

文章编号:1007-2780(2017)06-0461-06

共轭分子自身结构转变对结晶形貌 及电学性能的影响

崔秋红*, 侯延冰

(北京交通大学 理学院 光电子技术研究所, 北京 100044)

摘要:在共轭光电材料的应用中,材料的溶解度决定着其加工性能,而分子规则的自组装排列对于其在固态中的结晶性起着重要作用。然而如何保证材料同时具有高的溶解度和结晶性是日前共轭有机半导体研究的一个难点。本工作选择两个相似共轭分子进行研究,其中:一个是平面结构,另一个是扭曲结构。结果发现扭曲结构分子不仅溶解度比平面结构分子大,而且在固态状态下,会自发转变成平面结构获得更好的结晶性。进一步研究分子薄膜器件的微纳结构对电学性能的影响。结果表明扭曲分子的场效应晶体管性能优于平面分子,迁移率达到 $6.73 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,比平面分子薄膜的迁移率高出一个数量级。本文揭示分子结构、聚集态结构与电学性能之间的关系,为未来设计合成高效共轭分子提供了新思路。

关键词:共轭分子;分子自组装;迁移率;场效应晶体管;

中图分类号:TP394.1;TH691.9 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20173206.0461

Effects of molecular topological transformation on crystallization and electric properties

CUI Qiu-hong*, HOU Yan-bing

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information,
Ministry of Education, Beijing JiaoTong University, Beijing 100044, China)

Abstract: Organic semiconductors have received much attention from both industry and academia, due to their potential opto-electronic applications. Solution-process ability is one of their most attractive features. The other component of an organic semiconductor material's molecular structure is its π -conjugated backbone, which plays an important role in determining the extent of π - π stacking and charge mobility. In our work, two conjugated molecules were selected to understand how molecular shape impacts the crystallization tendencies of molecular semiconductors. One (DT) is a highly torsional molecule, and the other molecule (CDT) uses a carbon "bridge" to lock the conjugated backbone into a planar conformation. The twisted molecule (DT) is more soluble in the solution. Interestingly, the twisted molecule (DT) exhibits a greater degree of crystallization and higher charge mobility properties in the solid state than the planar CDT molecule. The mobility of DT film is up to

收稿日期:2017-03-13;修订日期:2017-04-07.

基金项目:博士后面基金(No. 2015M570923);博士后特别资助(No. 2016T90030)

Supported by China Postdoctoral Science Foundation(No. 2015M570923;No. 2016T90030)

* 通信联系人, E-mail:qhcuai@bjtu.edu.cn

$6.73 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, which is over one order of magnitude. These findings are relevant within the context of selecting and designing semiconductors that exhibit high solubility and a tendency to provide stable organized structures with desirable electronic properties.

Key words: conjugated molecules; self-assembly; mobility; field effect transistor

1 引言

在最近的十多年中,基于共轭聚合物和小分子的有机光电器件取得了长足的发展^[1-6]。例如有机太阳能电池^[7-9],场效应晶体管^[10-11],探测器^[12-13]等。大量的有机半导体材料被合成和研究,然而为了进一步提高有机光电器件的效果和性能并最终实现商业化应用,还需要能够对材料结构与性能的关系有更深入的理解。就目前的研究状况而言,研究者发现有机共轭分子的链长明显影响着分子的光谱吸收、能级分布、结晶形貌等性质。

在分子设计和合成中,研究人员一般会修饰长的烷基链、或者采用一些扭曲的结构(如:spiro-OMeTAD^[14-17])来增加材料的溶解度。材料优良的溶解度有利于其器件的溶液加工。例如,可以采用溶液旋涂^[18]、卷对卷加工^[19-20]、喷墨打印^[21]、刮涂等工艺制备大面积柔性器件。然而,结晶性也是有机光电器件需要考虑的一大因素。高的结晶度有利于揭示有机半导体材料的电荷传输,并同时获得高性能的器件。而且,在有机本体异质结太阳能电池中,结晶性所带来的驱动力有利于优化活性层的相分离和形貌^[22-23]。一般来说,具有高结晶度的材料,需要平面的分子骨架结构。例如:美国加州圣巴巴拉大学 Bazan 教授课题组制备合成了分子 AT1^[24]。其中,分子中间结构 C1 和“翅膀”结构 C2 之间是通过碳碳单键相连,而相邻烷基链的空间位阻导致了 C1 和 C2 单元片段的二面角为 57° ,因此,分子呈现扭曲的结构。所以,将 AT1 和富勒烯受体材料混合制备异质结太阳能电池时,并不能够得到很好的相分离,从而影响器件效率。

然而,在共轭光电材料的应用中,同一个材料在溶液中的溶解性与在固态中的结晶性往往难以两全。基于上述情形我们考虑是否能够存在一种分子:在溶液中是自然扭曲状态,有利于增加溶解度;然而在固态下,可以克服分子间构象转变势垒

变成平面结构,有利于分子的长程有序结晶。本文选择两种对比分子进行研究:其中,分子 7,7'-(3,3'-二己基-[2,2'-二噻吩]-5,5'-二基)二(6-氟-4-(5-己基噻吩-2-yl)苯并[c][1,2,5]噻二唑)(DT)为扭曲结构,而分子 7,7'-(4,4'-二己基-4H-环戊二烯[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基)二(6-氟-4-(5-己基噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑)(CDT)则是平面结构。结果发现扭曲结构分子 DT 具有较高的溶解度,同时在固态状态下,分子 DT 会从原本扭曲的结构自发转变成平面结构,从而获得更好的结晶性。我们进一步研究两种分子薄膜的场效应晶体管性能,研究分子结构对自组装行为的影响及相关电学性能。揭示分子结构、聚集态结构与光电性能之间的关系。

2 实验

2.1 有机薄膜的制备

两个分子溶解在氯苯中,浓度为 10 mg/mL ,搅拌过夜,使其充分溶解。然后取 $20 \mu\text{L}$ 溶液,在常温下甩膜,60 s 转速为 1000 r/min 。薄膜退火处理:把甩有样品的基底直接放在热台上, 100°C 10 min。所有相关操作在空气中进行。

2.2 有机场效应传输(OFET)器件制备

底接触的有机 FET 器件采用重度 n-掺杂的硅基板,并使用 300 nm 厚的热 SiO_2 作为介电层,Au 作为电极材料,沟道宽度为 $20 \mu\text{m}$ 。薄膜通过材料的氯苯溶液旋涂制得。OFET 表征采用 Agilent 4155B 半导体参数分析仪在空气气氛下测得。

3 结果与讨论

3.1 分子结构与热力学性质

DT 分子是一个中心对称分子,中心是由单键连接两个噻吩(dithiophene),而 CDT 分子,这是由一个“碳桥”连接两个噻吩形成刚性的平面结构(图 1)。通过模拟计算 DFT,计算出 DT 分子

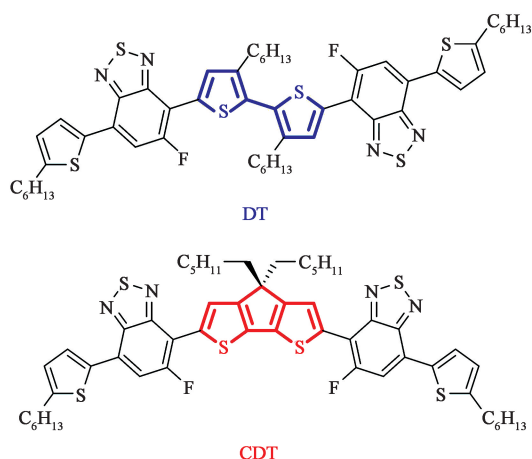


图1 DT和CDT的分子式

Fig.1 Chemical structures of DT and CDT

的扭转角为 58° (图2), 而 CDT 分子则是扭转角为 0° 的平面结构。不同的分子结构对应不同的物理性质, 如 DT 扭曲的结构有利于分子溶解度, 在氯仿中 DT 分子的溶解度为 25 mg/mL, 而 CDT 分子的溶解度则是 14 mg/mL。

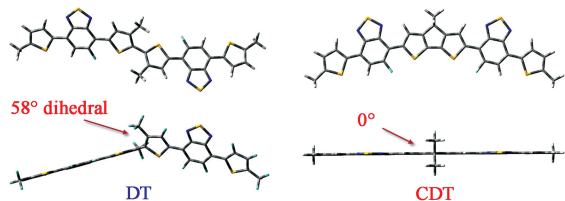


图2 DFT方法模拟计算DT和CDT的分子结构

Fig.2 DFT optimized ground state geometry of DT and CDT viewed from two different angles

进一步对 DT 分子的动力学势垒进行计算, 发现, DT 分子由本身的扭转结构到平面结构所需要克服的势垒很低 (~ 1.4 kcal/mol) (图3), 这就为 DT 分子在固态下自发变成平面结构, 进而有利于分子长程有序的堆积, 得到高结晶度薄膜提供了可能。

3.2 DT和CDT分子的光学性质

DT 和 CDT 在氯苯溶液中的吸收光谱, 如图4所示。由于 DT 分子的扭曲结构, 分子本身的共轭相比于 CDT 较差, 所以吸收相比于 CDT 的吸收光谱较为蓝移。然而, 由氯苯溶液甩膜得到的薄膜吸收光谱, 可以看到。DT 的薄膜吸收相比于溶液的明显红移很多。红移后和 CDT 的薄膜吸收, 差不多位置, 说明 DT 在薄膜下分子内的

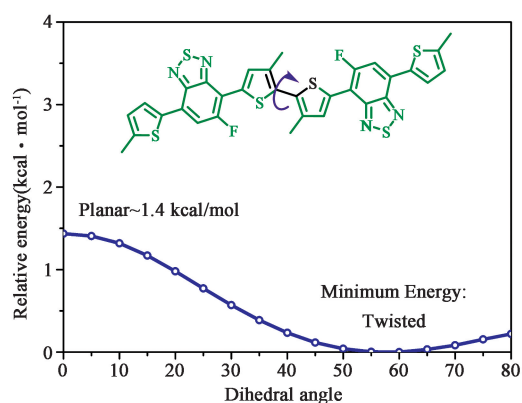


图3 DFT; UCAM-B3LYP/6-31G(d,p)模拟计算动力势垒

Fig. 3 Energetic barriers of DT model for the rotation of the bond between the centrally connected units. Energies were calculated relative to the optimized structure of DT.

扭转角度数降低, 趋近于 CDT 分子类似的平面结构, 此时 DT 分子具有更大的有效共轭长度^[25-26], 共轭体系中电子离域性更大, 导致跃迁能量降低。

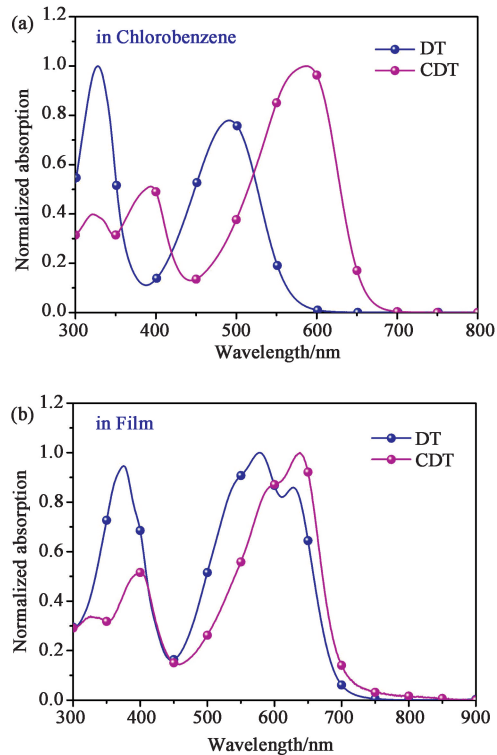


图4 DT和CDT的溶液薄膜吸收光谱

Fig.4 Normalized absorption of DT and CDT in solution and in thin films

3.3 DT 和 CDT 分子在固态薄膜下的形貌和电学性质

DT 薄膜独特的光学特性,来自于分子在薄膜内部的排列。我们利用 AFM (atomic force microscopy) 分别研究了 DT 和 CDT 薄膜的形貌。DT 和 CDT 的薄膜均由氯苯溶液甩膜直接得到。如图 5 所示,在退火前,本身扭曲结构的 DT 分子在薄膜中,表现出比本身分子是平面的 CDT 薄膜更明显的分子聚集和规则排列。在 DT 薄膜中,分子呈现一维的聚集方式。在 100 °C 10 min 的退火处理后,DT 和 CDT 的薄膜的分子聚集都有增加,但是 DT 薄膜表现出更加明显的分子聚集,一维的晶体外形更加明显。说明 DT 分子虽然是扭曲结构,但是在固态下会克服势垒,自发趋近成平面结构,有利于其在薄膜中长程有序排列,可能导致更好的结晶性。

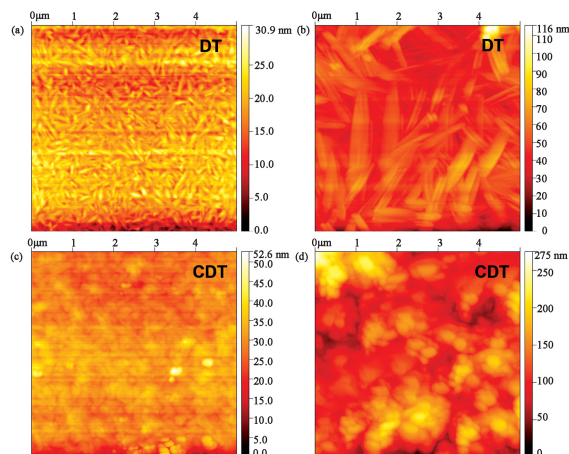


图 5 DT 和 CDT 薄膜的原子力显微镜图。(a) 退火前的 DT 薄膜,(b)退火后的 DT 薄膜,(c)退火前的 CDT 薄膜,(d)退火后的 CDT 薄膜。

Fig.5 AFM image of DT film as-cast (a) and annealed at 100°C for 10 mins (b). AFM image of CDT film as-cast (c) and annealed at 100°C for 10 mins (d).

之后我们对 DT 和 CDT 分子薄膜 FET 器件性能对比研究,发现虽然本身 CDT 分子为平面结构,理应在薄膜中表现出高的结晶性从而具备高的迁移率。然而,DT 分子由于自身在固态中分子由扭曲逐渐趋近平面结构,从而能够有序地长程排列,得到明显的一维晶型,有利于降低晶粒边界密度,提高结晶度,所以在 FET 性能测试中,竟和 CDT 薄膜的迁移率相当。如图 6 所示,DT

和 CDT 薄膜退火前的输出曲线(图 6a,6c)和转移曲线(图 6b,6d)。由公式 $I_d = \mu WC_i (V_g - V_{th})^2 / 2L$ 计算得到迁移率,DT 薄膜为 $4.22 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,CDT 为 $2.16 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。而退火

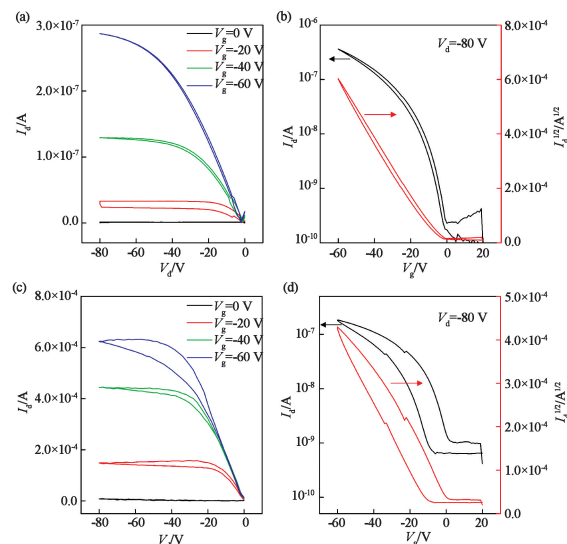


图 6 退火前,DT 薄膜场效应管的典型输出曲线(a)和转移曲线(b); CDT 薄膜场效应管的典型输出曲线(c)和转移曲线(d)。

Fig.6 Typical output and transfer characteristics of OFETs based on DT film device (a, b) and CDT film device (c, d) before annealing.

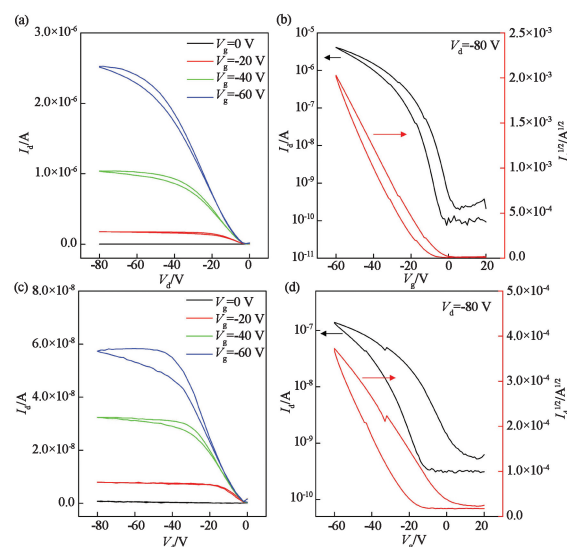


图 7 退火后,DT 薄膜场效应管的典型输出曲线(a)和转移曲线(b); CDT 薄膜场效应管的典型输出曲线(c)和转移曲线(d)。

Fig.7 Typical output and transfer characteristics of OFETs based on DT film device (a, b) and CDT film device (c, d) after annealing.

后,由于DT的分子聚集程度明显增加,其相应的迁移率也随之增强一个数量级,为 $6.73 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,而CDT薄膜在退火后的迁移率并没有明显增强($2.17 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$),如图7所示。所以最终DT和CDT薄膜的迁移率相差一个数量级。

4 结 论

本文我们选择两个分子DT和CDT。其中DT分子为扭曲的分子结构,而CDT分子则为平面的结构。通过对比研究,我们进一步发现并确

认,对于一个分子,在溶液中有高的溶解度,同时在固态下分子结构能够自发平面化得到高的结晶度是可行的。DT分子在薄膜中由扭曲结构逐渐趋于平面结构,并长程有序的排列,这一独特的现象带来了新颖的光电结果。例如:DT薄膜的吸收光谱相比与溶液光谱有明显红移。从AFM测试中,发现DT薄膜具有规则的晶体外形。由于DT分子在薄膜中的有序排列,表现出好的FET器件性能,迁移率达到 $6.73 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,比CDT薄膜的迁移率高出一个数量级。这些研究结果,都为我们之后选择和设计高效共轭分子提供了新思路。

参 考 文 献:

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51 (12): 913-915.
- [2] YU G, GAO J, HUMMELEN J C, *et al.* Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions [J]. *Science*, 1995, 270: 1789-1791.
- [3] PRON A, RANNOU P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2002, 27 (1) 135-190.
- [4] LANGE U, ROZNYATOVSKAYA N V, MIRSKY V M. Conducting polymers in chemical sensors and arrays [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 614 (1): 1-26.
- [5] ZAUMSEIL J, SIRRINGHAUS H. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors [J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107 (4): 1296-1323.
- [6] CRONE B, DODABALAPUR A, LIN Y Y, *et al.* Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors [J]. *Nature*, 2000, 403 (6796): 521-523.
- [7] ZHANG G, ZHANG K, YIN Q, *et al.* High-performance ternary organic solar cell enabled by a thick active layer containing a liquid crystalline small molecule donor [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139 (6): 2387-2395.
- [8] SUNY, WELCH G C, LEONG W L, *et al.* Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency [J]. *Nat Mater*, 2012, 11 (1): 44-48.
- [9] LIU F, ZHAO W, TUMBLESTON J R, *et al.* Understanding the morphology of PTB7:PCBM blends in organic photovoltaics [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2014, 4 (5): 1301377.
- [10] DONG H, JIANG S, JIANG L, *et al.* Nanowire crystals of a rigid rod conjugated polymer [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131 (47) 17315-17320.
- [11] BRISENO A L, MANNSFELD S C B, REESE C, *et al.* Perylenediimide nanowires and their use in fabricating field-effect transistors and complementary inverters [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7 (9): 2847-2853.
- [12] STREET R A, MULATO M, LAU R, *et al.* Image capture array with an organic light sensor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78: (26) 4193-4195.
- [13] KNOPFMACHER O, HAMMOCK M L, APPLETON A L, *et al.* Highly stable organic polymer field-effect transistor sensor for selective detection in the marine environment [J]. *Nature Commun.*, 2014 5: 2954.
- [14] JEON N J, LEE H G, KIM Y C, *et al.* o-Methoxy substituents in spiro-OMeTAD for efficient inorganic-organic hybrid perovskite solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136 (22): 7837-7840.
- [15] ZHOU H, CHEN Q, LI G, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Science*, 2014, 345 (6196): 542-546.
- [16] SCHMIDT-MENDE L, BACH U, HUMPHRY-BAKER R, *et al.* Organic dye for highly efficient solid-state dye-

- sensitized solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17 (7): 813-815.
- [17] CALIÓ L, KAZIM S, GRÄTZEL M, *et al.* Hole-transport materials for perovskite solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Edit*, 2016, 55 (47): 14522-14545.
- [18] HUANG Y, WEN W, MUKHERJEE S, *et al.* High-molecular-weight insulating polymers can improve the performance of molecular solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26 (24): 4168-4172.
- [19] SØNDERGAARD R, HÖSEL M, ANGMO D, *et al.* Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells [J]. *Mater. Today*, 2012, 15 (1-2): 36-49.
- [20] KREBS F C, TROMHOLT T, JORGENSEN M. Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing [J]. *Nanoscale*, 2010, 2 (6): 873-886.
- [21] HOTH C N, CHOULIS S A, SCHILINSKY P, *et al.* High photovoltaic performance of inkjet printed polymer: fullerene blends [J]. *Adv. Mater.*, 2007, 19 (22): 3973-3978.
- [22] LIU Y, ZHAO J, LI Z, *et al.* Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 5293.
- [23] LIN Y, HE Q, ZHAO F, *et al.* A facile planar fused-ring electron acceptor for as-cast polymer solar cells with 8.71% efficiency [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016 138 (9): 2973-2976.
- [24] LAIL F, LOVE J A, SHARENKO A, *et al.* Topological considerations for the design of molecular donors with multiple absorbing units [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136 (15): 5591-5594.
- [25] SAGARA Y, KATO T. Mechanically induced luminescence changes in molecular assemblies [J]. *Nat. Chem.*, 2009, 1 (8): 605-610.
- [26] WANG L, YE K Q, ZHANG H Y. Organic materials with hydrostatic pressure induced mechanochromic properties [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2016, 27 (8): 1367-1375.

作者简介: 崔秋红(1988—),女,河南焦作人,博士后,2014年于中科院化学研究所获得博士学位,2009年于华南理工大学获得学士学位,主要从事有机微纳材料及其光电性能研究。E-mail: qhcui@bjtu.edu.cn