

## 化学所在有机半导体晶相调控方面取得系列进展

有机分子大多是通过极弱的范德华力相互作用而形成晶体，因此多晶相是有机半导体材料中非常普遍的一种现象。不同堆积结构的晶相具有不同的电子耦合作用，从而导致不同的电荷传输行为。如何可控组装生长高迁移率的晶相一直以来都是分子电子学中一个极具有挑战性的课题，涉及到分子结构、晶体工程和超分子自组装等多方面的内容。

中国科学院化学研究所有机固体实验室研究人员利用溶液过饱和度、气相扩散温度梯度、表面纳米沟槽等诱导效应，对有机半导体晶相生长的热力学和动力学过程进行调控，获得了堆积结构紧密的单晶或晶态膜，表现出非常高的载流子迁移率。通过选择不同的溶液浓度控制其过饱和度，首次可控地制备了硫杂并苯衍生物的不同晶相的单晶。晶体（HOMO-1）能级之间的电子耦合作用明显高于晶体，并对电荷传输性能起主导作用，导致单晶载流子迁移率高达 $18.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，证实了不同的堆积结构能造成非简并（HOMO-1）能级电子耦合作用的显著差异，从而对电荷传输产生重要的影响，为有机半导体堆积结构的调控提供了一种新的理念和思路（*Adv. Mater.* 2015, 27, 825）。

进一步采用物理气相传输的方法，通过控制温度梯度，第一次选择性地得到了酞菁氧钛的和两个晶相的单晶，构筑了单晶场效应晶体管。晶相具有典型的二维电荷传输通道，最高载流子迁移率为 $26.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，是酞菁类有机半导体的最高值。晶相具有三维电荷传输通道，层与层之间具有较强的电子耦合作用，其方向与电荷传输方向垂直，干扰了电荷传输行为，只获得了最高 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的迁移率。这一发现突破了“三维电荷传输半导体优于低维半导体”的传统看法，说明了分子层间的电子耦合作用对于电荷输运具有重要的影响（*Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 5206）。

最近研究人员发现聚酰亚胺PI的热前驱体聚酰胺酸PAA薄膜表面强极性和纳米沟槽结构能选择性诱导并五苯分子站立生长，聚集形成有利于电荷传输的正交相，并且能进一步形成尺寸大、晶界少的高晶态薄膜，迁移率高达 $30.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，是迄今为止并五苯薄膜器件的最高值，也是有机半导体最高迁移率的少数例子之一。进一步发现PAA能诱导结晶度更高的并四苯、酞菁铜等有机半导体晶态膜的生长，验证了表面纳米沟槽诱导作用的普适性，为构筑高性能的有机半导体器件提供一种新的思路和方法（*J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 2734）。

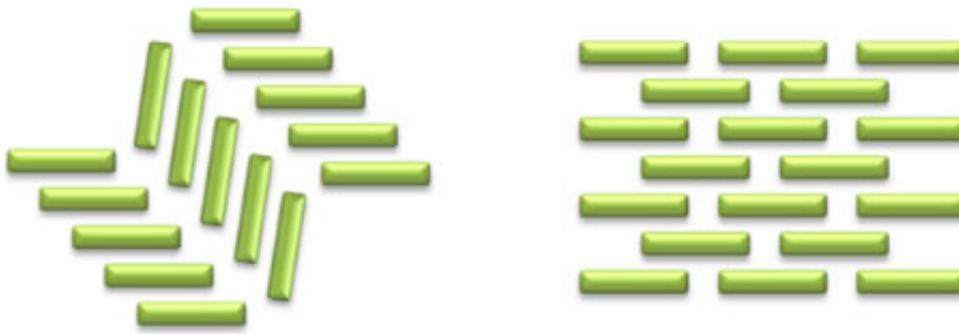


图1 有机半导体堆积结构多晶相示意图

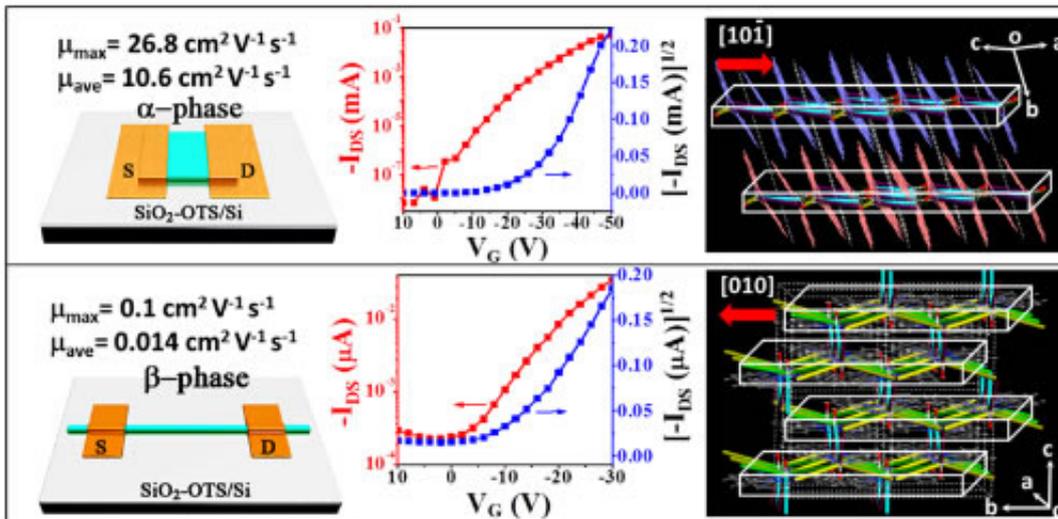


图2 酞菁氧钛两种晶相单晶器件的电学行为与电子耦合作用网络

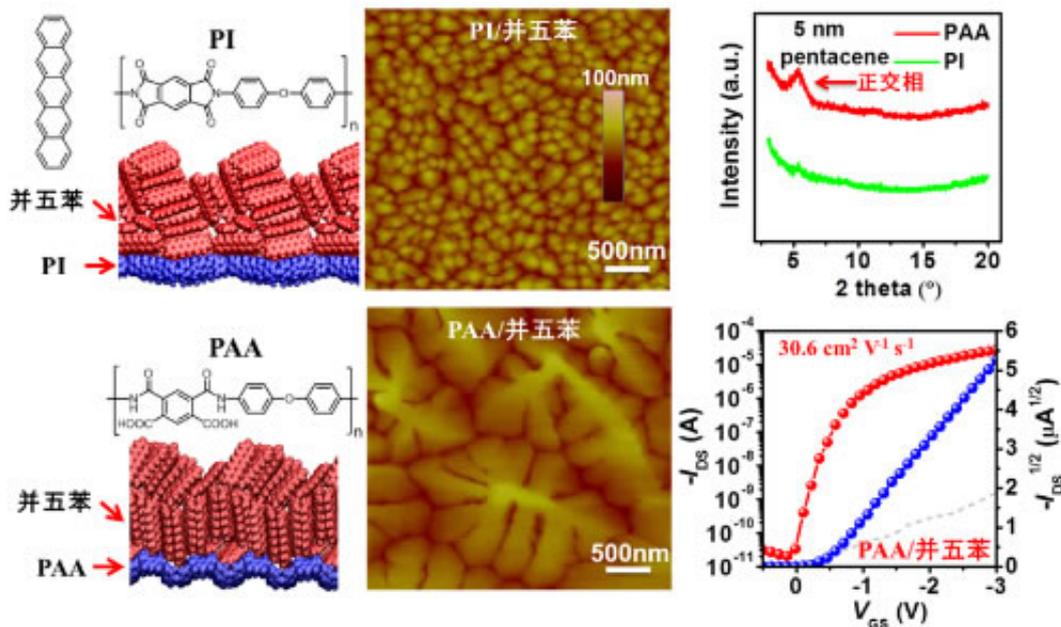


图3 并五苯在PI和PAA表面的生长方式、薄膜形貌、结晶性以及电学性质

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/113045.html>