

高度取向的半导体聚合物薄膜的溶液浸涂法生长及其电荷传输特性研究

潘国兴 李田 汤国强 张发培

Growth and carrier transport properties of highly oriented films of the semiconducting polymers via solution dip-casting

Pan Guo-Xing Li Tian Tang Guo-Qiang Zhang Fa-Pei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 156801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.156801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.156801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

镧掺杂 BaSnO_3 薄膜的电学和光学特性

Electrical and optical behaviors of La-doped BaSnO_3 thin film

物理学报.2015, 64(20): 207303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207303>

不同织构 CVD 金刚石膜的 Hall 效应特性

Hall effect of different textured CVD diamond films

物理学报.2015, 64(11): 117301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.117301>

Influence of radio frequency power on the structure and optical properties of glow discharge polymer films

物理学报.2012, 61(10): 106804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.106804>

有机发光二极管的光致磁电导效应

Light-induced magnetoconductance effect in organic light-emitting diodes

物理学报.2012, 61(18): 187305 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187305>

高度取向的半导体聚合物薄膜的溶液浸涂法生长及其电荷传输特性研究*

潘国兴¹⁾²⁾ 李田¹⁾²⁾ 汤国强¹⁾²⁾ 张发培^{1)2)†}

1)(中国科学院强磁场科学中心, 合肥 230031)

2)(中国科学技术大学, 合肥 230026)

(2017年4月8日收到; 2017年5月23日收到修改稿)

有效地控制有机半导体分子取向和堆积特性对实现高性能电子器件具有非常重要的意义, 而发展简便高效的溶液相成膜技术是实现这一目的的重要途径. 本文采用改进的溶液浸涂法, 成功地成长出大面积宏观取向的半导体聚合物 P(NDI2OD-T2) 和 PTHBDTP 薄膜. 偏光显微镜和极化的紫外-可见光吸收谱测量显示, 薄膜中聚合物分子主链骨架沿成膜时液面下移方向择优取向. 原子力显微镜观察到聚合物薄膜由纳米尺度的取向有序晶畴构成, 畴的取向与分子链的取向一致. 采用衬底-溶液界面处表面张力和溶剂蒸发诱导的分子自组织过程来解释浸涂法生长聚合物取向薄膜的微观机理. 使用取向的 P(NDI2OD-T2) 薄膜制备场效应晶体管, 显著地提高了电子迁移率(可达4倍), 并实现高达19的迁移率各向异性度. 这可归因于共轭的聚合物主链骨架择优取向引起电荷传导通路的变化.

关键词: 半导体聚合物, 分子取向, 溶液浸涂法, 有机场效应晶体管

PACS: 68.35.bm, 73.61.Ph, 73.50.-h, 81.10.DN

DOI: 10.7498/aps.66.156801

1 引言

基于 π 共轭分子和聚合物半导体材料的有机场效应晶体管(organic field-effect transistor, OFET), 由于能实现低成本、大面积的器件制备和具有良好的柔性, 因而在电子信息领域显示出巨大的应用潜力, 引起了广泛的研究兴趣^[1]. 然而有机半导体特别是聚合物薄膜通常存在大量的结构无序和缺陷态, 严重地影响 OFET 器件的电荷传输性能如载流子迁移率^[2,3]. 为了解决这一问题, 人们一方面借助分子设计来减小分子间堆积距离和增强分子链的平面性, 另一方面则通过发展新的薄膜制备方法来控制薄膜的形貌和结构, 特别是分子取向和堆积特性^[4-7]. 此外, 实现薄膜的宏观取向结构(织构)也是提高结构有序度和载流子传输性

能的重要途径^[5], 是当前研究的热点.

过去十年里人们已发展了多种制备取向薄膜的新技术. 例如 Dyreklev 等^[8]首先使用了机械拉伸法, 即通过拉伸沉积在弹性衬底上的共轭聚合物薄膜来实现单轴取向结构. Stanford 大学的鲍哲南组采用溶液剪切法制备出高度宏观取向的分子半导体 TIPS-PEN (6, 13-bis (triisopropylsilyl) ethynyl) pentacene) 单晶薄膜, 使其空穴迁移率提高了5倍, 达到了 $11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[9]. 他们还运用偏心旋涂法获得高度取向的 C8-BTBT/聚苯乙烯共混膜, 实现高达 $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的迁移率^[10]. 我们利用 π 共轭分子的磁能各向异性, 采用强磁场诱导的溶液涂布方法, 获得了大面积、高织构度的半导体聚合物薄膜^[11]. 此外摩擦转移^[12,13]、纳米压印^[14]和流动膜转移^[15]等方法也可增强 π 共轭

* 国家自然科学基金(批准号: 11574314, U1532156)和中国科学院“百人计划”资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fzhang@hmfl.ac.cn

分子的堆垛有序性, 制备较高取向度的有机薄膜. 然而上述制备方法大多需要特殊设计的设备及装置, 并且过程控制不易、重复性较低, 或者成本较高. 因此发展简单而高效的方法来制备有机半导体取向薄膜具有重要的实际意义.

浦项科技大学的 Lee 等^[16] 发展了一种简便方法, 将少量溶液滴在倾斜放置的衬底 (倾斜角 3.5°) 的一端, 利用重力使液滴缓慢地定向流动并控制溶剂蒸发, 诱导半导体小分子溶质取向结晶, 获得高度取向的带状 TIPS-PEN 单晶阵列. Uemura 等^[17] 也采用类似的方法, 制备出沿衬底倾斜方向取向生长的高质量 C8-BTBT 单晶薄膜, 在 OFET 器件上实现了非常高的空穴迁移率. 此外, 张晓宏研究组采用溶液浸涂法, 即将衬底垂直地浸入 squaraine 稀溶液中, 利用衬底表面在气/液界面处更高的溶剂蒸发速率和溶液的表面张力, 诱导分子在界面处的自组织和定向成核生长, 制备出大面积取向的 squaraine 单晶纳米线阵列^[18], 进而实现高性能的有机光探测器阵列^[19]. 然而到目前为止, 这些简单有效的方法仅用于小分子材料体系, 对于分子结构复杂、结晶性较差的共轭聚合物, 相关的研究尚未见报道.

在本文的工作中, 我们选用两种典型的给体-受体 (D-A) 型共聚合物 P(NDI2OD-T2) 和 PTHBDTP (如图 1) 来探索制备取向薄膜. P(NDI2OD-T2) 是高电子迁移率的 N 型半导体材料^[20–22], 而 PTHBDTP 则是优异的太阳电池给体材料^[23,24]. 这两种聚合物薄膜的长程结构有序度较低, 但存在较强的面内短程有序. 我们采用改进的溶液浸涂成膜法, 通过控制衬底的倾斜角度, 利用溶剂蒸发过程中气/液界面处表面张力的变化来调控 D-A 共聚合物分子自组装和定向成核生长, 有效地控制薄膜在纳米尺度上的形貌, 生成大面积的取向薄膜,

并由此显著地提高了半导体聚合物薄膜的电荷传输能力.

2 实 验

高纯度聚合物 P(NDI2OD-T2) 购自 Polyera 公司 (商品名: N2200, 纯度 $\geq 99.5\%$), 聚合物 PTHBDTP 由国家纳米中心提供 (纯度 $\geq 99\%$). 将两者的粉末分别溶于 HPLC 级的氯苯, 并利用低功率超声加速其分散溶解, 制成 0.5 mg/mL 的稀溶液. 将硅衬底或石英衬底依次用丙酮和异丙醇超声清洗各 7 min , 再用清洁的氮气吹干, 最后采用氧等离子体清洗 10 min . 浸涂法制备聚合物取向膜的过程如图 2(a) 所示, 室温 (20°C) 下将衬底以倾角 30° 浸于聚合物溶液中, 上方开口, 使氯苯溶剂以基本恒定的挥发速率缓慢蒸发. 衬底表面的气-液界面处接触线随溶剂挥发逐渐下移 (如箭头 **P** 方向), 接触线上方的溶剂完全蒸干后形成薄膜. 沉积的薄膜样品在手套箱的 N_2 气氛里 160°C 退火 1 h , 以去除薄膜里残留的氯苯.

薄膜的厚度采用 KLA-TENCOR P6 型台阶仪测量, 形貌采用 PM6000 型透反射偏光显微镜和轻敲模式的原子力显微镜 (AFM, Veeco MultiMode) 进行表征. 利用紫外-可见光吸收谱仪 (UV2550 型, 日本岛津) 测量在石英衬底上取向薄膜的吸收谱, 来表征薄膜取向等微结构特性. 掠入射 X 射线衍射测量在上海光源 (SSRF) 的 BL14B 线站进行, 光子能量为 10 keV , 入射角为 0.2° .

为了研究聚合物取向薄膜的电荷传输性能, 我们在覆有热氧化生长的 400 nm SiO_2 介质层的高掺杂硅表面制备了底栅-底接触型 OFET 器件, 器件结构如图 2(b) 所示. 首先采用光刻技术在硅衬底的氧化层表面沉积 30 nm 的叉指形图案的金膜阵列 (以 10 nm ITO 作为黏合层), 作为 OFET 器件的源/漏电极. 沟道宽度为 10 mm , 沟道长度为 $2.5 \text{ }\mu\text{m}$. 然后按照前述的步骤生长取向薄膜, 最后在手套箱的 N_2 气氛中 160°C 退火 1 h . 在手套箱中用探针台和 Keithley 2612A 双通道数字源表对 OFET 电性能进行测试. 载流子迁移率 μ_{FET} 通过下面的饱和区晶体管方程来计算:

$$I_D = \frac{WC_i\mu_{\text{FET}}(V_G - V_T)^2}{2L},$$

其中 I_D 为沟道的源-漏电流, W 和 L 分别表示沟道宽度和沟道长度, C_i 为 SiO_2 的单位面积电容

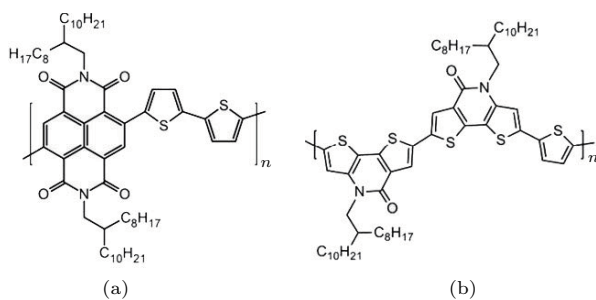


图 1 (a) P(NDI2OD-T2) 和 (b) PTHBDTP 的分子结构示意图

Fig. 1. Chemical structures of (a) P(NDI2OD-T2) and (b) PTHBDTP.

(8.91 nF/cm^2), V_G 和 V_T 分别表示 OFET 的栅压和阈值电压.

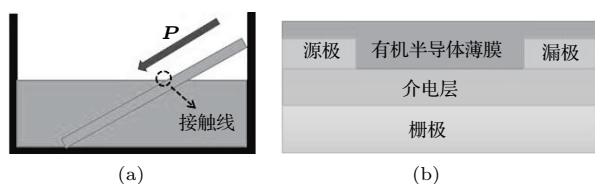


图2 (a) 浸涂法生长聚合物取向薄膜的示意图, 其中箭头方向 P 指液面下降方向; (b) 底栅-底接触 OFET 结构
Fig. 2. (a) Schematic illustration for the growth of the polymeric film on a declined substrate by dip-coating process. The arrow P denotes the contact line moving direction during solvent evaporation. (b) Device geometry of a bottom gated and bottom-contact OFET.

3 实验结果与讨论

3.1 薄膜结构和形貌表征

采用溶液浸涂成膜方法, 我们在 $(1.5 \times 3) \text{ cm}^2$ 的硅衬底表面生长出全覆盖度的、连续的聚合物薄膜. 图3显示所制备的P(NDI2OD-T2)和PTHBDTP薄膜在正交偏光状态下的显微图像 (polarized optical microscopy, POM). 两种薄膜的表面均呈现颜色深浅不同的平行条带结构, 其中P(NDI2OD-T2)薄膜周期性条带结构更为明显, 条带宽度约为 $100 \mu\text{m}$. 旋转载物台时, 表面都有均一的亮度变化, 当薄膜生长时的接触线下移方向 (P 方向) 与起偏器偏振方向成 45° 时, 薄膜表面 POM 的亮度最大, 而二者夹角为 90° (或 0°) 时, POM 最暗, 接近消光. 表明这两种 D-A 聚合物在衬底上都形成了大面积 (整个样品尺度) 高度取向的薄膜^[11]. 此外, 取向膜中的条带结构垂直于 P 方向, 其颜色的深浅对应着厚度的变化. 先前文献报道采用溶液浸涂法制备了取向的小分子纳米线阵列^[18,19]. 与之不同的是, 我们采用此法生长出高覆盖度的、取向的聚合物薄膜. 这可能归因于聚合物溶液更高的黏滞性以及溶液中聚合物分子聚集体之间更大程度的纠缠. 横向条带结构的形成则是与溶剂挥发过程中液面-衬底相交处接触线的黏-滑移动相关 (见下文)^[18]. 衬底的倾斜不仅有助于生长更大面积的薄膜, 还可以通过改变接触线处的钉扎/去钉扎力平衡来控制接触线的移动速率, 从而增强薄膜的连续性.

利用台阶仪测量了溶液浸涂法生长的 P(NDI2OD-T2) 取向薄膜沿生长方向 P 的厚度变化, 如图4所示. 在自上而下彼此间隔 5 mm 的三个位置附近, 薄膜厚度沿着 P 方向都呈现周期性的

变化 (周期约 $100 \mu\text{m}$), 这与图3中薄膜表面的平行条带结构一致. 其中薄膜较厚的部分平均厚度分别为 450 , 460 和 520 nm , 沿 P 方向仅显示轻微的增加. 虽然随着溶剂的蒸发, 溶液的整体浓度会逐渐增加, 但是在接触线位置, 由于溶液中聚合物分子聚集体之间的自组织, 聚合物缓慢析出并不断沉积在衬底上, 该处局部浓度一直是饱和甚至是过饱和的, 这一情况会保持到聚合物覆盖整个衬底表面. 因此沿液面下移方向薄膜厚度受溶液浓度的变化影响较小.

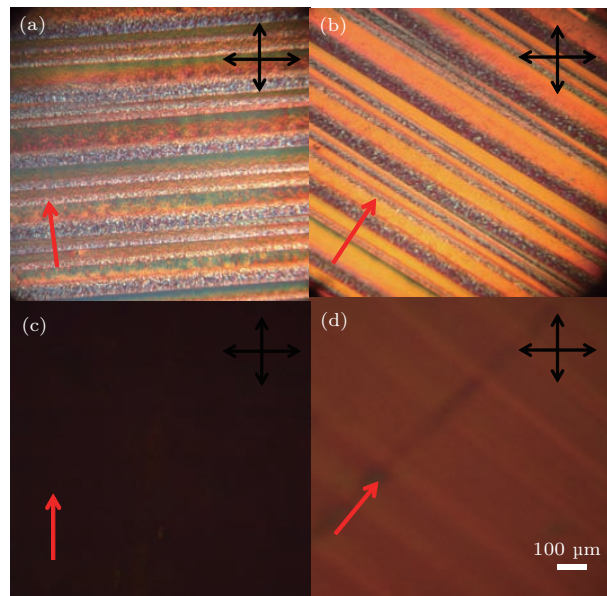


图3 (网刊彩色) 溶液浸涂法制备的 (a), (b) P(NDI2OD-T2) 和 (c), (d) PTHBDTP 取向薄膜的 POM 图, 图中红色箭头指向液面下降方向 (P 方向), 黑色的箭头表示起偏器/检偏器的正交偏光状态

Fig. 3. (color online) POM images of the aligned (a), (b) P(NDI2OD-T2) and (c), (d) PTHBDTP film, respectively. The red and black arrows denote the descend direction of solution level and the orientation of the crossed polarizer/analyser, respectively.

我们利用线偏振紫外-可见光 (UV-vis) 吸收谱对所生长的聚合物薄膜的分子取向特性进行表征, 发现其呈现明显的光吸收各向异性 (如图5). 对于 P(NDI2OD-T2) 薄膜 (如图5(a)), 393 nm 和 700 nm 附近的两个强吸收带分别起源于主链骨架的 $\pi-\pi^*$ 激发跃迁以及主链内给体-受体单元间的电荷转移激发^[25]. 而在 810 nm 处的肩峰则代表薄膜内分子链间的聚集态^[26,27]. 当入射光的偏振方向与成膜时接触线下移方向 (P 方向) 平行时, 吸收峰强度较偏振方向与 P 方向垂直时明显更高, 二向色比达到 $3:1$. 由于上述的光跃迁偶极矩方向与聚合物分子骨架链的排列方向一致, 这表明薄膜内

P(NDI2OD-T2) 主链骨架沿接触线下移的方向择优取向. PTHBDTP 取向薄膜的吸收峰 (如 570 nm 和 625 nm 处) 在光偏振方向与 $\mathbf{P}$ 方向平行和垂直

时 (图 3(b)), 也呈现类似的吸收各向异性, 二向色比接近 2. 表明 PTHBDTP 分子骨架链也是沿接触线下移方向 (即薄膜生长方向) 取向排列.

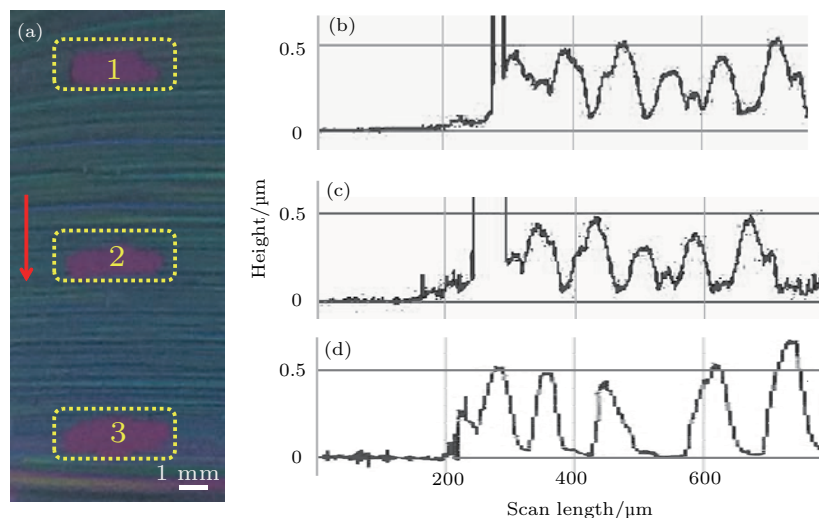


图 4 (网刊彩色) P(NDI2OD-T2) 取向薄膜沿接触线下移方向 $\mathbf{P}$ (红色箭头) 的厚度变化 (a) 薄膜的光学照片; (b), (c), (d) 分别显示图 (a) 中 1, 2 和 3 区边缘的薄膜台阶; 框内的紫色区域为除去薄膜后裸露的 Si/SiO₂ 衬底表面
Fig. 4. (color online) The variation of film thickness of the aligned P(NDI2OD-T2) along the descend direction of solution level ($\mathbf{P}$, red arrow): (a) Optical image of the film; (b), (c) and (d) profile curves (steps) of the film along $\mathbf{P}$ at the edge of the area of 1, 2 and 3, respectively. The areas with purple color denote the exposed Si/SiO₂ surface upon the removal of the P(NDI2OD-T2) films.

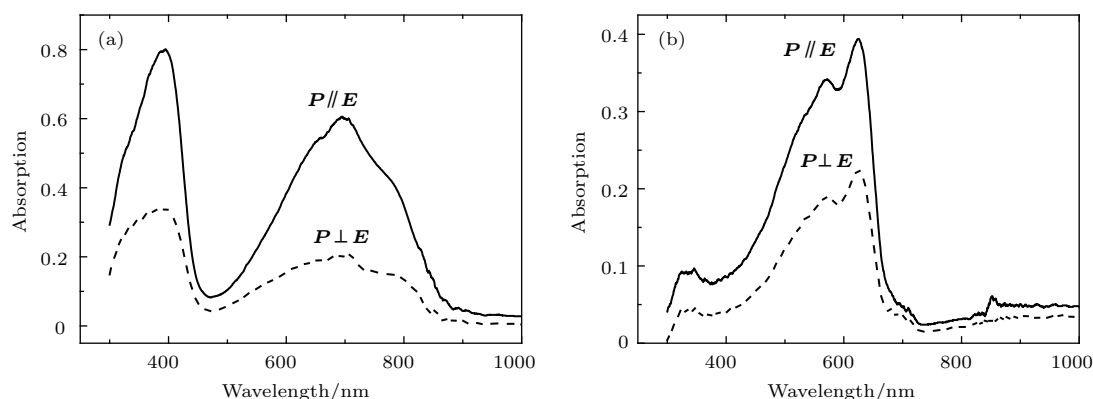


图 5 石英衬底上采用溶液浸涂法制备的 (a) P(NDI2OD-T2) 和 (b) PTHBDTP 取向薄膜的紫外-可见光吸收谱, 入射光的偏振方向 $\mathbf{E}$ 分别平行 ($\mathbf{E} // \mathbf{P}$) 和垂直 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{P}$) 于成膜时的液面下移方向 $\mathbf{P}$
Fig. 5. Polarized UV-vis absorption spectra of the aligned (a) P(NDI2OD-T2) and (b) PTHBDTP films on quartz, respectively. The descend direction of solution level $\mathbf{P}$ is parallel ($\mathbf{E} // \mathbf{P}$) and perpendicular ($\mathbf{E} \perp \mathbf{P}$) to the polarization $\mathbf{E}$ of the incident light, respectively.

我们利用同步辐射 X 射线衍射手段进一步探究薄膜的分子取向和有序度. 图 6 显示了 P(NDI2OD-T2) 取向薄膜的面内掠入射 X 射线衍射 (GIXRD) 图样, X 射线束分别平行和垂直于成膜时液面下移方向 $\mathbf{P}$ (即对应于面内散射矢量 $\mathbf{q}_{xy}$ 分别垂直和平行于 $\mathbf{P}$ 方向). 可以看出, 当散射矢 $\mathbf{q}_{xy}$ 平行于 $\mathbf{P}$ 方向时, 来自 P(NDI2OD-T2) 链骨架

上重复单元衍射的 (001) 和 (001)' 峰强度明显地高于 $\mathbf{q}_{xy}$ 垂直于 $\mathbf{P}$ 方向的情形, 而对应于分子骨架上烷基侧链间片层堆积的 (200) 衍射峰则呈现相反的变化. 衍射峰强度的变化表明 P(NDI2OD-T2) 分子骨架链在成膜过程中沿着液面下移方向择优取向, 通过链间堆积在薄膜面内组装成取向的晶畴, 最终形成薄膜结构.

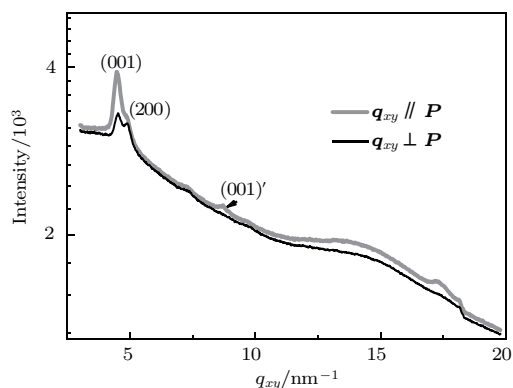


图6 P(NDI2OD-T2)取向薄膜的面内GIXRD图样, 散射矢量 q_{xy} 分别垂直(黑线)和平行于(灰线) P 方向
Fig. 6. The GIXRD patterns of the aligned P(NDI2OD-T2) films deposited via solution dip-cast process. In-plane scatter vector q_{xy} is nominally perpendicular (black) and parallel (gray) to the direction P , respectively.

图7分别显示了溶液浸涂法生长的P(NDI2OD-T2)和PTHBDTP取向薄膜在轻敲模式下的AFM显微图。可以看到, 两种薄膜的表

面均形成取向的纳米纤维状(nanofibril, 宽度约20—30 nm, 长度在微米量级)结构, 总体取向与成膜时接触线的下移方向基本一致。这些纳米“纤维”是P(NDI2OD-T2)和PTHBDTP分子聚集体堆积形成的有序结构(晶畴)。结合上述的薄膜UV-vis吸收谱结果, 可以判定聚合物主链骨架的取向方向与由之构成的纳米晶畴的取向一致, 这一形貌特性与强磁场诱导溶液涂布生长的P(NDI2OD-T2)取向薄膜类似^[11]。尽管浸涂法生长的P(NDI2OD-T2)和PTHBDTP薄膜在亚毫米尺度上存在厚度波动(即平行条带结构), 多点的AFM测量发现, 不同膜厚区域中纳米晶畴的取向基本一致。结合POM的观测结果, 表明不同厚度区内分子链的取向排列相似。此外, 在微米尺度上两种取向薄膜的表面粗糙度都很低, 分别为0.56 nm和0.25 nm, 具有很好的平整度和结构均一性, 有利于有机电子器件的制备。

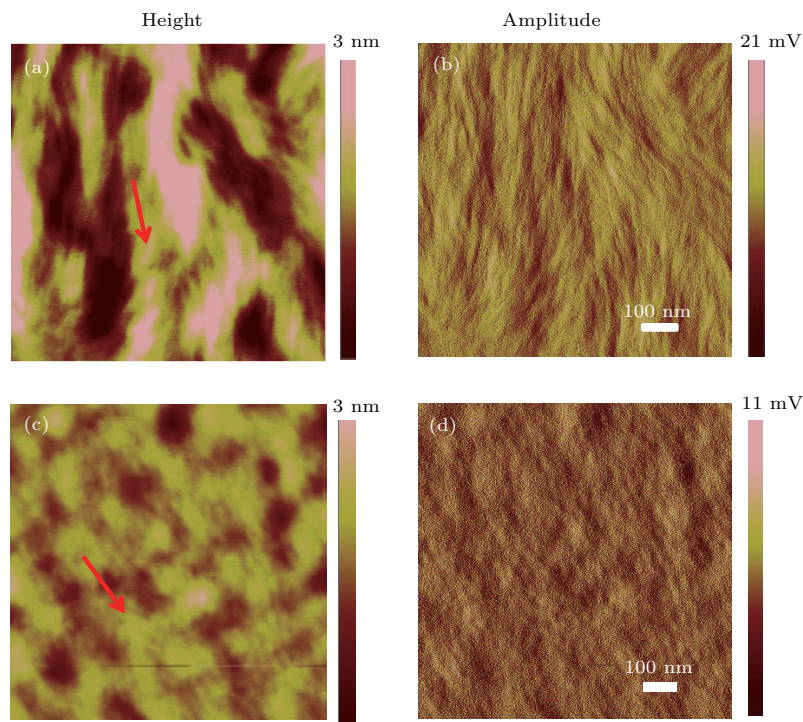


图7 (网刊彩色) (a), (b) P(NDI2OD-T2)和(c), (d) PTHBDTP取向薄膜表面的AFM显微图 (a), (c) 形貌图; (b), (d) 振幅图; 箭头表示成膜时液面下移方向 P

Fig. 7. (color online) The AFM images of the aligned (a), (b) P(NDI2OD-T2) and (c), (d) PTHBDTP films, respectively: (a), (c) Height images, (b), (d) amplitude images. The arrows indicate the descend direction of liquid level.

3.2 电荷传输性能测量

为了深入探究薄膜(宏观的)结构各向异性与载流子传输性能间的关系, 我们利用浸涂法

生长的取向薄膜制备OFET, 并与溶液旋涂制备的薄膜器件进行比较。每个OFET器件的有源区域为 $500\text{ }\mu\text{m} \times 600\text{ }\mu\text{m}$, 覆盖5—6个周期的平行条带, 因此沟道内同时存在不同膜厚的区域。

图8(a)显示典型的P(NDI2OD-T2)取向膜器件的转移曲线, 沟道电流分别平行($I_D//P$)和垂直于($I_D\perp P$)成膜时的接触线下移方向(方向 P). 所有的P(NDI2OD-T2)器件均表现出典型的N型工作特性和较高的工作稳定性, 而源-漏电流(I_D)在 $I_D//P$ 方向上较 $I_D\perp P$ 方向上提高1个量级以上. 电流平行于 P 方向时, 电子迁移率 $\mu_{//}$ 达到 $0.015\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 是垂直于 P 方向时迁移率 $\mu_{\perp}$ ($8.0\times 10^{-4}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)的19倍, 表现出非常高的各向异性($\mu_{//}/\mu_{\perp}$). 我们统计不同膜厚区域中10对OFET器件, $\mu_{//}$ 和 $\mu_{\perp}$ 与相应的平均值偏差在20%以内, 表明亚毫米尺度的薄膜厚度波动对器件性能没有明显的影响. 所得 $\mu_{//}$ 值较溶液旋涂制备的(非取向薄膜) OFET的迁移率($3.6\times 10^{-3}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)提高了4倍. 这清楚地表明, 浸涂法生长引起的聚合物分子链取向和薄膜织构对D-A共聚物P(NDI2OD-T2)的电荷传输均有极其重要的影响. 沟道电流 $I_D//P$ 时, 电子将主要沿着纳米晶畴中 π 共轭的聚合物主链骨架进行高效、快速的链内(intra-chain)电荷传输, 导致更高的电子迁移率(详见下文所述).

然而, 相比于文献[21, 22]报道的P(NDI2OD-T2)器件, 我们的OFET器件的电子迁移率值较低. 这一方面可归因于衬底的 SiO_2 表面没有进行任何修饰处理(如使用OTS等硅烷进行表面钝化[28,29]), 导致聚合物/介质层界面处可能存在高密度的缺陷和电荷陷阱态, 严重影响载流子在界面处的传输. 另一方面, OFET输出曲线(图8(b))在低漏极电压 V_D 处呈现非线性的 I_D - V_D 关系, 表明在电极界面处存在较高的电子注入势垒, 阻碍电子的有效注入, 从而产生很大的器件接触电阻[29,30]. 因此通过对介质层和电极表面适当地修饰处理, 预计将显著增强电子的注入和传输能力, 从而进一步提高器件的电子迁移率.

此外, 我们还制备了基于PTHBDTP取向薄膜的OFET器件(如图8(c)), 但仅观察到很弱的空穴迁移率各向异性($\mu_{//}/\mu_{\perp} \sim 1.3$), 迁移率($\mu_{//}$: $0.032\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)较之旋涂制备的器件($0.025\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)也没有明显的提高. 具体原因还有待研究. 我们推测, 这可能归因于 SiO_2 界面处PTHBDTP分子取向和堆积特性与薄膜体内有较大的不同, 从而使界面附近薄膜的结构各向异性减弱甚至消失.

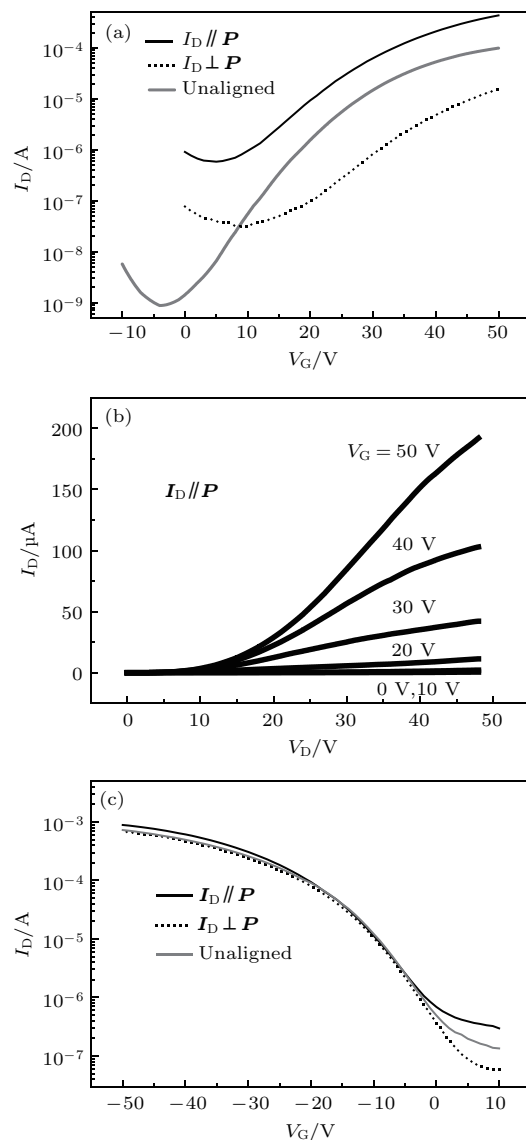


图8 基于(a) P(NDI2OD-T2)和(c) PTHBDTP取向膜的OFET器件($L = 2.5\text{ }\mu\text{m}$, $W = 10\text{ mm}$)的转移曲线, 沟道电流 I_D 分别平行(黑实线)和垂直于(虚线) P 方向, 灰色曲线为旋涂成膜的OFET的转移曲线; (b) P(NDI2OD-T2)取向膜OFET的输出曲线, 电流平行于 P 方向

Fig. 8. Typical transfer characteristics of the OFET device ($L = 2.5\text{ }\mu\text{m}$, $W = 10\text{ mm}$) based on an aligned (a) P(NDI2OD-T2) and (c) PTHBDTP film, respectively; the channel current is parallel (black line) and perpendicular (dot line) to the direction P , respectively; the transfer characteristics of the isotropic film devices is also shown (grey line); (b) output curves of a FET device of the aligned P(NDI2OD-T2) with channel current parallel to the direction P .

3.3 讨论

上述的微结构测量结果清楚地显示, 采用溶液浸涂法可以生长出高度取向的D-A共聚物薄膜. 浸涂法成膜涉及气-液界面处溶剂蒸发引起的分

子自组装过程. 在聚合物溶液表面的衬底-溶液界面处, 表面张力引起溶液的钉扎(产生接触角), 并形成接触线(如图2(a)). 此处溶剂蒸发速率较高. P(NDI2OD-T2)和PTHBDTP等D-A共聚物在氯苯溶液中存在很高程度的分子聚集态^[26,27]. 在溶剂不断蒸发的过程中聚合物分子聚集体凝结成更大的聚集态, 在接触线处成核析出. 这导致了此处共聚物分子的浓度梯度, 从而使溶液中的分子聚集体流向接触线附近, 自组装成取向的纳米结构(即图7中的纤维状结构, 取向方向沿着分子流动方向). 由于聚合物分子链的结构各向异性, 聚集态中的聚合物主链的取向也将与溶液流动方向(即液面下移的反方向)一致. 随着溶剂的进一步蒸发, 接触线附近的液层厚度不断减小, 去钉扎作用增强. 当其强度超过界面钉扎力, 接触线将迅速滑移到新的位置开始新的生长周期, 同时在原接触线附近形成“干”的薄膜层. 这一生长周期随溶剂的完全挥发而终止, 最终形成厚度波动的、沿液面(或接触线)下移方向取向的薄膜. 上述成膜机理可解释所制薄膜的结构形貌特性. 但我们还不清楚溶液的分子聚集态到底起多大的作用, 这需要将浸涂法应用于更多的材料体系(包括采用不同的溶剂), 来对此问题做更深入的认识.

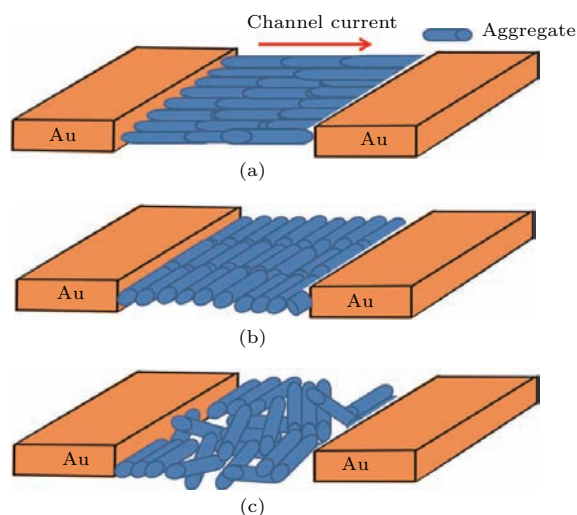


图9 (网刊彩色) OFET沟道中的电荷传导通路示意图 (a), (b) 电流方向分别与薄膜内的分子取向平行和垂直; (c) 旋涂制备的非取向薄膜

Fig. 9. (color online) Schematic diagram of charge transport pathway in the OFET channel. Channel current is (a) parallel and (b) perpendicular to the alignment direction of chain backbones in the film. (c) The isotropic film from spin-coating process.

P(NDI2OD-T2)基OFET中电子迁移率的各向异性主要归因于其薄膜内分子链的择优取向. 聚合物共轭骨架链提供了很高的电子离域性, 因此载流子沿此骨架链(intrachain)方向的传输能力最强. 当沟道电流方向与薄膜宏观取向一致时(如图9(a))电子主要沿P(NDI2OD-T2)主链骨架延展方向进行高效的传输^[31], 只是在薄膜内的局部区域(如无序区和畴界附近)采取链间的跳跃(hopping)运动. 而当电流方向垂直于主链骨架取向方向时(如图9(b)), 电子主要沿主链共轭平面间 π - π 堆积方向以及烷基侧链间的片层(lamellar)堆积方向(P(NDI2OD-T2)具有很高的face-on堆积程度^[21])进行hopping传输. 载流子沿烷基侧链之间的传输能力很弱, 因而P(NDI2OD-T2)器件呈现较低电子迁移率. 旋涂制备的无取向薄膜中存在上述三种传输通路, 因而载流子传输能力弱于沿聚合物链骨架传输的情形. 此外电荷传输的各向异性还来源于电流通路上的(晶)畴数目. 畴界附近存在较高的结构无序, 是电荷传输的重要限制因素. 沿薄膜取向方向的晶界数目最少(如图9(a)和图9(b)), 有利于载流子更高效的传输. 我们的结果表明, 在薄膜制备过程中控制分子链取向和薄膜织构特性来调控电荷传输的通路, 是提高半导体聚合物载流子迁移率的重要途径. 下一步, 我们将通过成膜条件的优化如改变溶剂蒸发速率和溶液中分子聚集态特性, 以及对介电层和电极界面的修饰, 进一步提高D-A共聚物薄膜的载流子迁移率.

4 结 论

我们通过改进的溶液浸涂法生长出大面积结构的D-A型共聚物P(NDI2OD-T2)和PTHBDTP薄膜. 利用综合的微结构表征手段, 发现薄膜中聚合物分子主链骨架沿成膜时液面下移方向择优取向, 形成取向的纳米尺度有序晶畴. 我们深入分析了浸涂法成膜的微观机理. 在此基础上结合OFET器件的制备, 发现溶液浸涂法生长引起的薄膜结构取向可显著地增强P(NDI2OD-T2)载流子传输性能, 并产生强烈的载流子迁移率的各向异性. 我们认为薄膜中聚合物分子链择优取向引起的电荷传导通路的改变是造成载流子迁移率各向异性的主要因素. 本文提出的简单有效的聚合物成膜方法具

有较强的普适性, 将在发展低成本、高性能有机电子器件方面具有重要的应用潜力.

感谢中国科学院国家纳米科技中心丁黎明老师课题组提供聚合物材料 PTHBDTP, 并感谢上海光源 BL14B 线站工作人员在掠入射 X 射线衍射测试中提供的技术支持.

参考文献

- [1] Sirringhaus H 2014 *Adv. Mater.* **26** 1319
- [2] Horowitz G, Hajlaoui M E 2000 *Adv. Mater.* **12** 1046
- [3] Hallam T, Lee M J, Zhao N, Nandhakumar I, Kemerink M, Heeney M, McCulloch I, Sirringhaus H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 256803
- [4] Hiszpanski A M, Loo Y L 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 592
- [5] Liu S, Wang W M, Briseno A L, Mannsfeld S C B, Bao Z 2009 *Adv. Mater.* **21** 1217
- [6] Yan L H, Wu R T, Bao D L, Ren J H, Zhang Y F, Zhang H G, Huang L, Wang Y L, Du S X, Huan Q, Gao H J 2015 *Chin. Phys. B* **24** 076802
- [7] Jiang Z B, Peng M J, Li L L, Zhou D S, Wang R, Xue G 2015 *Chin. Phys. B* **24** 076801
- [8] Dyreklev P, Gustafsson G, Inganäs O, Stubb H 1992 *Solid State Commun.* **82** 317
- [9] Diao Y, Tee B C K, Giri G, Xu J, Kim D H, Becerril H A, Stoltenberg R M, Lee T H, Xue G, Mannsfeld S C B, Bao Z 2013 *Nat. Mater.* **12** 665
- [10] Yuan Y, Giri G, Ayzner A L, Zoombelt S A, Mannsfeld S C B, Chen J, Nordlund D, Toney M F, Huang J, Bao Z 2014 *Nat. Commun.* **5** 3005
- [11] Pan G, Chen F, Hu L, Zhang K, Dai J, Zhang F 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 5126
- [12] Nagamatsu S, Takashima W, Kaneto K, Yoshida Y, Tanigaki N, Yase K, Omote K 2003 *Macromolecules* **36** 5252
- [13] Misaki M, Ueda Y, Nagamatsu S, Yoshida Y, Tanigaki N, Yase K 2004 *Macromolecules* **37** 6926
- [14] Zheng Z J, Yim K H, Saifullah M S M, Welland M E, Friend R H, Kim J S, Huck W T S 2007 *Nano Lett.* **7** 987
- [15] Pandey M, Nagamatsu S, Pandey S S, Hayase S, Takashima W 2016 *Org. Electron.* **38** 115
- [16] Lee W H, Kim D H, Jang Y, Cho J H, Hwang M, Park Y D, Kim Y H, Han J I, Cho K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 132106
- [17] Uemura T, Hirose Y, Uno M, Takimiya K, Takeya J 2009 *Appl. Phys. Express* **2** 111501
- [18] Zhang C, Zhang X, Zhang X, Fan X, Jie J, Chang J C, Lee C S, Zhang W, Lee S T 2008 *Adv. Mater.* **20** 1716
- [19] Zhang Y, Deng W, Zhang X, Zhang X, Zhang X, Xing Y, Jie J 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 12288
- [20] Chen Z, Zheng Y, Yan H, Facchetti A 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 8
- [21] Rivnay J, Toney M F, Zheng Y, Kauvar I V, Chen Z, Wagner V, Facchetti A, Salleo A 2010 *Adv. Mater.* **22** 4359
- [22] Yan H, Chen Z, Zheng Y, Newman C, Quinn J R, Doetz F, Kastler M, Facchetti A 2009 *Nature* **457** 679
- [23] Cao J, Qian L, Lu F, Zhang J, Feng Y, Qiu X, Yip H L, Ding L 2015 *Chem. Commun.* **51** 11830
- [24] Pan H, Xiao Z, Xie F, Li Q, Ding L 2017 *RSC Adv.* **7** 3439
- [25] Brinkmann M, Gonthier E, Bogen S, Tremel K, Ludwigs S, Hufnagel M, Sommer M 2012 *ACS Nano* **6** 10319
- [26] Steyrleuthner R, Schubert M, Howard I, Klaumunzer B, Schilling K, Chen Z, Saalfrank P, Laquai F, Facchetti A, Neher D 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 18303
- [27] Steyrleuthner R, Polzer F, Himmelberger S, Schubert M, Chen Z, Zhang S, Salleo A, Ade H, Facchetti A, Neher D 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 4245
- [28] Salleo A, Chabinyc M L, Yang M S, Street R A 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4383
- [29] Xie Y T, Ouyang S H, Wang D P, Zhu D L, Xu X, Tan T, Fong H H 2015 *Chin. Phys. B* **24** 096803
- [30] Meijer E J, Gelincik G H, Veenendaal E V, Huisman B H, de Leeuw D M, Klapwijk T M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4576
- [31] Noriega R, Rivnay J, Vandewal K, Koch F P V, Stingelin N, Smith P, Toney M F, Salleo A 2013 *Nat. Mater.* **12** 1038

Growth and carrier transport properties of highly oriented films of the semiconducting polymers via solution dip-casting*

Pan Guo-Xing¹⁾²⁾ Li Tian¹⁾²⁾ Tang Guo-Qiang¹⁾²⁾ Zhang Fa-Pei¹⁾²⁾†

1) (*High Magnetic Field Laboratory, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China*)

2) (*University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(Received 8 April 2017; revised manuscript received 23 May 2017)

Abstract

Effective control of molecular orientation and packing as well as the film texture of organic semiconductor plays a crucial role in achieving high performance of the electronic device such as high carrier mobility. Development of facile and scalable solution processing method for film deposition is one of the important routes to such a goal.

In this paper, we report on the successful preparation of the large area, macroscopically aligned film of the semiconducting polymer P(NDI2OD-T2) and PTHBDTP via an improved solution dip-coating process in which a tilted substrate is immersed in the dilute solution. Polarized optical microscopy images reveal the parallel stripe structures of both kinds of the deposited films. The chain backbones of both P(NDI2OD-T2) and PTHBDTP are highly aligned along the descending direction of solution level in the dip-coating process as indicated from polarized UV-vis spectra and X-ray diffraction measurements. Furthermore, the atomic force microscopy images of the oriented films of both kinds of polymers clearly exhibit the highly preferentially oriented nanofibril-like domains, parallel to the alignment direction of chain backbone. We elucidate the dip-coating growth process in our experiment in terms of the surface tension- and solvent evaporation- guided self-assembly of chain backbones at the substrate-solution interface near the solution surface. The influence of film texture on carrier transport property is examined by fabricating field effect transistor (FET) based on the aligned film of semiconducting polymer. The FET device of the aligned P(NDI2OD-T2) exhibits a remarkable enhancement of electron mobility by a factor of four compared with the unaligned devices, as well as a large mobility anisotropy of 19. Such a transport behavior is proposed to be attributed to the characteristic charge conducting pathways induced by chain backbone alignment in the polymeric film. In this case, fast intra-chain transport contributes to the majority of device current when the channel current is parallel to the alignment direction of the film, while charge transport will be limited severely by the inter-chain hopping within the fibrous domain and across the disordered domain boundary when the current is perpendicular to alignment direction. The facile method developed here presents a promising approach to fabricating the low-cost, high-performance organic electronic devices.

Keywords: semiconducting polymers, molecular alignment, solution dip-coating, organic field effect transistor

PACS: 68.35.bm, 73.61.Ph, 73.50.-h, 81.10.DN

DOI: 10.7498/aps.66.156801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574314, U1532156) and the “100 Talents Project” of Chinese Academy of Science, China.

† Corresponding author. E-mail: fzhang@hmf.ac.cn