文章编号: 1000-7032(1999)04-0351-07

有机半导体 PTCDA 的制备及其结构表征 和光吸收特性研究

张福甲,邵佳锋,张德江

(兰州大学物理系,甘肃 兰州 730000)

奇 莉, 甘润今 (北京机械工业学院, 北京 100083)

摘要:详细叙述了利用 1.8-萘二甲酸酐作为原料制备有机半导体材料 PTCDA 的方法;并 通过质谱、红外光谱、核磁共振谱、X 射线衍射谱及可见光吸收谱的测试分析,对它的结构 和光吸收特性进行了进一步深入研究.

关 键 词: PTCDA 的制备;结构表征;光吸收特性 中图分类法: O621.15 **文献标识码**: A

1引言

在电子学及光电子学的应用领域,有机半导体材料日益受到人们的重视,有机半导体与无机半导体形成的异质结(OIHJ)器件已被研制出来^[1~6];并且有了进一步的发展. 许多有机半导体材料,具有光学非线性特性,在实验上也被证实了.

 北四甲酸二酐[3,4,9,10 perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA)]是一种有 机半导体材料.它是多相芳香族分子复合形成的非聚合物.在半导体光电子器件的制造 中,这种材料具有很好的光电特性.最近,有机多量子阱(MQW)半导体材料,就是利用 北四甲酸二酐(PTCDA)与萘四甲酸二酐(NTCDA)交替生长被研制出来^[7].它是一种具 有非线性光学特性的工程材料^[8].PTCDA 与 NTCDA 是通过范德瓦尔斯力结合在一起 的.它们具有晶体结构的许多分子半导体中的各向异性,导致了这种材料具有许多特有 的光学和电学特性.有机半导体对可见光的吸收过程和近红外区中的电子输运与无机半 导体有着根本的不同.

根据 A. E. Πορaй-κοιμиц 等人^[9],对 PTCDA 制备的简短报导,通过具体实验详细叙述了有机半导体材料 花四甲酸二酐(PTCDA)的制备及其提纯方法,另外还通过实践进一步明确了这种材料在制备过程中特别需要注意的反应条件.通过对这种有机半导体材料的提纯物的质谱、红外光谱、核磁共振谱、X 射线谱及光吸收光谱进行测试分析,进一步研究了这种半导体材料的一些基本属性.

收稿日期: 1998-11-23; 修订日期: 1999-06-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(69676010)

作者简介:张福甲(1941一),男,甘肃武威人,博士生导师,主要从事半导体发光材料、光电子器件及 AIP/GaP 短周期超晶格性质的研究.

2 实 验

2.1 PTCDA 的制备

用 1.8-萘二甲酸酐作为初始原料,通过以下三个步骤制备 花四甲酸二酐(PTCDA). 2.1.1 由 1.8-萘二甲酸酐制取 1.8-萘二甲酰亚胺

将 21 克 1.8-萘二甲酸酐及 15 毫升浓氨水与 21 毫升去离子水在烧杯中混合,加热回流两小时使其达到完全反应.待冷却后,吸滤结束后并加去离子水洗净滤饼;然后将所得滤饼溶于加热的二甲基亚砜(DMSO)中至饱和为至.等重新再次结晶后进行吸滤,用乙醇洗净,将得到黄褐色的针状结晶,它就是 1.8 萘二甲酰亚胺.

2.1.2 由 1.8-萘二甲酰亚胺进行偶联

将 10 克 NaOH 和 1.5 毫升水在烧杯中混合,在温度为 150~170 C的条件下加热溶 解后并加入 2 克 1.8-萘二甲酰亚胺后充分进行搅拌,接着继续升温至 260~315 C并搅拌 15 分钟,在此反应过程中,反应混合物由黄褐色变为褐色并进一步变为黑色,将该溶液 充分搅拌 6 小时以上后,进行吸滤并用去离子水进一步水洗滤饼,待干燥后即可得到约 1.5 克的偶联产物-苝双二甲酰亚胺.

在此项化学反应中,用超声波发生器或搅拌机,对其溶液进行长时间充分搅拌,并 严格控制整体溶液温度的均匀是本实验成功的关键条件之一.

2.1.3 由偶联产物制取花甲酸二酐(PTCDA)

将上述偶联产物与其重量比为 8 倍的浓硫酸混合在搅拌条件下加热至 315 C并恒温 1.5 小时;将其反应混合物以每分钟 3 C的冷却速率冷至 100 C,然后缓慢加水稀释 10~ 15%的酸度.将所得悬浮液以每分钟 2 C的速率加热至沸腾后趁热过滤,并用大量热去 离子水冲洗滤饼,使它呈咖啡色的糊状物.然后将其与 400 毫升去离子水及 2 克碳酸钠 (用 pH 试纸测溶液显弱碱性)混合煮沸 1 小时后以每分钟 3 C的速率冷却至室温.此时, 该溶液呈黄色并带有一定的绿色水彩光泽.将此溶液吸滤后加热至沸腾,用滴管滴入浓 度为 40%的硫酸溶液使其显弱酸状态;待该溶液自然冷却至室温后,在溶液中将会出现 大量棕红色的沉淀物;然后用大量的热去离子水冲洗该沉淀物的滤饼,在真空干燥箱中 待自然干燥后,便可获得棕红色的苝四甲酸二酐(PTCDA).

在本项反应中严格控制反应物的冷却及加热速率以及用大量热去离子水冲洗沉淀物,是获得高纯 PTCDA 的基本条件.



在 PTCDA 制取的过程中,各步反应由于实验条件的限制及原料纯度等原因,难免会在 生成产物中引入杂质.为了能够将 PTCDA 应用于半导体器件的制造,必须对它进行提 纯并进行必要的纯度测试.

2.2 PTCDA 的化学反应提纯

PTCDA 可溶于稀的碳酸盐溶液并生成 花四甲酸盐; 而 花双二甲酰亚胺及 1.8 萘二 甲酰亚胺等杂质不溶于碳酸盐溶液.由此原理, 可将上述合成的 PTCDA 溶于碳酸盐溶 液, 滤去不溶杂质, 再通过酸化处理将 花四甲酸盐还原成 PTCDA, 以达到提纯的目的. 其方法详细叙述如下:

(1)按1升水,5克PTCDA,5克Na₂CO₃的比例混合加热煮沸1小时,使PTCDA 与 Na₂CO₃充分反应. 然后自然冷却至室温,成为淡黄色水相,并带有绿色荧光的水溶 液.

(2)吸滤.将上述溶液用百分比浓度为40%的H₂SO4酸化并使其呈显弱酸性后静置 6小时,即有大量红褐色沉淀物生成;此时用5号耐酸漏斗配用真空泵吸滤;并用大量 去离子水清洗滤饼,在真空干燥箱中烘干.即得化学提纯后的PTCDA.

将提纯后的 PTCDA,用德国生产的 elementar vario EL 仪进行元素分析,并用美国生产的 varian 高效液相色谱仪进行纯度测试分析,计算机直接给出的结果其纯度大于 99‰.

2.3 PTCDA 的真空升华提纯

在有机一无机半导体异质结的研制中,为了保证其特性的优良,对进行化学提纯的 PTCDA 在高真空条件下,利用它的升华温度为 450℃,进一步进行提纯是有实际意义 的.具体方法是:将已制备的 PTCDA 投入干净的敞口石英舟中,当真空度达到 6.7× 10⁻³Pa 时,加热石英舟使其温度不超过 420℃使其升华点较低的杂质得到挥发. 然后在 其石英舟上加盖,并在 450℃下恒温 60 分钟,使纯净的 PTCDA 升华到石英盖板上即可 达到提纯的目的.

提纯物经型号为 HP5988A 的质谱仪测试分析,其最大质荷比 m/e 的谱峰位于 392 的位置,它与 PTCDA 的分子量是一致的,在质谱图的个别位置上,也相应地出现了极其 微弱的谱峰,它是 PTCDA 在测试中产生的碎片离子峰.

3 测试与分析

3.1 红外光谱



Fig. 1 The infrared absorption spectrum of PTCDA.

3.2 核磁共振谱

将样品溶于氘代二甲基亚砜中,送入型号为 AM-400 核磁共振波谱仪在 400MHz 的 测试频率下进行测试,所得谱图如图 2 所示,图中,在化学位移 δ = 8.509 及 δ = 8.028ppm 的位置有两个强峰,它说明样品分子中有两种不同的氢原子环境,比较这两 个峰的积分强度,其比值为 1 : 1,它说明,处于两种化学环境中的氢(H)原子数目相等. 结合前面红外光谱的分析,表明氢原子只能位于芳环上.作为酸酐,这种被测物的初步

结构应该是 $0 < \infty \xrightarrow{H_{6} + H_{6}}_{H_{6} + H_{6}}$ 显然,此结构中有两种氢原子环境.从理论分析^[12]: $\delta =$ 7.5+ Σ S,式中 S 为一元取代邻、间、对位质子及偏离苯质子的化学位移,羧基的 S 值近

似为酸酐.从理论计算得出上述结构中的两种氢原子的化学位移值分别为:

 $\delta_a = \delta_b = 7.5 + S_{\$\$} = 7.5 + 0.8 = 8.3$

 $\delta_a = \delta_c = 7.5 + S_{|||} = 7.5 + 0.14 = 7.64$

它们与实验值 8.509 及 8.028 都十分接近.

在谱图中化学位移 δ = 2. 490ppm 及 δ = 2. 466ppm 峰,它是样品在测量时溶剂分子 产生的公演位移峰; δ = 3. 344ppm 峰,是溶剂中水分子的化学位移峰.

由于每一质子的自旋对另一质子的自旋的两种取向稍有影响.这些影响是通过介于 中间的成价电子实现的^[12].因此,使每一个吸收峰作为双峰出现,双峰间各个峰间的频 率差与偶合程度成正比,并用耦合常数 J 表示,经计算,样品的偶合常数 J₁=1.1290; J₂=1.0294,苯环邻位原子间的偶合常数比萘环邻位氢原子间的偶合常数小,加萘环 1.8位的取代,使其偶合常数进一步减小,结合红外光谱及质谱,所测样品的分子结构 只能如图 3 所示,它是一个平面共轭结构.







3.3 X射线衍射谱

为了进一步研究 PTCDA 的晶体结构, 将经过提纯的 PTCDA 粉末,作成平板状的 粉末衍射样品,并送入 X 射线衍射仪进行测 试. 所用衍射仪为日本理学株式会社 (Rigaku)公司生产的 D/max-2400型,所用 X 射线波长为 CuKa₁=0.15405nm. 经粉末 衍射分析表明^[13], PTCDA 属单斜晶系,每 个晶胞中有两个这样的分子.

3.4 可见光吸收光谱 将 PTCDA 在真空度为







Fig. 4 The X-ray diffraction spectrum of PTCDA film.

6.7 × 10⁻³ Pa, 蒸发温度为 450 C, 以每秒钟 1.5nm 的速 率, 沉积到 P-Si 的(100) 面上, 其沉积总厚度为 500nm. 测量其 可见光的吸收光谱如图 5 所示. 由图可见, PTCDA 的吸收光谱 存在两个吸收边,它们分别对应 于波长 $\lambda = 560$ nm 和 $\lambda = 410$ nm; 该吸收边对应的带边能量分别为 2.2eV及3.0eV,它的吸收光谱 表现出明显的激子吸收峰,其激 子带宽为 0.8eV, 其禁宽度为 2.2eV. 由此可见吸收边的波长 位于可见光谱区的蓝绿色区. 由 此光学性质决定了这种有机半导 体材料的颜色为棕红色.并且从



图 5 PTCDA 的可见光吸收谱 Fig. 5 The visible absorption spectrum of PTCDA film.

图 5 可见,这种有机半导体材料 PTCDA,对波长大于 570nm 的可见光呈透明状态,对波 长为 540nm 的光,其吸收系数最大,其相对吸收强度可达 78%;对波长为 500nm 的光, 其相对吸收强度为 50%.由图可见,随着入射光波长的减小,PTCDA 对光的吸收呈线 性下降.

4 结 论

利用 1.8-萘二甲酸酐为原料,严格掌握反应条件,能够制备出高纯度的有机半导体 材料 花四甲酸二酐(PTCDA).对这种材料的红外吸收谱的测试分析表明,它具有酸酥 及苯环结构;用核磁共振波谱分析了它的氢原子的归属;经X射线衍射谱分析表明, PTCDA属于单斜晶系,它的薄膜沉积是择优取向的.

通过可见光吸收谱的测试表明,在波长 560~410nm 存在着吸收边,它位于可见光 谱区的蓝绿色区;并有明显的激子吸收峰,其激子带宽为 0.8eV. 对于波长为 540nm 的 光其相对吸收强度可达 78%;对波长为 500nm 的光,其相对吸收强度减小为 50%. 随着 入射光波长的减小,其吸收强度呈线性下降,对波长大于 570nm 的可见光呈透明状态.

参考文献

- [1] Koylov V G, Bulovice V, Forrest S R. Appl. Phys. Lett., 1997, 71:2575.
- [2] Kadyshevitch A, Naaman R. Phys. Rev. Lett., 1995, 74:3443.
- [3] Yoshda M, Fujll A. Appl. Phys. Lett., 1996, 69:734.
- [4] Bolovic V, Tian P, Burrows P E. Appl. Phys. Lett., 1997, 70:2954.
- [5] Burrows P E, Forrest S R. Appl. Phys. Lett., 1996, 69:2959.
- [6] Khramtchenkov D V, Arkhipov V I, Bassler H. J. Appl. Phys., 1997, 81:6954.
- [7] So F F, Forrest S R. Appl. Phys. Lett., 1990, 56:674.
- [8] Zang D Y, Shi Y Q. Appl. Phys. Lett., 1991, 58:562.

- [9] А. Е. Порай-кощиц, Н. С. Павлунсько, Журнал Общей Химии, 1947, XV I (10):1739.
- [10] Tang Huitong. Appraisal for Organic Compound, Beijing University Publishing House (in Chinese).
- [11] Hillinstein R. Translated by Yao Haiwen Spectrum Appraisal for Organic Compound, Science Publishing Hause, 1998 (in Chinese).
- [12] Shi Cengyao et al., Spectrum and Chemical Appraisal for Organic Compound, Jiangsu Science and Technology Publishing House, 1995 (in Chinese).
- [13] Zhang Fujia, Shao Jiafeng, Zhang Dejiang. Semiconductor Photonics and Technology, 1997, 3: 248 (in Chinese).

PREPARATION OF ORGANIC SEMICONDUCTOR PTCDA AND STUDIES ON ITS STRUCTURE INDICATION AND SPECIFIC PROPERTY OF LIGHT ABSORPTION

ZHANG Fujia, SHAO Jiafeng, ZHANG Dejiang

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

QI Li, Gan Runjin

(Beijing Mechanical Industry Institute, Beijing 100083, China)

Abstract

By strictly controling the cooling and heating rate for reactor and using generous hot deionized water to rinse the deposition, the high purity organic semiconductor material 3, 4,9, 10 perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) was preparde with raw material 1.8-naphthalic anhydride. Sublimated in vacuum, the purity of PTCDA was higher than 99% by analyzing purity with Varian high efficiency liquid phase colormetric spectrum. The measurement and analysis of HP5988A type mass spectrum of the sample is located at 392, which is consistent with the molecular weight of PTCDA. The measurement and analysis of the infrared absorption spectrum of the sample show it has anhydried and benzene base. The hydrogen atom's ascription was analyzed by nuclear magnetic resonance spectrum. X-ray diffraction spectrum shows PTCDA is monoclinic and its thin film deposition is preferred orientation. The analysis of the visible absorption spectrum shows that the absortion edge exists between $560 \sim 410$ nm which is located at the blue and green range. At the same time obvious exciton atsorption peak exists and the exciton band gap is 0. 8eV, For 540nm wave, the relative absorption intensity can be about 78%. For 500nm wave, the relative absorption intensity decreases to 50%. With the decrease of the incident wavelength, the relative intensity decreases linearly. For visible wave length larger than 570nm, it is transparent.

Key words: preparation of PTCDA; structure indication

Received 23 November 1998