




“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

# 有机功能材料微纳结构制备与应用

裴 坚 王婕妤 等 编著

非外借

 科学出版社



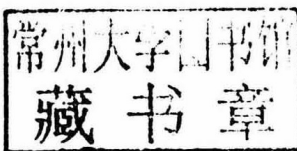
国家出版基金项目  
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

# 有机功能材料微纳结构制备与应用

裴 坚 王婕婷 等编著



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书重点阐述有机功能材料微纳结构的制备与应用。紧扣这一主题分以下几部分内容重点介绍：有机功能材料简介；有机功能材料各种分子间弱相互作用力；有机微纳结构制备方法；溶液法制备有机微纳结构的生长机理及结构调控；有机微纳结构功能化后修饰；有机微纳结构阵列化方法；有机微纳结构应用；总结与展望。各部分之间以“有机功能材料”贯穿，从基础理论知识介绍到最新前沿进展总结，对有机功能材料微纳结构这一领域的发展历程进行较为全面的综述。

本书适合从事有机功能材料、纳米材料、光电子学及化学等领域的科研人员使用，也可以作为高等院校相关专业的研究生及高年级本科生的学习参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机功能材料微纳结构制备与应用/裴坚等编著. —北京：科学出版社，2019.9

(光电子科学与技术前沿丛书)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目 国家出版基金项目

ISBN 978-7-03-062189-4

I. 有… II. 裴… III. 有机材料-纳米材料-功能材料-研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 180368 号

责任编辑：张淑晓 付林林/责任校对：杜子昂

责任印制：肖 兴/封面设计：黄华斌

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2019 年 9 月第 一 版 开本：720×1000 1/16

2019 年 9 月第一次印刷 印张：12

字数：225 000

定价：118.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

# “光子科学与技木前沿丛书”编委会

主 编 姚建年 褚君浩

副主编 李永舫 李树深 邱 勇 唐本忠 黄 维

编 委 (按姓氏笔画排序)

王 树 王 悦 王利祥 王献红 占肖卫

帅志刚 朱自强 李 振 李文连 李玉良

李儒新 杨德仁 张 荣 张德清 陈永胜

陈红征 罗 毅 房 喻 郝 跃 胡 斌

胡志高 骆清铭 黄 飞 黄志明 黄春辉

黄维扬 龚旗煌 彭俊彪 韩礼元 韩艳春

裴 坚

# 丛书序

光电子科学与技术涉及化学、物理、材料科学、信息科学、生命科学和工程技术等多学科的交叉与融合，涉及半导体材料在光电子领域的应用，是能源、通信、健康、环境等领域现代技术的基础。光电子科学与技术对传统产业的技术改造、新兴产业的发展、产业结构的调整优化，以及对我国加快创新型国家建设和建成科技强国将起到巨大的促进作用。

中国经过几十年的发展，光电子科学与技术水平有了很大程度的提高，半导体光电子材料、光电子器件和各种相关应用已发展到一定高度，逐步在若干方面赶上了世界水平，并在一些领域实现了超越。系统而全面地整理光电子科学与技术各前沿方向的科学理论、最新研究进展、存在问题和前景，将为科研人员以及刚进入该领域的学生提供多学科、实用、前沿、系统化的知识，将启迪青年学者与学子的思维，推动和引领这一科学技术领域的发展。为此，我们适时成立了“光电子科学与技术前沿丛书”专家委员会，在丛书专家委员会和科学出版社的组织下，邀请国内光电子科学与技术领域杰出的科学家，将各自相关领域的基础理论和最新科研成果进行总结梳理并出版。

“光电子科学与技术前沿丛书”以高质量、科学性、系统性、前瞻性和实用性为目标，内容既包括光电转换导论、有机自旋光电子学、有机光电材料理论等基础科学理论，也涵盖了太阳电池材料、有机光电材料、硅基光电材料、微纳光子材料、非线性光学材料和导电聚合物等先进的光电功能材料，以及有机/聚合物

光电子器件和集成光电子器件等光电子器件，还包括光电子激光技术、飞秒光谱技术、太赫兹技术、半导体激光技术、印刷显示技术和荧光传感技术等先进的光电子技术及其应用，将涵盖光电子科学与技术的重要领域。希望业内同行和读者不吝赐教，帮助我们共同打造这套丛书。

在丛书编委会和科学出版社的共同努力下，“光电子科学与技术前沿丛书”获得 2018 年度国家出版基金支持，并入选了“十三五”国家重点出版物出版规划项目。

我们期待能为广大读者提供一套高质量、高水平的光电子科学与技术前沿著作，希望丛书的出版为助力光电子科学与技术研究的深入，促进学科理论体系的建设，激发创新思想，推动我国光电子科学与技术产业的发展，做出一定的贡献。

最后，感谢为丛书付出辛勤劳动的各位作者和出版社的同仁们！

“光电子科学与技术前沿丛书”编委会

2018 年 8 月

# 前 言

有机功能材料是有机电子学研究的基础，其特有的光、电、磁等性质一直吸引着大批研究人员为其功能器件的应用进行不懈努力。纳米科学技术的兴起与发展对社会经济发展以及人类的生产生活都产生了重要影响。随着表征技术的不断提高，“纳米”已经渗透到物理、化学、材料、电子学、生物、医学等多个学科，发展出许多新兴的研究分支。有机功能材料在纳米尺度所表现出的特殊性质也使得对有机功能材料微纳结构的研究成为热点。这一研究领域是一个学科高度交叉的领域，涉及合成化学、材料物理、微纳加工以及微电子学等多个学科。

本书全面系统地总结了有机功能材料微纳结构与器件应用方面的研究进展，介绍有机功能材料的结构及影响其微纳结构形成的各种分子间相互作用力，详细讨论了有机微纳结构的制备方法、结构调控策略、功能化后修饰方法、阵列化方法及其光电器件应用。全书内容围绕“有机功能材料”这一研究对象展开，从基础理论知识介绍到最新前沿进展总结，各个章节内容逐层递进，体现了多学科知识的交叉与融合，力求为读者全面展示这一研究领域的重要进展。希望本书能为读者带来一些益处与启发。

在本书的编写过程中，有多位研究生及博士后参与了编写及绘图工作，在此向他们表示衷心的感谢。

由于编著者水平有限，书中难免会有一些疏漏与不妥之处，敬请读者批评指正。

编著者

2018年12月

# 目 录

丛书序	i
前言	iii
<b>第 1 章 绪论</b>	001
1.1 有机功能材料概述	001
1.2 有机功能材料的微纳结构与器件应用	002
1.3 有机功能材料的分子组装行为	005
1.4 有机功能材料的研究方法	008
参考文献	009
<b>第 2 章 有机功能材料简介</b>	010
2.1 概述	010
2.2 有机功能材料的分类	010
2.2.1 p 型有机小分子功能材料	011
2.2.2 n 型有机小分子功能材料	021
2.2.3 有机聚合物功能材料	026
2.3 小结	029
参考文献	029

第3章 有机功能材料各种分子间弱相互作用力 .....	037
3.1 范德瓦耳斯作用 .....	038
3.2 金属-配体相互作用 .....	038
3.3 $\pi$ - $\pi$ 相互作用 .....	043
3.4 氢键 .....	048
3.5 静电作用 .....	051
3.6 疏水作用 .....	052
3.7 S...S 相互作用 .....	054
3.8 给受体相互作用 .....	055
3.9 偶极-偶极相互作用 .....	056
3.10 多种分子间弱相互作用力协同作用 .....	057
3.10.1 氢键辅助的 $\pi$ - $\pi$ 堆积聚集 .....	058
3.10.2 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、金属-配体相互作用和氢键协同作用 .....	059
参考文献 .....	060
第4章 有机微纳结构制备方法 .....	066
4.1 概述 .....	066
4.2 溶液法 .....	066
4.2.1 体相溶液中的自组装 .....	066
4.2.2 表面/界面上的自组装 .....	071
4.2.3 溶剂蒸气退火 .....	075
4.3 物理气相沉积 .....	076
4.3.1 金属酞菁及其衍生物 .....	078
4.3.2 羟基喹啉铝 .....	078
4.3.3 其他小分子和寡聚物 .....	079
4.4 静电纺丝 .....	079
4.4.1 静电纺丝技术的原理 .....	080
4.4.2 影响纤维结构的基本因素 .....	080
4.5 其他生长方法 .....	084
参考文献 .....	084

<b>第5章 溶液法制备有机微纳结构的生长机理及结构调控</b> .....	092
5.1 烷基链效应 .....	092
5.1.1 取代位置与取代基数目 .....	093
5.1.2 烷基链长度的影响 .....	095
5.1.3 烷基链分叉位点的影响 .....	095
5.1.4 烷基链的奇偶效应 .....	097
5.1.5 烷基侧链的手性 .....	098
5.1.6 烷氧基链 .....	099
5.1.7 氟代链 .....	100
5.2 异构效应与溶剂效应 .....	101
5.3 螺旋有机微纳结构和温度效应 .....	103
5.4 管状有机微纳结构与溶剂刻蚀生长机理 .....	105
5.5 花形有机微纳结构与分级自组装 .....	109
参考文献 .....	111
<b>第6章 有机微纳结构功能化后修饰</b> .....	116
6.1 层压技术 .....	117
6.2 物理气相转移法 .....	118
6.3 分子束外延技术 .....	119
6.4 溶液法 .....	120
6.5 表面修饰 .....	122
参考文献 .....	124
<b>第7章 有机微纳结构阵列化方法</b> .....	127
7.1 概述 .....	127
7.2 滴涂法 .....	128
7.2.1 蒸发诱导的自组装阵列化结构的生长 .....	128
7.2.2 模板诱导的自组装阵列化结构的生长 .....	129
7.2.3 浸润性诱导的自组装阵列化结构的生长 .....	132
7.2.4 电场/磁场诱导的自组装阵列化结构的生长 .....	133

7.3	涂布法	135
7.3.1	浸涂法	135
7.3.2	旋涂法	136
7.3.3	刮涂法	138
7.4	印刷	139
7.4.1	喷墨印刷	139
7.4.2	浸蘸笔纳米加工刻蚀法	140
7.4.3	转移印刷	140
7.4.4	模板诱导印刷	143
7.4.5	过滤转移法	144
7.5	气相生长法	145
7.5.1	物理气相沉积	145
7.5.2	晶核诱导生长法	145
7.5.3	模板诱导物理气相沉积	146
7.6	小结	148
	参考文献	148

## 第 8 章 有机微纳结构应用 153

8.1	有机场效应晶体管	153
8.1.1	引言	153
8.1.2	有机场效应晶体管的工作原理与器件结构	154
8.1.3	有机微纳单晶场效应晶体管	155
8.1.4	共轭聚合物微纳晶场效应晶体管	157
8.2	有机太阳电池	158
8.2.1	引言	158
8.2.2	有机微纳太阳电池	158
8.3	有机分子传感器	161
8.3.1	引言	161
8.3.2	微纳结构应用于电化学传感器	161
8.3.3	微纳结构应用于荧光传感器	162
8.4	有机光探测器	165
8.4.1	引言	165

8.4.2 有机光探测器的机理	165
8.4.3 有机光探测器的应用	166
8.5 超疏水材料	168
8.5.1 引言	168
8.5.2 超疏水材料中的微纳结构	168
参考文献	170
<b>结 论</b>	
第 9 章 总结与展望	174
索引	175

## 1.1 有机光电材料概述

有机光电材料是指以有机分子或聚合物为基本单元，通过共价键、氢键、范德华力等相互作用形成的具有光电特性的材料。这类材料具有结构可设计、制备简单、成本低廉等优点，在有机发光二极管、有机太阳能电池、有机场效应晶体管、有机光电探测器等领域得到了广泛应用。

有机光电材料的性能与其分子结构密切相关。通过合理设计分子结构，可以实现对材料光电性能的有效调控。例如，通过引入给电子基团和吸电子基团，可以调节材料的能带结构，从而改变其吸收光谱和发射光谱。此外，通过引入侧链或取代基，可以改善材料的溶解性和加工性能。目前，有机光电材料的研究主要集中在以下几个方面：一是新型有机光电材料的发现与合成；二是有机光电材料的性能优化与机理研究；三是有机光电材料的器件制备与集成。

随着有机光电材料研究的深入，人们发现了一些具有优异性能的新型有机光电材料。例如，由 Tang 和 Van Slyke 提出的有机发光二极管（OLED）材料，具有自发光、高对比度、低功耗等优点，已成为下一代显示技术的重要候选材料。此外，有机太阳能电池（OPV）材料的研究也取得了显著进展，其结构简单、成本低廉，具有广阔的应用前景。目前，有机光电材料的研究正朝着高性能、低成本、易加工的方向快速发展。

未来，有机光电材料的研究将更加注重材料的性能优化和器件集成。通过引入新的材料体系和结构设计，有望实现有机光电材料性能的进一步提升。同时，随着制备工艺的不断进步，有机光电材料的器件效率和稳定性也将得到显著改善。此外，有机光电材料在柔性电子、可穿戴设备、物联网等领域的应用也将得到广泛拓展。总之，有机光电材料的研究具有巨大的潜力和广阔的应用前景，将为未来光电技术的发展做出重要贡献。

# 第 1 章

## 绪 论

### 1.1 有机功能材料概述

有机功能材料一般是指具有  $\pi$  电子体系, 具备特殊光、电、磁性质的有机光电材料, 通常可分为有机聚合物和有机小分子两大类<sup>[1,2]</sup>。目前有机功能材料在显示、发光等工业领域已有广泛应用。

与无机材料相比, 有机分子之间通过范德瓦耳斯力、静电作用、氢键以及  $\pi$ - $\pi$  相互作用等弱相互作用力结合, 这些弱相互作用力赋予了它们在固态甚至溶液状态下特殊的性质。从材料结构的角度来看, 有机功能材料分子一般具有  $\pi$  电子体系, 往往是稠环或者联环的芳香体系, 这使得它们常常在紫外、可见和近红外区具有明显的吸收或者发射。更重要的是, 有机分子可以方便地通过化学修饰来调控甚至改变有机功能材料分子本身的性质, 这使得有机功能材料具有结构上的丰富性和功能上的多样性。从生产加工的角度来看, 有机功能材料具有轻便、低成本、可实现柔性以及大规模加工等特点。

由于有机分子主要通过弱的分子间范德瓦耳斯力聚集形成材料, 因此多表现为电学惰性。在 20 世纪 70 年代, Heeger、MacDiarmid 和 Shirakawa 三人发现适当的掺杂可以明显提高聚乙炔的导电性, 从此打破了有机物不导电的认识壁垒, 他们也因此项开创性的工作共同获得 2000 年的诺贝尔化学奖<sup>[2]</sup>。有机电子学这一新兴学科基于有机半导体材料逐步建立起来, 有机功能材料也获得了蓬勃发展。

相比于无机半导体材料而言, 有机半导体材料中的载流子是外在引入的, 而非材料分子本身具有的自由载流子, 这是有机半导体材料区别于无机半导体材料的一个显著的特点。外在引入载流子的方式有: 电极注入(有机场效应晶体管和有机发光二极管)、光激发[有机太阳(能)电池]以及掺杂(有机热电材料)。有机半导体根据其载流子的不同可分为 p 型有机半导体和 n 型有机半导体。无机半导体材料因较强的原子间相互作用, 往往具有较高的介电常数(一般相对介电常数大于

10), 因此无机半导体中形成的通常是 Wannier 激子, 正、负电荷之间的库仑束缚力较弱, 形成空穴(hole)和电子(electron)两种自由的载流子。对应地, 有机半导体材料的介电常数较小(一般相对介电常数处于 3 左右), 形成的则通常是束缚力较强的 Frenkel 激子, 空穴和电子之间不能完全分离, 而是通过库仑相互作用形成紧密的电子-空穴对(electron-hole pair)。

## 1.2 有机功能材料的微纳结构与器件应用

功能材料的最终应用是具有某些特定物理结构的器件, 通过不同的器件组装方法可以得到不同类型的器件。微纳加工技术在硅基半导体电子学中已有广泛的应用, 精准的微纳加工技术使得硅基器件与芯片的尺寸越来越小, 器件的集成度也越来越高。另外, 基于有机功能材料的微纳器件也在近期的研究中大放异彩。有机功能材料的可溶液加工特性催生出一系列新型微纳加工手段(图 1-1<sup>\*)</sup>, 如旋涂法、提拉法、打印法、模板法以及卷对卷法等, 大大丰富了有机材料的加工方法和器件结构, 对于更深入地对有机功能材料进行基础研究与实际应用都有重要的意义<sup>[3]</sup>。

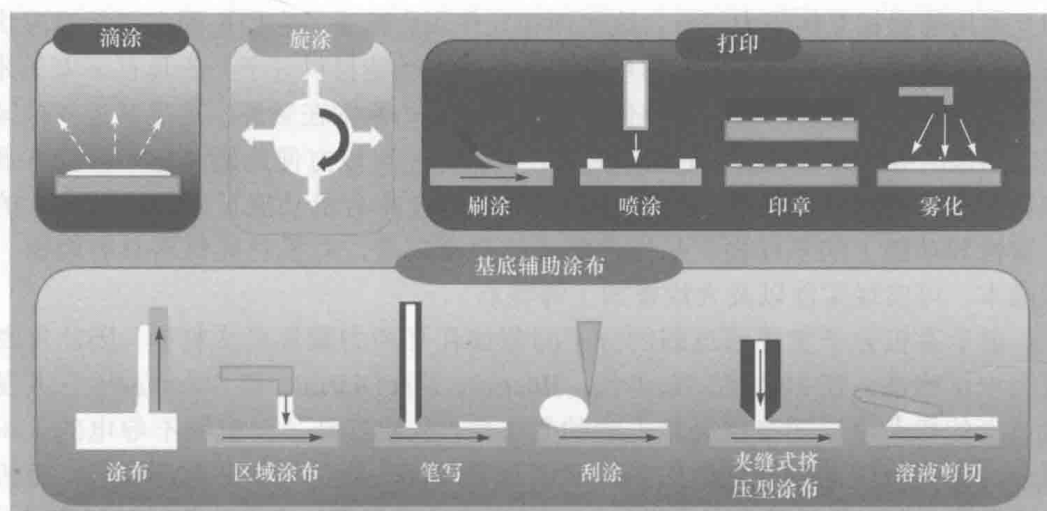


图 1-1 有机功能材料的若干微纳加工方法<sup>[3]</sup>

有机功能材料主要应用在有机发光二极管<sup>[4]</sup>(organic light-emitted diode, OLED)、有机太阳能电池<sup>[5]</sup>(organic solar cell, OSC)和有机场效应晶体管<sup>[6]</sup>(organic field effect transistor, OFET)三大研究领域, 除此之外, 还有有机存储器<sup>[7]</sup>、有机

\* 扫封底二维码可见本图彩图。全书同。

传感器<sup>[8]</sup>以及有机激光器<sup>[9]</sup>等研究领域，目前报道的有机微纳器件也主要是基于这几类基本的器件类型。

有机发光二极管是指有机半导体材料在电场驱动下，通过载流子注入并在有机发光介质中发生复合而导致发光的器件。1979年，也就是在发现掺杂聚乙炔导电性质后的第三年，就职于美国柯达公司的美籍华裔科学家邓青云在实验室中首次构筑了高效率、高亮度以及低驱动电压的 OLED 器件，随后引发了全世界研究 OLED 的热潮。OLED 具有较低的功耗和优越的色域、亮度等特性，在显示应用上大放异彩。目前，京东方(BOE)和三星(Samsung)公司已经将 OLED 显示屏广泛地应用到手机上。基于 OLED 的平板显示也已实现大规模产业化。LG 公司已经于 2018 年推出了 88 寸、8K 分辨率的 AMOLED(active matrix OLED)彩色电视机。

典型的 OLED 器件结构如图 1-2 所示，是一个类似于三明治结构的多层器件，主要包括基板、透明电极、有机发光层、空穴传输层、电子传输层等。OLED 有机发光层很薄，因此 OLED 器件可以制作得非常轻薄。如果使用金属或塑料薄膜等柔性基板，就可制作出柔性 OLED 器件，满足轻便、易携带的需求。OLED 器件的工作原理是在阴、阳两极分别注入电子和空穴，两者在一定的电压驱动下分别经电子传输层、空穴传输层迁移到有机发光层发生复合，并伴随能量释放且传递给有机发光介质，然后有机发光介质通过激发态与基态之间的跃迁而产生不同波长的光。在发光过程中，载流子的注入效率及电子和空穴数量的平衡直接决定了 OLED 的发光效率。

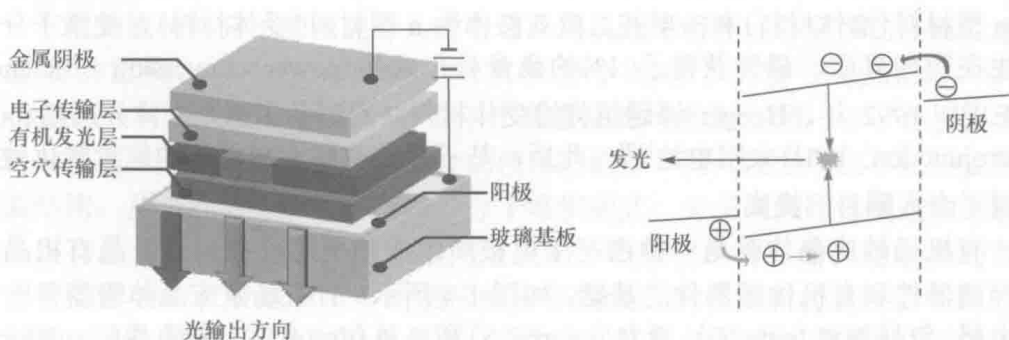


图 1-2 典型的 OLED 器件结构及原理示意图

有机太阳能电池是将太阳能转化为电能的器件，其结构如图 1-3 所示。在有机太阳能电池中，有机活性层的材料吸收光子，形成紧密束缚的电子-空穴对，称作激子(exciton)。激子随即扩散到给受体材料界面并发生激子分离，在给体和受体材料中分别产生可自由移动的空穴和电子，其中空穴沿着给体材料的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)传输至阳极被收集，电子沿着受体

材料的最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 传输至阴极被收集, 从而形成光电流。

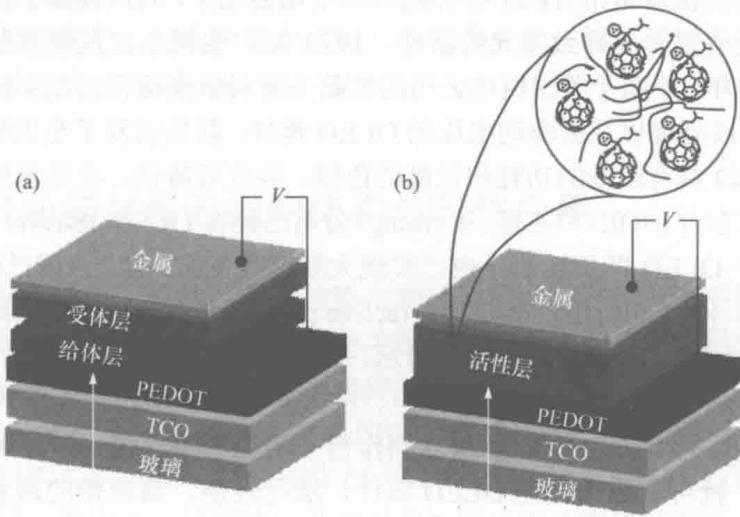


图 1-3 有机太阳能电池的器件结构

(a) 双层异质结太阳能电池; (b) 体异质结太阳能电池。PEDOT: 聚(3,4-乙烯二氧噻吩); TCO: 透明导电氧化物

第一个成功的有机太阳能电池器件是邓青云博士于 1986 年报道的双层器件, 其在两个电极[氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 和 Ag]之间分别蒸镀一层酞菁铜作为 p 型材料(给体材料)和一层茈二酰亚胺作为 n 型材料(受体材料), 使激子分离发生在两相界面, 最终获得了 1% 的能量转化效率 (power conversion efficiency, PCE)<sup>[5]</sup>。1992 年, Heeger 课题组将给受体材料共混制备了第一个体异质结 (bulk heterojunction, BHJ) 太阳能电池<sup>[10]</sup>。此后, 基于体异质结太阳能电池的能量转化效率获得了令人瞩目的提高。

有机场效应晶体管是一种由三个电极所组成的电路开关元件, 是有机晶体管存储器件和有机传感器件的基础。如图 1-4 所示, 有机场效应晶体管器件一般由电极, 包括栅极 (gate, G)、源极 (source, S) 和漏极 (drain, D), 绝缘层 (insulator, 又称介电层, dielectric layer) 和半导体层 (semiconductor, 又称活性层, active layer) 构成。根据栅极、源极和漏极的不同相对位置, 可分为四种基本的器件结构。改变栅极电压可以控制源极和漏极之间的导电沟道的导通与关闭, 从而实现逻辑控制。1986 年, Tsumura 课题组<sup>[6]</sup>报道了用聚噻吩作为半导体的场效应晶体管器件, 器件表现出了明显的输出特性, 成为第一个有机场效应晶体管器件。随后该领域受到了人们越来越多的关注, 并涌现出了大量相关的有机小分子和聚合物场效应晶体管的研究工作。

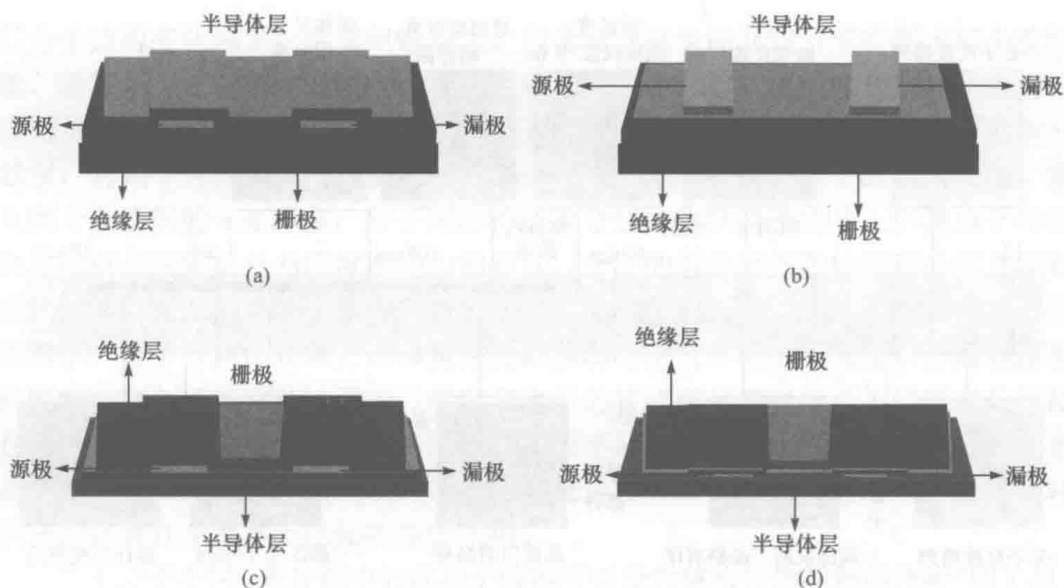


图 1-4 有机场效应晶体管的四种器件结构

(a)底栅底接触；(b)底栅顶接触；(c)顶栅顶接触；(d)顶栅底接触

### 1.3 有机功能材料的分子组装行为

有机功能材料分子的组装行为对电荷在有机分子薄膜或单晶中的传输性质具有重要的影响。从分子到材料，有机物分子跨越了从埃(Ångström)、纳米(nanometer)到微米(micrometer)等若干个数量级的尺度变化(图 1-5)。有机分子之间通过较弱的分子间相互作用力结合，使得它们在不同尺度表现出不同的复杂的组装结构。从微观的分子骨架结构、分子堆积形式、分子取向与排列结构到宏观的晶区与晶界，以及器件尺度，不同层次的分子组装结构对器件的效率均有不同程度的影响。有效地调节不同层次的分子组装行为和控制材料在器件内的微观形貌，以便最终获得高的器件效率，成为有机功能材料领域内最为关心的“构效关系”<sup>[11]</sup>。例如，有机场效应晶体管中载流子的注入及在分子尺度和器件尺度的传输；有机太阳能电池中，有效的光子吸收、激子扩散和分离、电荷重组和迁移及电荷在电极表面的收集，这些物理过程均受到不同尺度的分子组装行为的影响。

有机材料分子在各个尺度和各个层次的组装行为来源于分子与分子之间的非共价相互作用。有机分子中常见的非共价相互作用包括范德瓦耳斯作用、 $\pi$ - $\pi$  相互作用、疏水作用、氢键、杂原子相互作用和静电作用等。总的来说，在有机分子形成的固态薄膜或单晶中，排斥作用与吸引作用之间总会达到一个平衡，使得