

## 核壳型 $\text{Alq}_3@\text{SiO}_2$ 的一锅法制备

刘晓云<sup>a,b</sup> 郭颂<sup>a,b</sup> 武钰铃<sup>a,b</sup> 苗艳勤<sup>a,b</sup> 杜晓刚<sup>a,b</sup>  
周禾丰<sup>c</sup> 王华<sup>\*,a,b</sup> 郭鹏鹏<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室 太原 030024)

(<sup>b</sup> 太原理工大学 新材料工程技术研究中心 太原 030024)

(<sup>c</sup> 太原理工大学 材料科学与工程学院 太原 030024)

**摘要** 利用 8-羟基喹啉铝( $\text{Alq}_3$ )与三乙胺之间路易斯酸碱相互作用的笼效应, 以及正硅酸乙酯(TEOS)在三乙胺碱性条件下水解成二氧化硅的原理, 经过正硅酸乙酯投料比例调控, 成功通过一锅法在  $\text{Alq}_3$  生成的过程中合成了表面由二氧化硅均匀包覆的核壳结构  $\text{Alq}_3@\text{SiO}_2$ 。紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱表明, 合成的  $\text{Alq}_3@\text{SiO}_2$  很好的保持了  $\text{Alq}_3$  的光学性质。

**关键词** 一锅法制备;  $\text{Alq}_3@\text{SiO}_2$ ; 8-羟基喹啉铝; 正硅酸乙酯; 三乙胺

## A Facile One Pot Synthesis of $\text{Alq}_3@\text{SiO}_2$

Liu, Xiaoyun<sup>a,b</sup> Guo, Song<sup>a,b</sup> Wu, Yuling<sup>a,b</sup> Miao, Yanqin<sup>a,b</sup> Du, Xiaogang<sup>a,b</sup>  
Zhou, Hefeng<sup>c</sup> Wang, Hua<sup>\*,a,b</sup> Guo, Kunpeng<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

(<sup>b</sup> Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

(<sup>c</sup> College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

**Abstract** From the view point of practical application, one thorny problem in organic light emitting diode (OLED) devices is how to protect the inner materials from being eroded by oxygen and moisture, and to undertake sufficient long-term stability.  $\text{Alq}_3$  is the earliest and widely used organometallic material as an electron transport layer and light emitting layer in OLED, undoubtedly, improving its photochemical stability via coating it with materials that possess anti-oxygen and anti-water characters is one of cost-effective ways. Motivated by this, here, we demonstrate one pot synthesis of  $\text{Alq}_3@\text{SiO}_2$  with uniform  $\text{SiO}_2$  covering. To obtain the optimized core-shell  $\text{Alq}_3@\text{SiO}_2$  particle, a mixture of 8-hydroxyquinoline (6 mmol), 1 mL  $\text{Et}_3\text{N}$  and 2 mL deionized water was dissolved in 120 mL ethanol and then heated to 70 °C, a solution of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) in 5 mL water and a solution of tetraethylorthosilicate (TEOS) (2 mmol) in 5 mL ethanol were added dropwise at the same time, respectively. The mixture was allowed to react at 70 °C for about 5 h. Then, a green precipitate was obtained, and purified by washing with water and ethanol. The scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) were employed to characterize the morphology of the as-synthesized  $\text{Alq}_3@\text{SiO}_2$  particles, which exhibited better results than previous reported. From the measurement of UV-Vis and PL spectra we can see the  $\text{Alq}_3@\text{SiO}_2$  we have produced exhibited similar absorption and emission profile compared to pristine  $\text{Alq}_3$ , which is beneficial for future application in OLED because it is almost not change the optical property of  $\text{Alq}_3$ . The prepared principle of  $\text{Alq}_3@\text{SiO}_2$  can be assigned to the plausible Cage Effect of  $\text{Et}_3\text{N}$  embraced Lewis acid  $\text{Alq}_3$ , and a further  $\text{Et}_3\text{N}$  catalytic hydrolysis of TEOS to produce  $\text{SiO}_2$  on the surface of formed  $\text{Alq}_3$ . Note that  $\text{Et}_3\text{N}$  used in this case is also acted as  $\text{Alq}_3$  morphology protective agent during TEOS hydrolysis. This work provides a facile and large scale preparation of  $\text{Alq}_3@\text{SiO}_2$  for future improving the long-term stability of OLED devices.

**Keywords** one pot synthesis;  $\text{Alq}_3@\text{SiO}_2$ ;  $\text{Alq}_3$ ; TEOS;  $\text{Et}_3\text{N}$

## 1 引言

有机电致发光器件(OLED), 因其亮度高、视角广、能耗低、响应时间快、可制成质轻、柔性大面积器件等

独特优势, 在未来平板显示和固态照明等方面具有非常大的应用前景<sup>[1~3]</sup>。8-羟基喹啉铝( $\text{Alq}_3$ )合成简单, 原料易得, 除了具有好的热稳定性和电子传导性外, 还具有

\* E-mail: wanghua001@tyut.edu.cn; guokunpeng@tyut.edu.cn

Received March 18, 2013; published May 16, 2013.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by International Science & Technology Cooperation Program of China (No. 2012DFR50460) and the National Natural Scientific Foundation of China (Nos. 21071108, 21101111, 61274056, 61205179).

项目受国家国际科技合作专项资助(No. 2012DFR50460)和国家自然科学基金(Nos. 21071108, 21101111, 61274056, 61205179)资助。

高的荧光量子效率(32%), 是迄今为止发光效率最高的一类发光材料<sup>[4-9]</sup>. 因此, 在 OLED 经典的三明治结构中,  $\text{Alq}_3$  是最早用作 OLED 发光层材料的物质<sup>[10]</sup>. 目前, OLED 市场化应用面临的难题之一是器件的寿命问题<sup>[11-13]</sup>. 其原因主要有器件在工作时产生大量的热, 使器件内气体膨胀, 导致有机层形成裂缝, 使空气中的水分和氧气侵蚀器件内的  $\text{Alq}_3$  发生一些分解反应, 从而降低了器件的整体寿命<sup>[14,15]</sup>. 所以, 除去 OLED 生成中昂贵复杂的封装技术外, 对  $\text{Alq}_3$  进行改性, 使其隔水隔氧, 而又不影响其光学性质, 对保持 OLED 发光性能, 提高器件寿命和降低器件制作成本都具有重要的意义.

近年来, 以  $\text{SiO}_2$  为壳层对量子点等物质包覆后, 不仅粒子不易团聚, 而且由于  $\text{SiO}_2$  的隔氧隔水作用, 包覆产物的光化学稳定性得到了显著提高<sup>[16-21]</sup>. 虽已有研究表明  $\text{SiO}_2$  包覆  $\text{Alq}_3$  后可提高 OLED 器件寿命<sup>[22]</sup>, 但是  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  核壳结构制备的研究相对较少, 特别是缺少便捷地大规模制备  $\text{Alq}_3$  表面被  $\text{SiO}_2$  均匀包覆的方法.

本文采用一锅法合成核壳型  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  结构. 即在同一个反应体系里, 在  $\text{Alq}_3$  生成过程中, 正硅酸乙酯 (TEOS) 在  $\text{Alq}_3$  表面经三乙胺 ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) 催化水解生成  $\text{SiO}_2$  得到  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  核壳结构. 经过实验条件摸索, 我们合成了表面包覆均匀光滑的  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  核壳结构. 同时, 紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱表明本文中条件优化后合成的  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  与  $\text{Alq}_3$  光学性质基本一致. 生成机理讨论表明, 三乙胺在该一锅法制备中不仅作为碱性催化剂, 更为重要的是起到了保护  $\text{Alq}_3$  自身棱柱结构不被 TEOS 水解过程侵蚀, 同时桥接  $\text{Alq}_3$  和 TEOS, 使 TEOS 趋于在  $\text{Alq}_3$  表面发生碱性催化水解成  $\text{SiO}_2$  的作用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性前后 $\text{Alq}_3$ 的表面形貌及成分分析

图 1 为纯  $\text{Alq}_3$  以及  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  与 TEOS 按不同投料物质的量比制得的  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  结构的 SEM 照片. 很明显, 随着投料比例的不同, 生成产物的表面形貌也不同. 由图 1a 可以看到  $\text{Alq}_3$  大部分为  $10\ \mu\text{m}$  长的棱柱晶体, 其面上光滑, 边界棱角分明且较为平整. 起初, 为了保证  $\text{Alq}_3$  外围可被  $\text{SiO}_2$  充分包覆, 我们在投料时选择了使用大比例的 TEOS, 即物质的量比  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{TEOS} = 1 : 8$  进行反应, 此时生成的样品外表面有明显可见的片状堆积结构, 如图 1b 所示, 我们推测这是由于水解生成的  $\text{SiO}_2$  过多所致. 随后, 在保持其他反应条件不变的情况下, 我们调整  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  与 TEOS 投料物质的量比为  $1 : 4$ , 此时生成物外表面呈鳞状结构, 依然可见多余 TEOS 水解得到的  $\text{SiO}_2$  小球粘附其上(见图 1c). 依据保持其他反应条件不变, 降低 TEOS 使用量的思路, 我们进一步调整  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  与 TEOS 投料物质的量比为  $1 : 2$  时, 成

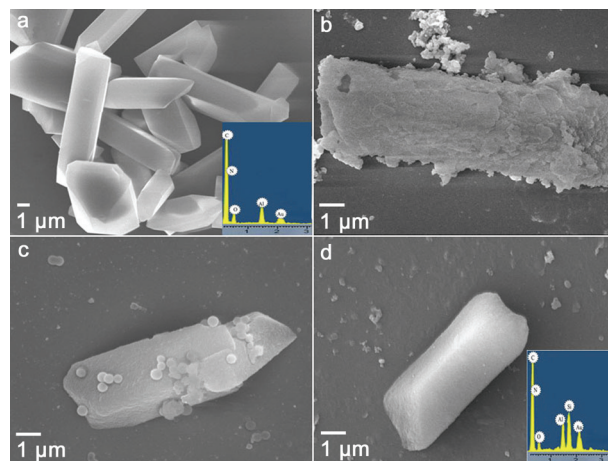


图 1 样品扫描电子显微镜(SEM)图. (a)  $\text{Alq}_3$ ; (b)  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$ , 投料物质的量比  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{TEOS} = 1 : 8$ ; (c)  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$ , 投料物质的量比  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{TEOS} = 1 : 4$ ; (d)  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$ , 投料物质的量比  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{TEOS} = 1 : 2$ . 图 1a 和 1d 中的插图为相应产物的 EDS 结果

**Figure 1** SEM images of  $\text{Alq}_3$  and  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  obtained by varying the molar ratio of the source materials  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and TEOS. (a)  $\text{Alq}_3$ ; (b)  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{TEOS} = 1 : 8$ ; (c)  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{TEOS} = 1 : 4$ ; (d)  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{TEOS} = 1 : 2$ . The insets in (a) and (d) are EDS results of the corresponding products

功得到了  $\text{Alq}_3$  外表面有均匀包覆物的样品, 如图 1d 所示, 其颗粒棱角没有纯  $\text{Alq}_3$  平整, 而是变得相对圆滑, 可见有包覆物在  $\text{Alq}_3$  表面生成, 该结果也较之前报道的制备  $\text{SiO}_2$  包覆  $\text{Alq}_3$  的结构表面更加光滑<sup>[22]</sup>. 所得样品在形貌上基本保持了纯  $\text{Alq}_3$  的棱柱结构, 棱柱长度大部分小于  $10\ \mu\text{m}$ , 如支持信息图 S1 所示. 插图中的 EDS 分析表明, 图 1a 中的  $\text{Alq}_3$  主要有 C, N, O, Al 四种元素, 而图 1d 样品表面除具备上述四种元素外, 还有 Si 元素存在, 证明确有  $\text{SiO}_2$  在  $\text{Alq}_3$  表面生成, 得到了  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  结构. 其中的 Au 金元素是制备扫描电镜样品时, 表面喷金所致. 为进一步确定  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  中  $\text{SiO}_2$  的存在, 样品的 XRD 数据显示, 本实验条件下水解制备的  $\text{SiO}_2$  曲线在  $22^\circ$  左右的吸收峰, 表明其为无定形二氧化硅. 仔细对比  $\text{Alq}_3$  和  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  的 XRD 曲线, 可以发现  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  在  $18^\circ \sim 25^\circ$  区间有  $\text{SiO}_2$  无定形峰存在, 详见支持信息图 S2.

图 2 为本实验条件下水解 TEOS 制备的  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Alq}_3$  以及  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{TEOS} = 1 : 2$  时制备的  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  的红外吸收光谱图. 经过对比可知, 制备的  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  的谱图与  $\text{Alq}_3$  类似, 其中  $1080\ \text{cm}^{-1}$  处增宽的吸收峰与  $\text{SiO}_2$  中的非对称 Si—O 伸缩振动相似, 可见  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  样品中有  $\text{SiO}_2$  存在.

为进一步验证我们合成的  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  核壳型结构, 对比  $\text{Alq}_3$  和  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{TEOS} = 1 : 2$ , 物质的量比)的 TEM 照片, 可以看出  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  颗粒的外层包覆了一定厚度的  $\text{SiO}_2$ , O, Al 和 Si 三种元素的分布图进一步表明所合成的  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  颗粒外层  $\text{SiO}_2$  包覆的均匀度(如图 3 所示). 值得注意的是  $\text{Alq}_3@/\text{SiO}_2$  中的

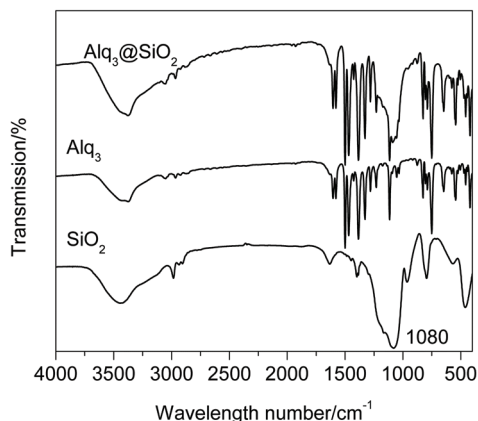


图2  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Alq}_3$  和  $\text{Alq}_3@SiO_2$  的红外吸收光谱图  
Figure 2 FTIR spectra of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Alq}_3$  and  $\text{Alq}_3@SiO_2$

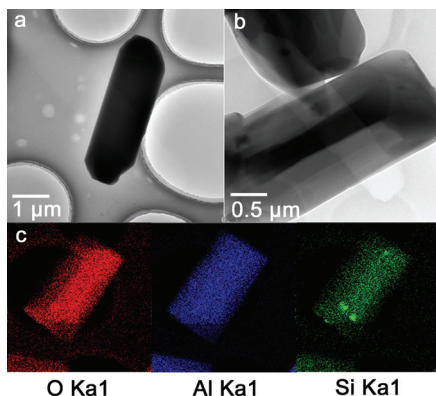


图3 样品 TEM 图(a)  $\text{Alq}_3$ ; (b)  $\text{Alq}_3@SiO_2$ ; (c)  $\text{Alq}_3@SiO_2$  颗粒表面 O (红), Al(蓝)和 Si(绿)三种元素分布图

Figure 3 TEM images of (a)  $\text{Alq}_3$ ; (b)  $\text{Alq}_3@SiO_2$ ; (c) element mapping of O (red), Al (blue), Si (green) on  $\text{Alq}_3@SiO_2$

$\text{Alq}_3$  较单纯的  $\text{Alq}_3$  尺寸有所减小, 这可能是由于  $\text{SiO}_2$  在  $\text{Alq}_3$  表面水解生成时限制了  $\text{Alq}_3$  的进一步生长所致。

## 2.2 $\text{Alq}_3$ 包覆前后紫外吸收光谱和荧光发射光谱

图4为  $\text{Alq}_3@SiO_2$  与  $\text{Alq}_3$  在  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 乙醇溶液中的紫外可见吸收光谱和荧光发射光谱。由图4a可知,  $\text{Alq}_3@SiO_2$  最大吸收波长在 380 nm 附近, 与  $\text{Alq}_3$  最大吸收波长一致。图4b中, 其荧光发射光谱无论是峰形还是 510 nm 处的最大发射峰均与  $\text{Alq}_3$  一致。另外,  $\text{Alq}_3$  荧光量子产率为 0.24,  $\text{Alq}_3@SiO_2$  为 0.16。荧光量子产率的降低与  $\text{SiO}_2$  的包覆有关。在这里, 光谱表征表明, 所合成的  $\text{Alq}_3@SiO_2$  较好的保持了  $\text{Alq}_3$  的光学性质, 非常有利于在 OLED 器件应用中的进一步研究。

## 2.3 $\text{Alq}_3@SiO_2$ 的生成机理

本文中一锅法合成  $\text{Alq}_3@SiO_2$  经历了两个阶段, 首先是  $\text{Alq}_3$  作为核单元的生成, 然后是  $\text{SiO}_2$  作为壳单元的生成, 如图5所示。例如, 反应 10 min 的 SEM 显示有  $\text{Alq}_3$  棱柱结构生成, 经乙醇洗涤样品后其表面 EDS 显示无 Si。随着反应时间延长, 棱柱结构明显。反应 30 min

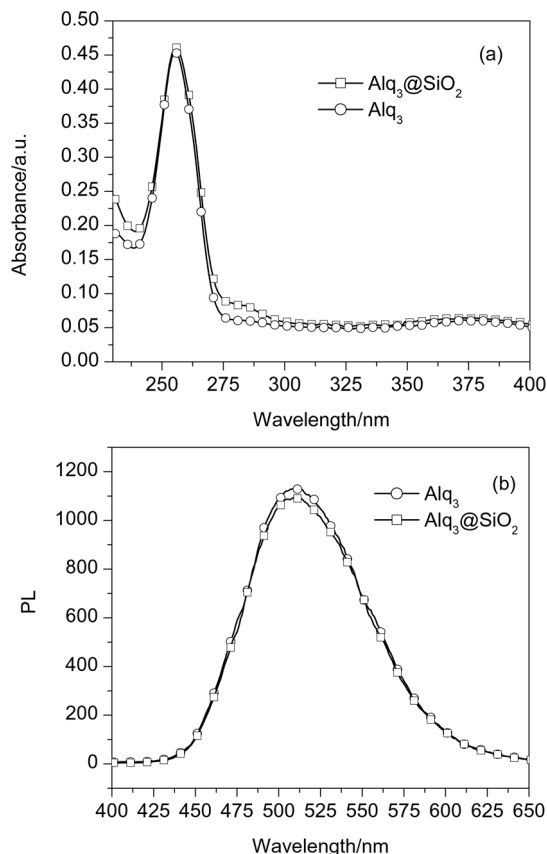


图4  $\text{Alq}_3@SiO_2$  与  $\text{Alq}_3$  在  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 乙醇溶液中的(a)紫外-可见吸收光谱和(b)荧光发射光谱

Figure 4 (a) UV-Vis spectra and (b) PL spectra of  $\text{Alq}_3@SiO_2$  and  $\text{Alq}_3$  in  $1 \times 10^{-5}$  mol/L ethanol solution

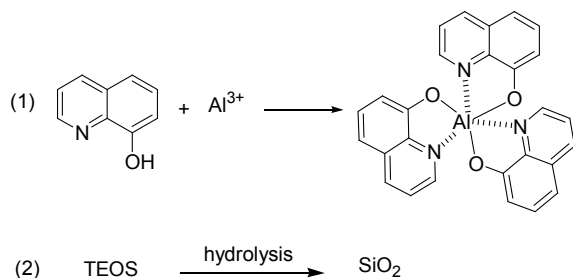


图5 制备  $\text{Alq}_3@SiO_2$  的两个反应

Figure 5 Two step reactions in preparing  $\text{Alq}_3@SiO_2$

时, 棱柱结构边缘有 TEOS 水解成的  $\text{SiO}_2$  颗粒。反应 2 h 时的样品形貌与终产物相似, 详见支持信息图 S3。以往, TEOS 作为无机 Si 源包覆其他材料常用的为溶胶-凝胶法, 其中催化剂通常为氨水、盐酸等<sup>[23-25]</sup>。考虑到  $\text{Alq}_3$  对酸碱的敏感性, 我们选择了相对温和的有机碱三乙胺作为 TEOS 的水解催化剂。其他有机碱, 如乙二胺和哌啶在进行该反应时, 对  $\text{Alq}_3$  棱柱结构有破坏或包覆效果不好, 如支持材料 S4 所示。因此, 在机理分析中, 我们重点研究了催化剂三乙胺的作用。我们发现在一锅法制备时, 若无三乙胺加入,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{TEOS} = 1 : 2$  时, SEM 表征主要为棱柱结构不规整的  $\text{Alq}_3$ , 很难找到



SiO<sub>2</sub>, 如图 6a 所示. 未发现 SiO<sub>2</sub> 产物可能是由于 TEOS 投料较少的原因所致. 但是, 当使用 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:TEOS = 1:8, 仍然不加入三乙胺时, SEM 表征很难找到 Alq<sub>3</sub> 的棱柱结构, 取而代之的是细小颗粒组成的多级结构, 如图 6b 所示. 而且该样品失去了 Alq<sub>3</sub> 应有的光致发光效果. 我们推测这是由于无三乙胺时, 高浓度 TEOS 水解过程中对 Alq<sub>3</sub> 破坏所致, 具体的破坏机理还有待进一步研究. 为了验证上述推测, 我们先合成 Alq<sub>3</sub>, 然后加入 TEOS 乙醇和水的混合溶液, 不加入三乙胺进行实验, SEM 表征发现样品虽然大部分保持了 Alq<sub>3</sub> 的棱柱结构, 但是很多表面被侵蚀, 造成样品颗粒表面有不同程度的脱落现象, 同时可观察到样品表面覆盖的 SiO<sub>2</sub> 并不均匀, 如图 6c 和 6d 所示. 这一结果证实了三乙胺在催化 TEOS 水解成 SiO<sub>2</sub> 时对生成的 Alq<sub>3</sub> 有一定的保护作用.

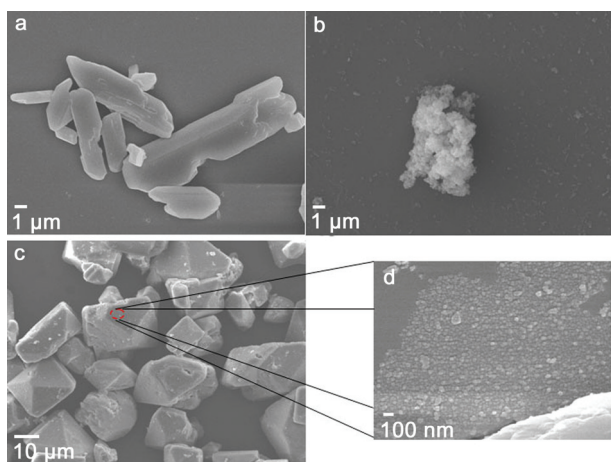


图 6 样品 SEM 图. (a) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:TEOS=1:2, 未加三乙胺, 一锅法制备的样品; (b) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:TEOS=1:8, 未加三乙胺, 一锅法制备的样品; (c) 未加三乙胺, 两步法制备的样品; (d) 图 c 局部放大图

**Figure 6** SEM images. (a) Sample prepared by one pot synthesis without adding Et<sub>3</sub>N and Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:TEOS=1:2 was used; (b) Sample prepared by one pot synthesis without adding Et<sub>3</sub>N and Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:TEOS=1:8 was used; (c) Sample prepared by two steps without adding Et<sub>3</sub>N; (d) Enlarged portion of image 5c

结合图 1d, 图 S3 和图 6 的实验结果, 我们推测该一锅法制备 Alq<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 的机理为, 8-羟基喹啉与 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 反应速率较快先生成 Alq<sub>3</sub>, 然后由于三乙胺和 Alq<sub>3</sub> 之间路易斯酸碱相互作用, 三乙胺在 Alq<sub>3</sub> 表面形成笼效应, 对 Alq<sub>3</sub> 起到一定保护作用的同时, 使其在 Alq<sub>3</sub> 表面相对反应体系其他区域表现出浓度较大现象, 正是这种局部浓度大的三乙胺促进了 TEOS 在 Alq<sub>3</sub> 表面优先发生碱性水解, 从而在 Alq<sub>3</sub> 微粒表面包覆一层 SiO<sub>2</sub> 壳层结构. 同时, 三乙胺在 TEOS 水解过程中起到了保护 Alq<sub>3</sub> 棱柱不被侵蚀的作用. 一锅法制备 Alq<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 可能机理如图 7 所示.

### 3 结论

本文以三乙胺为碱性水解催化剂和桥接剂, 在 Alq<sub>3</sub> 生成的过程中同时在其表面水解 TEOS, 成功地实现了

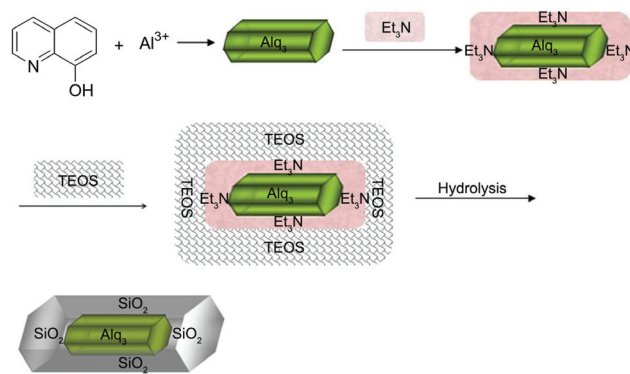


图 7 一锅法制备 Alq<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 机理示意图

**Figure 7** Schematic illustration of the possible formation mechanism of one pot synthesis of Alq<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>

一锅法制备 Alq<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 结构. 对比实验同时证实了三乙胺与 Alq<sub>3</sub> 之间的笼效应对保护 Alq<sub>3</sub> 自身颗粒形貌不被 TEOS 水解过程侵蚀有重要的作用. 该方法操作简单, 条件温和, 可以用于大规模制备. 进一步的包覆层厚度等控制实验还在研究中. 更为重要的是制备的 Alq<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 结构很好地保持了 Alq<sub>3</sub> 的光学性质, 其在 OLED 器件寿命等方面的研究正在本实验室开展.

### References

- [1] Reineke, S.; Lindner, F.; Schwartz, G.; Seidler, N.; Walzer, K.; Lüssem, B.; Leo, K. *Nature* **2009**, *459*, 234.
- [2] Yamae, K.; Tsuji, H.; Kittichungchit, V.; Matsuhisa, Y.; Hayashi, S.; Ide, N.; Komoda, Y. *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* **2012**, *43*, 694.
- [3] Han, C.-W.; Kim, K.-M.; Bae, S.-J.; Choi, H.-S.; Lee, J.-M.; Kim, T.-S.; Tak, Y.-H.; Cha, S.-Y.; Ahn, B.-C. *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* **2012**, *43*, 279.
- [4] Wei, F. F.; Wang, H.; Xu, Y.; Hou, J. X.; Zhou, H. F.; Xu, B. S. *J. Synth. Cryst.* **2009**, *100*, 9731. (卫芳芳, 王华, 徐阳, 侯建新, 周禾丰, 许并社, 人工晶体学报, **2009**, *100*, 9731.)
- [5] Ko, Y. W.; Chung, C.-H.; Lee, J. H.; Kim, Y.-H.; Sohn, C.-Y.; Kim, B.-C.; Hwang, C.-S.; Song, Y.-H.; Lim, J.; Ahn, Y.-J. *Thin Solid Films* **2003**, *426*, 246.
- [6] Chang, C.-W.; Kao, Y.-T.; Diau, E. W.-G. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 110.
- [7] Garbuzov, D. Z.; Bulović, V.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 433.
- [8] Kepler, R. G.; Beeson, P. M.; Jacobs, S. J.; Anderson, R. A.; Sinclair, M. B.; Valencina, V. S.; Cahill, P. A. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 3618.
- [9] Jiang, H.; Liu, Y. Q.; Wu, X.; Zhang, Y. A.; Jin, L. P. *Photographic Science and Photochemistry* **2002**, *20*, 149. (姜华, 刘云圻, 武霞, 张永安, 金林培, 感光科学与光化学, **2002**, *20*, 149.)
- [10] Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [11] Krieg, T.; Petr, A.; Barkleit, G.; Dunsch, L. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3639.
- [12] Aziz, H.; Xu, G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4009.
- [13] Aziz, H.; Popovic, Z. D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4522.
- [14] Zhang, X. W.; Hu, Q. *Acta Phys. Sin.* **2012**, *20*, 207802. (张新稳, 胡琦, 物理学报, **2012**, *20*, 207802.)
- [15] Papadimitrakopoulos, F.; Zhang, X.-M.; Thomsen, D. L.; Higginson, K. A. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1363.
- [16] You, X. G.; He, R.; Gao, F.; Shao, J.; Pan, B. F.; Cui, D. X. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 561. (尤晓刚, 贺蓉, 高峰, 邵君, 潘碧峰, 崔大祥, 化学学报, **2007**, *65*, 561.)
- [17] Wu, C. L.; Xu, Q. H. *Langmuir* **2009**, *25*, 9441.
- [18] Liu, H. F.; Kong, F. J.; Rao, Y. Y.; Dong, J.; Qian, W. P. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 865. (刘浩富, 孔凡娟, 饶艳英, 董健, 钱卫平, 化学学报, **2010**, *68*, 865.)

- [19] Liu, S. H.; Han, M. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 961.
- [20] Yin, Y. D.; Lu, Y.; Sun, Y. G.; Xia, Y. N. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 427.
- [21] Dohnalová, K.; Poddubny, A. N.; Prokofiev, A. A.; DAM, W.; Umesh, C. P.; Paulusse, J. M. J.; Zuilhof, H.; Gregorkiewica, T. *Light: Sci. Appl.* **2013**, *2*, 47.
- [22] Zhang, J. P.; Wang, H.; Zhang, C.; Song, C. L.; Li, J.; Hao, Y. Y.; Zhou, H. F.; Xu, B. S. *Funct. Mater.* **2011**, 1001. (张俊萍, 王华, 张存, 宋春丽, 李娟, 郝玉英, 周禾丰, 许并社, 功能材料, **2011**, 1001.)
- [23] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
- [24] Anne, A. P.; Leon, I.; Zharov, I. *Langmuir* **2013**, *29*, 3749.
- [25] Sun, J. Y.; Wang, Z. K.; Lim, H. S.; Ng, S. C.; Kuok, M. H.; Tran, T. T.; Lu, X. M. *ACS Nano* **2010**, *12*, 7692.

(Zhao, X.)