



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

Molecular Materials and Thin Film Devices

分子材料与 薄膜器件

贺庆国 胡文平 白凤莲 等编著



化学工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

Molecular Materials and Thin Film Devices

分子材料与 薄膜器件

贺庆国 胡文平 白凤莲 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书内容涉及材料、化学、电子学及物理等学科,是目前我国分子材料领域较为全面和系统的一部专业技术著作。根据作者多年来从事该领域研究工作的经验,结合当前最新的文献报道,以材料科学和化学学科为出发点,深入浅出地叙述有机半导体材料的设计思想、合成方法、电子过程、器件的原理及其应用。其中,有机集成电路是实现器件全有机化的基础,在书中作了较为详细的介绍。

全书内容与国内有机分子电子学的发展密切相关,不仅可以作为高等院校的本科生及研究生的教材,更是有机光电子学领域研究工作者的的重要参考书,也是引导年轻人步入有机半导体材料研究领域的敲门之砖。

图书在版编目(CIP)数据

分子材料与薄膜器件/贺庆国等编著. —北京:化学工业出版社, 2010.10
ISBN 978-7-122-09322-6

I. 分… II. 贺… III. ①半导体材料②半导体器件
IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 158552 号

责任编辑:成荣霞
责任校对:蒋 宇

文字编辑:管景岩
装帧设计:王晓宇

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 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张19½ 彩插1 字数381千字 2011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: 68.00 元

版权所有 违者必究

序

分子材料与薄膜器件近三十年来发展迅速，已经由纯科学研究迈向了实用化阶段，正在向产业化前进。有机分子材料最典型的特点是分子中含有非定域的 π -电子结构，分子间的作用力较弱，主要是以诸如范德华力等非成键相互作用而凝聚成固体。由此，材料的性质基本上取决于分子本身的性质和凝聚态结构。

花样繁多的分子材料可以通过化学方法合成，将具有各种功能的结构单元通过分子设计创造出性质各异的材料来，因而具有多样性。而且与无机半导体材料相比，价格便宜，可以简单而方便地制备出轻而薄的器件，甚至可以将薄膜制备在可折叠的柔性衬底上，制造出具有特殊形状的有机薄膜器件。目前，已经开发出诸如柔性彩色显示屏、柔性光伏电池、薄膜 FET 和传感器、白光照明等器件，正在稳步向实用化方向发展。因而，分子材料被誉为新一代有机光电子材料。

编著者根据多年来从事该领域研究工作的经验，并结合当前的最新进展，总结撰写了该书，深入浅出地叙述了分子材料的设计思想、合成方法、电子过程、器件的原理及其应用。有机集成电路是实现器件全有机化的基础，碳材料——碳纳米管和石墨烯是近年来十分热门的研究课题，在书中对其研究进展和应用前景作了较为详细的介绍，具有系统性和可读性。在器件应用方面，最基本的性质是利用分子材料的电子过程，所以将与电子过程的相关概念进行了简单的阐述。

本书内容涉及材料、化学、电子学及物理等学科，可以作为高等院校本科生及研究生的教材，也是从事有机光电子学领域研究工作者的的重要参考书，将为我国有机半导体材料和器件研究领域的发展起促进作用。



2010 年 11 月于北京

前 言

有机分子材料与薄膜器件目前已经由基础研究走向产业化阶段,以有机电致发光材料和器件为代表,现不仅在数码相机、手机屏等得以应用,而且已开发出新一代薄膜大屏幕显示器件,如超薄型彩色电视,在固体照明方面也开始有产品出现。有机半导体材料在光伏电池、薄膜传感器、有机薄膜场效应二极管等器件方面也获得了突飞猛进的发展。这些成就使分子材料迅速成为新一代先进材料。与其相应,有机分子电子学已成为一门重要的研究领域,在国际上发展迅速,方兴未艾。有机薄膜器件具有超薄、轻、制备简单、价格低、效率高以及可以做成柔性和任意形状等其他材料无可比拟的优点,特别值得提出的是,如能将这些器件实现全有机化将是电子器件的一场深刻的革命,而且为开发新能源和解决环境污染也将起巨大的作用。同样,我国也开展了广泛研究工作。

本书全面系统地介绍了分子材料的特点以及实用的制备、纯化和表征方法,并以理论分析与试验相结合,阐明了分子材料在薄膜器件方面的应用,包括有机电致发光器件、有机光伏电池、有机场效应二极管、有机传感器等器件的制备及其发展前景。对于当前研究热点课题之一——碳纳米管和石墨烯也进行了系统和详细的论述和展望。

本书是作者根据所从事有机半导体材料和器件的研究经验体会,并结合在该领域的研究进展情况,加以整理编写而成的。目的是从化学和材料角度出发,对有机分子材料领域的研究现状、重要进展及其应用前景介绍给广大读者。第1章由白凤莲和蔺洪振编写,第2章由王成亮和胡文平编写,第3章由李荣金和胡文平编写,第4章由张亚杰和胡文平编写,第5章和第6章由贺庆国和白凤莲编写,第7章由贺庆国和付艳艳编写,第8章由王文龙编写。感谢刘伟为本书录入及绘图所做的无私奉献。

有机光电子材料和器件的研究发展迅猛,新概念及新成果层出不穷,因此编者所写的内容仍然会挂一漏万。希望本书能起到抛砖引玉的作用,能为广大从事分子材料和器件研究的科研人员,以及高校研究生提供参考。真切希望广大读者提出宝贵意见。

编者

2010年10月

目 录

第 1 章 分子材料电子过程导论	1
1.1 导言	1
1.2 分子材料的结构特点和性质	2
1.2.1 分子材料的组成	2
1.2.2 分子材料的构型	2
1.2.3 分子材料的聚集态	2
1.3 分子材料的电子过程	3
1.3.1 有机分子的光物理过程	3
1.3.2 激发态的电子能量转移	7
1.4 薄膜器件中相关的基本光、电子性质	9
1.4.1 共轭聚合物中的几种激发态形式	10
1.4.2 共轭聚合物中的链间相互作用	13
1.4.3 共轭聚合物与电子受体之间的光诱导电荷转移	16
1.5 载流子的产生和迁移	17
1.5.1 载流子	17
1.5.2 载流子的迁移率	18
1.5.3 影响迁移率的因素	18
参考文献	19
第 2 章 有机场效应半导体材料	23
2.1 简介	23
2.1.1 有机场效应半导体材料的发展概况	23
2.1.2 表征有机场效应半导体材料性能的主要参数	23
2.1.3 有机场效应半导体材料的特点	23
2.1.4 有机场效应半导体材料的分类	24
2.2 有机小分子半导体材料	25
2.2.1 p 型小分子半导体材料	25
2.2.2 n 型小分子半导体材料	45
2.3 聚合物半导体材料	53
2.3.1 p 型聚合物半导体材料	53
2.3.2 n 型聚合物半导体材料	56
2.4 有机半导体材料常用合成方法	58
2.4.1 羟醛缩合反应	58
2.4.2 Diels-Alder 反应	58
2.4.3 傅-克酰基化反应	59
2.4.4 亲核取代反应	59
2.4.5 氮杂环的成环反应	60

2.4.6 Ullmann 反应	60
2.4.7 Suzuki 反应	60
2.4.8 Stille 反应	61
2.4.9 Grignard 反应	61
2.4.10 Sonogashira 反应	62
2.4.11 Heck 反应	62
2.4.12 Wittig 反应	62
2.5 有机场效应材料的提纯与分离	63
2.5.1 重结晶	63
2.5.2 柱色谱	63
2.5.3 物理气相沉积	63
2.5.4 索氏提取法	64
2.6 回顾和展望	64
参考文献	65
第3章 有机场效应晶体管	84
3.1 简介	84
3.1.1 有机半导体和无机半导体的不同	84
3.1.2 有机场效应晶体管简介	85
3.2 有机半导体中的载流子传输	88
3.2.1 有机半导体的分子排列	88
3.2.2 有机半导体中的载流子传输机制	88
3.2.3 影响迁移率的材料结构因素	90
3.3 有机场效应晶体管的电极	91
3.4 有机场效应晶体管的绝缘层	93
3.4.1 氧化物绝缘层	93
3.4.2 聚合物绝缘层	93
3.4.3 自组装单/多层膜绝缘层	95
3.5 有机薄膜场效应晶体管	96
3.5.1 聚合物薄膜晶体管	96
3.5.2 小分子薄膜晶体管	98
3.5.3 薄膜晶体管的溶液加工技术	101
3.6 有机单晶场效应晶体管	103
3.6.1 有机单晶场效应晶体管的研究意义	103
3.6.2 有机半导体单晶的生长	104
3.6.3 有机单晶场效应晶体管的构筑	111
3.6.4 有机单晶场效应晶体管的性能	115
3.6.5 有机单晶场效应晶体管中材料的结构-性能关系	116
3.7 总结与展望	116
参考文献	117
第4章 有机电路	124
4.1 基于有机场效应晶体管有机电路的构建方法	124
4.1.1 真空蒸镀沉积有机半导体层	124

4.1.2	溶液法制备有机半导体层	125
4.1.3	喷墨式打印法	126
4.1.4	热转移法和直接转移法	127
4.2	有机电路	129
4.2.1	有机逻辑电路	129
4.2.2	有机显示器的驱动电路	132
4.2.3	电子纸	134
4.2.4	RFID 标签	138
4.3	基于有机单晶场效应晶体管的有机电路	141
4.4	展望	147
	参考文献	148
第 5 章	有机太阳能电池	153
5.1	导言	153
5.2	有机太阳能电池器件	154
5.2.1	器件结构	154
5.2.2	器件结构的界面修饰	156
5.3	有机光伏电池光电转换的基本过程及原理	157
5.3.1	光电转换的基本过程	157
5.3.2	电池器件表征的基本参数	161
5.4	具有 π -共轭系统的有机材料的分子工程	163
5.4.1	分子结构与带隙	163
5.4.2	调控材料带隙的策略	165
5.5	用于太阳能电池的聚合物材料	169
5.5.1	聚噻吩类材料	169
5.5.2	由给-受体单元构成的共聚物	171
5.6	有机小分子光伏材料	178
5.6.1	有机小分子光伏材料的特点	178
5.6.2	有机小分子光伏材料分类及性质	178
5.7	问题与展望	187
	参考文献	190
第 6 章	有机电致发光材料与器件	192
6.1	引言	192
6.2	有机发光器件与材料基础	193
6.2.1	有机电致发光器件	193
6.2.2	有机发光材料分类	198
6.3	有机发光材料的合成及性质	200
6.3.1	有机金属(钯)催化的偶联反应	200
6.3.2	常用偶联反应	201
6.4	有机小分子发光材料	205
6.4.1	有机小分子材料结构特点和分子设计	205
6.4.2	螺环化合物	206
6.4.3	含联二萘结构单元的发光材料	214

6.4.4	多芳胺类材料	222
6.4.5	四苯基甲烷类化合物	226
6.4.6	树枝状化合物	229
6.5	白光照明	231
6.5.1	能量转移型主客体器件	233
6.5.2	多层膜发光器件	233
6.5.3	发光材料与高分子共混	234
6.5.4	单一聚合物器件	234
6.5.5	展望	237
	参考文献	238
第7章	有机分子传感器材料与器件应用	241
7.1	导言	241
7.2	电化学传感器	243
7.2.1	电化学传感器的设计原理	243
7.2.2	电化学传感器的应用	243
7.3	荧光传感器	246
7.3.1	荧光化学传感器简介	246
7.3.2	荧光传感器的检测机制	247
7.3.3	荧光传感器的应用	250
7.4	生色传感器	259
7.4.1	生色传感器简介	259
7.4.2	生色传感器的生色机理	259
7.4.3	生色传感器的研究进展	260
7.5	含有特殊结构的材料在化学传感器中的应用	262
7.5.1	冠醚及其衍生物	263
7.5.2	环糊精及其衍生物	264
7.5.3	杯芳烃及其衍生物	266
7.6	基于共轭聚合物的化学传感器	267
7.6.1	共轭聚合物信号放大机理	267
7.6.2	共轭聚合物的应用实例	268
7.7	薄膜化学传感器	273
7.8	展望	275
	参考文献	276
第8章	全碳 π-共轭体系：碳纳米管与石墨烯	283
8.1	引言	283
8.2	石墨烯卷曲形成纳米管：手性指数	285
8.3	石墨烯与碳纳米管的电子能带结构	287
8.4	碳纳米管与石墨烯的合成技术	291
8.4.1	碳纳米管的制备方法	291
8.4.2	石墨烯合成研究：“自上而下”与“自下而上”	294
8.5	基于碳纳米管与石墨烯的场效应晶体管研究略述	297
	参考文献	301

第 1 章 分子材料电子过程导论

1.1 引言

有机分子材料又称为有机固体^[1,2]，通常指具有 π -电子结构，具备特殊光、电、磁性质的有机光电子材料，包括共轭聚合物和小分子材料，俗称为有机半导体材料。在组成薄膜器件呈固态时，与无机半导体材料相比，分子间的作用力属于范德华力，因此分子间的相互作用很弱，材料表现出来的性质就主要取决于分子本身的性质，故称之为分子材料。

有机半导体材料的研究已有 50 多年的历史^[3]，在这短短的五十年，有机半导体材料和器件已经从纯基础研究走向了实用阶段，显现出有机光电子材料的优良品质；如有机材料的分子结构可根据性能需要进行设计；将各种功能单元排列组合，可以合成出结构与性能变化无穷的分子材料。可以方便地制备薄膜器件，特别是可以制成轻且薄的柔性薄膜，甚至于是可以折叠的薄膜器件，因此有机半导体及其相关器件的研究又被称为“有机电子学”或“塑料电子学”的研究。1987 年，柯达公司的邓青云（C. W. Tang）等发现了以八羟基喹啉铝为发光材料的有机薄膜发光二极管^[4]，为有机半导体材料的应用开辟了实用阶段的先河。特别是 2000 年诺贝尔化学奖授予了 Alan Heeger、Alan MacDiarmid 和 Hideki Shirakawa 三位科学家^[5]，奖励他们在导电聚合物方面的伟大发现。此后，该领域的研究更加蓬勃发展，诸多有机半导体光电功能器件被陆续开发出来。有机光电子材料在器件应用方面走上了一个全新的时代。除有机发光二极管（OLED）在平板彩色显示的应用之外，如索尼公司已生产出厚度只有 3mm 的 47 英寸彩色电视机。另外，手机及数码相机的显示屏都已经用上了 OLED 产品^[6,7]。OLED 在白光照明方面也取得了重大进展^[8]。

除此之外，有机光伏太阳能电池^[9,10]、薄膜场效应管^[11,12]、薄膜化学传感器^[13,14]、有机激光器等^[15]都已有实际应用的器件产品，正在向产业化迈进。

科学家们在不断研究改善器件工艺的同时，设计合成新型材料，以扩展有机光电材料的种类、调控材料的性质仍是提高器件性能的根本途径。作为新一代有机光电子材料，材料的制备是基础，研制出适合于器件性能需求的新材料是化学家和材料学家的责任。作者根据多年从事有机光电子材料的研究经验，将以深入浅出的方式介绍有机半导体材料的分子设计，合成制备方法及其在 OLED、薄膜场效应管、光伏太阳能电池以及化学传感器等器件方面的研究进展；同时，还将介绍

纯碳材料——碳纳米管及石墨烯方面的最新进展。

1.2 分子材料的结构特点和性质

自从发现芳香族化合物蒽有导电性以来,有机光电导材料、有机导体、有机电致发光材料、导电聚合物、有机光伏材料、碳纳米管、石墨烯等分子材料受到广泛的研究。与无机半导体材料相比,分子材料尽管结构可以千变万化,但其特点是分子中都具有 π -电子结构,即具有非定域电子,它的一切性质都来自于与 π -电子结构相关的电子过程,分子间的相互作用力是通过范德华力的弱相互作用而不是无极半导体的共价键作用实现的,这是作为分子材料或有机固体的最大特点。

1.2.1 分子材料的组成

从分子材料的结构组成,可以划分为芳香族化合物,如蒽、蒹、并四苯、并五苯等,随苯环数目的增加,非定域的 π -电子数增加;石墨烯、 C_{60} 、碳纳米管也可以看成这类材料的扩展;另外,芳杂环类化合物也是一类重要的分子材料,如聚噻吩、聚吡咯等。

从分子材料的性质可以分为光电导材料,如酞菁类化合物、聚乙烯吡唑和三硝基苄酮的电荷转移复合物等;导电聚合物,如聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩等;电致发光材料及有机光伏材料等等。

通常还把有机半导体材料分为聚合物和有机小分子材料两大类。

借助于无机半导体概念,根据分子材料的电子性质还可以分为 p 型和 n 型材料,分别对应于空穴材料和电子材料。如带芳胺(三苯胺)的化合物一般是典型的空穴传输材料;八羟基喹啉铝是典型的电子传输材料;具有 π -共轭链的聚对亚苯基乙炔既具有空穴传输能力,又具有电子传输能力,所以它在器件中的作用取决于与之相配合的材料性质。

1.2.2 分子材料的构型

由分子构型还可以分为线性分子,如含碳-碳共轭链的线性分子聚乙炔;平面分子,如酞菁类化合物;或具有星形结构、树状结构及螺环结构的三维立体分子。这些化合物将在本书第 6 章有机发光材料中作详细介绍。

1.2.3 分子材料的聚集态

作为薄膜器件,分子材料在应用中大都为固体薄膜状态,因此必须考虑到在聚集态分子间的相互作用。在分子材料中,通常分子间的相互作用力为 π - π 重叠相互作用、氢键相互作用、静电力相互作用、疏水-亲水作用等等。所得到的聚集态有结构有序的晶体或结构无序的非晶态;这种聚集态的结构也会直接影响器件的电子性质,如迁移率的大小、发光效率等。

1.3 分子材料的电子过程

分子材料的器件应用都涉及其电子过程，即载流子的生成及传输过程；但是在器件应用中，该电子过程发生在薄膜状态下，在复杂的有机体系中，这不是一个简单的过程，除与分子的电子结构直接相关外，分子间的相互作用、电子-电子耦合、电子-声子耦合等也都会有影响。所以，从理论上讲是十分复杂的，有时致使化学家感到陌生和难以理解。在本书中我们将尽量避免深奥的理论物理概念和复杂的数学表达式，而是由从事有机半导体材料和化学研究的角度，深入理解其理论模型的由来及电子过程的本质，简单叙述有机半导体材料中电子过程的最基本的概念。

1.3.1 有机分子的光物理过程

首先，让我们来讨论分子分散情况下的有机分子的光物理性质。分子的激发态可以用简化的 Jablonski 图来表示（图 1-1），这是指在理想状态下，处于分子分散情况下有机分子的跃迁性质。在分子材料的激发态研究中，一般假定，在稀溶液中，若溶剂分子与溶质分子不存在特殊强相互作用的情况下，可以粗略认为是分子分散状态，分子的激发态可以用 Jablonski 图来表示。

有机固体材料的电子性质取决于分子内的电子态，电子跃迁决定光谱性质。例如一个含 π 键的有机分子，当分子处于基态时，处在分子轨道内的两个电子自旋

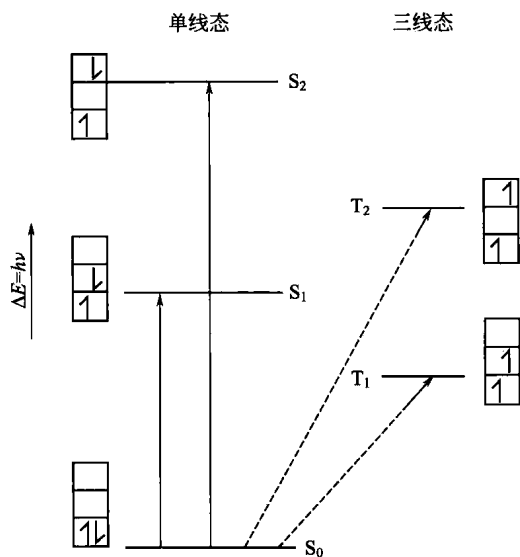


图 1-1 具有 π 电子的分子所具有的电子态示意图

方向相反，这种电子态称为单线态基态。当它吸收一个光子后，一个电子由最高占有轨道激发到最低空轨道，如果电子在这个激发过程中自旋方向保持不变，所形成的激发态叫做单线态。因为这个跃迁过程从量子力学来说是允许的，所以跃迁几率高且是一个快速的过程。如果在激发过程中这个电子的自旋方向发生了翻转，即自旋方向变为与原来的成对电子相同，那么这个新的激发态称为三线态。因为这个电子自旋方向翻转的过程从量子力学观点是属于禁忌的，所以其跃迁几率低。分子所有可能的电子态^[16]如图 1-1 所示。

(1) 吉布郎斯基 (Jiblonski) 能级图 有机分子的电子能级和电子跃迁可用图 1-2 表示, 即吉布郎斯基图^[17]。图中 S_0 表示基态; S_1 表示第一激发单线态, S_2 表示高激发单线态, 即第二激发单线态; T_1 表示最低激发三线态。

吸收光谱: 当处在基态的电子吸收光子后, 由基态跃迁到 S_1 或更高的激发态, 这个跃迁是电子自旋允许的过程, 对应于分子电子吸收光谱, 该过程是很快的, 一般发生在 10^{-15} s 量级内。分子材料的电子吸收光谱可由分光光度计来进行测量。

分子对光的吸收现象可用比尔 (Beer) 定律来表示。对于晶体或薄膜样品, 有:

$$I = I_0 e^{-kx}$$

式中 I_0 ——入射光光强;

I ——透射光光强;

x ——样品厚度, cm;

k ——吸收系数, L/cm。

如果试样为溶液, 则有:

$$I = I_0 e^{-\epsilon cl}$$

式中 ϵ ——摩尔消光系数, L/(mol · cm);

c ——溶液的浓度, mol/L;

l ——光所通过的溶液样品的光程长, cm。

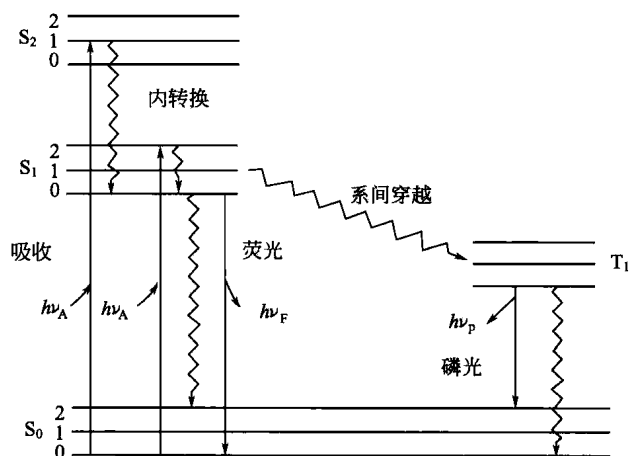


图 1-2 表示分子激发态跃迁的吉布郎斯基图

图中直线代表辐射跃迁过程; 波浪线代表无辐射跃迁过程

(2) 荧光发射光谱 由激发单线态经过辐射跃迁回到相同线态的基态所发出的光称为荧光^[17], 如由 S_1 回到 S_0 所发出的光。在这个过程中, 电子自旋方向不变, 回到基态后, 成对电子具有不同的自旋方向。此过程也是电

子自旋允许的，所以也是比较快的过程，一般荧光寿命在 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ s 量级，取决于相应吸收的振子强度。荧光寿命是指处于激发态的分子停留时间的平均值。

荧光光谱包括激发光谱和发射光谱两种，激发光谱是对应于 $S_0 \rightarrow S_1$ 的跃迁，是与分子的吸收光谱相对应的，发射光谱是由 $S_1 \rightarrow S_0$ 的光谱，即与激发光谱相反的过程（图 1-2）。由 S_1 回到基态 S_0 可通过两种形式，即发出荧光（辐射跃迁）或放出热（非辐射跃迁）失去激发态能量回到基态。

① 非辐射跃迁 由吉布郎斯基图（图 1-2）还可以看到，处在高激发态能级的电子可以通过非辐射跃迁回到较低的激发态能级，如 $S_2 \rightarrow S_1$ ，这个过程称为内转换（internal conversion），通常是非常迅速的，小于 10^{-12} s，这个时间间隔与荧光寿命（约 10^{-8} s）相比，是可以忽略的。

由较高的振动能级回到低振动能级的过程称为振动弛豫，也是一个非辐射跃迁和快速（小于 10^{-10} s）过程。

② 系间窜越 由于从基态直接跃迁到三线态的过程是电子自旋禁阻的过程，所以一般情况下很难观察到 $S_0 \rightarrow T_1$ 的吸收光谱。三线态的形成通常是由激发单线态 S_1 经过自旋偶合或微扰等影响转变到三线态，即 $S_1 \rightarrow T_1$ ，叫做系间窜越。这个过程也是自旋禁阻的，所以是比较慢的过程，通常在 10^{-4} s 左右。

③ 普朗克-康登原理（Frank-Condon principle）由简单的双原子分子的势能曲线（图 1-3）可见，由于电子跃迁所需时间相对于核间的相对运动来讲是可以忽略的，所以最大几率的振动跃迁不包括核间距离的改变，这就是普朗克-康登最大跃迁，即由势能曲线表示的是垂直跃迁。从量子力学的术语来讲，就是相应于基态的振动波函数 ϕ_{10} 和激发态的某振动能级的波函数 ϕ_{un} 处于最大交叠的情况。

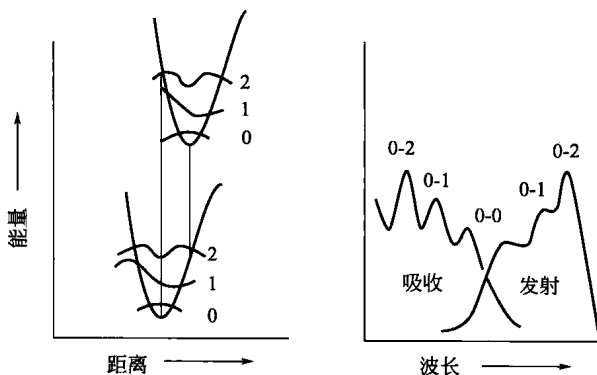


图 1-3 普朗克-康登原理及镜像对称规则示意图

④ 斯托克斯位移（Stokes shift）比较发射光谱和吸收光谱可见，发射光谱的波长移向更长波长区，这是因为激发态的能量在辐射跃迁前通过振动弛豫

等现象损失了一部分能量，所以发射光谱的能量总是低于激发光谱的能量，由光谱中表现为对应于吸收光谱、发射光谱的红移，称之为斯托克斯位移（图 1-3）。

⑤ 镜像对称规则（mirror image rule） 荧光发射光谱与吸收光谱相比较，不仅有斯托克斯位移现象，一般荧光发射谱与吸收光谱之间还存在着镜像对称关系（图 1-3）。这个对称性是源于吸收和发射都来自相同能级的跃迁，在 S_0 和 S_1 的振动能级非常相似情况下才能观察到。当然，有些分子在激发态的电子分布由于分子结构重排或周围溶剂笼分子的强相互作用等改变了它的振动能级，就会失去镜像对称现象。

（3）磷光光谱 由激发三线态 T_1 经过辐射跃迁回到基态 S_0 所发出光称为磷光光谱。同样， $T_1 \rightarrow S_0$ 也可以经过非辐射跃迁回到基态。因为 $T_1 \rightarrow S_0$ 是自旋禁阻的电子跃迁，所以跃迁几率比较小，而且磷光寿命都比较长，在 $10^{-3} \sim 1s$ 范围内。因此，磷光光谱在室温下通常是很弱的，很难观察到，如果要在室

温下测定磷光，必须采用特殊技术进行，如在液氮温度下测定磷光光谱。为得到较强磷光发射的分子材料，通常采取在分子中引入重金属离子或重原子等方法，以提高 $S_1 \rightarrow T_1$ 的系间窜越概率。如有些重金属离子的配合物是良好的三线态发光材料。

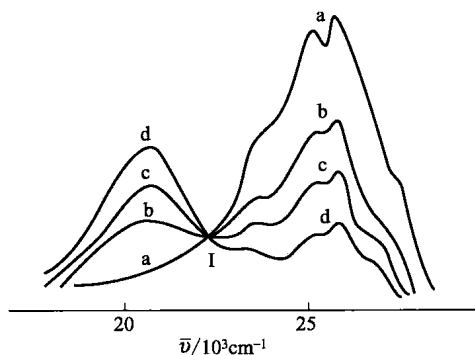


图 1-4 蒽在正己烷溶液中的
荧光发射光谱 (20°C)

溶液浓度：a— $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ；
b— $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ；
c— $3.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ；
d— $7.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

（4）激基缔合物（excimer）与激基复合物（exciplex）荧光

① 激基缔合物 1954 年，福斯特（Förster）在研究蒽溶液的荧光现象时首先发现了^[18]激基缔合物荧光，即在蒽的溶液中随蒽浓度的增加，单分子荧光出现浓度猝灭现象，同时在长波

区出现一个宽而无结构的新谱带，如图 1-4 所示，这个新的谱带即激基缔合物荧光。

这个过程可简单表示为：

$A \rightarrow A^*$ 蒽分子吸收光跃迁到激发态

$A^* \rightarrow A + h\nu_{FM}$ 由激发态经辐射跃迁回到基态，发出荧光

$A + A^* \rightarrow (AA)^*$ 一个基态的分子与一个激发态的分子相互作用形成激基缔合物

$(AA)^* \rightarrow A + A + h\nu_{FM}$ 激基缔合物经辐射跃迁回到基态，发出激基缔合物荧光

$h\nu_{\text{FM}}$ 为单分子荧光, $h\nu_{\text{FM}}$ 为激基缔合物荧光。

这种只有在激发态下存在的, 由一个处于激发态的分子和处于基态的同种分子相复合所形成的新的激发态下的二聚体称为激基缔合物^[18]。

② 激基复合物 (exciplex)

1963年, 威尔勒 (Weller) 在研究苯胺类分子对芳香化合物的荧光猝灭时发现了激基复合物的荧光光谱^[19], 如图 1-5 所示, 这个光物理过程可简单表达为:

$D + h\nu \rightarrow D^*$ 给体分子 D 吸收光激发跃迁到激发态

$D^* \rightarrow D + h\nu_{\text{F}}$ 激发态经辐射跃迁到基态, 发出单分子荧光

$D^* + A \rightarrow (DA)^*$ 激发态 D^* 与处于基态的受体分子 A 相互作用形成激基复合物

$(DA)^* \rightarrow D + A + h\nu_{\text{FE}}$ 激基复合物经辐射跃迁回到基态, 发出激基复合物荧光所以, 激基复合物也就是在激发态下形成的电荷转移复合物。

1.3.2 激发态的电子能量转移

激发态能量在其寿命期间, 可以发生能量转移。激发态能量沿聚合物链的转移叫做能量迁移。发生在给-受体分子间或聚合物链间的则称为能量转移。激发态的能量转移主要有两种理论: 福斯特 (Förster) 机理和戴克斯特 (Dexter) 机理^[17]。

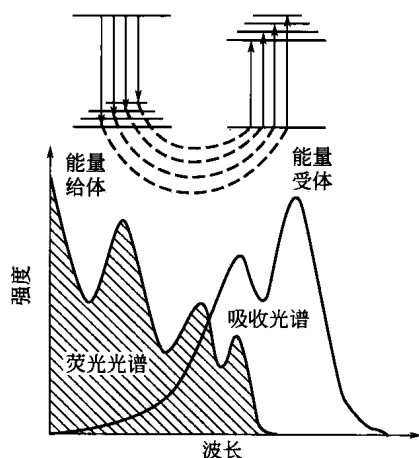


图 1-6 Förster 型长程共振能量转移机理示意图

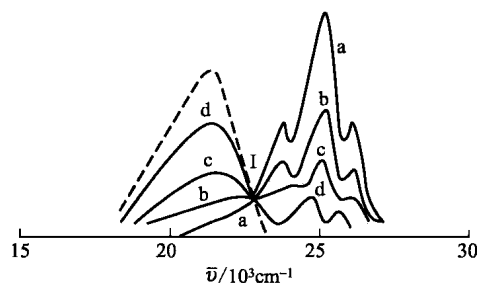


图 1-5 葱的甲苯溶液加不同量的二乙基苯胺后的发射光谱
二乙基苯胺的浓度 (mol/L): a—0; b—0.005; c—0.025; d—0.100; ——外推到二乙基苯胺的极限浓度

(1) 福斯特机理 (Förster 机理)

这种转移过程又叫长程能量转移, 发生能量转移的给体分子 D 和受体 A 之间相距一定的距离 R (图 1-6)。

能量转移过程表示如下:

$D + h\nu \rightarrow D^*$ 给体分子吸收光子跃迁至激发态

$D^* + A \rightarrow D + A^*$ 给体激发态的能量转移到受体分子

这种能量转移速率和转移效率的表达式是由福斯特利用经典力学理论推导而来的, 与发生能量转移分子间的距离

的六次方成反比。

能量转移速率：

$$k_{\text{ET}} \propto k_{\text{D}} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 = \frac{1}{\tau_{\text{D}}} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6$$

$$\text{转移效率 } \phi_{\text{ET}} \propto \left(\frac{R_0}{R} \right)^6$$

式中 k_{D} ——给体分子的辐射跃迁速率常数；

R_0 ——发生能量转移的给、受体之间的临界距离，定义为相距 R_0 时，共振能量转移概率是 50%。

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2 \phi_{\text{d}}}{128\pi^4 N n^4} \int \frac{f_{\text{D}}(r)\epsilon_{\text{A}}(r)}{r^4} dr$$

式中 κ^2 ——发生能量转移的给体与受体分子的取向因子，对于溶液中自由转动的分子取 2/3；

N ——阿伏加德罗常数；

$\int \frac{f_{\text{D}}(r)\epsilon_{\text{A}}(r)}{r^4} dr$ ——给体的发射光谱与受体的吸收光谱的交叠积分（归一化）。

(2) 交换机理 (Dexter 机理) 交换机理是 1953 年由戴克斯特 (Dexter) 提出的，这种能量交换类似于双分子化学反应，发生能量转移的两组分间的电子云在空间有所交叠，只有在电子云交叠的区域，才有可能发生电子交换，所以这种能量转移与福斯特机理比较，是一种近程能量转移。它是由量子理论处理推导出来的，电子云密度随核间距离的增大而指数下降，电子交换能量转移机理的表达式：

$$\kappa_{\text{ET}} = KJ \exp(-2R_{\text{DA}}/L)$$

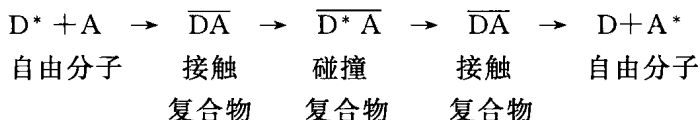
式中 K ——与发生转移的电子轨道作用有关的常数；

J ——光谱交叠积分；

R_{DA} ——发生能量转移的给、受体之间的距离；

L ——D 和 A 之间的范德华半径。

这种能量转移首先需要分子扩散，直到给-受体分子间发生碰撞，达到电子云相互交叠，才能发生能量转移，经过能量转移后，再解离成自由分子。这种能量交换的过程可简单表示如下：



研究激发态能量或电荷转移最简单和直接的方法就是荧光猝灭方法^[17]。在有机分子材料领域内，也是研究分子间相互作用和载流子行为的一种重要方法^[20]。以上讨论的是有机分子材料在接近理想状态下的电子过程。但在实际器件应用中，基本上是处于薄膜状态，以下将讨论与薄膜器件相关的一些基本光电