



有机分子能带结构测定的综合实验设计

杨 凤, 于晓艳, 邓冬艳, 王春霞, 徐逸菲, 李 静

(四川大学 化学学院, 成都 610064)

摘要: 本综合实验利用电化学方法和吸收光谱法测试有机分子的能带结构。首先, 利用电化学工作站测定二茂铁和三(8-羟基喹啉)铝在不同测试体系中的循环伏安曲线。其次, 利用紫外-可见分光光度计测定三(8-羟基喹啉)铝的紫外-可见吸收光谱。根据循环伏安曲线和紫外-可见吸收光谱计算得到有机分子的 HOMO 值、LUMO 值和能隙值。其中, 电化学方法测得三(8-羟基喹啉)铝的能隙为 3.07 eV, 吸收光谱法测得的能隙为 2.80 eV, 两种方法测得的能隙在误差允许的范围。将传统的测试方法应用于研究有机分子的能带结构的实验教学内容, 不仅可以巩固学生的基础知识, 而且可以加深学生对电化学氧化还原过程和紫外-可见光吸收过程的认识。

关键词: 循环伏安法; 紫外吸收光谱法; 能带结构; 实验教学

中图分类号: TP75

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20190381

Comprehensive Experiment Design on the Measurement of Bandgap Structures of Organic Molecules

YANG Feng, YU Xiaoyan, DENG Dongyan, WANG Chunxia, XU Yifei, LI Jing

(School of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: In this comprehensive experiment, bandgap structures were determined by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy. Firstly, the cyclic voltammetry curves of ferrocene and tris (8-hydroxyquinoline) aluminum were measured using electrochemical workstation. Secondly, the UV-Vis absorption spectrum of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum was determined by UV-Vis spectrophotometer. Highest occupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and bandgap values of organic molecules were calculated according to cyclic voltammetry curves and UV-Vis absorption spectrum. The results of the former (3.07 eV) were basically in accordance with that of the latter (2.80 eV), and the deviation was in the permissive range. Applying traditional testing methods to the experimental teaching content regarding the energy band structure of organic molecules not only consolidates students' basic knowledge, but also deepens their understanding of electrochemical redox process and absorption process.

Key words: cyclic voltammetry; UV-Vis spectrum; bandgap structures; experimental teaching

1 研究背景

化学是一门以实验为基础的学科, 实验教学是化学类专业学生培养过程中必不可少的教学环节^[1]。实验教学可以巩固学生的基础知识、拓展学生的知识体系、培养学生的动手能力^[2-3]与基础实验不同, 综合实验的课程内容更具有综合性、学科交叉性等特点, 通过综合实验训练培养学生的实践能力、创新思维、科学思维和综合能力^[1,4]。

根据综合实验的目标, 结合有机光电器件领域的研究方法和科研需求, 设计了此综合实验。该综合实验利用传统的测试方法研究有机分子的能带结构问题。此综合实验不仅加深了学生对电化学方法和紫外-可见吸收光谱法的认识, 而且使学生从电和光的角度认识有机分子得/失电子和能级跃迁的过程和意义, 并将两个过程结合在一起解决能带结构的问题。

自有机光电器件研究以来, 提高器件的光电

收稿日期: 2019-10-09; 修回日期: 2020-10-19

基金项目: 四川大学实验技术立项(SCU201038); 四川大学创新训练项目(C2019106257); 四川省科技计划项目(18YYJC1638)。

作者简介: 杨凤(1986-), 女, 博士, 实验师, 主要从事纳米材料和有机光电材料的光电性能研究、光电器件制作、相关仪器维护、管理和实验教学研究。

性能一直是本领域的研究热点^[5]。为了提高有机光电器件的效率和寿命,设计合理的器件结构,确保各层的能带匹配至关重要。为了使器件结构中各层之间的能级相配,需要准确表征有机分子(包括有机发光分子、有机半导体分子以及具有电子/空穴传输性能的有机分子等)的能级结构^[6-8]。常见的表征有机分子能带的方法有以下 4 种^[9]。

1) 紫外吸收光谱法

有机分子吸收能量得失电子过程可直接反映在吸收光谱中,即电子从低能级到高能级的跃迁过程。通过此方法只能得到有机半导体材料的能隙值(E_g),无法得到有机分子的 HOMO-LUMO 能级位置。

2) 量化计算法

结构简单的材料通过量化计算的方法可以得到此材料的 HOMO 和能隙值,复杂结构的有机分子可能会因缺少分子模型而得不到理想的计算结果。

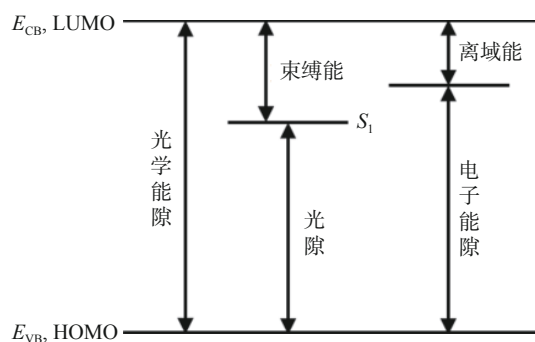
3) 光电子发射光谱法

可以测试出材料的 HOMO 值,此仪器昂贵且技术尚未成熟,方法不具有普适性。

4) 电化学方法

在电化学方法中常用的是循环伏安法。循环伏安法不仅可以计算得到材料的能隙、HOMO 和 LUMO 值,而且可以表征溶液分散态和成膜聚集态分子的电性质,并且电化学方法仪器成本低,操作方便^[10-11]。

在进行能带结构测试和分析之前,需要明确几个易混淆的能隙概念,其中包括光隙、光学能隙和电子能隙等,此类概念差异如图 1 所示^[12]。光隙(optical gap)是指第一允许光学跃迁,一般是指由基态跃迁至第一单线态(S_1)所需的光能;光学能隙(optical band gap)是指分子无须热运动等辅助手段由基态电子产生 LUMO 电子所需的光能。前者产生的 LUMO 电子与基态空穴之间没有束缚关系,而后者产生的第一激发态电子与基态的空穴之间有很强的库仑力相互作用(束缚能);电子能隙(electrical band gap)指在晶格声子的辅助下,产生本征电荷所需的最小能量(E_g)。此时的本征电荷是由基态到第一激发态的跃迁而产生的相互关联电子-空穴对后,进一步克服相互之间的束缚所产生的自由电荷。在材料吸收光谱的长波方向,开始对光表现出吸收的波长位置处的能量($E_g = 1240/\lambda$)是指材料的光隙,通常将该值泛指有机分子的能隙。这也是循环伏安法和吸收光谱法两种方法测定的有机分子的能隙值有所差别的原因。



本实验利用循环伏安法测试有机分子的能带结构,并将结果与紫外-可见吸收光谱法确定的能隙值进行比较。实验结果表明,两种方法所得结果较接近,误差在允许范围内,说明循环伏安法和吸收光谱法都具有很高的可靠性,在相关的研究工作中根据实际情况可以灵活选择。如果有机分子的氧化还原较简单,在循环伏安曲线中出现明确的氧化还原峰,则可以采用循环伏安法直接计算出有机分子的 HOMO 和 LUMO 值。如果有机分子的电极反应(尤其是还原反应过程)过程较复杂,且当采用循环伏安法很难测定还原起始电位时,则可以采用循环伏安法和紫外吸收光谱法相结合的方法,间接推算出有机分子的 LUMO 能级。值得注意的是,利用电化学法测试有机分子的能带结构时,有机分子的氧化、还原电位较大,测试体系中不能含水、氧等活性较高的杂质;否则进行电化学测试时,杂质的活性就会表现出来,影响循环伏安曲线的测定。因此,测试之前需要对测试体系进行除水和氧气等操作。

2 实验部分

2.1 实验目的

- 1) 学习有机分子的能隙、HOMO 能级和 LUMO 能级等相关概念和意义;
- 2) 学习电化学工作站的基本结构和工作原理,掌握电化学工作站的使用方法和注意事项;
- 3) 学习循环伏安法测定有机分子的能隙、能级的基本要求和原理,熟练掌握电化学循环伏安法测定 HOMO 能级和 LUMO 能级的方法;
- 4) 掌握紫外光谱法测定有机分子能隙的原理和方法。

2.2 实验原理

最高占据能级(HOMO)为分子的填充轨道中

能量最高的能级, 最低空置能级(LUMO)为分子的空置轨道中能量最低的能级, 结合能带理论, HOMO 和 LUMO 分别为价带(valence band, VB)顶端和导带(conducting band, CB)低端^[11-13]。能带理论中能隙(带隙, E_g)是指价带顶与导带底的能量之差, 即为最高占据分子轨道(HOMO)和最低空置分子轨道(LUMO)的能量之差。材料最高占据分子轨道失去电子所需的能量为电离能(I_p), 此时材料发生氧化反应; 材料得到电子填充在最低空置分子轨道上所需的能量为电子亲和能(E_A), 此时材料发生还原反应, 其基本过程如图2所示。通过 HOMO 和 LUMO 能级可预测有机分子的电子传输能力, 对于研究有机半导体性质、电致发光性质和电致变色性质具有重要的意义。

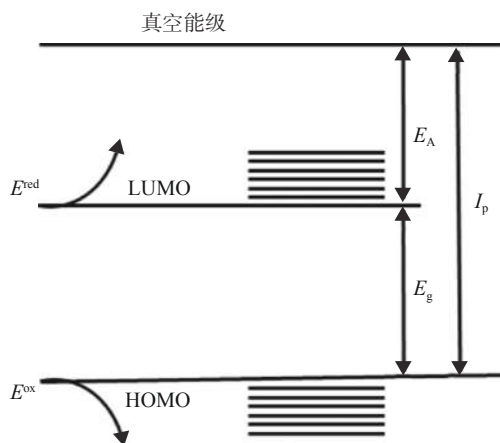


图2 能带结构参数关系

在电化学池中, 给工作电极施加一定的正电位(相对于参比电极电位)时, 吸附在电极表面的有机分子失去其价带(HOMO 能级)上的电子, 发生电化学氧化反应。当施加更高正电位时, 电极表面的氧化反应持续进行, 此时工作电极表面的有机分子发生电化学氧化反应的起始电位(E^{ox})对应于材料的 HOMO 能级。当给工作电极施加一定的负电位(相对于参比电极电位)时, 吸附在电极表面的有机半导体材料分子将在其导带(LUMO 能级)上得到电子, 发生电化学还原反应。当继续增加此负电位时, 电极表面的还原反应持续进行, 此时工作电极表面的有机分子发生电化学还原反应的起始电位(E^{red})对应于有机分子的 LUMO 能级。通过有机分子的循环伏安曲线可以得到有机分子的氧化起始电位(E^{ox})和还原起始电位(E^{red})。有机分子在电极表面的电化学过程如图3所示。

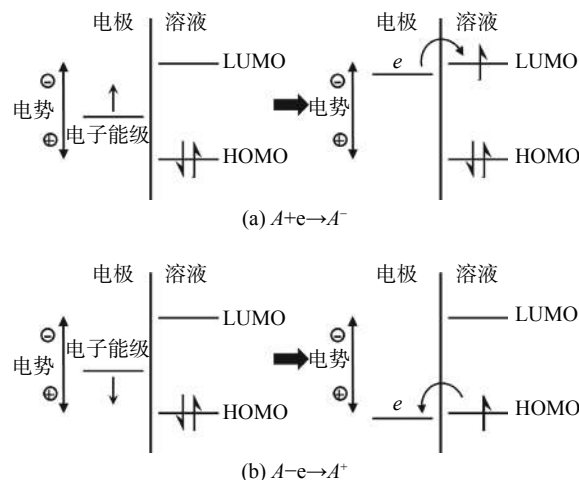


图3 溶液中有有机分子A的还原(a)和氧化过程(b)

标准氢电极电位相对于真空能级为-4.5 eV, 电化学测量中计算 HOMO 能级为:

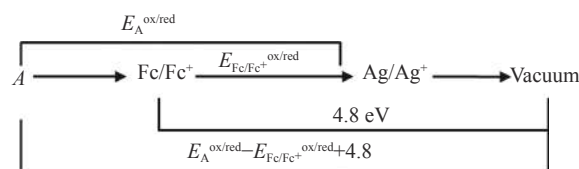
$$E_{\text{HOMO}} = eE^{\text{ox}} + 4.5 \quad (1)$$

然而, 在实际的电化学测量中, 参比电极一般不是标准氢电极, 此时, 计算公式将以实际的参比电极进行计算。待测物有机分子A、二茂铁(Fc)和 Ag/Ag^+ 三者之间的电位关系如图4所示。因此, 当以二茂铁为标准物、 Ag/Ag^+ 为参比电极时, HOMO 能级和 LUMO 能级分别为:

$$E_{\text{HOMO}} = -[E^{\text{ox}} - E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^{\text{ox}} + 4.8] \quad (2)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -[E^{\text{red}} - E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^{\text{red}} + 4.8] \quad (3)$$

$$E_g = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad (4)$$

图4 有机分子A、标准物质 Fc/Fc^+ 和参比物(参比电极)之间的能带关系示意图

能隙与 HOMO、LUMO 值之间的关系如式(4)所示。因此, 当采用循环伏安法很难测定还原起始电位时, 可以采用循环伏安法和紫外吸收光谱法相结合的方法:

$$E_g = hc/\lambda_{\text{abs}} = 1240/\lambda_{\text{abs}} \quad (5)$$

式中: h 为普朗克常数, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} = 4.13 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$; c 为光速; λ_{abs} 值是产生紫外吸收的起始波长(单位: nm), 此值是长波方向上开始出现吸收光谱的切线与 x 轴的交点。

利用式(4)和式(5)可推算出 LUMO 值。

利用电化学方法测定有机分子的 HOMO 和 LUMO 能级时, 常用电解质为四丁基高氯酸铵

(TBAP)和四丁基六氟磷酸铵等。本综合实验分别以四丁基六氟磷酸铵和 TBAP 为电解质,以超干二氯甲烷和超干二甲基甲酰胺为溶剂,利用循环伏安法测定 Alq_3 的 HOMO、LUMO 值;同时,利用紫外吸收光谱法测定 Alq_3 的 E_g ,验证两种方法测试结果是否一致。

2.3 仪器和试剂

1) 仪器

电化学工作站、电化学池、铂丝电极(对电极)、玻碳电极(工作电极)、 Ag/Ag^+ 电极、密封的电化学池、长针头、注射器、废液桶、气球、紫外-可见分光光度计(HITACHI, U-2910)。

2) 试剂

二茂铁、三(8-羟基喹啉)铝、超干二氯甲烷(DCM)、超干二甲基甲酰胺(DMF)、四丁基六氟磷酸铵和四丁基高氯酸铵(TBAP)。

2.4 实验步骤

2.4.1 电化学测试

1) 准备电极

①工作电极:取少许 $0.05\ \mu\text{m}$ 的抛光粉放置于打磨盘(麂皮)表面,滴加少量的二次水,利用玻碳电极绝缘部分搅拌均匀。抛光处理工作电极时,必须保持电极垂直于打磨面,慢速移动,打磨路径为圆形或者“8”字形。打磨完毕后,依次使用二次水、硝酸溶液(1:1)、乙醇溶液(1:1)和二次水超声清洗 2 min。清洗完毕后,氮气吹干电极表面,工作电极表面光洁、平整。

②对电极:分别利用水、丙酮或者二氯甲烷冲洗干净、晾干,备用。

③参比电极:检查参比电极内的饱和硝酸银溶液是否合适(溶液的量一般是电极长度的 $2/3$),使用有机溶剂冲洗干净电极表面,晾干。参比电极一定不可以进行超声清洗。

3 个电极处理完毕后,调节 3 个电极在电化学池内的高度,使三者底部基本持平,且不与电化学池底部接触。在电化学池内放入电解质和活性物质后,对电化学池进行安装(密封)处理。电化学池安装时,利用氮气吹扫 3 个电极表面。

2) 配制测试溶液

测试样品溶液均是现用现配,直接密封在电化学池中。

①二茂铁标准液配制方法:称取 $232.5\ \text{mg}$ 四丁基六氟磷酸铵($0.1\ \text{mol/L}$)和 $6.0\ \text{mg}$ 二茂铁,加

入到电化学池中,密封,对密封的电化学池进行抽充换气处理,使其内部充满高纯氮气。在持续通气(高纯氮气)的情况下,利用干净的长针头注射器向电化学池内注入 $6.0\ \text{mL}$ DCM,继续通气 10 min。将充满氮气的气球连接到电化学池抽充气管,保持电化学池的无水无氧环境(氮气环境),即可进行电化学测试。

②当以四丁基高氯酸铵为电解质以 DMF 为溶剂时,标准液的配制方法同上,其中称取 $205.1\ \text{mg}$ 四丁基高氯酸铵、 $6.0\ \text{mg}$ 二茂铁和 $6.0\ \text{mL}$ DMF。

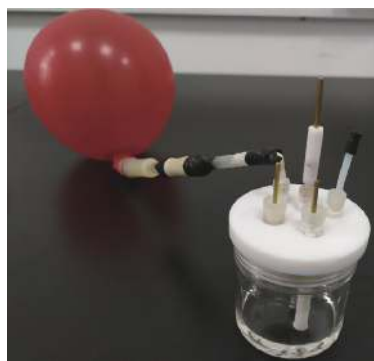
③ Alq_3 待测液配制方法:称取 $232.5\ \text{mg}$ 四丁基六氟磷酸铵和 $6.0\ \text{mg}$ Alq_3 ,加入到电化学池中,密封,对密封的电化学池进行抽充换气处理,使其内部充满高纯氮气。在持续通气(高纯氮气)的情况下,利用干净的长针头注射器向电化学池内注入 $6.0\ \text{mL}$ DCM,继续通气 10 min。将注入氮气的气球连接到电化学池抽充气管,保持电化学池的无水无氧环境(氮气环境),即可进行电化学测试。

④当以四丁基高氯酸铵为电解质以 DMF 为溶剂时待测液的配制方法同上,其中称取 $205.1\ \text{mg}$ 四丁基高氯酸铵、 $6.0\ \text{mg}$ Alq_3 和 $6.0\ \text{mL}$ DMF。

以上 4 种测试样品准备好后,处理完毕的密封电化学池测试装置如图 5 所示。



(a) 各部分标识



(b) 完成图

图 5 处理完毕的密封电化学池

3) 循环伏安测试

①电化学工作站启动及参数设置: 打开电化学工作站电源、电脑和电化学工作站的控制软件, 选择测试方法为循环伏安法, 设定测定参数。

当以二茂铁为标准物、四丁基六氟磷酸铵为

电解质、二氯甲烷为溶剂时, 测定二茂铁的氧化起始电位的测定参数如表1所示。

当以 Alq_3 为待测物、四丁基六氟磷酸铵为电解质、二氯甲烷为溶剂时, 测定 Alq_3 的氧化起始电位的测定参数如表2所示。

表1 二茂铁和四丁基六氟磷酸铵的二氯甲烷溶液的循环伏安参数设置

初始电位/V	高电位/V	低电位/V	Final E/V	扫描速度/ $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$	扫描段数	采样间隔/V	静置时间/s	灵敏度/ $\text{A}\cdot\text{V}^{-1}$
0.5	-0.5	-0.5	0.5	0.1	4	0.001	2	1×10^{-4}

表2 Alq_3 和四丁基六氟磷酸铵的二氯甲烷溶液的循环伏安参数设定

初始电位/V	高电位/V	低电位/V	Final E/V	扫描速度/ $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$	扫描段数	采样间隔/V	静置时间/s	灵敏度/ $\text{A}\cdot\text{V}^{-1}$
3	3	0	3	0.1	4	0.001	2	1×10^{-4}

当以二茂铁为标准物、四丁基高氯酸铵为电解质、DMF 为溶剂测定二茂铁的还原起始电位的测定参数如表3所示。

当以 Alq_3 为待测物, 四丁基高氯酸铵为电解质、DMF 为溶剂时, 测定 Alq_3 的还原起始电位的测定参数如表4所示。

表3 二茂铁和四丁基高氯酸铵的 DMF 溶液的循环伏安参数设置

初始电位/V	高电位/V	低电位/V	Final E/V	扫描速度/ $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$	扫描段数	采样间隔/V	静置时间/s	灵敏度/ $\text{A}\cdot\text{V}^{-1}$
0.5	-0.5	-0.5	0.5	0.1	4	0.001	2	1×10^{-4}

表4 Alq_3 和四丁基高氯酸铵的 DMF 溶液的循环伏安参数设定

初始电位/V	高电位/V	低电位/V	Final E/V	扫描速度/ $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$	扫描段数	采样间隔/V	静置时间/s	灵敏度/ $\text{A}\cdot\text{V}^{-1}$
0	0	-3	0	0.1	4	0.001	2	1×10^{-4}

②测试过程: 标准液和待测液配制完毕且做除水除氧处理后, 放置于密封的电化学池中。连接电化学工作站电源线和电极, 红色夹子连接对电极, 绿色夹子连接工作电极, 白色夹子连接参比电极。按照编辑好的测试程序进行电化学测试, 得到标准物和待测物的氧化还原初始值。

2.4.2 紫外吸收光谱测试

1) 开启紫外-可见分光光度计, 进行仪器预热, 利用二氯甲烷对仪器进行基线校正;

2) 配制 Alq_3 的二氯甲烷溶液, 准备测试;

3) 取其中一支比色皿, 装入 2/3 溶液, 对 Alq_3 的二氯甲烷溶液进行紫外-可见吸收光谱测量, 得到紫外-可见吸收光谱。根据式(5)即可得到 E_g 。

4) 测试完毕后, 关闭测试软件和仪器, 清洗比色皿, 并将其放入收纳盒内。

3 结果与讨论

以四丁基六氟磷酸铵的二氯甲烷溶液为电化学测试体系, 测得二茂铁和 Alq_3 的循环伏安曲线, 由此可以得到其氧化起始电位, 如图6所示。以四丁基高氯酸铵的 DMF 为电化学测试体

系, 测得二茂铁和 Alq_3 的循环伏安曲线, 由此可以得到其还原起始电位, 如图7所示。

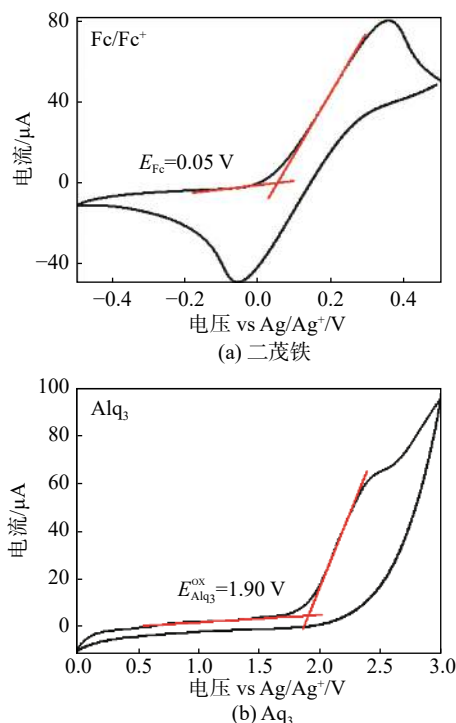


图6 二氯甲烷为溶剂, 四丁基六氟磷酸铵为电解质的电化学体系的循环伏安曲线

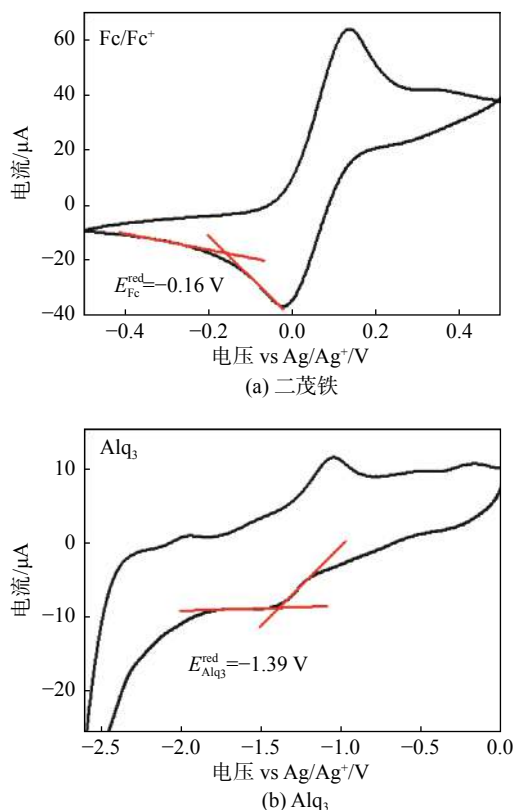


图 7 二甲基甲酰胺为溶剂，四丁基高氯酸铵为电解质的电化学体系的循环伏安曲线

根据标准物质和待测物质的氧化还原电位，由式(2)和式(3)可以计算出 Alq₃ 的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道能级分别为 -6.65 eV 和 -3.57 eV。

表 5 电化学数据和光学数据计算的能带信息

实验数据	$E_{\text{Fc}}^{\text{ox}}/\text{V}$	$E_{\text{Alq}_3}^{\text{ox}}/\text{V}$	$E_{\text{Fc}}^{\text{red}}/\text{V}$	$E_{\text{Alq}_3}^{\text{red}}/\text{V}$	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$
	0.05	1.90	-0.16	-1.39	442.59
能带信息	$E_{\text{HOMO}} = -6.65 \text{ eV}$		$E_{\text{LUMO}} = -3.57 \text{ eV}$		$E_{\text{g}} = 2.80 \text{ eV}$
	$E_{\text{g}} = 3.07 \text{ eV}$				

4 注意事项

1) 玻碳电极使用时需要用铝粉进行抛光处理，轻拿轻放，禁止摔碰。抛光处理完毕后，可以对其进行超声处理(1 min)，去除其表面的杂质，但超声时间不宜过长；

2) 参比电极 Ag/Ag⁺ 避光密封保存，禁止对其进行超声处理；

3) 安装电化学池之前需要调节三电极的高度，使三电极底部浸没在待测液中，且不碰触电化学池的底部；

4) 测定 E^{red} 时，先对密封体系进行充抽氮气

由式(4)可进一步计算出 Alq₃ 的能隙为 3.07 eV。如图 8 所示，Alq₃ 的二氯甲烷溶液产生光谱吸收的位置为 442.59 nm。根据能隙与波长之间的关系可以计算得到 Alq₃ 的能隙为 2.80 eV。

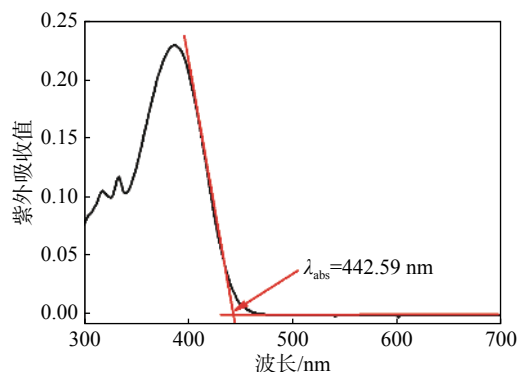


图 8 Alq₃ 的二氯甲烷溶液的紫外-可见吸收光谱

由循环伏安法和吸收光谱法测试得到的能带参数如表 5 所示。

由以上测试结果可知，两种方法测试和分析得到的能隙值有所不同，其误差在允许的范围内。吸收光谱法得到的是有机分子的光隙值，其与电化学方法测试的能隙值存在根本的不同，所以两者存在差异是不可避免的。电化学方法得到的能隙值为 3.07 eV，比光隙值(2.80 eV)大 0.27 eV，造成此现象主要原因是电荷注入过程存在接触势垒和材料的激子结合能^[14-15]。

处理，使密封的电化学池内为氮气环境，并且通一段时间氮气后，再进行电化学测试。

5 结束语

通过测定二茂铁和 Alq₃ 在不同测试体系中的循环伏安曲线和 Alq₃ 的紫外-可见吸收光谱从而计算得到 Alq₃ 的 HOMO 值、LUMO 值和能隙值。两种方法测得的能隙值有所差异，但其误差在允许范围内。本综合实验借助传统的仪器设备和测试方法研究有机分子的能带结构，不仅可以巩固学生对物质氧化还原过程的理解、加强学生对能隙概念的认知和提高学生操作技能，而且从

电子层面加深学生对物质得失电子和能量跃迁等物质能态变化过程的理解。

参考文献

- [1] 宋红杰, 张立春, 吕弋. 大学化学综合设计实验的教学探索[J]. 实验技术与管理, 2015, 32(7): 197-201.
- [2] 吴音, 刘蓉朝, 李亮亮. 科研成果转化为综合性实验教学探索[J]. 实验技术与管理, 2016, 33(8): 162-164.
- [3] 杨凤, 郭勇, 马洪, 等. 改进的Hummers法制备氧化石墨烯的综合实验设计[J]. 实验科学与技术, 2019, 17(3): 23-28.
- [4] 宋红杰, 张立春, 吕弋. 研究型综合化学教学实验的探索[J]. 实验室研究与探索, 2017, 36(2): 173-176.
- [5] JOU J H, KUMAR S, AGRAWAL A, et al. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(13): 2974-3002.
- [6] LIU H, ZENG J, GUO J, et al. High-performance non-doped OLEDs with nearly 100% exciton use and negligible efficiency roll-off[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(30): 9434-9438.
- [7] ZENG W, ZHOU T, NING W, et al. Realizing 22.5% external quantum efficiency for solution-processed thermally activated delayed-fluorescence OLEDs with red emission at 622 nm via a synergistic strategy of molecular engineering and host selection[J]. *Advanced Material*, 2019, 31(33): 1901404.
- [8] YIN W M, ZYSMAN-COLMAN E. Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(22): 1-54.
- [9] 金长清, 苏树江, 梁万里, 等. 种有机小分子电致发光材料的能带结构参数[J]. 发光学报, 2004, 25(5): 541-545.
- [10] 李运超, 温婧, 刘进进, 等. 半导体纳晶能级结构与电子性质的电化学研究[J]. 化学进展, 2011, 23(11): 2215-2224.
- [11] 宋文波, 陈旭, 吴芳, 等. 有机/聚合物材料体系能带结构的表征——电化学方法研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(9): 1422-1426.
- [12] 黄维, 密保秀, 高志强. 有机电子学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [13] 陈金鑫, 黄孝文. OLED梦幻显示——材料与器件[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2011.
- [14] 汪霏霏, 汪东, 张国兵, 等. 低LUMO/HOMO 共轭聚合物的制备及其电子传输性能[J]. 液晶与显示, 2018, 33(8): 638-644.
- [15] BREDAS J L. Mind the gap![J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(1): 17-19.
- [1] 宋红杰, 张立春, 吕弋. 大学化学综合设计实验的教学探索[J]. 实验技术与管理, 2015, 32(7): 197-201.
- [2] 吴音, 刘蓉朝, 李亮亮. 科研成果转化为综合性实验教学探索[J]. 实验技术与管理, 2016, 33(8): 162-164.
- [3] 杨凤, 郭勇, 马洪, 等. 改进的Hummers法制备氧化石墨烯的综合实验设计[J]. 实验科学与技术, 2019, 17(3): 23-28.
- [4] 宋红杰, 张立春, 吕弋. 研究型综合化学教学实验的探索[J]. 实验室研究与探索, 2017, 36(2): 173-176.
- [5] JOU J H, KUMAR S, AGRAWAL A, et al. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(13): 2974-3002.
- [6] LIU H, ZENG J, GUO J, et al. High-performance non-doped OLEDs with nearly 100% exciton use and negligible efficiency roll-off[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(30): 9434-9438.
- [7] ZENG W, ZHOU T, NING W, et al. Realizing 22.5% external quantum efficiency for solution-processed thermally activated delayed-fluorescence OLEDs with red emission at 622 nm via a synergistic strategy of molecular engineering and host selection[J]. *Advanced Material*, 2019, 31(33): 1901404.
- [8] YIN W M, ZYSMAN-COLMAN E. Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(22): 1-54.
- [9] 金长清, 苏树江, 梁万里, 等. 种有机小分子电致发光材料的能带结构参数[J]. 发光学报, 2004, 25(5): 541-545.
- [10] 李运超, 温婧, 刘进进, 等. 半导体纳晶能级结构与电子性质的电化学研究[J]. 化学进展, 2011, 23(11): 2215-2224.
- [11] 宋文波, 陈旭, 吴芳, 等. 有机/聚合物材料体系能带结构的表征——电化学方法研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(9): 1422-1426.
- [12] 黄维, 密保秀, 高志强. 有机电子学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [13] 陈金鑫, 黄孝文. OLED梦幻显示——材料与器件[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2011.
- [14] 汪霏霏, 汪东, 张国兵, 等. 低LUMO/HOMO 共轭聚合物的制备及其电子传输性能[J]. 液晶与显示, 2018, 33(8): 638-644.
- [15] BREDAS J L. Mind the gap![J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(1): 17-19.
- [12] 陈真诚, 宋浩, 朱健铭, 等. 基于光电容积脉搏波的呼吸监测系统研究[J]. 中国医学物理学杂志, 2019, 36(5): 89-94.
- [13] 蔡敬海, 安志勇, 段洁. 基于AT90S8535单片机的新型呼吸频率检测计的设计[J]. 仪器仪表用户, 2008, 15(5): 53-55.
- [14] 周慧玲, 孙万蓉, 叶继伦, 等. 医用呼吸CO₂浓度监测系统的研制[J]. 中国医疗器械杂志, 2003, 27(2): 85-87.
- [15] 崔畅, 赵强. 基于微多普勒雷达的生命体征检测系统设计[J]. *控制工程*, 2019, 26(1): 105-107.
- [16] 刘旭阳, 崔恒荣, 刘钊, 等. 基于多普勒雷达传感器的人体体征检测[J]. *传感器与微系统*, 2020, 39(5): 137-139.
- [17] 荆西京, 王健琪, 路国华, 等. 雷达式非接触生命参数检测的信号预处理[J]. *医疗卫生装备*, 2003, 24(11): 21-21.
- [18] 徐向阳. 基于UWB生物雷达的心跳呼吸提取技术实现[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2018.
- [19] 李刚, 林凌, 生物医学电子学(知识篇)[M]. 北京: 电子工业出版社, 2020.

编辑 张俊

编辑 钟晓

(上接第 41 页)

- [4] 范迪. “脉搏信号检测、分析及识别”实验系统设计[J]. 实验技术与管理, 实验科学与技术, 2019, 17(4): 59-63.
- [5] 吕继东, 陈岚萍, 张继. 基于生物电人机交互的单片机课程设计实施探索[J]. 实验科学与技术, 2018, 16(3): 72-74.
- [6] 戚建新, 郭群恩, 董苑. 阻抗法检测呼吸信号的电路设计[J]. 医疗卫生装备, 1998(6): 4-6.
- [7] 刘宝华. 一种新的阻抗式呼吸检测系统的设计[J]. *生物医学工程学杂志*, 2003, 20(3): 527-530.
- [8] 刘光达, 王宪忠, 蔡靖, 等. 基于胸阻抗法的穿戴式呼吸检测方法研究[J]. *生物医学工程学杂志*, 2016, 33(6): 1103-1109.
- [9] 郭兴明, 张科, 吴宝明. 多生命参数监护仪用呼吸检测电路[J]. *电子技术应用*, 2000, 15(2): 35-36.
- [10] 李刚, 生物医学工程实验——电子工程方向[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2019.
- [11] 王叶平. 睡眠呼吸暂停综合症自动监测分析系统——血氧饱和度及呼吸信号自动检测技术的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.