

特约专栏

# 晶体学在有机光电材料研究中的应用

刘 阳, 刘广峰, 陶绪堂

(山东大学 晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

**摘 要:** 基于有机分子的光、电、磁功能材料因其巨大的产业化前景, 一直受到科技界的高度关注, 已成为 21 世纪重要研究方向之一, 也取得了一系列重大进展。有机光电功能材料的研究涉及物理、化学、材料、信息、电子乃至生物学等, 是名副其实的交叉学科。在有机光电材料的研究中, 一个重要的目标就是搞清材料结构与性能之间的关系, 利用一系列先进的方法和工具, 对材料的各级结构信息进行表征, 找到材料特定性能与结构之间的内在联系, 为材料的设计与改性提供必要的依据。晶体学作为一个已经诞生 100 年的方法, 在这一进程中起到了关键的作用。从对材料作用机理的认识, 到结构与功能关系的探讨, 以及功能材料的定向设计, 都需要晶体学知识和方法。结合作者课题组近年来在有机光电材料研究过程中一些比较有代表性的研究工作, 阐述晶体学在阐明材料的光电性能与结构之间的关系, 特别是研究一些材料特殊性质的起源中不可或缺的作用。

**关键词:** 有机光电材料; 有机晶体; 晶体学; 结构-性能关系

**中图分类号:** TB34      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-3962 (2014)12-0712-13

## The Applications of Crystallography in the Studies of Organic Optoelectronic Materials

LIU Yang, LIU Guangfeng, TAO Xutang

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract:** Due to the huge industrial prospects of organic materials with optical, electrical, and magnetic functionalities, it has become an important research direction that attracted many researchers' interest and has produced a series of significant achievements. Research on organic optoelectronic materials is an inter discipline subject involving physics, chemistry, materials, information, electronics and even biology. One of the important goals in the study of organic optoelectronic materials is to find out the relationship between the specific properties and structures by using advanced methods and tools, which will provide necessary information for the design and modification of desirable functional materials. In these activities the crystallography played a critical role in terms of understanding the working mechanism of the materials, exploring the relationship between structures and functionalities, and designing materials with specific functionalities. In this thesis, we present some work in our group about organic optoelectronic materials, with the purpose of showing the indispensable role of crystallographic in the process of exploring the relationship between the optical properties and structure, especially in the investigations about the origins of some special phenomena.

**Key words:** organic optoelectronic materials; organic crystals; crystallography; structures-properties relationship

### 1 前 言

2014 年是联合国大会决议确定的国际晶体学年,

收稿日期: 2014-07-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51021062, 51303095, 50990061, 51003054, 51272129); 科技部“973”计划项目(2010CB630702)

第一作者: 刘 阳, 男, 1979 年生, 副教授, 硕士生导师

通讯作者: 陶绪堂, 男, 1962 年生, 教授, 博士生导师, Email: txt@sdu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.12.02

也是 X 射线晶体学诞生 100 周年。100 年前, 德国科学家劳厄(Max von Laue)发现晶体对 X 射线的衍射现象, 随后物理学家布拉格父子(William Henry Bragg 和 William Lawrence Bragg)开创了 X 射线晶体结构分析。100 年后, 人类充分认识到晶体学对于认知世界上的物质起着至关重要的作用。晶体学的影响渗透到我们日常生活的方方面面, 涉及到现代药物开发、纳米技术和生物技术, 并成为从牙膏到飞机零部件等所有新材料开发的基础。与 X 射线结晶学相关的诺贝尔奖已有 23 项, 这从一个方面反映了结晶学对科学技术发展的重要贡献。

有机光电功能材料是以共轭有机材料为基础的一类具有光电活性的有机材料, 在显示、照明、信息处理与储存、太阳能电池等方面具有非常广泛的应用前景。特别是自 20 世纪 90 年代以来, 有机光电材料的研究获得了高速的发展, 一批革命性的研究成果已经接近或初步实现了产业化。在这一进程中, 晶体学研究始终贯穿其中, 从对材料作用机理的认识, 到结构与功能关系的探讨, 至功能材料的定向设计, 晶体学知识和手段功不可没。

与无机半导体材料不同, 有机半导体属于分子晶

体, 由具有特定结构的分子基元构成, 其分子内的共价键连接方式与分子间的范德华作用力有本质的区别。常规的有机光电材料研究更侧重于对单分子结构的设计和调控; 对有机化合物结构的表征, 比较成熟的方法也多是基于溶液等分散态, 如核磁、质谱、吸收光谱等<sup>[1]</sup>。然而实际上有机光电材料的应用绝大部分要求在固态下使用; 更重要的是, 由于有机分子本身的各向异性以及分子间作用力的多样性, 在聚集状态下有机半导体中分子的取向和排布对其物理性能有非常重要的影响<sup>[2]</sup>。例如, 图 1 为一系列四苯基取代乙烯衍生物的荧光照片,

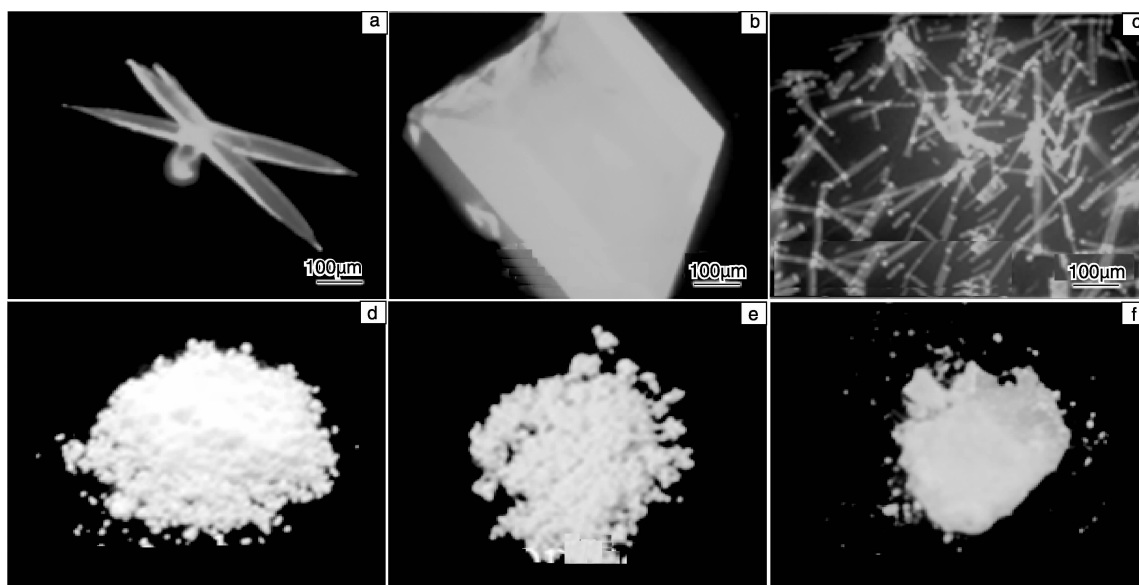


图 1 同种四苯基取代乙烯化合物的晶态(a, b, c)和非晶态(d, e, f)的荧光照片

Fig. 1 Fluorescent images of crystalline (a, b, c) and amorphous (d, e, f) samples with same chemical structure

可以看出, 同一种有机化合物在晶态(图 1a, b, c)和无定形状态(图 1d, e, f)下表现出截然不同的发光性质。在这里, 化合物的分子结构并没有变化, 仅由于分子堆积方式的不同, 使其光学性质发生了很大的改变<sup>[3]</sup>; 图 2 是两种化学结构非常相近的化合物的结构式。当把它们分散到 PMMA 基质中时(图 3a, b), 两者的发光几近相同; 但当它们在薄膜(图 3c, d)、粉末等聚集体中, 却表现出明显不同的荧光性质<sup>[3]</sup>。为什么单分子结构相同或相近的化合物在不同聚集状态下, 会表现出如此不同的物理性能? 分子结构的改变会导致何种程度的聚集方式的改变? 有机分子的排布和相互作用是通过何种方式影响到材料性能? 我们又可以通过调控哪些因素来优化分子聚集方式, 进而得到预期的材料性能? 要回答以上问题, 就需要从根本上了解这些分子材料在固态时的结构特征, 特别是分子间的堆积模式。而目前要从实验上获知固体材料内部的结构信息, X 射线晶体学是分辨率最高, 发展最

为成熟的研究手段。在本论文中, 选取近年来本课题组在有机光电材料研究过程中一些比较有代表性的工作, 通过这些实例来展示晶体学在研究材料的光电性能与结构之间关系, 特别是研究一些材料特殊性质的起源中不可或缺的作用。

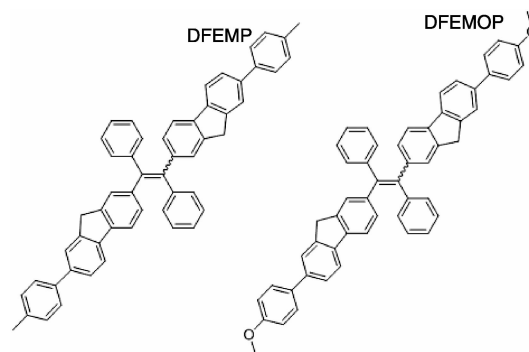


图 2 有机化合物 DFEMP 和 DFEMOP 的化学结构式

Fig. 2 Chemical structure of organic compounds DFEMP and DFEMOP

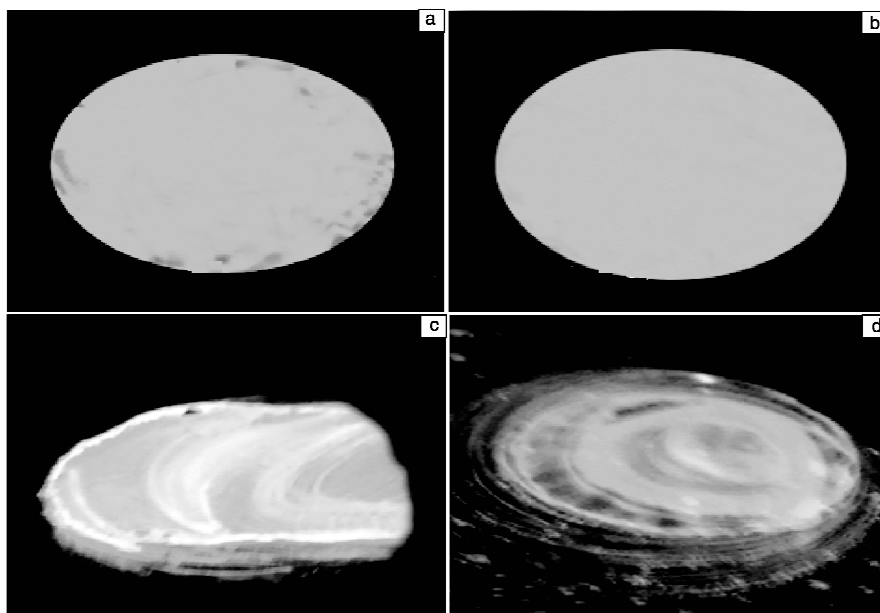


图3 DFEMP 和 DFEMOP 沉积在 PMMA 基质(a, b)和沉积在薄膜(c, d)上的荧光照片

Fig. 3 Fluorescent images of DFEMP and DFEMOP respectively deposited on matrix (a, b) and thin film (c, d)

## 2 高效发光的芴酮激基缔合物

激基缔合物(Excimer)是指两个同种分子或原子在激发态时形成的聚集体。两个分子共同参与吸收和发射的过程,共同作用发出一个光子。Excimer 的形成通常发生在两个芳香体系之间有较近的距离(约 0.3 nm)时<sup>[4]</sup>。大量研究证明,由于非辐射跃迁能量转移的通道数量明显增多,Excimer 的形成会显著降低发光材料的荧光量子产率<sup>[5]</sup>。鉴于有机发光材料基本都是具有刚性共轭芳香体系的化合物,所以,Excimer 成为多数有机发光材料提高荧光效率的一个“天敌”<sup>[6]</sup>。如何破解这一已经被写进教科书的“定论”,是许多课题的目标之一<sup>[7]</sup>。在本课题组的研究中,发现芴酮衍生物 2,7-二-4-甲基苯基-芴酮(DTFO)和 2,7-二-4-叔丁基硫基苯基-芴酮(DSFO),在氯仿等溶液中几乎没有荧光发射,但在固态下却表现出具有大斯托克斯位移(Stokes Shift)的高效发光<sup>[8]</sup>。而且与其它报道的聚集态荧光增强(Aggregation-Induced Emission, AIE)显著不同的是<sup>[9]</sup>,此类化合物在薄层硅胶板或是掺杂到聚合物基质中时,并没有荧光发射。这说明虽然化合物处于固态,但如果分子之间没有聚集,是不会发出荧光的。显然,该类材料在固态下的荧光增强并非来自于受限制的分子内旋转等因素,而是与分子间的

聚集密不可分。要了解这些分子在固态时的聚集方式,搞清其增强的荧光到底来自于何种形式,晶体结构解析自然是首选方法。在这些化合物的晶体中我们发现,每两个分子都通过分子间氢键结合在一起,采取成对排列,两两之间相互平行,位置稍微错开,以二聚体的形式存在。根据晶体结构分析的结果,借助光谱和量化计算,作者提出了该类化合物在溶液中因为易形成 Excimer 而使荧光淬灭和固态下因形成特殊二聚体(Dimer)而导致高效 Excimer 发光的机理(图 4):由于激发态时电子在羰基部分的局域化,使得该类分子较容易通过库仑作用与相邻的分子结合,形成 Excimer。在溶液中,分子的运动是相对自由的,Excimer 的形成和衰减涉及许多能量损耗的过程,如相互结合,构型调整以及衰减时互相排斥、分离等,这些过程消耗了大量的激发态能量。另外芴酮基团单重激发态辐射跃迁的禁阻,使其单分子发光受到抑制。所以此类化合物在溶液中不发光。而在固态下,通过对该类衍生物晶体结构的分析,发现化合物在聚集态时每两个相邻的分子通过分子间 H 氢键结合在一起,形成一个特殊的二聚体(Dimer)。当这个二聚体被激发时,它可以瞬时的变成一个 Excimer,而不需要位置与结构调整等过程;同理,当 Excimer 衰减回到基态的 Dimer 时,也没有互相排斥分离的过程。这样,非辐射跃迁的通道被极大地限制住了,从而导致固态下的荧光增强。

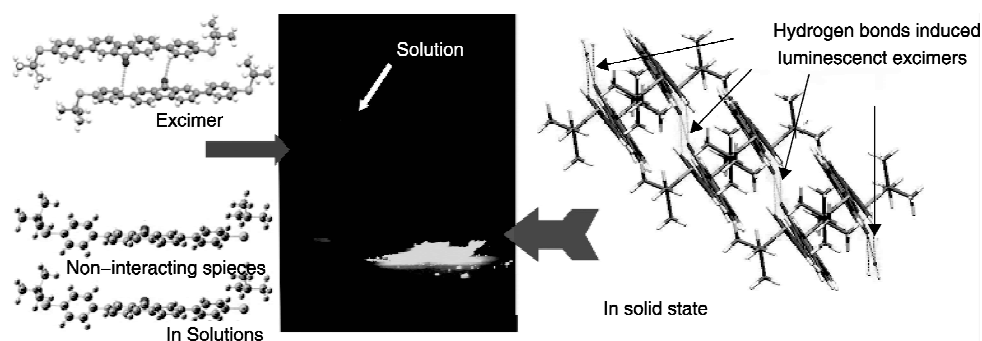


图 4 茆酮衍生物在溶液和固态中形成 Excimer 导致聚集态荧光增强机理图示

Fig. 4 Graphic representation of mechanism of excimer formation in solutions and solid states leading to fluorescence strengthening in coherent condition

基于以上工作基础, 我们又设计合成了一类茆酮-苯胺衍生物。由于给电子基团的引入, 该类化合物表现出红光发射的聚集态荧光增强特性。通过对它们晶体结构的分析, 验证了其聚集态增强的荧光同样来自于聚集体

内特有的二聚体 (Excimer) (图 5)<sup>[10]</sup>。

在最近的研究中, 我们的合作者对茆酮衍生物作了更为系统和深入的研究。如图 6 所示, 一系列 2,7-位芳基取代的茆酮化合物都具有聚集态荧光增强特性。通过

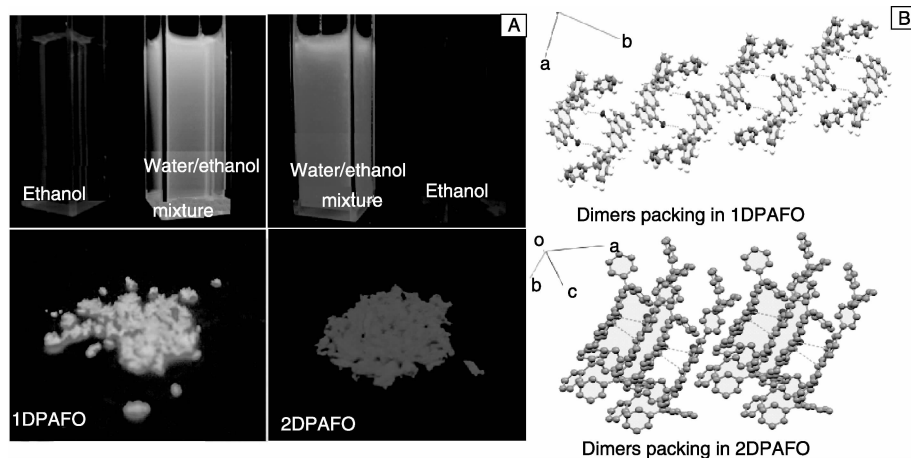


图 5 红光聚集态荧光增强茆酮衍生物 (A) 及二聚体排列情况 (B)

Fig. 5 Fluorescent images of fluorenone-arylamine derivatives in ethanol, water/ethanol mixtures and solid states under UV light (A), and the dimers packing in their crystals (B)

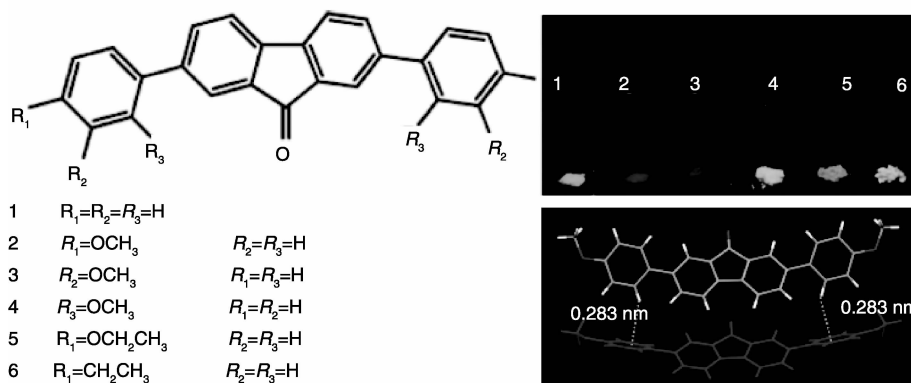


图 6 茆酮衍生物化学结构及其分别在四氢呋喃溶液和固态下的荧光照片, 以及在晶体中形成的二聚体

Fig. 6 Molecular structures of fluorenone compounds and the fluorescent images in THF solutions and powders under UV light



对晶体结构的分析,发现这些化合物在固态下形成了不同形式的双分子聚集体,在固态下的高荧光即来自于这些聚集体的激发态 Excimer<sup>[11]</sup>。

有趣的是,化合物 2 和化合物 6 在外加刺激下表现出可逆的固态荧光变化。如图 7 所示,化合物 2 在不同条件下形成的晶体呈现截然不同的荧光:在四氢呋喃溶液中形成的晶体为红色荧光,而在二氯甲烷中形成的晶体为黄色荧光。通过对化合物 2 两种不同荧光的晶体结

构的分析发现,在红色晶体中形成的二聚体是由两分子间的  $\pi-\pi$  相互作用而导致的,两个互相平行的分子共轭平面有较大面积的重叠,所以发光波长比较长;而在黄色晶体中两个相邻的分子是通过羰基形成的氢键结合在一起的,在晶体堆积中没有  $\pi-\pi$  相互作用。这两种晶体通过不同的热处理方式可以实现相互转变。进一步的研究发现,两种化合物的不同晶型还会随着溶剂气氛、机械力等外加刺激而实现相互转变。

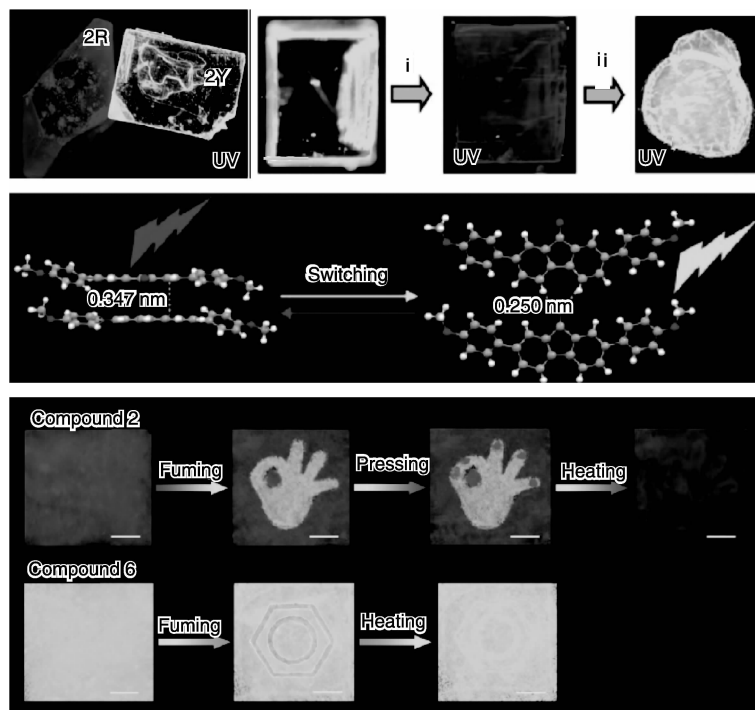


图 7 化合物 2 和化合物 6 的两种多型晶体之间的互相转化的照片。两种多型源自于晶体中形成的不同形式的二聚体

Fig. 7 Photos of the red crystal 2R and yellow crystal 2Y of compound 2 and the crystalline phase transformation of 2Y and 2R from yellow to red by heating, pressing and fuming

在这类特殊的聚集态荧光增强现象的研究过程中,正是由于在其晶体结构中发现了二聚体的存在,成为我们提出 Excimer 固态下可以高效发光这一理论最直接的证据。

### 3 基于 Tröger's Base 的 $\Lambda$ -构型高效固态荧光材料

在有机光电材料的分子设计策略中,通过改变有机发光分子的化学结构来影响和改变其堆积模式,是探索高效固态荧光材料最重要的方法之一。鉴于绝大部分具有平面性共轭体系的有机发光材料存在严重的聚集态荧光淬灭效应,采用立体构型的基团增加空间位阻是报道最多的手段。在这些研究中,要最终搞清空间基团的引入在分子的聚集方式上会带来什么样的改变,对材料性能会产生何种程度的影响,对材料晶体结构的研究必不

可少。最近几年,我们特别关注了一种具有特殊刚性的  $\Lambda$ -型分子 Tröger's Base (TB) (图 8)<sup>[12]</sup>。理论上,其非共平面的  $\Lambda$ -构型可以提供非常大的空间位阻作用,使分子在堆积时不容易形成  $\pi-\pi$  密堆积,有效地改善有机发光材料常见的固态荧光淬灭效应。基于此,我们在分子共轭体系中引入  $\Lambda$ -型 TB 骨架,希望利用这种扭折的结构在分子堆积时阻止形成分子间的非辐射跃迁通道。比如以 TB 作为骨架,通过引入吡啶盐功能基团,得到了兼具大共轭体系与扭折构型的  $\Lambda$ -型吡啶盐<sup>[13]</sup>。通过比较研究  $\Lambda$ -型吡啶盐和平面型吡啶盐的发光性质和晶体结构特征,发现  $\Lambda$ -型的 TB 骨架对于克服固态荧光淬灭效应起了关键作用。如图 8 所示,  $\Lambda$ -型吡啶盐特殊的分子构型使其在分子堆积时无法形成  $\pi-\pi$  密堆积,相邻两个分子间的距离为 0.38 nm (经典的  $\pi-\pi$  密堆积间

距为 0.33 nm), 有效地防止了由于  $\pi-\pi$  密堆积导致的固态荧光淬灭效应。而对于具有相似化学结构的平面型吡啶盐, 其晶体中的分子间距离只有 0.33 nm, 属于经典的  $\pi-\pi$  密堆积。所以, 两种化合物在溶液和固态下表现出截然相反的荧光性能。平面型吡啶盐虽然在溶液中

有很强的荧光, 但在固态下却有严重的淬灭。而  $\Lambda$ -型吡啶盐则表现出特殊的聚集态荧光增强性质。进一步的研究表明,  $\Lambda$ -型吡啶盐化合物可以用于蛋白质的识别与定量检测, 在生物荧光探针领域表现出了非常好的应用前景<sup>[14]</sup>。

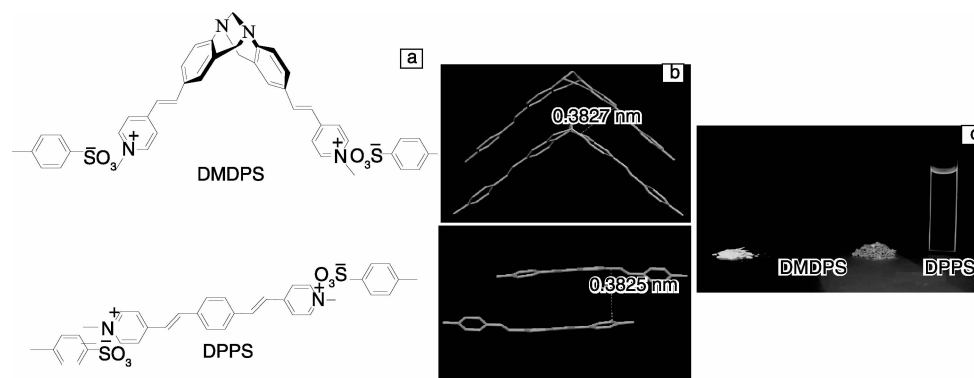


图 8  $\Lambda$ -型吡啶盐和平面型吡啶盐的分子结构(a)和晶体结构(b)及固体和溶液荧光照片对比(c)

Fig. 8 Chemical (a) and crystal (b) structures of  $\Lambda$ -shaped and planar pyridinium salt and their fluorescence images in solution and solid state (c)

在此基础上, 我们将具有优良光电性能的苝、蒽、苯胺、硼氟荧光体等有机功能基团引入到  $\Lambda$ -型骨架中, 开发出了一系列兼具大共轭体系与手性特征的  $\Lambda$ -型分子材料<sup>[15-17]</sup>。通过对该系列化合物晶体结构的研究表明, 由于

分子结构中心的扭折构型, 极大地影响了分子在晶体中的排列, 密堆积被打破, 发色团之间的距离明显增大。在光物理性能上, 表现出了很强的固态荧光发射, 通过引入不同的发色团, 发光波长从蓝光到红光覆盖整个可见光区域(图9)。

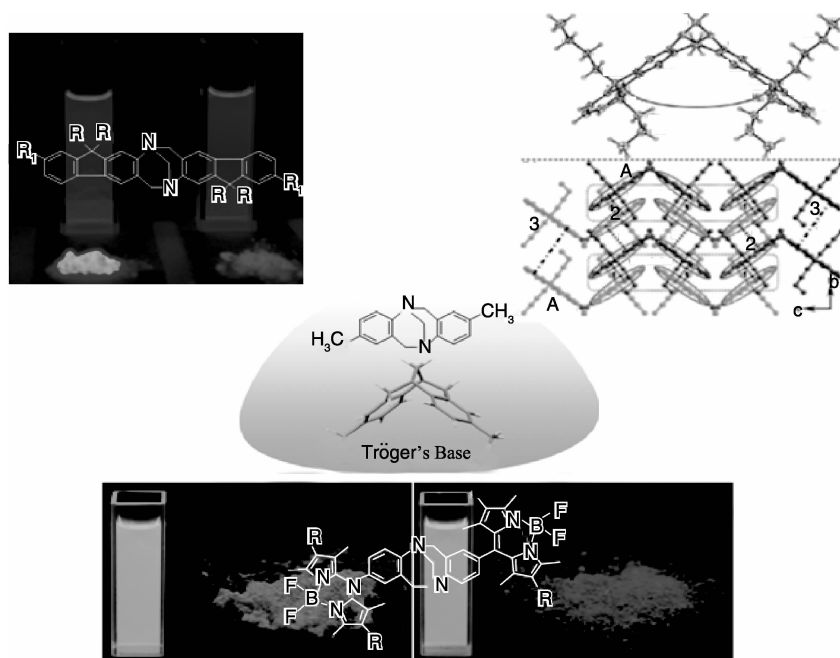


图 9 Tröger's Base (TB) 及其衍生物的分子构型和其化合物在体溶液和粉体中的发光照片

Fig. 9 Structures of Tröger's base and its derivatives and fluorescent images of TB compounds in solutions and powders

另外, 由于 TB 化合物的  $\Lambda$  构型使得其可作为“分子镊子”来使用, 在主客体化学和晶体工程学领域也具有重要的意义。可以利用其特殊的构型和手性制备有机-无机

复合框架材料(图10)<sup>[18]</sup>。在这类研究中, 对其晶体结构的解析和分析同样是材料设计和结构与功能关系研究的重要内容。

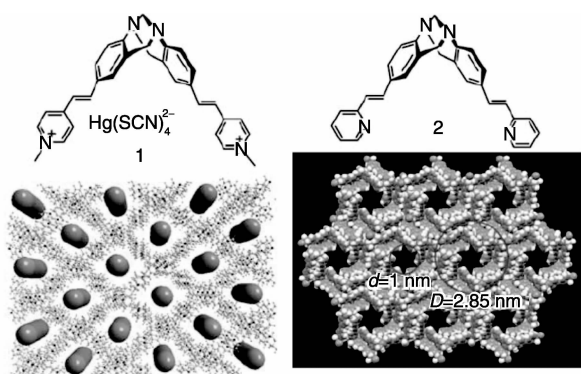


图 10 Tröger's Base 化合物的分子结构及其晶体中的三维框架堆积结构

Fig. 10 Molecular structures and 3-D supermolecular helical network of TB compounds

Tröger's Base 独特的  $\Lambda$ -构型和手性特征已开始被很多领域的研究者所关注。这种分子构型在自组装时可形成许多特殊的结构,在这些研究中,对其晶体结构的关注既是验证 Tröger's Base 的引入带来结构变化的证据,也为材料性能的研究提供了依据。

#### 4 高效高纯蓝色荧光材料

在有机发光全彩显示所需的红、绿、蓝三基色材料中,绿光与红光材料已经开发出了在色纯度、寿命等方面基本满足商品化要求的磷光材料,器件发光效率得到了很大程度的提高。但是对于蓝色发光材料,由于其需要较宽的能

隙,很难同时满足蓝光对效率和色纯度的要求,而且随着三线态能级升高,非辐射跃迁速率的增大甚至更加明显,所以蓝色磷光材料的发展不仅起步最晚,也最不理想,在色纯度以及稳定性方面,离实用化还有一定距离,至今仍是一个极富挑战性的课题<sup>[19]</sup>。在目前产品化的 OLEDs 中,绿光和红光可以采用磷光材料,蓝光基本上仍然采用荧光材料<sup>[20]</sup>。所以,探索发光效率与色纯度高的蓝色荧光材料是有科学和实用意义的。在这类研究中,分子的立体构型与堆积模式是不可忽视的因素。一般来说,我们希望分子既具有足够的共轭长度来保证高的荧光量子产率,又具有扭曲的分子构型以适当限制电子的离域范围,来保证较宽的能隙,同时在分子堆积时不产生  $\pi$ - $\pi$  相互作用等强的分子间作用力,以抑制其他聚集体的形成和非辐射跃迁的通道,保证固态发光效率和蓝光的色纯度<sup>[21]</sup>。

在本课题组的前期工作中设计合成了一系列多枝结构的化合物。如图 11 所示,该系列化合物呈现平行的“H”构型,分子左右两边互相平行,没有沿中心苯撑乙烯骨架发生扭转。但是实验发现,这种整体上呈平面的分子构型,并没有降低材料的发光效率和蓝光纯度,如图 11 所示化合物 3B2B,在溶液和固态下都保持了强烈的蓝光发射<sup>[22]</sup>。要寻找这种不太符合常规的现象的根源,还需要从材料在固态下的堆积情况入手。如图 11 所示,虽然两种分子整体上呈平面构型,但是其 4 个取代基的苯环平面与中心骨架具有较大的扭转角,这可以限制分子内电子的离域程度,保证较大的能隙以实现较短波长的蓝光发射。

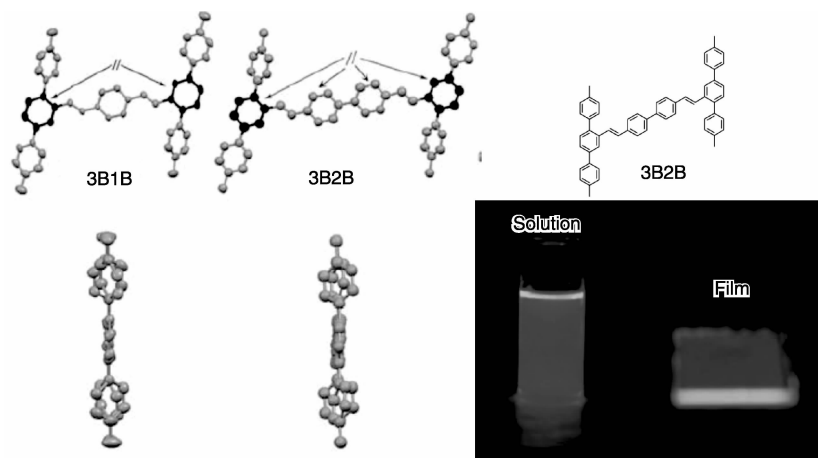


图 11 H-型分子的晶体结构(俯视图和侧视图)和化合物 3B2B 在溶液和薄膜中的荧光照片

Fig. 11 Conformational structures of H-shaped molecules in crystals and fluorescence images of compounds 3B2B in solution and thin film

图 12 所示为两个化合物在晶体结构中分别显示两种不同的晶体学独立的分子构型,通过交叉偶极的方式堆积。这种交叉偶极堆积会有效地减弱激子(偶极)间的相互作用,有利于实现高的固体发光效率<sup>[23]</sup>。而且进一步的实验发现,这种交叉的分子不容易结晶,更适合于

制备无定形薄膜。所以,虽然这些分子在晶体中呈现交叉偶极堆积,但是在无定形薄膜中相邻分子的排列方式却是随机的,对于实现稳定的 OLED 发光非常有利<sup>[24]</sup>。化合物 3B2B 的器件发光亮度可达  $20\,490\text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ ,效率  $2.8\text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ , CIE 色坐标为(0.16, 0.14)。

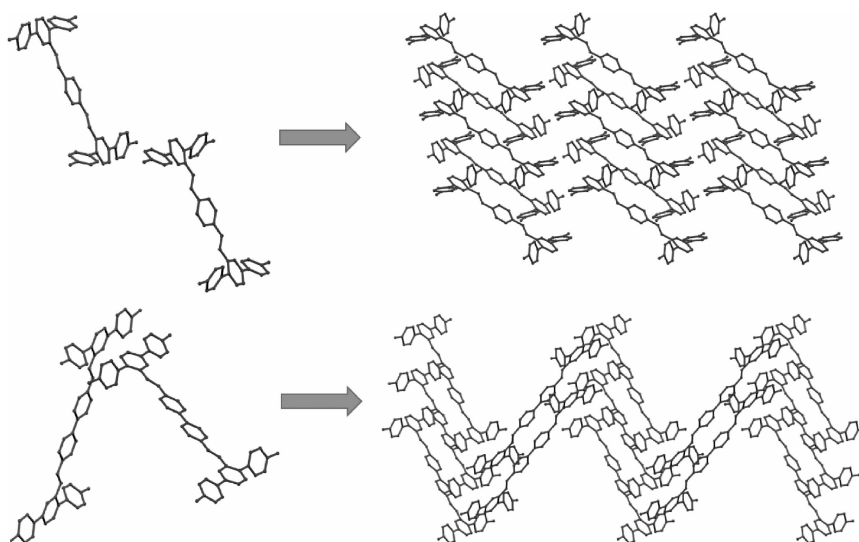


图 12 化合物 3B1B(上)和 3B2B(下)的两种晶体学独立的构型及其在晶体的交叉偶极堆积方式

Fig. 12 Crystallographically independent conformational structures of 3B1B (upper) and 3B2B (down) and their cross-coupling stacking modes in crystals

在蓝色荧光材料中, 对苯撑乙烯 (phenylenevinylene, PV) 类衍生物是备受关注的一类化合物<sup>[25]</sup>。但是多数对苯撑乙烯化合物在固态下会发生比较严重的荧光猝灭。一般认为, 这种猝灭效应源自于分子间强烈的相互作用。由于平面型的共轭分子在固态下较容易晶化, 晶格内存在较强的  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 往往会导致材料在固态下发光红移并且发光效率下降, 既降低了效率又破坏了色纯度<sup>[26]</sup>。在对苯撑乙烯衍生物中, 常见的 1, 2-亚乙烯基均为反式结构, 即 Trans-Vinylene。顺式结构的 1, 2-亚乙烯基 (Cis-Vinylene) 通常被视为顺式缺陷 (Cis-Defects), 因为它一般会导致荧光效率的下降, 而且含顺式双键的化合物通常热稳定性不高, 较容易转化成能量更低, 更稳定的反式结构<sup>[27]</sup>。但是对于蓝光材料, 顺式结构的二苯撑乙烯衍生物由于其相对较短的共轭长度和更加曲折的分子构型, 更容易使化合物具有饱和的蓝光发射。并且

在堆积中更倾向于采取非紧密的疏松排列, 可以有效的抑制分子间相互作用, 这样, 就可以使材料在固态下的荧光既能保持较高的量子产率, 又具有高的饱和度。

作者在前期的工作中设计合成了一种含有顺式亚乙烯基结构的非对称对苯撑乙烯衍生物, 如图 13 所示, 顺式结构的化合物具有很大的扭转构型, 在晶体的堆积结构中有 4 种不同的分子取向, 每两个相邻的分子都采取非平行的排列方式。所以其中不存在  $\pi$ - $\pi$  相互作用和其它强的分子间相互作用力<sup>[28]</sup>。这种分子间松散的堆积方式可以有效的抑制聚集态荧光猝灭效应, 使材料在固态下可以保持较高的荧光效率, 其晶体在紫外激发下表现出很强的蓝色荧光。基于该化合物的非掺杂蓝光器件也表现出很纯正的蓝光发射, 其 CIE 坐标可以达到 (0.15, 0.10), 非常接近 NTSC 的蓝光标准。器件的效率可以达到  $3.4 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

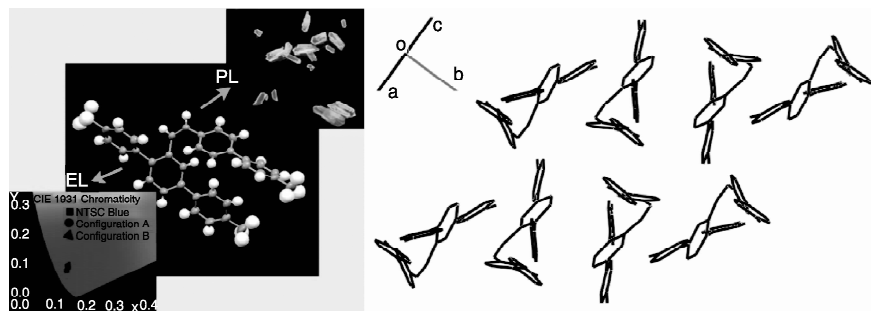


图 13 非对称对苯撑乙烯化合物在晶体中的分子构型和堆积结构, 及其晶体的荧光照片和电致发光器件发光的 CIE 坐标

Fig. 13 Structure and packing arrangement of cis-TSDTB in crystal and its fluorescence image and the CIE coordinates of its EL devices

有机蓝光材料成为有机电致发光领域到目前为止还没有完全解决的问题,除了对其分子设计本身要求相对较小的共轭长度和偶极矩以实现波长较短的蓝光发射外,分子间的堆积模式和作用力对发光效率和色纯度的影响不可忽视。通过晶体结构了解分子在固态下的构型和排列情况,可以加深对材料发光特性的理解,使分子设计有更强的针对性。

## 5 有机单晶场效应晶体管中分子堆积和迁移率的各向异性

有机场效应晶体管近年来取得了许多突破性的进展,相对无机半导体,有机器件可用旋涂等技术在柔性衬底上制备,实现可弯曲、折叠的电路。目前,有机场效应晶体管的主要问题还是在于迁移率不够高。而要提高材料的性能,必然要研究材料分子堆积和器件性能之间的关系,从而更有效的设计合成新材料<sup>[29]</sup>。另外,对有机半导体载流子传输的机理尚缺乏深入的了解。有机单晶中分子排列长程有序,电荷陷阱密度极小,通过研究有机单晶场效应晶体管,能够更好地反映材料的本质特性<sup>[30]</sup>。晶体结构中分子在各个晶向上的堆积模式具有极大的各向异性,因此决定电荷转移的一个关键性因素——转移积分,随晶向的不同也具有各向异性,最终反映在器件性质上,对于同一个有机单晶,各个晶向的迁移率也具有很大的差别。从这个思路出发,研究有机单晶材料迁移率在各个晶向上的各向异性,再与分子在各晶向上堆积模式结合分析,是从分子层面研究有机半导体材料电荷传输机制最科学可靠的方法。

2004 年, Sundar 等利用柔性衬底可重复贴单晶的技

术首先报道了红荧烯单晶的各向异性。研究发现  $b$  轴方向的载流子迁移率比  $a$  轴方向至少高 3 倍<sup>[31]</sup>。随后鲍哲南课题组利用光刻制备的扇形电极,详细地探讨了有机单晶场效应管中电荷传输与分子排列的关系。他们用较高的分辨率研究了红荧烯单晶各个方向上电荷传输的性能。得出沿着  $b$  轴方向上,分子共面堆积,电子耦合较强,迁移率最大<sup>[32]</sup>。Mannsfeld 等人则测试了 CH4T 的单晶场效应晶体管的各向异性<sup>[33]</sup>。中科院化学所胡文平课题组采用“二维有机带掩膜技术”在一个单晶上沿着不同晶向制备了多个沟道,更好的探索了迁移率的各向异性<sup>[34]</sup>。

目前绝大部分的研究都集中在有机晶体的一个维度或两个维度上电荷传输的各向异性,而少有关于有机半导体单晶三维电荷传输各向异性的报道。本课题组合成了一系列联苯乙烯基衍生物并研究了它们的半导体性质<sup>[35-36]</sup>,其中 4,4'-双(2-萘乙烯基)联苯(BNVBP)具有很好的分子平面性、结晶性和 P 型半导体性质,适宜进行单晶场效应晶体管的构筑,并研究其电荷传输的各向异性行为。我们通过气相升华法生长了该化合物具有不同主面的微米级小晶体(图 14),采用有机带掩模板制备了电极,对其(001)面内的 $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[001]$ 方向和(010)面内的 $[100]$ 、 $[001]$ 方向的迁移率进行了测试(图 15)。研究发现,(001)面内电荷沿着 $[100]$ 方向传输的迁移率最高,为  $2.49 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。通过晶体结构分析和相关理论计算,发现单晶迁移率的各向异性与分子在各个晶向上堆积的各向异性是一致的:在特定晶向上,分子间的作用力越大,堆积密度越大,其电荷传输越快<sup>[37]</sup>。这项研究结果为以后单晶器件制备、测试以及新的半导体分子设计提供了一定的理论依据。

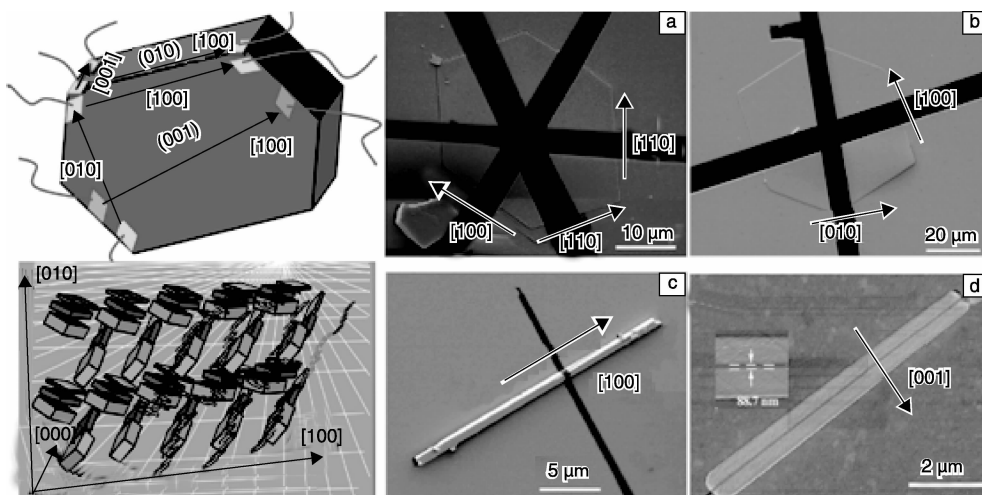


图 14 BNVBP 晶体及其单晶场效应器件, 图(a-d)为制备的不同晶体面内各个方向单晶场效应晶体管的 SEM 照片

Fig. 14 BNVBP single crystal and its SCTFT. (a-d) are SEM images of a single crystal transistor with electrodes fabricated to examine the transport properties along different directions

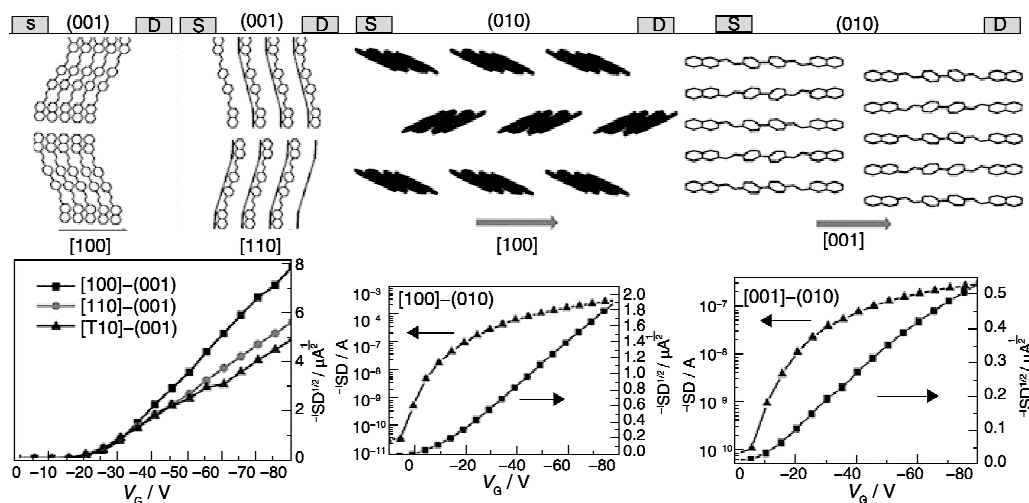


图 15 BNVP 分子堆积的各向异性与各晶向的迁移率

Fig. 15 Anisotropic molecular packing patterns of BNVP and the mobilities of various crystallographic directions

虽然有机单晶场效应管因其制备工艺等原因很难实现大规模应用,但在晶体层面上研究载流子迁移率与分子结构、堆积模式和堆积方向等之间的关系,可以获得材料最本征的信息,为材料和器件结构的设计提供最有价值的参考。

## 6 分子晶体中单晶到单晶的相转变及其制动行为

有机材料和有机金属的分子晶体可以在外部刺激(如热、光、压力等)下,发生单晶到单晶的相变(Single-Crystal to Single-Crystal, SCSC),产生制动的行为并伴随着如外形、荧光等性质的变化<sup>[38]</sup>。由于这类材料在光电器件、探针、传感器和形状记忆器件等方面存在潜在的应用,近年来引起了国内外科研工作者的广泛关注<sup>[39]</sup>。

在这类材料中,研究最早的是受热流变化(加热或冷却)发生单晶到单晶转变,并伴随急剧热制动的有机晶体:晶体可以在几毫秒内跳起到相比自身大小几十乃至几百倍的高度。所以,这种晶体被称为“弹跳晶体”,该效应也被称为“热嗜效应”。Bernstein 等<sup>[40]</sup>对具有“热嗜效应”的典型晶体溴化氧托品进行了研究,该晶体升温到约 330 K,即可发生由晶相 A 到晶相 B 的转变,并伴随着晶体的弹跳。通过晶体结构分析发现,与 B 相晶体相比, A 相晶体单胞的 b 轴发生了约 12% 的膨胀,分子构型相对于 B 相晶体的分子构型也发生了较大的扭转。正是这两种因素同时作用,使得该晶体在升温过程中于晶格内积聚了大量的内应力,晶体在相变时不得不以弹跳的形式来释放内应力。由于这种“热嗜效应”的单晶到单晶相变持续时间很短,该相变被认为是马氏体类型的<sup>[41]</sup>。

通过光辐射诱发的单晶到单晶的转变,多数涉及到

分子内的共价键或配位键的断开与重组,属于拓扑化学反应的范畴<sup>[42]</sup>。Masahiro 等<sup>[43]</sup>通过在八氟环戊烯的 1, 2 位接上 2-乙基-5-苯基噻吩或 2-甲基-5-苯基噻唑,制备出数百纳米厚的小晶体,通过 365 nm 的紫外光辐照,晶体中分子既可以发生闭环反应,生成新的晶体,并伴随着晶体长度和角度的小幅度变化,撤去紫外光,不稳定的闭环重新打开,晶体又恢复到原来的状态。Naumov 等<sup>[44]</sup>对配位化合物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  的晶体进行强紫外光连续辐照,发现其可以发生旋转、弹跳等强制制动行为,他们将其称之为“光嗜效应”,其机理是在光辐射下,该晶体中的分子转化为它的键合异构体  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}(\text{NO}_3)$ ,分子由硝基配合物转变为亚硝酸根配合物。研究者认为,在单晶到单晶的转变中,制动行为的产生是由于晶体感受光辐射,分子内共价键断开重组或是配位键异构转化,逐渐在晶格内累积内应力,到达临界点产生制动,也就是说晶体的制动是光-机械力的耦合作用所致。目前尚不清楚何种有效的应力释放机制能够使晶体制动而不使晶体崩坏。

控制压力(压强)来研究有机晶体的变化,主要集中在压力诱导相转变方面。可将晶体置于金刚石压腔中,施加 GPa 级的等静压,对晶体进行 X 射线衍射结构或拉曼光谱的研究<sup>[45]</sup>,或者用剪切力对晶体进行研磨,研究晶体的结构变化和性质变化<sup>[46]</sup>。这两种方法对有机晶体都是破坏性的,无法观测到有机晶体的制动行为,也无法研究晶体相变时的各向异性行为。本课题组使用微小机械力对电荷转移络合物 8-羟基喹啉铜( $\text{CuQ}_2$ )-四氟代对二甲苯基苯醌(TCNQ)的新晶相(II 相)单晶进行刺激,肉眼即观测到该晶体的大尺度可视相变,相变可以持续数十秒,相变时晶体展现出持续制动的行为(图 16)<sup>[47]</sup>。相变后,

晶体的长度增加了两倍,厚度减半,而且仍然保持了非常好的三维有序度,可以原位进行单晶 X 射线结构解析,对相变进行分子尺度上的分析。研究发现,相变后的晶相(I 相)其堆积轴和二面角(分子层与不变晶面之间)的变化与晶体尺寸的变化呈现一一对应的关系(图 17)。因此,通过机械力刺激有机晶体,晶体内部也可以产生制动的行为,并形成有效的应力释放以保持单晶的完整。

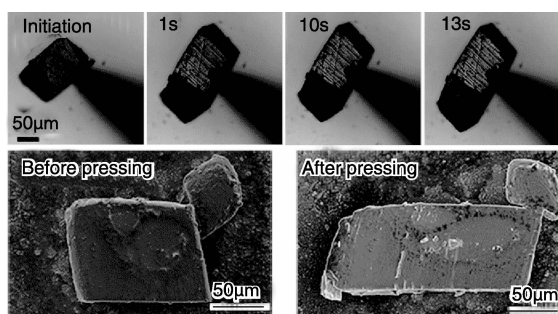


图 16 通过光学显微镜和 SEM 观察  $\text{CuQ}_2$ -TCNQ 单晶到单晶相变的照片

Fig. 16 Photos of different stage in a single crystal to single crystal phase transition of  $\text{CuQ}_2$ -TCNQ observed by optical microscope (upper) and SEM (down)

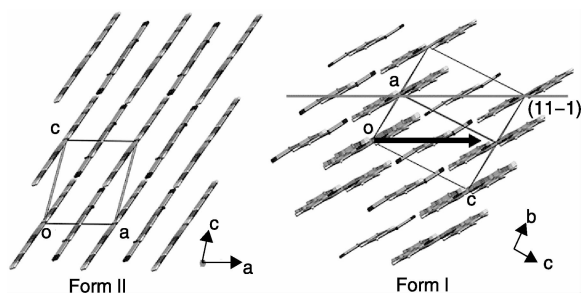


图 17  $\text{CuQ}_2$ -TCNQ II 相晶体与 I 相晶体的堆积图

Fig. 17 Crystal packing patterns of Form II and Form I

系统研究不同结构中材料的光学、电学、磁学、热学等功能性以及机械性能的差异已经有超过 100 年的历史,然而对于单晶材料在发生相变时晶体尺寸的变化这一基本问题,学界却极少有深入的探讨。晶体在发生相变时尺寸变化的大小取决于相变前后晶体结构中晶格的改变程度,理解这种相变的晶体学机制对于研究分子晶体的固态相变动力学和设计研究新型的分子制动器件非常有帮助,在所有对压力、温度等环境敏感器件中有望得到应用。

## 7 结 语

正如在现代工业中塑料制品已经大规模取代了金属制品,我们相信通过科学家们几十年的努力探索,有机光电功能材料凭借其材料性能和制造成本上的优势,会

在以无机光电材料占绝对优势的市场中不断扩大其份额,逐渐走进人们的日常生活。虽然在使用中有机光电材料通常是薄膜形式,但对其晶体的研究,无论在理论上还是实际应用中,薄膜形成是不可或缺的。一方面有机薄膜存在大量的结构缺陷和晶界,会束缚和散射载流子,无法真实的反映材料的本征半导体特性,而有机单晶中分子排列长程有序,能够反映材料的本质特性。另一方面,一些要求实现光、电信号传输与调控的新的光电子器件,也对有机光电材料在分子组装和形态方面提出了新的要求,长程有序的晶体结构,已经被证明是最好的载体之一。在这些研究中,分子设计是有机光电材料领域关注最多的环节,而架起分子结构和材料性能之间桥梁的,便是它们的晶体结构。通过晶体结构了解分子的堆积模式,搞清性能与结构之间的关系,才能实现通过分子设计调控聚集态结构进而优化器件性能。

## 参考文献 References

- [1] Lo S C, Burn P L. Development of Dendrimers: Macromolecules for Use in Organic Light-Emitting Diodes and Solar Cells [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(4): 1 097 - 1 116.
- [2] Liu Y, Tao X T. Unpublished Work.
- [3] Ma Yuguang (马於光), Sheng Jiacong (沈家骢). 光电功能有机晶体研究进展[J]. *Science in China Series B: Chemistry* (中国科学 B 辑: 化学), 2007, 37(2): 105 - 123.
- [4] Conwell E M. Excimers in Poly (Phenylenevinylene) and Its Derivatives [J]. *Synth Met*, 1997, 85: 995 - 999.
- [5] Birks J B. *Photophysics of Aromatic Molecules* [M]. London: John Wiley and Sons, 1970.
- [6] Kulkarni A P, Kong X, Jenekhe S A. Fluorenone-Containing Polyfluorenesan Doliogluorenes: Photophysics, Ori-Gin of the Green Emission and Efficient Green Electroluminescence [J]. *J Phys Chem B*. 2004, 108: 8 689 - 8 701.
- [7] Jenekhe S A, Osaheni J A. Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers [J]. *Science*, 1994, 265, 765 - 768.
- [8] Liu Y, Tao X, Wang F, et al. Intermolecular Hydrogen Bonds Induce Highly Emissive Excimers: Enhancement of Solid-State Luminescence [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(17): 6 544 - 6 549.
- [9] Hong Y, Lam J W Y, Tang B Z. Aggregation-Induced Emission [J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(11): 5 361 - 5 388.
- [10] Liu Y, Tao X, Wang F, et al. Aggregation-Induced Emissions of Fluorenoneary Lamine Derivatives: A New Kind of Materials for Nondoped Red Organic Light-Emitting Diodes [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(10): 3 975 - 3 981.
- [11] Yuan M S, Liu Y, Wang J, et al. Fluorenone Organic Crystals: Two-Color Luminescence Switching and Reversible Phase Transformations between  $\pi$ - $\pi$  Stacking-Directed Packing and Hydrogen Bond-Directed Packing [J]. *Chem Mater*, 2014, 26 (7): 2 467

- 2 477.
- [12] Yuan C X, Xin Q, Liu H J, *et al.*  $\Lambda$ -Shaped Optoelectronic Materials Based on Tröger's Base[J]. *Science China Chemistry*, 2011, 54(4): 587-595.
- [13] Yuan C X, Tao X T, Ren Y, *et al.* Synthesis, Structure, and Aggregation-Induced Emission of a Novel Lambda ( $\Lambda$ )-Shaped Pyridinium Salt Based on Tröger's Base[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(34): 1 2811-1 2816.
- [14] Yuan C X, Tao X T, Wang L, *et al.* Fluorescence Turn-on Detection and Assay of Protein Based on Lambda ( $\Lambda$ )-Shaped Pyridinium Salts With Aggregation-Induced Emission characteristics[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 6 809-6 814.
- [15] Xin Q, Tao X T, Wang F Z, *et al.* Fluorene-Based Tröger's Base Analogues; Potential Electroluminescent Materials[J]. *Org Electron*, 2008(9): 1 076-1 086.
- [16] Xin Q, Tao X T, Liu H J, *et al.* Synthesis, Structure And packing Properties of Three Tröger's Base Analogues Containing Substituted Fluorene units[J]. *CrystEng Comm*, 2008(10): 1 204-1 210.
- [17] Xi H, Yuan C X, Li Y X, *et al.* Crystal Structures and Solid-State Fluorescence of BODIPY Dyes Based on  $\Lambda$ -Shaped Tröger's Base[J]. *CrystEng Comm*, 2012, 14, 2 087-2 093.
- [18] Yuan C X, Tao X T. unpublished work.
- [19] Tao Ran(陶 然), Qiao Juan(乔 娟), Duan Lian(段 炼), *et al.* 蓝色磷光有机发光材料[J]. *Progress in Chemistry*(化学进展), 2010; 22(12): 2 255-2 267.
- [20] Xiao Lixin(肖立新), Hu Shuangyuan(胡双元), Kong SHeng(孔 胜), *et al.* 蓝色荧光小分子电致发光材料[J]. *Acta Optica Sinica*(光学学报), 2010, 30(7): 1 895-1 903.
- [21] Simone Hofmann, Markus Hummert, Reinhard Scholz, *et al.* Preparation and Properties of NdFeB/Nb Multi-Layer Films[J]. *Chem. Mater*, 2014, 26 (7), 2 414-2 426.
- [22] Liu Y, Tao X, Wang F, *et al.* Parallel H-Shaped Phenylenevinylene; Quasi-Coplanar Molecules for Highly Luminescent Blue OLEDs[J]. *Organic Electronics*, 2009, 10(6): 1 082-1 090.
- [23] Xie Z Q, Yang B, Li F, *et al.* Cross Dipole Stacking in the Crystal of Distyrylbenzene Derivative; the Approach Toward High Solid-State Luminescence Efficiency[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14 152-14 153.
- [24] He F, Xu H, Yang B, *et al.* Oligomeric Phenylenevinylene With Cross Dipole Arrangement and Amorphous Morphology; Enhanced Solid-State Luminescence Efficiency and Electroluminescence Performance[J]. *Adv Mater*, 2005, 17: 2 710-2 714.
- [25] Wang S, Oldham W J, Hudack R A, *et al.* Synthesis, Morphology, and Optical Properties of Tetrahedral Oligo(Phenylenevinylene) Materials[J], *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 5 695-5 709.
- [26] Würthner F, Thalacker C, Diele S, *et al.* Fluorescent J-Type Aggregates and Thermotropic Columnar Mesophases of PeryleneBisimide Dyes [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2001, 7 (10): 2 245-2 253.
- [27] Xie Z, Yang B, Cheng G, *et al.* Supramolecular Interactions Induced Fluorescence in Crystal; Anomalous Emission of 2, 5-Diphenyl-1, 4-Distyrylbenzene With All Cis Double Bonds [J]. *Chemistry of materials*, 2005, 17(6): 1 287-1 289.
- [28] Liu Y, Tao X, Wang F, *et al.* Efficient Non-Doped Pure Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on an Asymmetric Phenylenevinylene With cis-Double Bond [J]. *Organic Electronics*, 2008, 9 (5): 609-616.
- [29] Roncali J, Leriche P, Cravino A. From One-to Three-Dimensional Organic Semiconductors; In Search of the Organic Silicon[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(16): 2 045-2 060.
- [30] Tang Q, Li H, Liu Y, *et al.* High-Performance Air-Stable Type Transistors with an Asymmetrical Device Configuration Based on Organic Single-Crystalline Submicrometer/Nanometer Ribbons[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(45): 14 634-14 639.
- [31] Sundar V C, Zaumseil J, Podzorov V, *et al.* Elastomeric Transistor Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals[J]. *Science*, 2004, 303: 1 644-1 646.
- [32] Reese C, Bao Z. High-Resolution Measurement of the Anisotropy of Charge Transport in Single Crystals[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 4 535-4 538.
- [33] Vendrell O, Moreno M, Lluch J M, *et al.* Molecular Dynamics of Excited State Intramolecular Proton Transfer: 2-(2'-Hydroxyphenyl)-4-Methyloxazole in Gas Phase, Solution, and Protein Environments[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(21): 6 616-6 623.
- [34] Mukherjee T K, Ahuja P, Koner A L, *et al.* ESPT of 2-(2'-Pyridyl) Benzimidazole at the Micelle-Water Interface; Selective Enhancement and Slow Dynamics with Sodium Dodecyl Sulfate[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(25): 12 567-12 573.
- [35] Li Y X, Tao X T, Wang F J, *et al.* Structurally Tailored Thiophene-Based Hybrid Materials for Thin-Film and Single-Crystal Transistors: Synthesis, Photophysics and Carrier-Transport Properties[J]. *Organic Electronics*, 2009, 10(5): 910-917.
- [36] Li Y X, Tao X T, Wang F J, *et al.* Effect of Substituents on the Properties of Distyrylarylene-Based Field-Effect Transistor Materials [J]. *Chem Phys Lett*, 2009, 470(4): 264-268.
- [37] He T, Zhang X Y, Jia J, *et al.* Three-Dimensional Charge Transport in Organic Semiconductor Single Crystals [J]. *Adv Mater*, 2012, 24: 2 171-2 175.
- [38] Seki T, Sakurada K, Ito H. Controlling Mechano- and Seeding-Triggered Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition; Molecular Domino with a Disconnection of Auophilic Bonds[J]. *Angew Chem*, 2013, 125(49): 13 062-13 066.
- [39] Martin K. Beyer, Hauke Clausen-Schaumann. Mechanochemistry: The Mechanical Activation of Covalent Bonds [J]. *Chem Rev*. 2005, 105: 2 921-2 948.
- [40] Skoko Z, Zamir S, Naumov P, *et al.* The Thermosensitive Phenomenon. "Jumping Crystals" and Crystal Chemistry of the Anticholinergic Agent Oxitropium Bromide [J]. *J Am Chem Soc*, 2010,



- 132: 14 191 – 14 202.
- [41] Sahoo S C, Panda M K, Nath N K, *et al.* Biomimetic Crystalline Actuators: Structure-Kinematic Aspects of the Self-Actuation and Motility of Thermosensitive Crystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135 (33): 12 241 – 12 251.
- [42] Garcia-Garibay M A. Molecular Crystals on the Move: from Single-Crystal-to-Single-Crystal Photoreactions to Molecular Machinery [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(47): 8 945 – 8 947.
- [43] Kobatake S, Takami S, Muto H, *et al.* Rapid and Reversible Shape Changes of Molecular Crystals on Photoirradiation[J]. *Nature*, 2007, 446(7 137): 778 – 781.
- [44] Naumov P, Sahoo S C, Zakharov B A, *et al.* Dynamic Single Crystals: Kinematic Analysis of Photoinduced Crystal Jumping (The Photosensitive Effect) [J]. *Angew Chem*, 2013, 125 (38): 10 174 – 10 179.
- [45] Elinor C S, Ross J A, Nancy L R, *et al.* Pressure-Induced Cooperative Bond Rearrangement in a Zinc Imidazolate Framework: A High-Pressure Single-Crystal X-Ray Diffraction Study [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4 022 – 4 026.
- [46] Nagura K, Saito S, Yusa H, *et al.* Distinct Responses to Mechanical Grinding and Hydrostatic Pressure in Luminescent Chromism of Tetrathiazolylthiophene[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135 (28): 10 322 – 10 325.
- [47] Liu G F, Liu J, Liu Y, *et al.* Oriented Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition with Dramatic Changes in the Dimensions of Crystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 590 – 593.