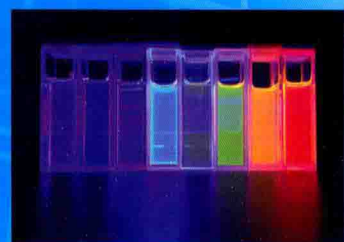
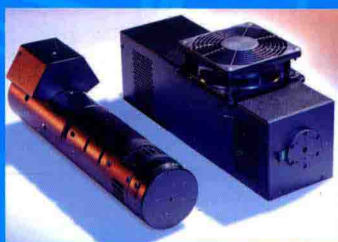
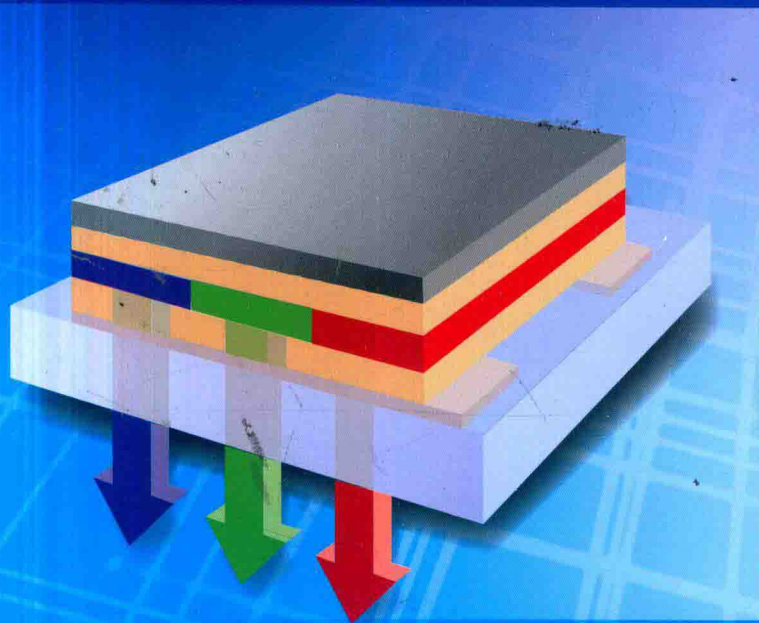


The Experiments for Organic
Optical-electronic Materials and Devices

有机光电材料 与器件实验

叶常青 王筱梅 丁平 等编著



工业出版社

The Experiments for Organic
Optical-electronic Materials and Devices

有机光电材料 与器件实验



丁平 等编著



化学工业出版社

·北京·

本实验教材与《有机光电材料与器件》理论课教材相配套,围绕有机光电材料与器件理论教学内容设置了32个实验。包括物质吸收性能和荧光性能测定,荧光化学传感器测定,光致变色性能测试,强光场与弱光场中上转换性能测定,电致变色器件、电致发光器件、有机场效应晶体管、有机太阳能电池、有机光导鼓及有机光存储器件的制作与性能测定。

可作为高等院校功能材料专业及相关专业的实验教材,也可作为相关专业研究生和科研人员自学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机光电材料与器件实验 / 叶常青等编著. —北京:
化学工业出版社, 2018.1
ISBN 978-7-122-30938-9

I. ①有… II. ①叶… III. ①有机材料-光电材料-
实验-教材 IV. ①TN204-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 272732 号

责任编辑: 李晓红

装帧设计: 刘丽华

责任校对: 王 静

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张8 字数149千字 2018年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

随着国家产业结构调整和社会对新兴学科人才的需求，国内高等院校近年来陆续增设了功能材料本科专业；有机光电材料作为当今国际上最为活跃的前沿领域之一，随即成为功能材料专业的核心课程或特色课程。目前，出版的有关有机光电材料与器件的书籍中，多以学术专著为主，不太适合作为本科生的基础入门教材。为此，作者团队 2014 年编写了《有机光电材料与器件》教材，该书被评为“十二五”江苏省高等学校重点教材。

为了与理论课教材相配套，2013 年开始编写《有机光电材料与器件实验》实验教材，书中大部分内容来自于编者的博士学位论文或所指导的研究生学位论文，在形成相应的讲义后，通过功能材料本科专业实验多次试用，又经过多次修稿而成。

本实验教材是按照实验教科书的要求编写的。在实验设计上，考虑到本科生的理解能力，先从光电材料性能表征着手，再到有机光电器件制作与测试，循序渐进；每个实验均配有思考与讨论题，有助于学生通过实验，进一步理解有机光电材料的基础知识、基本原理及其构效关系；特别是通过一系列有机光电器件制作，犹如研发一个个新产品，激发学生学习兴趣，有助于培养大学生创新理念和实践能力。

全书共列出 32 个实验，设计的实验顺序和配套的理论课教材顺序一致。实验一至六介绍物质吸收光谱、荧（磷）光光谱测试、荧光量子产率计算及瞬态荧（磷）光光谱（寿命）的测试；巩固基本知识、掌握光电材料结构与性能之间的关联性。实验七、八介绍荧光检测的实际应用——荧光化学传感器。实验九至十四学习光致变色/电致变色器件制作与测试，使学生切身理解这些产品在分子开关和智能窗方面的应用价值。有机电致发光器件和有机太阳能电池隶属“绿色照明”和“绿色能源”，最具创新创业潜力；实验十六至十九介绍了有机电致发光器件制作与测试技术，实验二十一至二十四介绍全固态太阳能电池和染料敏化太阳能电池制作和测试技术，这些实验将会引起学生极大的兴趣。实验二十七至二十九介绍了与器件封装相关的光刻胶材料与封装技术。有机非线性光学材料与应用，这是一个与激光技术应运而生的领域，本着反映本学科最新知识和新技术，本教材设计了实验三十和三十一。介绍从强光场到弱光场下的双光子过程上转换，这是与常规荧光完全不同的发光机制。此外，实验十五介绍如何使用偏光显微镜观察液晶薄膜材料的形貌结构，了解液晶畴结构与液晶显示性能的关联性。实验二十、实验二十五、实验二十六、实验三十二分别设计了有机场效应晶体管、有机光敏性能测试和有机光存储实验，学生通过动手制作器件，了解其作为“智能卡”、复印机/打印机“光导鼓”和“光盘”的工作原理，激发学生学习兴趣、培养创新理念和创业能力。

2013 年作者获得江苏省高等学校重点教材建设资助项目资助，在此项目启动下参考了相关专著和文献，并结合多年来教学和科研的工作完成此稿。其中实验一至十二由王筱梅编写、实验十三至十五由梁作芹编写、实验十六和实验二十至二十二由丁平编写、实验十七至十九由周宇扬编写、实验二十三至二十五由陈硕然编写、实验二十六至三十二由叶常青编写。全书由叶常青、王筱梅和丁平进行了最后的汇总、修改和定稿。

在此，作者特别要衷心感谢国家自然科学基金项目（50273024，50673070，50973077，51273141 和 51673143）的资助，感谢江苏省高校优秀科技创新团队建设项目和江苏省优秀青年基金项目（BK 20170065）的资助。

借此机会，作者还要感谢实验室全体研究生，他们的研究结果进一步丰富了本教材的内容。最后感谢化学工业出版社给予的大力帮助。

由于编者水平有限，疏漏和不足在所难免，谨请批评指正。

编者

2017 年 9 月于苏州石湖

目 录

实验一	四苯基卟啉钯的制备与紫外-可见吸收光谱测定	1
实验二	可溶性硅酞菁薄膜的制备与吸收光谱测定	8
实验三	8-羟基喹啉铝的制备与荧光光谱	14
实验四	8-羟基喹啉铝量子产率的测定	19
实验五	8-羟基喹啉铝的瞬态光谱与荧光寿命	22
实验六	四苯基卟啉钯的荧光寿命与磷光寿命的测定	25
实验七	茚甲醛荧光化学传感性能测定	27
实验八	Stern-Volmer 猝灭常数的测定	31
实验九	二茂铁循环伏安曲线的测定	35
实验十	含紫精活性层电致变色器件的制作	40
实验十一	紫精电致变色器件性能测试	43
实验十二	电化学聚合制备聚苯胺薄膜	46
实验十三	聚苯胺电致变色膜表征	49
实验十四	二噻吩乙烯衍生物光致变色性质测定	52
实验十五	偏光显微镜测定液晶的光学织构	55
实验十六	真空手套箱操作	58
实验十七	真空镀膜技术制备 8-羟基喹啉铝薄膜	62
实验十八	有机电致发光器件的制作	65
实验十九	有机电致发光器件的测试	68
实验二十	有机场效应晶体管的制作与测试	71
实验二十一	有机全固态太阳能电池制作	75
实验二十二	有机太阳能电池性能测试	78

实验二十三	染料敏化太阳能电池的制备	83
实验二十四	染料敏化太阳能电池表征	87
实验二十五	酞菁铜光导鼓器件制备	90
实验二十六	含聚乙烯基吡唑光导鼓的制备与测试	93
实验二十七	环氧树脂胶的制备与光固化	96
实验二十八	甲基丙烯酸甲酯光刻胶的制备	98
实验二十九	光刻图形化实验	101
实验三十	苯乙烯吡啶盐双光子上转换性能测定	106
实验三十一	三线态-三线态湮灭上转换性能测定	109
实验三十二	光电存储器件的制作与性能测试	113
附录 1	化学软件简介	117
附录 2	常见溶剂的极性参数表	121

实验一 四苯基卟啉钯的制备与紫外-可见吸收光谱测定

一、实验目的

1. 学习四苯基卟啉及四苯基卟啉钯的制备方法；
2. 熟悉紫外-可见吸收光谱仪器的使用方法；
3. 掌握卟啉化合物的吸收光谱特征和溶剂效应、浓度效应对 Soret 带和 Q 带的影响规律。

二、实验原理

1. 卟啉化合物吸收光谱特征

分子受到一定频率 ($h\nu$) 的光波照射, 且当 $h\nu$ 值大于或等于该分子基态 (E_0) 与激发态 (E_1) 的能级之差 (ΔE) 时, 分子就会吸收该频率 ($h\nu$) 的光; 进而诱发价电子从基态跃迁至激发态 (见图 1-1), 吸收光谱记录的就是这一微观过程。

吸收光谱记录的是一条吸收强度与吸收波长的关系曲线 (图 1-2), 其中, 横坐标为波长 (λ , 单位 nm), 纵坐标对应着朗伯-比耳定律中的吸光度 (即 $A = \varepsilon \cdot c \cdot L$)。 A 是个相对值, 无量纲量。有时, 吸收光谱中的纵坐标用摩尔吸光系数 (ε) 表示, 其单位为 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ 。当样品的 ε 值大于 $10000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 表示样品的吸收能力强, 即在该波段的电子跃迁概率大。当 ε 值小于 $100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 则为弱吸收, 表示样品在该波段的电子跃迁概率小。

卟啉 (Porphyrins) 是叶吩外环带有取代基的同系物和衍生物的总称, 其结构为大环的“四吡咯”结构。由 20 个碳和 4 个氮原子构成共轭大环, 是 $4n+2$ 电子稳定的共轭体系, 具有芳香性。当其氮上 2 个质子被金属离子取代后即形成金属卟啉配合物 (Metalloporphyrins), 简称金属卟啉 (图 1-3)。

卟啉衍生物在可见光区域内存在 1 个 Soret 带和 4 个 Q 带 (图 1-2), 可以理解为前者为 $S_0 \rightarrow S_2$ 吸收, 后者为 $S_0 \rightarrow S_1$ 吸收。另一种解释是, 卟啉化合物的电子光谱吸收峰

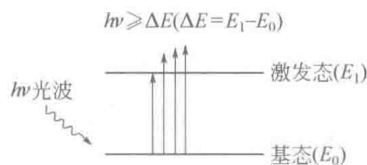


图 1-1 分子吸收一定频率 ($h\nu$) 的光发生电子跃迁

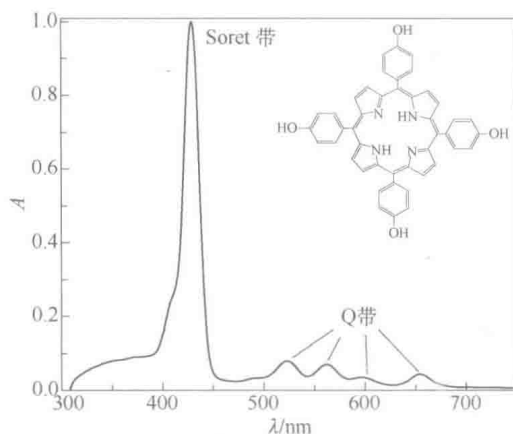


图 1-2 四(羟基苯基)卟啉紫外-可见吸收 (THF, $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

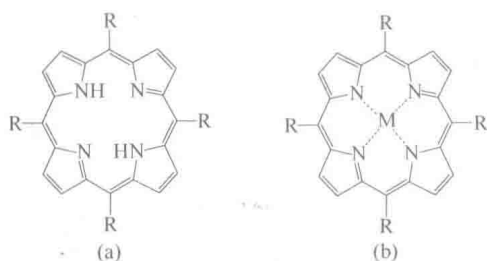


图 1-3 卟啉 (a) 与金属卟啉 (b) 结构通式
(其中 R 可接给电子基团和受电子基团, M 为金属离子)

是由于两个最高占据分子轨道 (HOMOS) 和两个最低空轨道 (LUMOS) 之间的 π - π^* 跃迁引起的, 并将其标记为 Q 带和 Soret 带。Soret 带是两个跃迁的线性偶合, 表现为强吸收; Q 带则是两个跃迁偶合相互抵消的结果, 因而表现为弱吸收。

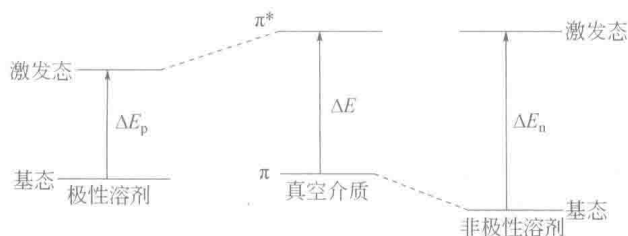
2. 卟啉化合物溶剂效应

物质的吸收光谱通常是在稀溶液中测试的, 因此溶剂对吸收光谱的影响不可忽视。分子的最大吸收峰位 (λ_{max}) 和摩尔吸光系数 (ϵ) 受溶剂极性影响的现象称为溶剂效应。

附录 2 列出常见溶剂的极性参数 [$E_{\text{T}}(30)$], $E_{\text{T}}(30)$ 越大, 表示溶剂的极性越大。

四苯基卟啉的 π - π^* 跃迁吸收带在极性溶剂中通常会发生红移, 而在非极性溶剂中则会发生蓝移。这是由于四苯基卟啉激发态的极性大于其基态的极性, 随着溶剂极性增大, 激发态的溶剂化作用使其轨道的能量降低的程度大于基态降低的程度, 溶剂极性愈大, 激发态能级降低程度愈大, 致使吸收峰位愈发红移。如图 1-4 所示:

$$\Delta E_{\text{p}} < \Delta E < \Delta E_{\text{n}}$$

图 1-4 溶剂的极性对 π - π^* 跃迁影响

3. 四苯基卟啉及钯配合物的制备

四苯基卟啉 (TPP) 是通过吡咯和苯甲醛在丙酸中回流得到, 相应的金属配合物 (MTPP) 是在适当的有机溶剂中与所要引入的金属盐类进行回流得到 (图 1-5)。

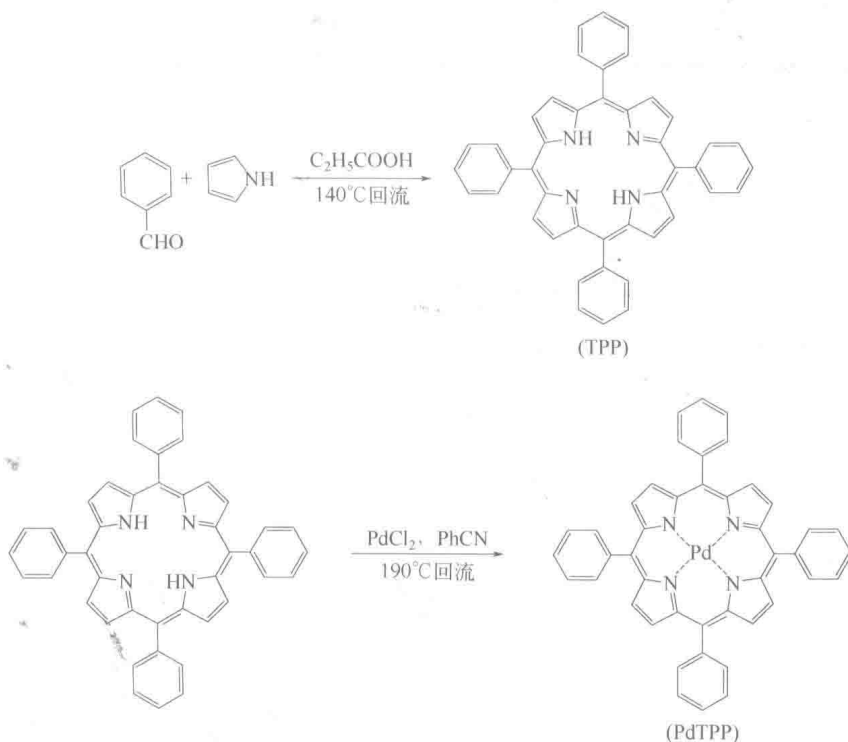


图 1-5 四苯基卟啉 (钯) 的合成路线

卟啉和金属卟啉均为高熔点的深色固体, 多数不溶于水和碱, 但能溶于无机酸; 对热非常稳定。如四苯基卟啉 (TPP) 和四苯基卟啉钯 (PdTPP) 的熔点 (mp) $> 300^{\circ}\text{C}$ 。TPP 的分解温度 (T_d) 为 310°C , PdTPP 的分解温度 (T_d) 为 350°C 。TPP 的分子离子峰 (M^+) 为 614.25, PdTPP 的分子离子峰 (M^+) 为 718.13。TPP 的 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, Me_4Si) δ : -2.751 (s, 2H, NH), 8.227 (s, 8H), 7.761 (m, 12H), 8.819 (s, 8H)。四苯基卟啉钯 (PdTPP) 的 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, Me_4Si) δ : 8.83

(s, 8H), 8.19、8.21 (d, 8H, $J=7.8\text{Hz}$), 7.76、7.78 (d, 12H, $J=7.8\text{Hz}$)。

三、实验仪器与试剂

仪器：紫外-可见吸收光谱仪，有机制备装置等。

试剂：苯甲醛、新蒸吡咯、丙酸、乙醇、三氯甲烷、石油醚、苯甲腈、 MgSO_4 、DMF、正己烷、乙酸乙酯、 PdCl_2 和四苯基卟啉。

四、实验步骤

1. 材料制备

(1) 四苯基卟啉 (TPP) 的制备

将 2.12 g (20 mmol) 的苯甲醛和 50 mL 丙酸加入到 500 mL 三口烧瓶里，在搅拌下升温至 140°C (回流) 后，将溶于 1.40 g (21 mmol) 新蒸吡咯的丙酸 (30 mL) 慢慢滴加入烧瓶中，滴加完毕后继续回流反应 2 h，冷却至室温，加少量的乙醇，静置，过滤，得到紫褐色粗产品。

将粗产物通过柱色谱法分离，其流动相为三氯甲烷-石油醚 (3:1)，最后得到紫色粉末。

(2) 四苯基卟啉钯 (PdTPP) 的制备

将四苯基卟啉 (TPP) (0.154 g, 0.25 mmol) 和 PdCl_2 (0.022 g, 0.125 mmol) 溶在苯甲腈溶剂中，在 190°C 油浴回流反应 90 min，冷却至室温，减压蒸馏除去残留的苯甲腈，残液置于 100 mL 圆底烧瓶中，再加入 20 mL 的氯仿，用无水 MgSO_4 干燥过夜。

浓缩氯仿溶液，通过柱色谱进行分离，流动相为三氯甲烷-石油醚 (3:1)，得到砖红色四苯基卟啉钯 (PdTPP)。

2. 吸收光谱测试

(1) 溶液配制

用电子天平准确称取 3~5 mg 的四苯基卟啉，倒入 10 mL 容量瓶中，用乙酸乙酯溶剂溶解并稀释至刻度，配制成浓度约为 $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的溶液再准确配制 $1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、 $5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 和 $10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 三种浓度的乙酸乙酯溶液。

再用电子天平准确称取 3~5 mg 的四苯基卟啉，倒入 10 mL 容量瓶中，分别用正己烷和 DMF 作溶剂溶解并稀释至刻度，配制得到 $5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的正己烷和 DMF 溶液。

(2) 吸收光谱测定

溶剂效应测试：首先从空白的正己烷溶剂扫描基线 (横坐标为波长，通常范围在 250~800 nm)；再测试 $5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 四苯基卟啉的正己烷溶液的吸收光谱，读取 Soret 带和 Q 带的吸收峰位 (λ_{max}) 值和吸光度，并计算摩尔吸光系数 (ϵ)。按类似的

方法, 将另外两种不同溶剂(乙酸乙酯和 DMF)的四苯基卟啉溶液(浓度均为 $5 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 在紫外-可见光谱仪上测定其吸收光谱, 读取 Soret 带和 Q 带的吸收峰位 (λ_{max}) 值和吸光度并计算摩尔吸光系数 (ϵ)。

浓度效应测试: 在紫外-可见光谱仪上测定三种不同浓度 ($1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $5 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的四苯基卟啉乙酸乙酯溶液的吸收光谱, 读取 Soret 带和 Q 带的吸收峰位 (λ_{max}) 值和吸光度并计算摩尔吸光系数 (ϵ)。

分别往三个盛有 TPP 的 DMF 溶液 (3 mL , $5 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的烧杯中迅速注入 0.3 mL 、 0.6 mL 和 0.9 mL 的水, 测试 TPP 随着不良溶剂水的比例由 10%、20% 增加到 30% 后其吸收光谱的变化情况。

3. 数据处理

(1) 结构表征 (表 1-1)

表 1-1 四苯基卟啉 (TPP) 与四苯基卟啉钯 (PdTPP) 的产率、熔点及核磁数据

化合物	产率/%	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	^1H NMR 数据
TPP			
PdTPP			

(2) 溶剂效应 (表 1-2)

表 1-2 四苯基卟啉 (TPP) 吸收光谱的溶剂效应

溶剂	波长扫描范围	Soret 带	Q 带
		吸收峰位 (吸收强度)	吸收峰位 (吸收强度)
正己烷			
乙酸乙酯			
DMF			

(3) 浓度效应 (表 1-3 和表 1-4)

表 1-3 乙酸乙酯中四苯基卟啉 (TPP) 吸收光谱的浓度效应

浓度	Soret 带	Q 带
	吸收峰位 (吸收强度)	吸收峰位 (吸收强度)
$1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
$5 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
$10 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		

表 1-4 不同水含量的四苯基卟啉 (TPP) 吸收光谱的浓度效应

水的体积分数	Soret 带	Q 带
	吸收峰位 (吸收强度)	吸收峰位 (吸收强度)
10%		
20%		
30%		

五、紫外-可见光谱器简介

紫外-可见吸收光谱仪包括光源、单色仪、样品池、光电倍增管和光子计数器等(图 1-6 所示)。测试时,首先是光源发射多波长连续光经过单色仪分光,按波长顺序依次进入样品池辐照样品溶液,经过样品池的透过光(I)再依次经过光电倍增管和光子计数器测定其强度。

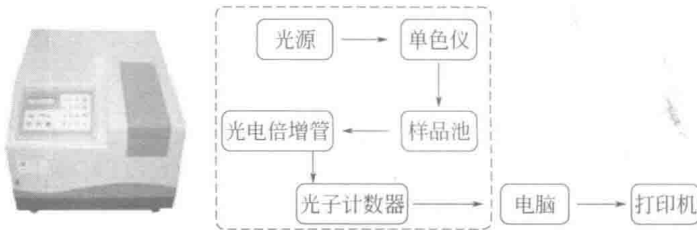


图 1-6 吸收光谱测试装置示意图

在单光路系统中,先测定溶剂对各个单色光的透射强度 $I_0(\lambda)$,然后测定样品对各个单色光的透射强度 $I(\lambda)$ 。吸收池有石英池和光学玻璃池,石英比色皿在紫外-可见区和近红外区的透过率很高,可测紫外-可见吸收光谱和近红外吸收光谱;玻璃比色皿在紫外区有吸收,不能用来测定紫外区吸收光谱。

使用紫外-可见-近红外吸收光谱仪测得的紫外-可见-近红外吸收光谱,描述的是在近紫外-可见-近红外光谱区域内(200~1000 nm)某一样品对不同波长单色光的吸收强度的变化情况。紫外-可见吸收光谱(简称为吸收光谱)反映的是分子吸收某一光波后引起的价电子跃迁,故又称为电子光谱。

紫外-可见吸收光谱通常用横坐标表示波长(λ ,单位 nm),纵坐标表示摩尔吸光系数(ϵ ,单位 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)或吸光度(A ,无量纲)。测试溶液样品时需注明所用的溶剂和配制浓度(一般在 $1 \times 10^{-6} \sim 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。

有机光电化合物的紫外吸收光谱,一般在溶液中测定,对溶剂的选择尤为重要。同一样品在不同溶剂中其吸收光谱不尽相同,有时引起吸收峰位的位移、有时引起吸收形状的改变、有时则影响着吸收强度。一般地,极性溶剂的影响大于非极性溶剂。

在进行吸收光谱测试时,所用的溶剂在测量波段应是透明的,表 1-5 列出常用溶剂使用波长的极限,在极限以上的溶剂是透明的,在极限以下则有吸收而引起干扰。

表 1-5 常见溶剂的最低使用波长极限

溶剂	最低波长极限/nm	溶剂	最低波长极限/nm
水	210	丙酮	330
甲醇	215	异丙醇	215
乙醇	215	正丁醇	210

续表

溶剂	最低波长极限/nm	溶剂	最低波长极限/nm
甘油	230	苯	280
二氯甲烷	235	乙醚	210
氯仿	245	正己烷	210
四氯化碳	265	环己烷	210

六、思考与讨论

1. 在朗伯-比耳定律中 (即 $A = \varepsilon \cdot c \cdot L$), 吸光度 A 是个相对值, 没有单位。请指出摩尔吸光系数 (ε) 的单位是什么?

2. 当测试四苯基卟啉 (TPP) 的吸收光谱时, 如果使用的溶剂分别为四氯化碳、乙醇和丙酮时, 请问如何选定波长扫描范围?

3. 卟啉的 Soret 吸收带和 Q 吸收带对应着哪些能级的跃迁?

4. 浓度效应对卟啉 Soret 吸收带和 Q 吸收带有什么影响, 简述其原因。

5. 结合卟啉在不同溶剂中吸收光谱的变化, 四苯基卟啉在不同溶剂 (如正己烷、乙酸乙酯和 DMF) 中的紫外可见吸收光谱: 在 420 nm 左右有一最大吸收峰为卟啉的 Soret 带; 在 515 nm、552 nm、592 nm、648 nm 左右分别有 4 个小的吸收峰, 称为 Q 带。从溶剂对吸收光谱的影响可以看出, 随溶剂极性由正己烷、乙酸乙酯到 DMF 依次增大, Soret 带和 Q 带均发生红移。说明吸收光谱的红移的原因是什么? 倘若发生蓝移则原因又将会是什么?

6. 试述在四苯基卟啉的 DMF 溶液中加入不同体积分数的水时, TPP 吸收光谱的变化情况, 原因何在?

实验二 可溶性硅酞菁薄膜的 制备与吸收光谱测定

一、实验目的

1. 学习有机薄膜材料的制备方法；
2. 了解可溶性硅酞菁的制备方法；
3. 巩固有机化合物吸收光谱测试方法；
4. 掌握酞菁配合物吸收光谱（Soret 带和 Q 带）特征。

二、实验原理

1. 酞菁化合物

酞菁化合物 (H_2Pc) 是由 4 个苯并吡咯通过氮原子共轭相连形成的大环结构，其结构与卟啉环颇为类似。酞菁环是由 8 个 N 原子和 16 个 sp^2 杂化的 C 原子组成的芳香大环共轭体系，是 $4n+2$ 电子稳定共轭体系，具有芳香性。当其氮上 2 个质子被金属离子取代后即形成金属酞菁配合物 [图 2-1 (a)]。酞菁中心氮原子具有碱性，N—H 键具有酸性，即可失去两个质子生成二价阴离子 (Pc^{2-})，也可接受两个质子生成二价正离子 (H_4Pc^{2+})。因此，酞菁配体的配位能力很强，几乎可以和周期表中所有的金属原子配位形成酞菁配合物 [图 2-1 (b)]。酞菁化合物和金属酞菁的溶解性差，这影响其加工性。

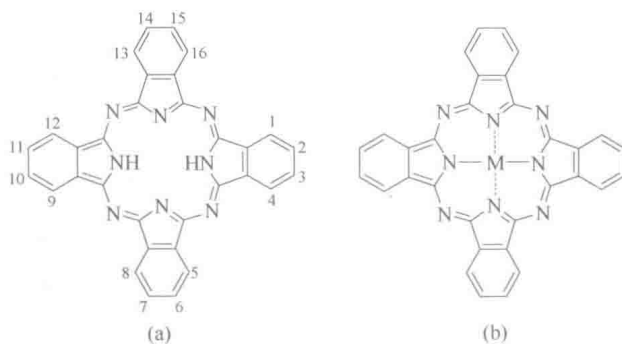


图 2-1 酞菁与金属酞菁分子结构

酞菁化合物有两个特征吸收带(图 2-2): 短波段的吸收带(位于 350 nm 附近)称作 Soret 带(又称为 B 带); 长波段的吸收带称作 Q 带, 位于 700 nm 附近。B 带和 Q 带均为 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 其中 Q 带对酞菁的光电性能影响起着决定性作用。当酞菁与金属离子(如碱金属)的配位主要为静电作用时, 金属离子对 Q 带影响不大; 当酞菁与金属离子(如过渡金属)以共价键配位时, Q 带明显发生红移。酞菁分子中心金属离子与一些配体形成轴向配合物, 除了可以改善溶解性外, 特别是从平面构型向立体构型转化后, 阻碍酞菁环之间的相互作用, 减少聚集态形成, 提高光学活性。

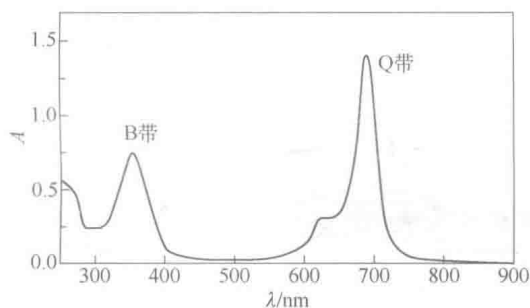


图 2-2 酞菁化合物结构与特征吸收光谱

2. 可溶性硅酞菁制备

以 50 mL 正丁醇作为溶剂, 加入 0.05 g 二氯硅酞菁, 1 g K_2CO_3 , 缓慢升温至回流温度, 反应 36 h, 停止反应后待温度降至室温时取出反应液, 过滤。滤渣先用蒸馏水冲洗 3 次, 再用无水乙醇冲洗 2 次, 待干燥后用二氯甲烷冲洗, 保留洗液, 待洗液中的二氯甲烷挥发完后会出现蓝色粉末状样品, 即为正丁氧基硅酞菁。产率为 90%, 合成路线如图 2-3 所示。

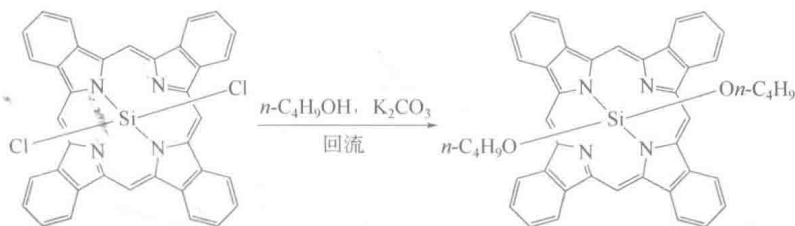


图 2-3 正丁醇取代硅酞菁 $[Pc-Si(OC_4H_9)_2]$ 的合成路线

3. 有机薄膜制备方法

(1) 真空沉积法

真空沉积法又称为热蒸镀法, 是在高真空(1×10^{-4} Pa 或更低)的条件下, 通过加热有机材料使之达到饱和蒸气压升华成气态, 最终沉积在衬底上形成薄膜。大部分的有机小分子都可以通过真空蒸镀技术制备薄膜, 特别是对于一些难溶的化合物, 如

酞菁铜和并五苯等材料。真空蒸镀成膜过程中，基板温度和沉积速率两个参数对薄膜的形态和器件的性能有很大的影响，如基板温度保持在室温时蒸镀的并五苯薄膜呈现高度有序形态。

(2) 溶液加工法

高分子和有些有机化合物的薄膜也可用溶液法制备，由于此法可实现低温、均一、快速、大面积的制备，是有机电子学与硅电子学（无机电子学）竞争的优势所在。最常用与简单的有机薄膜制备方法有旋涂法（spin-coating）和滴注法（drop-casting），它们对仪器的要求不高，可在大气室温的环境下制备。

滴注法是直接将溶液滴在玻璃基片或硅基片上，让其自发随着溶剂铺展开，充满整个基片，待溶剂自然挥发后，即可在基片上得到一层微米级的有机薄膜，如图 2-4 所示。

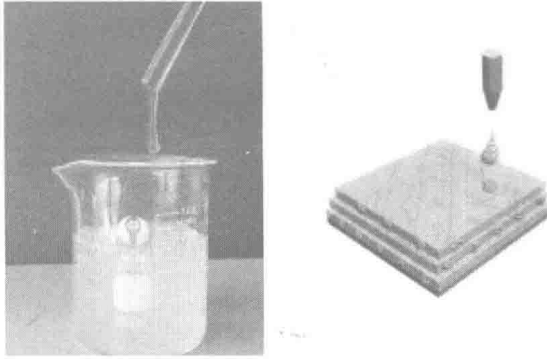


图 2-4 滴注法制备有机薄膜示意图

旋涂法具体操作过程如下：

- ① 首先将玻璃基片或硅基片放置在旋涂机的转盘中心；
- ② 开动旋涂机抵挡速，然后将溶液滴在基片中心，称为滴胶；滴加量由基片大小和溶液浓度决定，滴加量少会导致涂胶不均匀，量大了会导致溶液流出，污染旋涂机；
- ③ 加速旋转、甩胶、挥发溶剂，即可在基片上得到一层微米级的有机薄膜（图 2-5）。

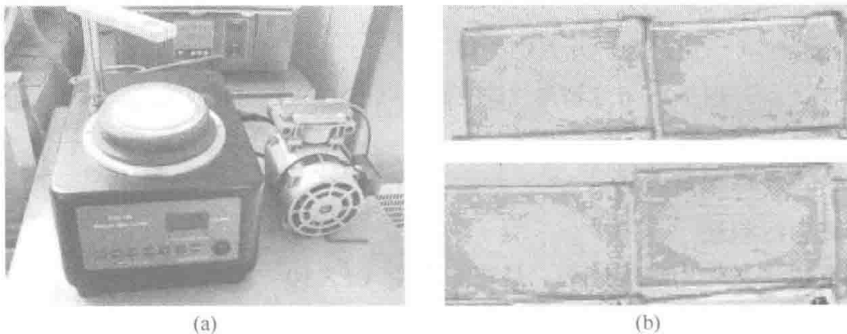


图 2-5 旋涂机 (a) 和制备的薄膜实物照片 (b)