)
(a) 在日光下观测; (b) 在紫外灯下观测

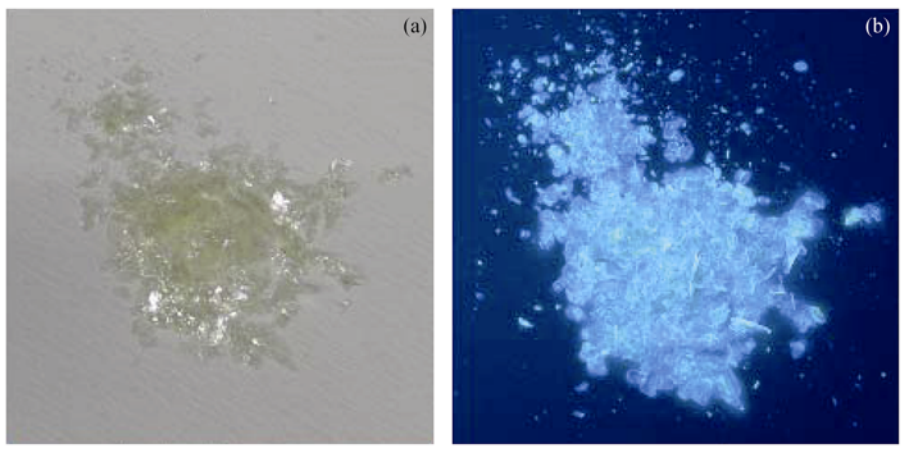

图 2 蒽/并四苯混晶(摩尔比为 500∶1)
(a) 在日光下观测; (b) 在紫外灯下观测

色荧光(在图 8 中更明显), 见图 2(a)和(b). 由此可知, 通过改变并四苯的掺杂浓度, 混晶发光颜色不仅可以如前述报道的 [13], 由蓝绿调节到绿色, 而且可以进一步达到黄绿色.

到目前为止, 对蒽/并四苯混晶的研究, 多为低掺杂浓度(摩尔分数约为 10^{-3}%~10^{-4}%)体系 [7,8], 并四苯的摩尔分数至多为 0.1%左右 [6], 而更高掺杂浓度的蒽/并四苯混晶则鲜有报道, 其主要原因是随着掺杂浓度的增大, 混晶的形成会相应变得更困难, 所以对于这种向小分子中掺入大分子的纯有机体系, 很难得到高掺杂浓度的混晶. 尽管, 2005 年Fujima等 [14] 利用荧光上转换显微镜对摩尔比 100∶1 的蒽/并四苯混晶进行了观测, 但并未对该混晶的结构及性质做深入研究. 而在我们的实验中, 通过严格控制生长条件及成核速率, 也得到了高摩尔比(100∶1)的蒽/并四苯混晶, 并对其进行了晶体结构测试和光学性能表征; 且进一步发现若将该比例继续增大至 10∶1, 从溶液体系中析出来的是并四苯和蒽的粉末, 不会形成混晶.

我们选择了摩尔比 100∶1 这一高掺杂浓度的蒽/并四苯混晶体系, 对其晶面取向及晶体结构进行了测定. 图 3 给出片状蒽/并四苯混晶的 X 射线粉末衍射(X-ray powder diffraction, XRPD)结果, 系列(001)晶面衍射信号峰表明混晶的基面为(001)面, 进而说明该晶面的生长速率最慢, 因此占有最大的外形尺寸. 由(001)信号峰对应的衍射角 2θ, 利用布拉格(Bragg)方程, 可计算出其晶面间距 d_{001} = 0.919 nm.

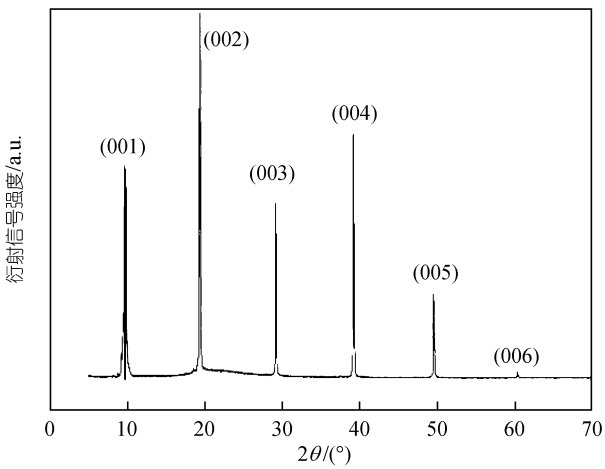

图 3 蒽/并四苯混晶的 X 射线粉末衍射

上述实验结果与蒽单晶的 XRPD 结果完全一致. 因此, 通过粉末衍射数据看不出并四苯掺杂对主体蒽的晶格结构有影响.

进一步经X射线单晶衍射(X-ray single-crystal diffraction, XRSD)方法解析, 得到如下结果: 上述蒽/并四苯混晶属于单斜晶系, $P2_1/c$空间群; 晶胞参数为: a = 0.94723(19) nm, b = 0.60122(12) nm, c = 0.85470(17) nm, β = 103.56(3)°; 晶胞体积 V = 473.18(16) nm^3. 再次证明了掺有并四苯的蒽与纯的蒽单晶相比, 它的晶体结构并未发生明显的变化. 由此可知: 即使对于摩尔比 100∶1 这样高掺杂浓度的混晶体系, 掺入的分子仍没有对基质分子的有序堆积结果产生影响, 与低掺杂时的情况类似, 并四苯只是随机地占据蒽基质晶体中的晶格缺陷或空位, 形成的混晶属于有机填隙固熔体 [15]. 图 4 是我们给出的关于蒽/并四苯混晶中分子堆叠方式的一个示意图.

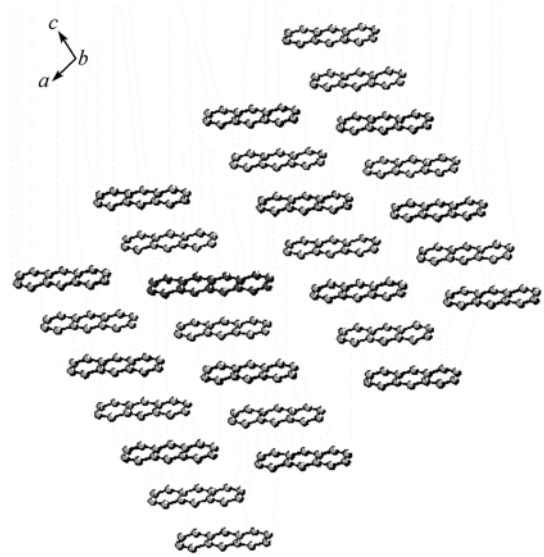

图 4 蒽/并四苯(摩尔比 100∶1)混晶中分子堆积方式的示意图

图 5 是蒽单晶、并四苯的 CCl_4 溶液(1×10^{-5} mol·L^{-1})以及蒽/并四苯混晶(摩尔比 100∶1)的荧光发射光谱. 激发波长为 365 nm, 对应于蒽的最大吸收, 而并四苯在该处则没有吸收(图 6). 通过比较可知, 混晶中的两部分发光波段分别对应于基质蒽的荧光谱带(375~475 nm)和并四苯的荧光谱带(475~600 nm).

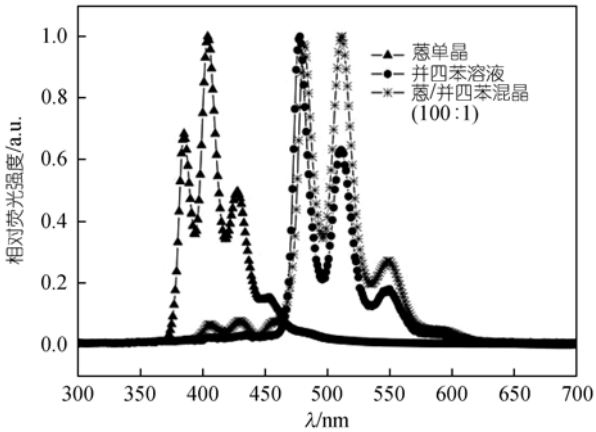

图 5　蒽单晶、并四苯的 CCl_4 溶液(1×10^{-5} mol·L^{-1})以及蒽/并四苯混晶(摩尔比 100∶1)的荧光发射光谱

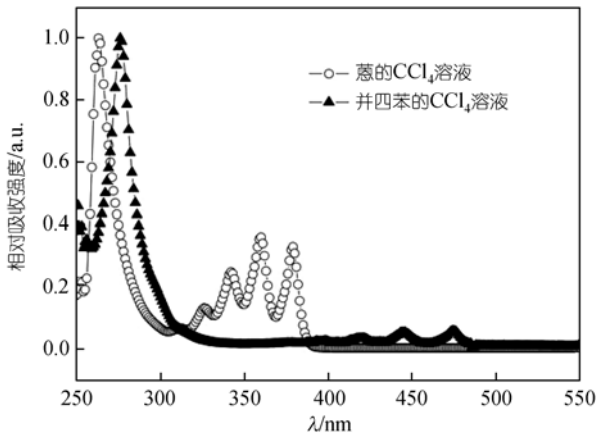

图 6　蒽与并四苯 CCl_4 溶液(1×10^{-5} mol·L^{-1})的吸收光谱

由于并四苯的掺入, 基质蒽的发光被大大猝灭, 而掺杂物并四苯则成为混晶的主要发光成分, 这说明摩尔比为 100∶1 的蒽/并四苯混晶中的能量转移效率很高, 即蒽分子的激发能几乎都传递给了并四苯分子, 使后者获得能量而发光, 产生了敏化荧光. 此外, 并四苯的吸收光谱与蒽的发射光谱之间有很大的重叠(见图 7), 这也证明二者之间的能量传递是完全可能发生的.

为了比较不同掺杂浓度对蒽/并四苯混晶发光性质的影响, 我们分别测定了 500∶1 和 250∶1 两种摩尔配比的混晶荧光光谱, 并比较了其中两部分发光的相对强度随掺杂浓度的变化情况. 从图 8 中可以看出, 随着并四苯掺杂比例的增大, 其敏化荧光强度也相

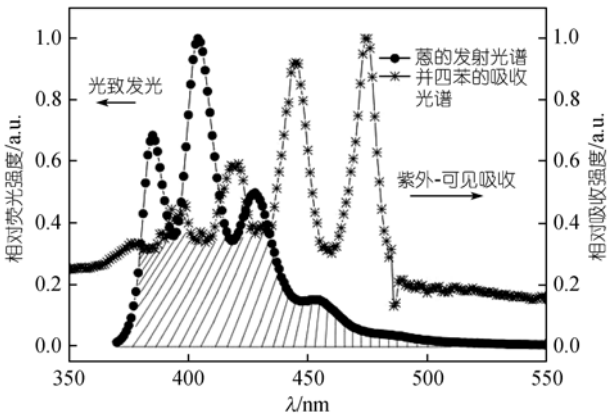

图 7　蒽的发射光谱及并四苯的吸收光谱

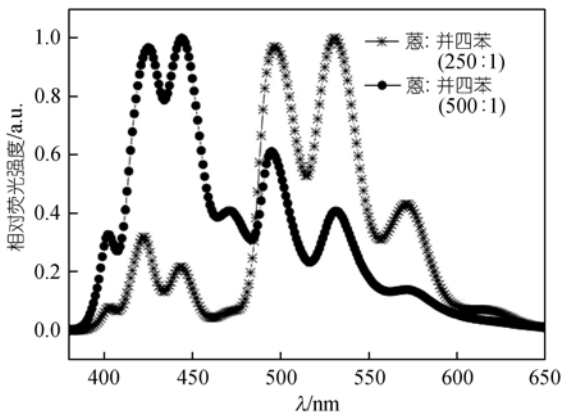

图 8　不同掺杂比例(500∶1, 250∶1)的蒽/并四苯混晶的荧光光谱

应增强, 而混晶中基质蒽的荧光强度则急剧降低. 这是并四苯分子从激发态的蒽分子中获取能量的直接表现, 且掺杂浓度越高, 能量转移的效率也越大.

为了深入讨论该能量传递的作用机制, 我们对两种不同摩尔比(500∶1 和 100∶1)的蒽/并四苯混晶以及蒽、并四苯单晶的荧光衰减光谱分别进行了测试. 激发波长为 365 nm, 且激发光的入射方向与晶体的(001)基面成 45°, 在此条件下, 收集计数 5000 个光子测得瞬态荧光衰减结果, 其对数纵坐标经归一化处理后如图 9(a), (b)所示. 检测波长为 423 nm 时, 混晶中能量给体蒽的荧光寿命(掺杂浓度 500∶1 时平均寿命 τ_D = 2.60 ns)比其未掺杂时(平均寿命 τ = 9.76 ns)大大缩短, 且该寿命随着掺杂浓度的增加而进一步降低(掺杂浓度 100∶1 时平均寿命 τ_D = 1.81 ns). 而作为混晶中的能量受体并四苯, 在检测波长为 573 nm 处,

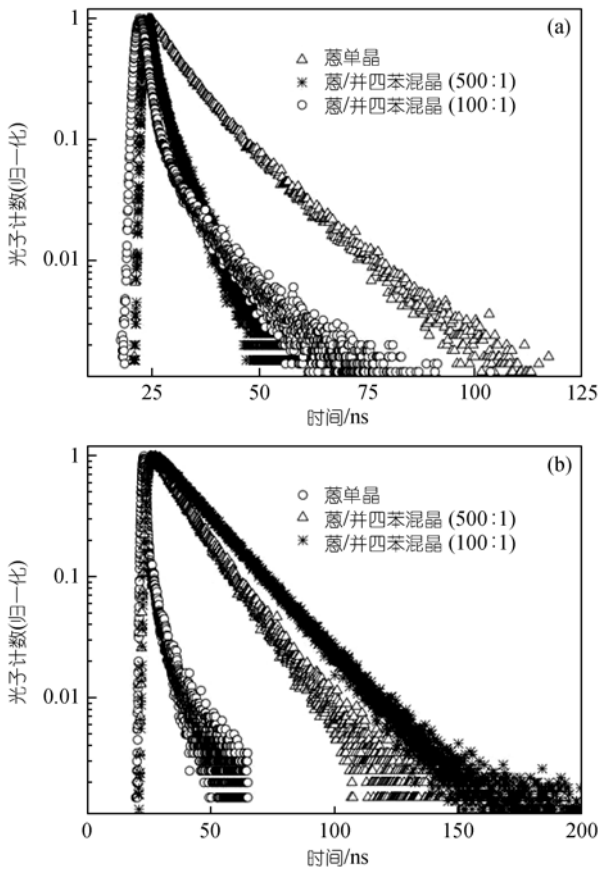

图 9 蒽/并四苯混晶(摩尔比 500∶1, 100∶1)及蒽、并四苯单晶的归一化荧光衰减曲线

(a) 检测波长 423 nm; (b) 检测波长 573 nm

其敏化荧光寿命相比于并四苯单晶(τ = 1.51 ns)则明显变长, 且随着掺杂浓度的增加而增大. 当混晶中并四苯的摩尔配比由 500∶1 增至 100∶1 时, 相应地, 其荧光平均寿命由 13.85 增加到 18.42 ns. 荧光衰减实验数据汇总于表 1 中.

在此之前, 1985 年Huppert等 [9]已经通过研究一系列并四苯掺杂浓度(0~1.4×10^{-2} mol·L^{-1})的蒽晶体的瞬态荧光光谱, 发现了“蒽的发光寿命随着掺杂浓度的增加而降低, 而并四苯的发光寿命则随着其掺杂浓度的增加而增长”这一变化规律, 并测出浓度为 0.88×10^{-2} mol·L^{-1} 时, 混晶中的并四苯有两个衰减寿命(τ_1 = 0.5 ns, τ_2 = 12.0 ns), 我们实验得到的摩尔比为 500∶1 混晶中并四苯的瞬态寿命数值(τ = 13.85 ns)比上述结果略大. 除此之外, 作为前述工作的延伸, 我们将混晶中并四苯的掺杂摩尔比进一步提高至 100∶1,

表 1 蒽/并四苯混晶以及蒽、并四苯单晶的荧光衰减寿命数据

样品名称	衰减时间 τ/ns	百分比 /%	平均寿命 τ/ns	拟合指数 χ	检测波长 λ/nm
蒽单晶	τ_1 = 4.964 τ_2 = 12.98	40.36 59.64	9.76	1.072	423
混晶 (500∶1)	τ_1 = 1.136 τ_2 = 4.841	60.58 39.42	2.60	1.079	
混晶 (100∶1)	τ_1 = 0.518 τ_2 = 1.989 τ_3 = 8.282	73.05 12.78 14.18	1.81	1.071	
并四苯单晶	τ_1 = 0.339 τ_2 = 5.445	77.14 22.86	1.51	1.089	573
混晶 (500∶1)	τ_1 =13.85	100	13.85	1.058	
混晶 (100∶1)	τ_1 = 12.62 τ_2 = 19.06	9.90 90.10	18.42	1.042	

其荧光寿命进一步增长, 实验测得其两个寿命值分别为 τ_1 = 12.62 ns, τ_2 = 19.06 ns, 从而进一步证实了上述变化规律在高掺杂浓度下同样适用.

通常认为在掺杂浓度很低的蒽/并四苯混晶中, 激发能从蒽转移到并四苯的机理为Förster转移, 或称为长程共振转移, 它取决于能量受体分子的吸收光谱与能量给体分子的发射光谱之间的重叠程度 [16]. 然而, Huppert等通过实验和理论计算发现只用Förster理论无法完全解释蒽/并四苯混晶中的能量转移机制, 由实验得到的能量转移效率要比理论计算值高出两个数量级, 因此提出了激子转移和长程共振能量转移的共同作用机制. 在我们的实验中, 蒽/并四苯混晶(摩尔比 100∶1)的荧光光谱表明了蒽和并四苯之间存在十分完全的能量传递, 只用Förster动力学模型无法很好地拟合得到如此高的能量转移效率 [10], 且由于这种高浓度的掺杂缩短了蒽和并四苯分子间的距离, 为激子转移提供了条件. 由此我们认为: 在高掺杂的蒽/并四苯混晶体系中, 能量传递是以Förster共振能量转移为主, 同时又有一部分激子转移的参与, 二者的共同作用大大提高了能量转移的效率, 从而可以很好地解释由实验得到的数据结果.

此外, 从蒽/并四苯混晶的瞬态发射三维光谱(图 10), 可以更直观地看出: 在蒽的荧光发射波段(400~475 nm)区, 其发光寿命被极大地缩短了, 几乎是瞬间即灭; 而在并四苯的荧光波段(475~625 nm), 其发光寿命则指数倍地被延长. 这再次说明了该混晶体系中两组分之间有着效率极高的能量转移发生,

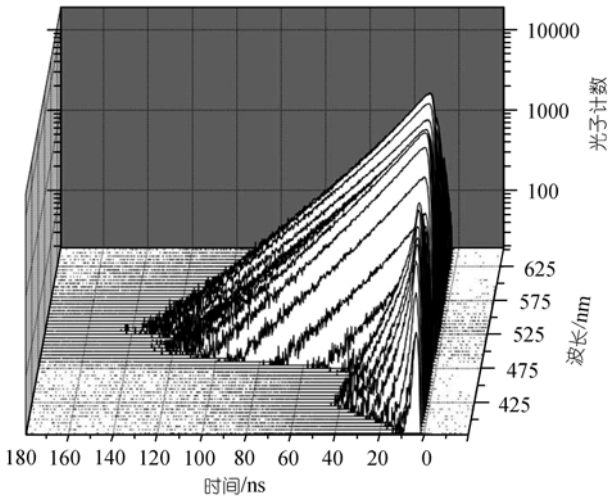

图 10　蒽/并四苯混晶(摩尔比 100∶1)的瞬态发射三维光谱图

有力地支持了上述结论的可靠性.

3　结论

采用溶液挥发法, 通过严格控制环境条件, 制备出掺杂摩尔比 500∶1, 250∶1 以及更高摩尔比 100∶1 的蒽/并四苯混晶(这也是目前所见报道的最高浓度配比), 并对上述混晶体系进行了系统而全面的晶习观测和性质研究. 通过改变并四苯的掺杂浓度, 混晶的发光颜色可以实现由蓝绿到绿进而到黄绿的调节. 对摩尔配比为 100∶1 的蒽/并四苯混晶进行 XRD 分析, 发现并四苯的掺入并未对蒽基质分子的有序堆积产生影响, 说明并四苯分子只是随机地占据蒽单晶的晶格缺陷或空位, 这与低掺杂浓度时没有太大差异. 由此可知, 掺杂与否以及掺杂多少都不会改变基质蒽的晶格结构. 此外, 两种掺杂摩尔比(500∶1 和 100∶1)的混晶瞬态光谱数据表明, 基质蒽的荧光寿命随着掺杂浓度的增加而降低, 而掺杂物并四苯的荧光寿命则随着其浓度的增加而增大, 且在高掺杂浓度下这一变化规律同样适用. 在此基础上, 分析并讨论了掺杂浓度对混晶中能量传递的影响情况, 发现掺杂浓度越高, 从蒽到并四苯分子的能量转移效率越大, 并进一步推测了该能量转移过程的作用机制.

参考文献

1　Meixner R M, Gobel H, Yildirim F A, Bauhofer W, Krautschneider W. Wavelength-selective organic field-effect phototransistors based on dye-doped poly-3-hexylthiophene. Appl Phys Lett, 2006, 89(9): 092110-(1—3)[DOI]
2　Oyamada T, Uchiuzou H, Sasabe H, Adachi C. Blue-to-red electroluminescence from organic light-emitting field-effect transistor using various organic semiconductor materials. J Soc Inf Disp, 2005, 13(10): 869—873[DOI]
3　Uddin A, Lee C B, Hu X, Wong T K S, Sun X W. Effect of doping on optical and transport properties of charge carriers in Alq3. J Cryst Growth, 2006, 288(1): 115—118[DOI]
4　De La Riva C, Glowatz C, Kryschi C, Lemee Cailleau M H, Cailleau H, Bertault M, Even J. Doping influence on the domain structure in p-terphenyl crystals: Microscopy and calorimetry study. Chem Phys Lett, 1997, 277(1-3): 132—136[DOI]
5　Amorim da Costa A M, Amado A M. Doping effects in p-terphenyl molecular crystals: A study by Raman spectroscopy. Sol St Ion, 1999, 125(1-4): 263—269[DOI]
6　Pope M, Kallmann H P, Magnante P. Electroluminescence in organic crystals. J Chem Phys, 1963, 38(12): 2042—2043[DOI]
7　Kawabe M, Masuda K, Namba S. Electroluminescence of green light region in doped anthracene. Jan J Appl Phys, 1971, 10(4): 527—529
8　Powell R C, Kepler R G. Evidence for long-range exciton-impurity interaction in tetracene-doped anthracene crystals. Phys Rev Lett, 1969, 22(13): 636—639[DOI]
9　Huppert D, Rojansky D. Picosecond study of electronic energy transfer in tetracene-doped anthracene crystals. Chem Phys Lett, 1985, 114(22): 149—153[DOI]
10　Shi L, Zhang H R, Zhou S M, Zhao J Y, Zuo J. Superconductivity and the disorder effect in Ag and Al double doped MgB_2. J Appl Phys, 2006, 100(12): 023905-(1—5)
11　Romero J J, Andreeta M R B, Andreeta E R M, Bausa L E, Hernandes A C, Sole J G. Growth and characterization of Nd-doped SBN single crystal fibers. Appl Phys A, 2004, 78 (7): 1037—1042[DOI]
12　Lü M F, Wang J P, Liu J F, Song W, Hao X F, Zhou D F, Liu X J, Wu Z J, Meng J. Structural and magnetic properties of $Sr_2Fe_{1-x}Ga_xMoO_6$ ($0 \leqslant x \leqslant 0.25$). J Alloy Compd, 2007, 428(1-2): 214—219[DOI]
13　Kreps S I, Druin M, Czorny B. Fluorescence analysis for traces of naphthacene in anthracene. Anal Chem, 1965, 37(4): 586—588[DOI]
14　Fujino T, Fujima T, Tahara T. Femtosecond fluorescence dynamics imaging using a fluorescence up-conversion microscope. J Phys Chem B, 2005, 109(32): 15327—15331[DOI]
15　张克从, 张乐潇. 晶体生长科学与技术. 第二版. 北京: 科学出版社, 1997. 301—302
16　马丁·波普, 钱人元. 有机晶体中的电子过程. 上海: 上海科学技术出版社, 1987. 62—63