

有机半导体材料分子结构及性能研究现状分析

曹显莹

(哈尔滨石油学院, 黑龙江 哈尔滨 150028)

摘要 本文针对有机半导体材料研究问题展开讨论, 先介绍和区分了有机半导体材料的类型及各自的分子结构特征, 深入分析了不同种类材料的优势区别, 指出有机聚合物材料具有化学修饰空间丰富、功能化充分的优点, 而有机小分子材料在合成便捷性、提取便捷性上更占优势。在此基础上探讨有机半导体材料性能研究现状, 对有机半导体常见的性能测试方法、性能利用思路进行了总结归纳, 希望能为相关从业者提供借鉴。

关键词 有机半导体; 分子结构; 材料性能

中图分类号: O47

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2023)05-0004-03

有机半导体分子材料是以有机电子学为基础衍生发展而来的新材料种类, 倡导通过半导体层化学结构、有序度等的研究, 提升半导体材料性能, 拓展半导体材料应用新领域。现阶段我国科技产业崛起迅速, 交通、通信、能源等领域均实现了对有机半导体材料的引进和应用。

1 有机半导体材料分子结构特征

1.1 有机小分子材料

小分子有机半导体材料合成、提纯较为便捷, 且分子间堆积紧密, 整体的结晶性能较好, 因此在电子传输材料的制作、生产过程中得到了广泛应用, 从分子结构上看, 可以细分为如下两种类型。

1.1.1 p型有机小分子

在p型小分子有机半导体材料的研究当中, 红荧烯是极为常见的种类, 其中单晶红荧烯可用于有机场效应晶体管(OTFTs)制作, 高空迁移率非常可观, 能够达到 $20\sim 40\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 有关其分子结构的研究也较为成熟, 通常认为其采用的是滑移 π 排列方法。有关五苯衍生物的研究也十分多见, 主要分为两类, 即并五苯薄膜未经取代处理, 分子结构呈现鱼骨状堆积方式, 6,13-双-并五苯材料经过了增溶取代, 引进了刚性炔炔间隔基能团, 从微观结构上看, 各官能团与五苯核心之间是相互间隔开来的, 呈现出砖砌排列的方式。近年来p型有机小分子半导体材料研究成果增多, 有关噻吩基材料的研制也取得了较大的进展, 早期该类材料结构较为简单, 现阶段已经进化为稠合化合物, 5'-5'-双-2'-2'联噻吩是其中颇具代表性的种类, 真空

沉积薄膜空穴迁移率^[1]达到了 $0.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

1.1.2 n型有机小分子

相较于p型有机小分子半导体材料, n型材料的种类要少许多, 这是因为后者的稳定性较差, 适用范围相对有限。在n型材料中, 应用较多的仅限于电子亲和能(EA)较高的材料种类, 其EA一般需要达到4.0eV以上, 才能确保不被水和氧气氧化。用LUMO能级衡量, 仅有-4.0eV以下的n型材料符合使用标准。富勒烯及其衍生物是该类材料中较为常见的种类, 尤以PCBM最为人们熟知, 它们多用于异质结太阳能电池生产制造行业, 原料获取便捷、成本造价较低, 获得了诸多厂商的青睐。但该种材料也具有一定的局限性, 从微观结构上看, 其排列堆积方式无定形, 空气稳定性也较差, 存在很大的改造优化空间。

1.2 有机聚合物

1.2.1 p型有机聚合物

p型聚合物半导体综合性能较为优良, 聚合物本身的LUMO能级适宜, 大多集中在-5.0~-5.5eV之间, 空穴迁移率较高, 能够为电极注入提供便利, 当前基于该类聚合物的OTFTs制备工艺基本成熟, 有报道的空穴迁移率最大值更是高达 $92\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。常见的p型有机聚合物主要包含以下几种:

1. 二酮吡咯并吡咯类聚合物。该类聚合物应用于OTFTs的时间较早, 应用效果较为理想, 这是因为二酮吡咯并吡咯(DPP)单元自身的性能较为特殊, 从分子结构上看, 其平面度较高、极性适宜, 因此可以作为有机聚合物骨架使用。其中PNDPP4T是颇具代表性

★基金项目: 黑龙江自然科学基金联合引导项目(LH2020E095)。

的聚合产物,它使用了 DPP 聚合单元,引入噻吩、噻唑连接单元,微观结构的结晶度较高,检测得到的空穴迁移率也非常之高,可以达到 $3.05\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。部分研究中,则倾向于使用甲基化噻吩材料,用其取代原有的噻吩单元,同样可以优化薄膜聚集效果^[2],进而提升空穴迁移率。

2. 茛二噻吩类聚合物。茛二噻吩 (IDT) 单元最为突出的特色在于其 SP³ 碳原子结构,该结构在聚合物之中可以起到桥连作用,生成的有机聚合物半导体材料溶液加工能力超众,在特殊领域中颇为适用。现阶段有关 IDT 类聚合物的研究进展较为明显,其中 IDT-BT 采用苯并噻二唑原料,聚合后空穴迁移率明显提升,可以达到 $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,对其中的 Mn 进行化学修饰和改造,将其由 38kDa 提升到 80kDa,还能够进一步优化其结晶度,促进其畴连接性的改善,相应地,空穴迁移率也可以达到 $3.6\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

3. 环戊二噻吩类聚合物。环戊二噻吩 (CTD) 在有机半导体材料中是作为基材料而存在的,能够显著降低重组能,间接影响分子间跃迁速度,同时改变电荷载流子的迁移率。该种材料制备环节,是以融合环状噻吩衍生物为原料的,可以搭配溶剂蒸汽增强滴注技术,提升制备成功率,已有报道中,环戊二硫烯-苯并噻二唑共聚物就是以该种方式制备而成的,其分子结构较为紧凑,能够达成强耦合的结构组建目标,因此空穴迁移率也非常之高,可以达到 $5.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

4. 异靛蓝类聚合物。异靛蓝 (IID) 单元在有机半导体聚合物材料中十分受欢迎,因为该种单元本身的共轭长度较长,平面性良好,早期有关 OTFTs 的制造研究中,空穴迁移率可以达到 $0.79\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,即便在高湿度环境中,其防御能力、稳定性能力也是非常乐观的。有关 IID 类 p 型材料的研究中,最为突出的技术难点在于制备合成困难,其烷基支链较长,整体的生产率较低^[3]。现阶段的研究中,试图通过碳硅烷侧链的加入,对该类聚合物分子结构进行改造,改造后确实提高了固态分子堆积有序性,器件性能更是达到了 $5.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

1.2.2 n 型有机聚合物半导体

n 型有机聚合物半导体材料同样是近年来研究的重点方向,研究多聚焦于有机薄膜晶体管的制造当中,旨在解决功耗较高的问题。虽然研究已经取得了较大进展,但 n 型材料本身的 LUMO 能级较高,与 p 型共轭聚合物相比,性能仍旧较为受限。基于此,在未来的研究方向中,借助分子设计手段改造 n 型聚合物分子结构,促进电子传输性能的提升,仍旧会是关键点之一。常见的 n 型有机聚合物半导体主要包含以下几种:

1. 萘二酰亚胺类聚合物。萘二酰亚胺 (NDI) 单元不同于常规 n 型材料特征,其本身的 LUMO 能级较低,因此经常被作为材料核心使用。P (NDI2OD-T2) 是较为典型的 NDI 类 n 型有机半导体材料,其电子迁移率可以达到 $0.85\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,材料应用环节对周边温湿度条件的适应能力也极强。现阶段针对 P (NDI2OD-T2) 的研究当中,基本聚焦于材料性能的改善问题上,部分学者将动力学控制结晶技术引入其中,借助亚稳态凝固速度调节方式,改善分子结构排列,实现了迁移率的优化,改进后的材料迁移率一度达到了 $3.99\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。此外,用该种聚合物做成的薄膜材料微观结构优良,通过 1-氯萘的添加,还能够进一步优化堆积情况,制造出的 OTFTs,电子迁移率可以达到 $6.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

2. DPP 类聚合物。DPP 单元不仅可以用于 p 型材料的制备,还可以用在 n 型共轭聚合物的制备当中,研究重点在于如何降低聚合物能级,促进其向 p 型传输的升级转换。当前使用的基本思路是引入强吸电子基团,提升了材料薄膜制备可能性。在 PQDPP-2FT 聚合物材料中,同样使用了该种改造思路,对喹啉侧翼 DPP 进行 π 延伸改造,然后与全氟噻吩单元组合,成品电子迁移率明显提升,可以达到 $6.04\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。从微观分子结构上看,这种改变主要由 π - π 堆叠引发,堆叠后结构更加紧密,再加上共轭骨架平面性较好,综合作用下实现了电子迁移率的提升。

3. IID 类聚合物。考虑到 IID 单元本身的 LUMO 能级较低,平均仅有 -3.5eV ,因此现有研究中多将其作为聚合物的缺电子核心单元,借助化学修饰等方式对其能级开展进一步调节,确保其能级下降到设计标准水平,进而更好地满足电子器件制造使用需求。化学修饰的生效原理较为明确,即引入氮杂异靛蓝核,该种电子核具有高度缺电子的特征,引入之后可以削弱内部空间位阻^[4],由该种方式改造得到的有机聚合物半导体材料性能得到极大改善,无论是 LUMO 能级,还是 HOMO 能级,均出现了明显下降,电子迁移率更是高达 $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。近年来有关 IID 类聚合物的研究不断深化,部分研究中还提出了“多氟化”修饰方法,即将氟原子提取出来,通过一定手段合并到 D、A 单元之中,实现 LUMO 能级的降低。

4. 苯并二咪唑二酮类聚合物。苯并二咪唑二酮 (BDOPV) 单元同样具有缺电子的特征,将其引入共轭聚合物的制备当中,可以较好地提升受体适用性。现阶段对于 BDOPV 的有机半导体材料研究中,通常是采用氟原子取代处理方式,可以促成 LUMO 能级的下降,使之降至 -4.30eV 水准,得到的聚合物材料性能

也更加优质,代表性材料有FBDPPV-1等。从微观结构视角看,氟原子引入之后,实际上提升了受体堆积结构的有序性,缩短了 π 键的堆积距离。新阶段有关BDOPV的研究取得较大进展,“溶液态超分子结构控制”思路也开始进入BDOPV聚合物的制备研究当中,主要借助共溶剂体系,对溶液态结构从良溶剂进行改造,促使聚合物电子迁移率提升,可以达到 $3.2\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的水准。

1.2.3 双极性聚合物

双极性聚合物主要用于互补型逆变器制备过程中,可以有效降低制备费用,在提升空穴迁移率的同时,兼顾到器件的电子传输特性。其中DPP类聚合物是较为经典的种类,主要通过强吸电子基团的引入促进合成,部分情况下也会采用吸电子部分取代的方式达成合成目标。比如2-吡啶基引入的双极性聚合物之中,共面结构非常典型,制成薄膜器件之后,电子迁移率可以达到 $6.3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,空穴迁移率同样十分理想,可以达到 $2.786\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。此外,在双极性聚合物之中,IID单元、BDOPV单元同样是较为常见的原料,代表性产物有PIBDF-BTO、BDOPV-TT等,前者的空穴迁移率为 $0.27\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,后者的薄膜器件堆积良好,电荷传输性能优良,电子传输特性和空穴迁移率同样较高。

2 有机半导体材料性能研究现状

2.1 性能研究方法

现阶段有机半导体材料性能的研究中,应用最为广泛的方法仍旧是表面光伏技术,应用环节主要通过调整材料光致表面电压,实现对信息的获取和分析。该技术最初产生于20世纪40年代,至1970年后表面光电压谱图(SPS)获得重大研究突破,该技术才开始推广普及开来。从实践角度看,该种技术的运用优势是较为明显的,不仅能够实现零污染,还可以有效提高探测灵敏度。其测试原理可以用下式简要表达:

$$V_{spv}=V_s^*-V_s$$

$$W=\mu+\chi-qV_s$$

$$qV_s=W-W^*$$

其中 V_{spv} 代表表面光电压; V_s 和 V_s^* 分别表示光照前后的表面势; W 和 W^* 分别代表样本原始功函数和光照后的功函数; μ 代表带与费米能级之间的距离; χ 代表电子亲和势; q 为修正系数。从式中可以看出,表面光电压与表面功函数变化量是一致的。具体的测试方法上,动态法探针探测法的应用更为普遍,灵敏度也相对更高,可以辅助完成材料电子结构的分析、有机薄膜的性能及制备研究,以及半导体导电类型的确定等。

2.2 性能研究结果

对有机半导体材料性能的研究最终落脚于材料应用层面,现阶段常见的应用方向包含以下几个方面:(1)有机场效应晶体管。以p型场效应晶体管性能最为优良,其电活性层结构较为成熟,主要包含有机半导体、栅极、绝缘层等,制备技术包含甩膜、滴膜等诸多类型,可以与柔性衬底相兼容,集成度极高,在平板显示器、交易卡等产品的制造过程中受到了广泛青睐。

(2)有机薄膜晶体管柔性压力传感器。该种应用是建立在有机薄膜晶体管研究之上的,由于该种晶体管具备较强的信号转导、放大功能,整体的重量又相对较轻,因此完全可以用于柔性压力传感器。使用环节可以将PET作为塑料衬底,搭配图案化源漏电极,提升环境稳定性,据检测^[5]其灵敏度可以达到 0.28kpa^{-1} 。(3)有机太阳能电池。这是有机半导体材料最早涉猎的领域范围,其引入显著降低了太阳能电池制备工艺难度,缓解了市场对单晶、非晶硅等电池材料的依赖性,整体的价格较为便宜,化学稳定性好,且光学吸收系数较高。

3 结论

综上所述,有机半导体材料综合性能优良,能够为传感器、平面显示器等电子设备的生产制造提供最优选择,实践中务必要给予充分关注。要准确把握有机小分子、有机聚合物半导体材料,结合使用需求和经济成本等提高选择科学性,同时加强对有机半导体材料性能和应用的研究,关注和推动有机薄膜晶体管头型压力传感器、有机场效应晶体管等装置的研究进展,为有机半导体市场的优质发展注入活力。

参考文献:

- [1] 尹璠,德健博,廖清,等.基于联苯衍生物的有机光电功能材料及器件的研究进展[J].中国激光,2023,50(01):81-92.
- [2] 李善武,朱陈宇杰,罗尹豪.酰胺与酰亚胺类n型有机半导体材料的研究进展[J].化学学报,2022,80(12):1600-1617.
- [3] 王静,吴琳琳,王倩.新型茚并芴-6,12-二酮衍生物的合成与性能研究[J].有机化学,2023,43(01):223-228.
- [4] 陈琳,陈捷锋,刘一任,等.有机张力半导体及其光电特性[J].化学进展,2022,34(08):1772-1783.
- [5] 李骁骏,李永舫.共轭聚合物和共轭有机分子电子能级的测量[J].高分子学报,2022,53(08):995-1004.