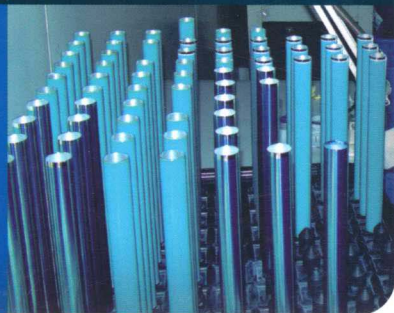


有机光电功能材料

李祥高 王世荣 等编著



化学工业出版社



有机光电功能材料

李祥高 王世荣 等编著



化学工业出版社

·北京·

前言

20世纪50年代发现有机化合物的半导体性质以来，化学、物理学和材料学等领域的科学家合成了若干具有光、电、热和磁响应等功能的化合物，并对这些化合物的性质、器件制备进行了深入研究。由于这些材料在光电转换器件、信息显示、光伏器件、有机半导体等领域具有现实的或潜在的应用，如激光打印机的有机光导体、液晶电视等已经广泛地应用于我们生活与生产的各种领域，因此，这些材料几十年来一直是科学研究的重要前沿课题之一。

广义地讲，有机功能材料包括功能高分子和有机小分子材料，本书内容主要关注具有光电响应的有机小分子化合物。数十年来，有机光电功能材料的研究与积累非常广泛且深入，发表的研究论文、学术报告和专著也很多，主要集中于如何获得高性能、应用性好的材料与器件，从分子设计、合成方法、性质表征、器件制备等方面给予了全面的论述。本书是作者在多年从事有机功能材料与器件的研究和教学工作的基础上，总结本领域专家学者的研究进展汇集而成。由于有机光电功能材料发展迅速，研究方法涉及面广、学科交叉与融合程度深、产业应用领域多，所以书中难免对某些重要研究成果和应用有遗漏。本书的主要目的是给准备从事本领域研究的科技人员、大专院校高年级本科生、研究生等一个基础性的了解和认识。

本书共分为7章，第1章对有机光电功能材料的研究历程、进展和研究方法进行了简单介绍；第2章至第7章根据相关研究论文和论著分别对液晶材料、有机电致发光材料、有机光伏材料、有机光导材料、有机场效应材料和有机光致变色材料的合成与应用进行了介绍。本书第1章由李祥高编写；第2章由李祥高、谈廷风编写；第3章由李祥高、高文正编写；第4章由吕海军、李祥高编写；第5章由王世荣、宋亚坤编写；第6章由王世荣、马锋编写；第7章由谈廷风、王世荣编写；全书由李祥高统稿。

限于编者的知识水平和能力，虽然想在此书中尽量全面地引述科学家们的研究成果，但肯定会有遗漏甚至错误，敬请本领域的科学家谅解，并恳请读者批评指正，我们将不胜感激。

编者
2012年2月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 基本概念与类别	1
1.2 有机光电功能材料的研究历程	2
1.3 有机光电功能材料的一般研究方法	4
1.3.1 合成方法	4
1.3.2 组成与结构分析	5
1.3.3 物理性能表征	7
1.3.4 材料的形貌、价态和表面分析	7
1.3.5 器件性能测试	7
1.4 有机光电功能材料的研究趋势	9
参考文献	9
第 2 章 液晶材料	11
2.1 液晶材料的发现与发展	11
2.1.1 液晶的基本概念	11
2.1.2 液晶的发现与发展历程	12
2.2 液晶的分类与性质	13
2.2.1 液晶的分类	13
2.2.2 液晶分子的性质	21
2.3 液晶材料及其制备	23
2.3.1 自然界中的液晶	23
2.3.2 合成液晶	23
2.3.3 典型液晶材料的合成	26
2.3.4 液晶态的表征	35
2.4 液晶在显示技术中的应用	35
2.4.1 液晶分子对偏振光的调制作用	36
2.4.2 液晶显示器的技术参数	36
2.4.3 TN 型液晶显示原理	37
2.4.4 TFT-LCD 技术	38
参考文献	40
第 3 章 有机电致发光材料	43
3.1 有机电致发光器件与基本原理	43

3.1.1	电致发光的发展简介	43
3.1.2	器件的结构类型	44
3.1.3	有机电致发光器件的发光原理	46
3.1.4	主要性能指标	47
3.2	发光材料	48
3.2.1	小分子有机电致发光材料	48
3.2.2	聚合物发光材料	49
3.2.3	金属配合物发光材料	54
3.3	电荷传输材料	55
3.3.1	电子传输材料	55
3.3.2	空穴传输材料	61
3.4	电荷注入材料	76
3.4.1	电子注入材料	76
3.4.2	空穴注入材料	76
3.5	电极材料	78
3.5.1	阴极材料	78
3.5.2	阳极材料	78
	参考文献	79

第4章 有机光伏材料 82

4.1	概述	83
4.1.1	太阳能电池的发展	83
4.1.2	太阳能电池的评价参数	84
4.2	有机太阳能电池材料	85
4.2.1	有机小分子化合物	86
4.2.2	有机聚合物电池材料	88
4.2.3	D-A 二元体系材料	92
4.2.4	有机-无机杂化体系	92
4.3	染料敏化太阳能电池材料	94
4.3.1	DSSC 的结构和运行原理	95
4.3.2	纳米多孔半导体电极	96
4.3.3	染料敏化剂	96
4.3.4	电解质	128
4.3.5	对电极	129
	参考文献	130

第5章 有机光导材料 136

5.1	静电复印技术	136
5.2	静电复印机的结构与原理	137
5.3	有机光导材料简介	138

5.4	载流子产生材料	139
5.4.1	苝系化合物	139
5.4.2	方酸化合物	139
5.4.3	酞菁化合物	140
5.4.4	偶氮化合物	143
5.4.5	二元复合体系	149
5.5	载流子传输材料	150
5.5.1	电子传输材料	150
5.5.2	空穴传输材料	155
	参考文献	165

第6章 有机场效应材料 169

6.1	有机薄膜晶体管	169
6.1.1	场效应晶体管	169
6.1.2	OTFTs的结构和运行模式	170
6.1.3	半导体材料	171
6.1.4	绝缘层材料	172
6.1.5	电极材料	173
6.1.6	有机薄膜晶体管的制备技术	173
6.1.7	场效应晶体管的性能表征	174
6.1.8	有机薄膜晶体管应用	176
6.2	有机半导体	177
6.2.1	p沟道有机半导体	177
6.2.2	n型半导体	186
6.2.3	双极性半导体	189
6.3	应用展望	190
	参考文献	191

第7章 有机光致变色材料 194

7.1	光致变色概述	194
7.1.1	有机光致变色材料的基本概念	196
7.1.2	主要的有机光致变色体系简介	197
7.1.3	有机固态光致变色化合物	201
7.2	螺环类有机光致变色材料	205
7.2.1	螺噁嗪类有机光致变色材料	205
7.2.2	螺吡喃类有机光致变色材料	207
7.3	吡喃类有机光致变色材料	209
7.4	二芳基乙烯类有机光致变色材料	210
7.4.1	二芳基乙烯类有机光致变色材料的制备	211
7.4.2	二芳基乙烯类有机光致变色材料的性质	213

7.4.3 二芳基乙烯类聚合物	214
7.5 俘精酸酐类有机光致变色材料	215
7.6 偶氮苯类有机光致变色材料	217
7.6.1 偶氮苯的合成方法	217
7.6.2 偶氮苯聚合物	218
7.7 有机光致变色材料的应用	218
参考文献	221

第1章

绪论

由有机功能材料 (organic functional materials) 制备的器件在我们的日常生活和生产的各个领域经常使用, 如液晶显示器 (liquid crystal display, LCD), 有机光导体 (organic photoconductors, OPC), 有机光致变色器件 (organic photochromism devices, OPD) 和特殊气体传感器 (sensors) 等。20 世纪 50~60 年代, 发现具有特定结构的有机化合物具有半导体性质^[1,2], 从而开启了一个崭新且具有重大应用前景的研究领域, 随后各种具有光、电、磁和热响应等功能的有机材料不断被开发出来。

20 世纪 70 年代以来, 对有机功能材料, 尤其是具有光电转换功能的有机材料和器件的研究一直受到科学家和企业家的重视, 已在许多领域取得了实用化进展, 形成了多个高新技术产业。如利用纳米有机颜料的光电导性能, 开发出对可见光和近红外激光具有高灵敏性响应的有机光导材料, 使有机光导体完全取代了无机光导体, 从技术和产品两方面推动了激光打印机和复印机产业的发展。利用液晶材料的电、光响应性质, 创造了普遍应用于民用和军事领域不同行业的液晶显示器, 成为目前市场的绝对主流产品。利用有机半导体材料的载流子传输和发光性质, 已经开发出具有更高显示质量、更好使用性能的下一代有机发光二极管显示器 (organic light emitting diode, OLED)。还有许多正在开发研究中的技术, 如利用有机材料的半导体特性开发有机薄膜晶体管 (organic thin film transistors, OTFT)^[3], 利用光伏特性开发有机太阳能电池^[4] (organic solar cell) 等。

经过近 40 年的创新研究与积累, 有机功能材料与器件已发展成为涉及面广、学科交叉融合深、应用领域多、产业目标清晰、发展成熟的研究领域。有机光电功能材料和器件正在或潜在地应用于国民经济的许多方面, 将会极大地推动技术的发展和社会的进步。

1.1 基本概念与类别

功能材料的概念是美国贝尔实验室的 Morton 博士在 1965 年首先提出来的, 是以特殊的光、电、磁、声、热、力、化学及生物学等性能作为主要研究性能指标的一类材料^[5], 在这些因素的作用下发生某一特定的物理或化学变化, 从而使以这类材料制备的器件具有相应的特殊功能或专门用途。一般, 功能材料可分为无机功能材料、有机功能材料、高分子功能材料和有机-无机复合功能材料等。

有机功能材料从本质上讲是一类有机色素, 其分子结构一般含有共轭 π 键和发色基团^[6], 在紫外、可见和红外光谱区具有光吸收, 同时能发射荧光或磷光。在光、电、热等的作用下发生某些物理或化学的变化, 从而具有某些特殊功能或专门用途的一类有机化合

物。一般包括有机染料、有机颜料、有机小分子晶体、液晶和功能性有机高分子。我们把其中具有光→电或电→光转换性质的有机半导体材料称为有机光电功能材料。有机功能材料研究的对象包括：有机导电材料、有机半导体材料、有机超导材料、有机铁磁材料、有机非线性光学材料、光色互变材料、生物和仿生光电材料等。

从实际应用角度讲，有机功能材料主要包括信息记录及显示材料，如光致变色染料、热致变色染料、电致变色染料、电致发光材料和液晶材料等；能量转化及储存材料，如有机太阳能电池材料、有机场效应材料、激光染料、化学发光材料等；静电复印材料，如有机光导电材料、静电显影材料、喷墨染料与颜料；生物及医学功能材料，如荧光探针染料、光动力治疗用染料；电磁波吸收材料，如隐形材料、红外线吸收材料等；功能高分子材料，如化学功能性高分子材料（离子交换树脂、高分子催化剂、高分子吸水剂）、光功能高分子材料（光致变色高分子、光降解高分子、塑料光导纤维、高分子液晶）、电磁功能高分子材料（导电高分子材料、高分子磁性材料）、高分子分离膜材料、生物医用高分子材料和高分子药物及高分子智能材料等。

1.2 有机光电功能材料的研究历程

有机光电功能材料和器件的研究可追溯到 1906 年对芳香族化合物葱的光电导行为的发现。1954 年，日本科学家赤松等发现电流能流过掺 Cl 的芳香族化合物制备成薄膜，并测量出这种薄膜具有一定的电导率，首次提出了有机半导体的概念。

液晶是在 19 世纪 80 年代由 Reinitzer 和 Lehmann 发现的^[7]，他们将具有双折射现象，而且具有光学各向异性和流动性的液体称为液晶。首次合成并证明液晶分子为近似直线型分子是由 Vorlaender 在 1908 年完成的。20 世纪 20 年代，Friedel 的研究进一步将液晶分为向列相、胆甾相和近晶相三种类型，同一时期，由 Oseen 等人完成了定量描述液晶分子行为的“连续体理论”，解释了液晶为什么具有各种取向形态。随后，Ienovich Fredericksz 发现了磁场对液晶分子排列的转变效应。1960 年以后，相继发现了溶解于液晶中的棒状染料分子也倾向于沿着液晶的指向矢取向的宾主效应，动态散射效应以及电场下的旋转效应等。这些发现导致了液晶应用于显示技术并快速实现了工业化。1984 年 Scheffer 发现了液晶的超扭曲双折射效应，并发明了超扭曲向列相显示技术，1987 年夏德特发明了液晶显示器件的消色差修正技术，特别是薄膜晶体管（thin film transistor, TFT）液晶显示技术的发明，使得液晶显示成为现代显示技术的绝对主角。

1938 年，Carlson 发明了静电复印技术^[8]。20 世纪 60 年代，美国 Eastman Kodak 公司开发的 2,4,7-三硝基芴酮与聚乙烯吡啶形成的电荷转移配合物用于制作静电复印机的感光体，是有机光导体成功地应用于静电复印技术的标志，这一成果极大地促进了有机光导材料的研究和应用。20 世纪 70 年代，很快开发出以纳米有机颜料为载流子产生材料，以芳香族叔胺类含共轭结构的有机化合物为载流子传输材料的功能分离型有机光导体，并立即被应用于复印机中，这一基本结构至今仍是 OPC 产品的主流。随着对近红外激光敏感的特定结晶形态的纳米酞菁材料研究的成熟，使得适合于激光光源的 OPC 开发成功，促进了静电复印技术向数字化方向的转变。目前，使用激光有机光导体，集复印、打印、传真等于一体的多功能机器成为可能。

1936 年 Destrian 将有机荧光化合物分散到树脂中制成薄膜，并研究其电场下的性质，这是有机电致发光器件的雏形。1963 年，美国纽约大学的 Pope 等人在 400V 的驱动电压下，

观察到了 $20\mu\text{m}$ 厚的晶体薄膜的电致发光现象^[9]。1987 年, 美国 Kodak 公司的邓青云等人用有机小分子材料研制成功薄膜型有机发光二极管, 在低电场下显示了良好的发光效果^[10]。1990 年, 英国剑桥大学卡文迪许实验室的 Burroughes 研制成功聚合物有机发光二极管 (PLED)^[11], 从此形成了有机电致发光与显示材料和器件的持续研究热潮。现在, 高效率、高稳定性、工作寿命大于 20000h 的 OLED 显示器件已经研制出来并实现商业化。

20 世纪 80 年代初, 人们将有机半导体聚噻吩用于晶体管的制备中, 并开始了有机薄膜晶体管 (organic thin film transistor, OTFT) 的研究^[12]。当时 OTFT 的迁移率很低, 离应用还有很大距离。在之后的 30 年研究过程中, 不断开发新的有机材料、改进器件结构和制备工艺来提高 OTFT 的载流子迁移率、开关电流比和阈值电压。1994 年, 制造出有机场效应管并随后首次组成了逻辑电路。1997 年, 以并五苯作为场效应材料制作的 OTFT 的迁移率、开关电流比达到了 $\alpha\text{-Si}$ 薄膜晶体管的水平。2000 年, 贝尔实验室的科学家采用并四苯单晶作为有源层制作器件, 以及利用高纯的并五苯单晶制作的器件进一步提高了载流子迁移率、开关电流比等性质^[13]。1994 年, 利用喷墨打印技术制备聚合物 OTFT 获得成功, 为 OTFT 的廉价和大面积制备打下了基础。而近期剑桥大学和爱普生公司共同开发的喷墨打印法制备 OTFT 技术, 将使有机薄膜场效应晶体管的低成本、批量生产成为可能。近几年将有机薄膜晶体管用于驱动液晶显示屏原型器件的研制, 更进一步显示出这类材料广阔的应用前景。

有机物太阳能电池是一种极具研究价值的新型太阳能电池, 其材料可以根据分子结构设计来合成, 所以有材料选择多样、加工容易、可大面积制造、柔韧性和成本低廉的优势。第一个具有实际意义的有机太阳能器件是由 Kearns 和 Calvin 在 1958 年研制的, 它是将镁酞菁 (MgPc) 染料薄膜层夹在两个功函数不同的电极之间, 观测到了 200mV 的开路电压, 但是光电转化效率很低, 这种结构的有机太阳能电池称为“肖特基型有机太阳能电池”。1985 年以前, 研究工作主要集中于将不同功函数的电极对和各种有机半导体材料组成器件, 以提高光电转换效率, 但没有突破性的成果。1986 年, 美国柯达公司的邓青云等将四羧基萘的一种衍生物和铜酞菁 (CuPc) 组成双层膜^[14], 由这两种材料构成的双层膜本质上是一个类似于二极管的异质结 (p-n 结), 这种太阳能电池的光电转化效率达到了 1% 左右, 这是一个突破性的成果。有机太阳能电池的这种异质结结构至今仍是研究有机太阳能电池的基本结构。随后, 不同结构的 p 型和 n 型有机半导体材料得到开发, 典型的如 C_{60} 和聚对亚苯基乙烯 (PPV) 等 p 型有机半导体材料。接着又发展了“混合异质结”太阳能电池结构, 将 p 型和 n 型材料混合后制成一种混合薄膜, 这样的结构能缩短激子传输的路径, 尽快到达界面, 从而提高电荷分离效率。

在材料方面开发了众多的有机小分子材料、有机聚合物材料、供体-受体二元体系材料等, 但这类电池的光电转化效率仍在 4% 以下。在聚合物材料方面一直围绕聚对亚苯基乙烯 (PPV) 衍生物、聚噻吩 (PTh) 衍生物等进行改性或器件制作工艺研究, 其电池光电转换效率已达到 6% 左右。而由瑞士的 Grätzel 等人发明的染料敏化太阳能电池 (dye-sensitized solar cell, DSSC)^[15], 以有机染料敏化的纳米 TiO_2 半导体薄膜作为光阳极, 与电解质一起组成氧化-还原电池体系, 实际上是一种光化学太阳能电池。经过 20 多年的研究, 开发了如联吡啶钌、金属酞菁类和卟啉类配合物, 多烯类、香豆素类、吡啶类、三苯胺类等众多染料。目前这类电池的光电转化效率已达到 11% 以上, 是太阳能电池的重要研究方向。

1978 年, Heller 根据其研究指出, 利用材料的光致变色反应可以进行信息的存储和记录, 从此, 光致变色反应成为化学和信息领域科学家的研究热点。长期以来主要是针对新型

有机光致变色化合物的分子设计与合成工作，开发了螺吡喃、螺噁嗪、俘精酸酐、二芳基乙烯和偶氮苯类含杂环的光致变色化合物。并对各种材料的光致变色性能进行了深入研究，部分材料在光致变色响应速度，光、热稳定性，抗疲劳性和光学记忆性等方面达到了应用要求。有机光致变色材料主要可应用于高密度的信息存储元件、装饰和防护包装材料、自显影全息记录照相等^[16]。美国、日本、欧洲等国家已经开始在民用和军事领域的应用。

1.3 有机光电功能材料的一般研究方法

有机光电功能材料将成为一个持续活跃而前沿的研究领域，因此，会不断合成出大量的功能性新化合物，对已知化合物未知性能的研究，以及制备器件的性能研究。因此，其研究方法兼具有机合成化学与材料科学的特点。研究这类材料的一个显著要点是要制备出高纯度、符合分子式的产物，其主要研究方法应包括功能性化合物的组成和结构分析、物理性能表征、形貌分析、价态和表面分析以及器件性能测试等。

1.3.1 合成方法

一般的有机单元反应都能应用在有机光电功能材料的合成过程之中，但由于这类化合物结构上一般都含有一个以上的芳香环共轭结构和 N、O、S 和 P 等杂原子，因此，广泛涉及共轭体系的构建、芳环上各种取代基的引入或去除反应，如芳环上的烷基化、酰基化、硝化、卤化、磺化，以及偶联、缩合、加成与消除、氧化、还原、氨解、重氮化及重氮基的转化等反应。合成反应还会经常在惰性气体保护、低温、高温、高压、无氧等条件下进行。

由于这类材料应用的特殊性，一般要求纯度很高，因此经常需要采用多次结晶、精馏、抽提和柱色谱等方法来提纯。对纯度要求特别高的产物，如有机电致发光材料，还要采取多次真空升华来满足使用要求。

对于具有结晶性的化合物，由于有机分子之间的互相作用力很弱，导致许多材料具有多晶性，而且不同的晶型结构会对材料的光电响应性能产生非常大的影响。因此，往往要针对材料的某种特殊性能的要求，研究不同的晶型调节方法来制备某种特定晶型的化合物。这通常在有机颜料半导体，如酞菁类光电材料的制备中应用^[17]。

由于有机光电材料一般都是以非晶态薄膜的形式应用在各种器件中，因此在许多时候，要通过设计低对称性分子结构的化合物，或引入不同碳原子数的烷基基团来降低结晶性，同时提高其在有机溶剂中的溶解度以及与聚合物材料的相容性，来形成玻璃态固体薄膜。

材料的光电响应性能往往还随颗粒度的减小而大幅度改善。球磨粉碎法、高压气流粉碎法、溶胶-凝胶法、模板合成法等都是经常用来制备纳米光电功能材料的有效方法^[18,19]。产物的干燥方法也是影响粒子大小的重要因素，减压干燥、冷冻干燥和喷雾干燥等都是实验室和批量制备中经常采用的方法^[20]。在有些应用中，为了提高纳米粒子在非水体系中的分散能力，二次团聚，还可以选择适当的表面活性剂对纳米粒子进行表面处理。

有机光电功能材料是典型的功能性精细化学品，在材料的批量制备技术方面具有精细化工产品特点^[21,22]。

(1) 生产特点 虽然大多数有机光电功能材料具有有机染料或颜料的特征，但其应用往往是针对化合物分子本征性质的应用，完全区别于一般染料和颜料的应用目的和方法。一定的分子结构或结晶形态会对应于某一特定的应用目的；不同品种的化合物应用于不同类型的器件，应用的范围十分广泛；同时要求产品质量高、用量少，但用途多样。因此，这就决定

其具有品种多、批量小的生产特点。由这个特点还决定了它们多采用间歇式的生产方式，考虑到投资和利用率，一般都设计成多功能的生产装置，即一套装置可以实现若干品种的生产。光电功能化合物多是新品种，要完成一个产品生产的全过程，一般用到的单元反应多、工艺流程长、技术密集度高。为了得到高质量的产品和稳定的批次，要求对每一个中间反应过程进行严格的质量控制。技术密集度高还表现在常常开发出若干品种，经过性能筛选才能选出少数产品应用于实际器件中，因此开发费用高，而应用率较低。

(2) 经济特点 有机光电功能材料产品具有附加值高的特点。从产品链来看，石油和煤炭为资源性产品，加工成脂肪烃和芳香烃等为原料性初级产品，加工成精细化学品则为专用化学品，针对某一特定用途加工的产品则为功能性产品，随着产品链每一步升级，其价格和利润可能会数倍或数十倍地增长。有机光电功能材料是一类通过复杂技术生产出来的、具有特殊功能的产品，一般以普通精细化工产品为原料，经过合成和功能化处理得到具有光电响应性能的产品，其价格和利润会有更大的增加。目前，一般高新技术产业的产品利润率达到20%以上就可以称为高利润率产品。

它的另一个经济特点是投资效率高，由产品的高附加值决定了这类产品的高投资效率。一般精细化工产品的投资回收期在4~5年左右，而光电功能材料产品在2~3年就可能收回投资。

(3) 商业特点 由于这类产品高技术密集、品种新、应用特殊，因此多为专利保护的技术和产品，容易形成高度的技术垄断和专利垄断；这类产品还具有升级换代快的特点，因此，要重视市场调研，适应市场需求，持续开发新材料、新产品，及时调整产品结构，推出性能不断更新的产品；在市场过程中还要重视应用技术的研究和对使用用户的技术服务。

1.3.2 组成与结构分析

(1) 元素分析 (EA) 元素分析是测定合成有机化合物元素含量的基本方法，目的是根据测定的有机化合物中各元素（如C、H、N、卤素、O、S、P和金属等）的含量，推测出化合物中各元素的组成比例，从而得到化合物的实验式。化合物中各元素测定方法是不同的，如碳和氢元素是采取将有机物在氧气中燃烧氧化成二氧化碳和水来测定的；氮元素也是先氧化成氮氧化物，再用载气输送到500~600℃的金属铜丝还原管，将氮氧化物还原为氮气，最后经氮量计器收集氮气来求得氮含量；氧元素的测定是将有机化合物在高纯惰性气流中高温热解，热解产物经铂碳催化剂转化成CO，利用I₂O₅将CO定量地氧化为CO₂并同时释放出碘，测定二氧化碳或碘的质量，再求出O的含量；卤素是通过氧瓶燃烧法使含卤有机化合物燃烧分解，用稀碱溶液充分吸收后，氯化物用硝酸银溶液滴定，溴和碘用还原剂还原成溴和碘的负离子后再用银量法滴定，氟化物用比色法或离子选择性电极测定；硫和磷元素是用氧瓶法将含硫或磷的有机化合物分解，使硫转化为硫酸根后用氯化钡滴定求出含量，使磷转化为磷酸根后用磷钼酸比色法求出含量；金属元素多是将样品灼烧，再采取其他方法由残渣求出金属含量。

(2) 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 紫外-可见吸收光谱属于分子光谱，是由于分子轨道中价电子的跃迁而产生的。化合物分子中的电子能级和振动能级都是量子化的，当辐射光子的能量等于两能级间的能量差时，分子就会吸收能量而产生振动吸收谱（电子能级间的跃迁），结构确定的分子只能吸收确定波长（能量）范围的光子，分子的紫外可见吸收光谱波长范围为190~850nm。通过测定含有共轭体系的有机分子的紫外-可见吸收光谱及吸收强度，可以进行化合物组成、含量和结构的分析。

(3) 红外吸收光谱 (IR) 红外吸收光谱也是分子光谱。用频率连续变化的红外光照射一个化合物时, 分子吸收了某些频率的辐射后, 会由其振动或转动运动引起偶极矩的净变化, 使分子产生振动和转动能级从基态到激发态的跃迁, 并使对应于这些吸收区的透射光强度减弱, 测量样品在 $650\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 范围的红外光的百分透射比曲线, 就是该化合物的红外吸收光谱。除了单原子和同核分子, 几乎所有的有机化合物在红外光谱区均有吸收。化合物红外吸收峰的波长位置与吸收峰的强度, 能直接反映分子结构的特点, 所以红外吸收光谱常用于鉴定未知物的结构组成或基团。 $4000\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 为基频区, 是化学键和官能团的特征振动频率区, 为鉴定基团的依据。 $1350\sim 650\text{cm}^{-1}$ 为指纹区, 与单键的伸缩振动和分子骨架的弯曲振动有关, 适合于化合物的鉴别。红外吸收光谱也可以根据吸收谱峰的强度与分子组成或化学基团的含量的关系进行定量分析或纯度鉴定。

(4) 质谱 (MS) 及高分辨率质谱 质谱法是将有机物化合物在高真空的离子源中转化成气态, 用合适的离子源使其发生电离, 生成不同质荷比 (m/z) 的带正电荷离子。再在加速电场的作用下形成离子束, 进入质量分析器, 利用电场和磁场使其发生色散、聚焦, 获得质谱图, 从而确定不同离子的质量。可进行有机化合物的分子式和结构分析。尤其是高分辨率质谱可以准确地测量出合成化合物的分子量。

(5) 核磁共振谱 (NMR) 原子核携带电荷, 当原子核自旋时会产生一个磁矩, 磁矩的方向与原子核的自旋方向相同, 大小与其自旋角动量成正比。若将原子核置于外加磁场中, 且原子核磁矩与外加磁场方向不同, 则原子核磁矩会绕外磁场方向旋转, 称为进动。原子核发生进动的能量与磁场、原子核磁矩以及磁矩与磁场的夹角相关。当原子核在外加磁场中接受外来能量的输入后, 会发生相邻两个能级间的跃迁, 记录这种能级跃迁的能量就是核磁共振信号。如果通过外加射频场来提供使原子核发生跃迁所需要的能量, 当外加射频场的频率与原子核自旋进动的频率相同的时候, 射频场的能量有效地被原子核吸收, 成为能级跃迁的动力。因此一个给定的原子核, 在给定的外加磁场中, 只吸收某一特定频率射频场提供的能量, 这样就形成了一个核磁共振信号。有机化合物的 C—H 中的 H 受周围化学环境的影响, 在磁场中会产生一一对应的化学位移, 是分析有机分子结构与组成有效而常用的方法。

(6) X 射线衍射单晶结构分析 将 X 射线 (如 Cu 的 $K\alpha$ 辐射) 照射到一粒单晶体上会发生衍射, 由对衍射线的分析可以解析出原子在晶体中的排列规律, 也即解出晶体的结构。对于结晶性有机分子, 是分析其分子组成、结构和空间构想最有效的方法。

(7) X 射线衍射物相结构分析 (XRD) 依据 X 射线对不同晶相产生不同的衍射效应来鉴别物相, 可以进行定性和定量分析。尤其是多晶性有机材料在不同条件下得到的产物的晶形的结晶度分析。

(8) 液相色谱和气相色谱分析 (HPLC 和 GC) 利用各种有机化合物在色谱固定相上的吸附和解析作用的差别, 进行化合物含量的测定, 是常用且方便有效的方法。

(9) 原子吸收光谱分析 (AAS) 原子吸收光谱适于测量样品中痕量金属离子, 可以作为高纯度有机光电功能材料中金属离子含量的测定方法。

(10) 发射光谱分析 (ICP) 根据元素的发射谱线的位置和强度, 能够对功能材料样品进行定性和定量分析, 检测材料中的金属离子含量。

(11) X 射线荧光光谱 (XRFS) X 射线荧光的能量或波长是特征性的, 与元素有一一对应关系, 可以根据元素的特征波长对样品中金属元素进行定性分析, 根据谱线的强度进行金属元素的定量分析。

1.3.3 物理性能表征

(1) 光学性能表征 根据材料对光的吸收、反射、晶体的双折射、介质的光散射等各种光现象的物理本质的分析,研究材料光学性能行为的各种影响因素和光学性能对器件性能的影响。

(2) 荧光光谱 (FL) 有机光电功能材料分子中一般都存在芳香环和 π 共轭结构,在可见光或红外光区域产生荧光光谱,对化合物的荧光激发谱和发射谱、荧光量子效率和荧光寿命的分析,是判断材料结构和光电应用性能的有效手段。

(3) 热性能分析 采用差示扫描量热法 (DSC) 通过测量材料与热转变相关的温度、热流的关系,如热稳定性、玻璃化转变温度、相转变、熔融与结晶、氧化诱导期等;采用热重分析法 (TGA) 测量材料在一定环境条件下,其质量随温度或时间的变化。目的是研究材料的热稳定性和组分,是化合物热性质研究和产品质量控制比较常用的测试手段。

(4) 电学性能分析 由于有机光电功能材料具有半导体材料的性质,因此需要建立必要的手段测试材料样品在电场中的分子排列行为、光电响应性质(如光电流、光电压、载流子产生效率、荧光量子效率、载流子寿命等)、氧化还原性质、绝缘性、半导体特性、电容特性等光电性质。还常常需要研究材料表面的光电压谱、交流阻抗谱和光电流等。

1.3.4 材料的形貌、价态和表面分析

(1) 扫描电子显微镜 (SEM) 从电子枪阴极发出的电子束,受到阴阳极之间加速电压的作用,射向镜筒,经过聚光镜及物镜的会聚作用,缩小成直径约几纳米的电子探针。在扫描线圈的作用下,电子探针在样品表面作光栅状扫描并且激发出多种电子信号。这些电子信号被相应的检测器检测,经过放大、转换,变成电压信号,最后被送到显像管的栅极上并且调制显像管的亮度。

(2) 透射电子显微镜 (TEM) 以电子束为照明光源的显微镜。由于电子束在外部磁场或电场的作用下可以发生弯曲,形成类似于可见光通过玻璃时的折射现象,所以我们就可以利用这一物理效应制造出电子束的“透镜”,从而开发出电子显微镜。而作为透射电子显微镜 (TEM),其特点在于利用透过样品的电子束来成像,这一点有别于扫描电子显微镜。

(3) X 射线光电子能谱分析 (XPS) 用 X 射线照射固体时,由于光电效应,原子的某一能级的电子被击出物体之外,此电子称为光电子。当入射 X 射线能量一定后,若测出功函数和电子的动能,即可求出电子的结合能。由于只有表面处的光电子才能从固体中逸出,因而测得的电子结合能必然反映了表面化学成分的情况。这就是光电子能谱仪的基本测试原理。

1.3.5 器件性能测试

有机光电材料一般都是在一种基底上采用适当的方法制备成薄膜器件,其薄膜的厚度从单分子级至数十微米的范围,然后再测试研究薄膜的光电响应性能。因此,对这些器件的性能测试一般都涉及薄膜厚度、光吸收、光发射、光透过与光反射、光电流、光电压等。

1.3.5.1 有机光电功能薄膜制备

(1) 真空沉积法 (physical vapor deposition) 真空沉积是将要制备成薄膜的材料和成膜基底同时置于真空室内,以适当的方式加热功能材料时,在高真空度下,材料会升华(或

蒸发), 气态分子扩散到能够进行冷却的基底表面, 从而凝聚成膜。在真空条件下成膜可减少或避免材料的化学反应, 如氧化反应, 使之获得致密、高纯度的功能薄膜。这种方法也是经常用来提纯、获得高纯度功能材料的方法之一。真空沉积要求成膜室内的压力至少低于 10^{-2} Pa。例如, 酞菁化合物特殊的稳定性适合用真空沉积的方法来制备薄膜或提纯, 高真空度下, 在无定形(如玻璃)或金属底基上缓慢沉积升华的金属或非金属酞菁材料, 能够得到平滑而高度有序的功能薄膜^[23]。

(2) 涂布法 (coating) 这种方法包括旋转涂布、浸渍涂布、喷涂和辊涂等方法, 是最直接和快捷的有机功能薄膜制备技术, 可以适用于在不同基片上制备薄膜, 薄膜厚度能够在高宽度范围内(如从纳米到数十微米)实现控制。一般是先将功能材料制备成纳米粒子, 再分散到适当的介质中制备成分散性涂布液体(如果是可溶解的化合物就溶解成溶液), 在必要的情况下可以加入一定比例的高分子成膜剂, 然后选择合适的涂布方法, 经干燥后就可以得到功能薄膜。如要得到一个多层薄膜体系, 还应该考虑下一次涂布溶液中溶剂对上层薄膜的溶解性影响, 尽量获得完好的层与层之间的界面接触。

(3) Langmuir-Blodgett (LB) 技术(超薄有序薄膜制备) 通过在水/空气界面单分子吸附层的连续沉积, 得到适当有机化合物的高度有序的薄膜的方法^[24]。一般, 能够制备 LB 薄膜的化合物是不能溶解在水中的, 但它们能溶解在与水不相溶的有机溶剂中, 如甲苯、二氯甲烷及乙酸乙酯。此外, 这些化合物应具有两亲性(即既含有亲水基团又含有亲油基团), 这样才能使其在水的表面定向排列。

(4) 有机分子束外延 (OMBE) 技术 是制备超薄有序有机薄膜的重要方法之一。原理上类似于传统的真空蒸发技术, 但其设备比较复杂, 包括超高真空系统、外延生长系统、原位检测系统和快速交换样品系统等^[25]。要能够很好地控制单分子有机膜的外延生长, 就要求化合物的纯度很高, 而且结构完整。在这种沉积超薄有机薄膜的过程中能够原位实时地监控薄膜结构的生长情况。OMBE 技术为研究超薄有机薄膜器件的光、电、磁性质和微观结构提供了全新而可行的方法。

(5) 自组装技术 自组装技术也是制备分子级有序薄膜的方法之一, 在无外界干扰的情况下, 复杂体系能自发地将体系中的分子组装成有序的结构, 能够有效设计为具有特定物理和化学特性的高度有序的介观结构的复合材料。自组装单分子膜是成膜分子通过分子间及其与基底材料间的物理或化学作用而自发形成的一种热力学稳定、排列规则的单层或多层分子膜^[26]。包括化学吸附的自组装膜技术、物理吸附的离子自组装膜技术、旋涂方法、有机分子自组装蒸发溶剂方法等。

(6) 电化学沉积技术 例如, 在聚乙氧基非离子表面活性剂的存在下, 高度不溶的非取代酞菁能够被溶解, 酞菁分子能够进入表面活性剂形成的胶束。在电场作用下, 聚集的胶束发生电化学破裂作用, 酞菁被沉积在电极表面, 从而得到外观均匀的薄膜。利用电化学沉积技术, 可以沉积 H_2Pc 制备光伏效应器件, 将取代的金属酞菁在金电极表面进行均匀修饰^[27]。

1.3.5.2 有机光电功能器件的性能测试

包括材料颗粒度测试、薄膜厚度测试、电场响应行为测试、光导电性能测试和电致发光性能测试。

颗粒度测试通常采用沉降法和激光散射法两种。沉降法的原理是把颗粒样品分散到某种液体中制成一定浓度的悬浮液, 悬浮液中的颗粒在重力或离心力作用下将发生沉降。不同粒径颗粒的沉降速度是不同的, 大颗粒的沉降速度较快, 小颗粒的沉降速度较慢。

通过测量不同时刻透过悬浮液光强的变化, 根据比尔定律间接地计算出颗粒的大小和分布。激光法是根据激光照射到颗粒后, 颗粒能使激光产生衍射或散射的现象来测试粒度分布的。

1.4 有机光电功能材料的研究趋势

(1) 分子设计与理论计算相结合, 指导高性能有机光电功能材料的研究 几年来, 理论计算十分活跃, 通过分子结构计算获得化合物的各种基本性能数据, 优化化合物的结构, 减小合成工作量, 以理论指导合成工作。

(2) 功能材料的应用技术研究 如液晶材料在显示技术中的应用、科学与工程实践已证明, 单一分子的液晶化合物并不能达到最好的现实效果, 需要不同结构、温度范围、介电异向性、光折射率异向性的多种液晶分子的组合, 才能达到最佳的显示质量。光电功能材料往往还是配方性应用, 或者是不同性质材料的匹配性应用。如有机光导体中载流子产生材料组成的产生层涂布液配方、空穴传输组成的传输层高分子溶液配方, 以及载流子产生材料与传输材料电离电位的匹配等, 对 OPC 的性能有着很大的影响。如 OLED 器件中, 空穴传输材料与发光材料、电子传输材料与发光材料之间等分子能级的匹配对发光效率有着极其严重的影响。

(3) 批量生产中的工业化放大问题 我国在有机光电功能材料的科学研究方面能够达到世界水平, 但是却很少能为功能器件的工业生产提供批量的有机光电功能材料产品。因此, 在实验研究成果的基础上, 进行功能材料中试或批量生产技术的研发是很重要的课题。

参 考 文 献

- [1] Pope M, Kailmann H P, Magnante P. *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38 : 2042.
- [2] Helfrich W, Schneider W G. *Phys. Rev. Lett.*, **1965**, 14 : 229.
- [3] Hu W, Zhao Y, Hou J, et al. *Microelectron. J.*, **2007**, 38: 632.
- [4] 吴世康, 汪鹏飞. 影像科学与光化学, **2010**, 28: 217.
- [5] 蒋幼夫, 杨亲民, 赵安中. 功能材料, **2004**, 35: 44.
- [6] 王洪宇, 冯嘉春, 姜鸿基等. 化学进展, **2007**, 19: 276.
- [7] Reinitzer F, Zur Kenntnis des Cholesterinus. *Monatsh. Chem.*, **1888**, 9: 421.
- [8] Carlson C F, Heights J. US2221776. 1938-09-08.
- [9] Bernanose A, Vouaux P. *J. Chim. Physique.*, **1953**, 50: 261.
- [10] Tang C W, VanSlyke S A. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51: 913.
- [11] Burroughs J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. *Nature*, **1990**, 347: 539.
- [12] 刘翔, 邓振波, 王章涛等. 现代显示, **2007**, 82: 54.
- [13] Shaw J M, Seidler P F. *Ibm J. Res. Dev.*, **2001**, 45: 3.
- [14] Tang C W. *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183.
- [15] O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, **1991**, 353: 737.
- [16] 杨松杰, 田禾. 化工学报, **2003**, 54: 497.
- [17] Wang W B, Li X G, Wang S R, Hou W. *Dyes and Pigments*, **2007**, 72: 38-41.
- [18] 李廷希, 张文丽. 功能材料导论. 湖南: 中南大学出版社, **2011**.
- [19] 史鸿鑫, 王农跃, 项斌, 化学功能材料概论. 北京: 化学工业出版社, **2006**.
- [20] 王文保. 高光敏性 TiOPc 的制备及光导器件性能的研究 [D]. 天津: 天津大学, **2005**.
- [21] 唐培堃, 冯亚青. 精细有机合成化学及工艺学. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, **2006**.

- [22] 曾繁涛, 杨亚江. 精细化工产品工艺学, 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [23] Zhu F, Lou K, Yan D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 95: 203106.
- [24] 刘云圻. 化学通报, **1988**, (08): 13-19.
- [25] 胡文平, 刘云圻, 朱道本. 世界科技研究与发展, **2004**, (03): 1-14.
- [26] Ulman A. *Chem. Rev.*, **1996**, 96: 1533-1554.
- [27] Zhou H B, Chen H Z, Cao L, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2004**, 15 (11): 1365-1368.