

# 基于 H 型茈萘小分子的双极性有机场效应晶体管存储器

刘玉玉<sup>a,b</sup> 陈捷锋<sup>a</sup> 邵振<sup>a</sup> 魏颖<sup>\*,a</sup> 凌海峰<sup>\*,a</sup> 解令海<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> 南京邮电大学材料科学与工程学院 有机电子与信息显示国家重点实验室 南京 210023)

(<sup>b</sup> 南京工业职业技术大学电气工程学院 南京 210023)

**摘要** 从空间位阻角度出发, 设计并合成了 H 型茈萘小分子材料 3Ph-TrH, 并通过溶液加工方法制备了将其作为电荷捕获层的浮栅型有机场效应晶体管(OFET)存储器. 结果表明, 该器件的空穴和电子存储窗口分别为 31.2 和 11.6 V, 实现了基于单个小分子材料的双极性电荷存储. 为了提高器件的稳定性, 进一步制备了基于 3Ph-TrH 与聚苯乙烯(PS)掺杂薄膜的浮栅型 OFET 存储器. 测试结果显示, 该器件比基于 3Ph-TrH 作为单组分电荷捕获层的器件具有更高的稳定性和耐受性, 在 10000 s 的维持时间测试后, 该器件的电流开关比还能维持在  $1.1 \times 10^3$ . 该工作为制备新型双极性电荷存储的 OFET 存储器提供了一条思路.

**关键词** 空间位阻; 茈萘小分子材料; 电荷捕获层; 双极性电荷存储; 浮栅型 OFET 存储器

## Ambipolar Organic Field Effect Transistor Memory Based on H-Type Fluorene-Based Small Molecule

Liu, Yuyu<sup>a,b</sup> Chen, Jiefeng<sup>a</sup> Shao, Zhen<sup>a</sup> Wei, Ying<sup>\*,a</sup>  
Ling, Haifeng<sup>\*,a</sup> Xie, Linghai<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays, College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Posts & Telecommunications (NUPT), Nanjing 210023)

(<sup>b</sup> College of Electrical Engineering, Nanjing Vocational University of Industry Technology, Nanjing 210023)

**Abstract** A small organic molecule 3Ph-TrH with a rigid structure was designed with  $\pi$ -bridge thienyl and fluorenyl groups as hole trapping sites and the fluorenyl and phenyl units as electron trapping sites according to steric hindrance. Then, the floating gate type organic field-effect transistor (OFET) memories based on this small organic molecule through solution processing were fabricated. The experimental results show that there is a hole storage window of 31.2 V and an electron storage window of 11.6 V in this device, exhibiting ambipolar charge storage based on a single small molecule material. To improve the stability of the device, a floating-gate OFET memory based on 3Ph-TrH with polystyrene (PS)-doped film was further prepared. The test results show that the device is equipped with better device stability and tolerance than those based on 3Ph-TrH as a single-component charge trapping layer. After 10000 s of retention times test, ON/OFF current ratio of the device can still be maintained at  $1.1 \times 10^3$ , only reduced by an order of magnitude. This work can provide an idea for the preparation of a new type of OFET memory with ambipolar storage.

**Keywords** steric hindrance; fluorene-based small molecule material; charge trapping layer; ambipolar charge storage; floating gate type organic field-effect transistor (OFET) memory

## 1 引言

有机场效应晶体管(OFET)存储器由于其低成本、易加工、高密度信息存储、非破坏性读取、易与电路集成等诸多优点<sup>[1-6]</sup>, 得到广泛关注. 其中, 通过电荷捕获层对电荷的俘获与释放实现对信息存储的 OFET 存储器, 成为近年来的研究热点之一<sup>[7-10]</sup>. 目前, 可以充当电荷捕获层的材料可以大体将其分为三类: 有机小分子材料<sup>[3]</sup>、聚合物材料<sup>[11]</sup>、无机材料<sup>[12]</sup>. 这当中有机小分子

材料因具有分子量可控、合成步骤简易、易于纯化等优势, 而受到研究者的青睐<sup>[10,13-14]</sup>. 但目前大部分已报道的小分子表现出单极性存储<sup>[3]</sup>, 只有少数可以通过单一小分子组分实现双极性电荷存储<sup>[15-17]</sup>. 2018 年, 解令海课题组<sup>[18]</sup>报道了基于 D-A 型小分子 TPA(PDAF)<sub>3</sub> 单组分的 OFET 存储器, 其中三苯胺和位阻型氮杂茈萘单元分别作为空穴和电子的存储位点, 并利用茈萘 9-位共轭打断实现对存储电荷的阻挡, 表现出双极性电荷存储达到

\* E-mail: iamywei@njupt.edu.cn; iamhfling@njupt.edu.cn; iamlhxie@njupt.edu.cn

Received June 2, 2023; published July 26, 2023.

**Supporting information** for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Key R&D Program Youth Project (No. 2021YFA0717900), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22275098, 22071112), the State Scholarship Fund (No. 201908320064) and the Nanjing Vocational University of Industry Technology (No. YK21-02-07).

项目受国家重点研发计划青年项目(No. 2021YFA0717900)、国家自然科学基金(Nos. 22275098, 22071112)、国家留学基金(No. 201908320064)和南京工业职业技术大学(No. YK21-02-07)资助.

89 V. 2021 年, 许辉课题组<sup>[19]</sup>制备了基于 n-p-n 异质结双核铜簇配合物[DBTDP]<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 单组分的 OFET 存储器, 表现出双极性电荷存储特性, 其中 CuI 和 DBT 分别作为空穴和电子的存储位点。

作为存储材料其热稳定性也是影响材料应用的关键因素之一, 从而进一步影响其存储器件性能。调研发现, 通过增加分子内的空间位阻, 可有效提高材料的热稳定性<sup>[20-21]</sup>。近年来解令海课题组在烷基取代苄中引入刚性基团来提高其热稳定性和光稳定性<sup>[22-23]</sup>, 已报道了多种位阻型的 H 型分子, 如 TDOF-DSFDITF、TBP-DSFDITF<sup>[23]</sup>均表现出优异的热稳定性。该类非平面的二芳基苄表现出高玻璃化转变温度和环境稳定性<sup>[24]</sup>, 在此基础上, 解令海课题组<sup>[25]</sup>又报道了具有不同位阻基团的 H-F、H-CF<sub>3</sub> 和 H-Ph, 测试结果显示三种材料都具有优异的抗氧化性和热稳定性。优异的热稳定性有利于将 H 型分子应用到有机电子器件当中。

受此启发, 本工作从空间位阻的角度出发, 在 H 型苄基材料 TrH 的基础上, 引入了位阻基团“间三联苯”, 合成了在空间上具有刚性结构的 3Ph-TrH 分子。其中, 3Ph-TrH 分子不仅具有空穴捕获位点的桥连噻吩和苄基单元, 还具有电子捕获位点的苄基和苯基单元, 进一步通过引入的位阻基团间三联苯, 提高材料的热稳定性。基于电化学和热力学性质测试结果, 验证了 3Ph-TrH 不仅具有优异的化学和热力学稳定性, 且具有合适的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)能级, 利于空穴和电子的注入, 进一步制备了基于纯 3Ph-TrH 材料作为电荷捕获层的 OFET 存储器。结果表明该器件可以实现双极性电荷存储, 空穴存储和电子存储窗口分别为 31.2 和 11.6 V。为了进一步优化器件, 利用小分子掺杂聚合物方法改善薄膜形貌提高器件的稳定性<sup>[16,26-29]</sup>, 进一步制备了基于 3Ph-TrH 与 PS 掺杂体系

[I(3Ph-TrH): I(PS)=1:10]作为电荷捕获层的浮栅型 OFET 存储器。测试结果显示, 基于 3Ph-TrH/PS 作为电荷捕获层的器件相比基于 3Ph-TrH 作为电荷捕获层的器件, 其稳定性和耐受性明显提高, 在 10000 s 维持时间测试后该器件的电流开关比还能维持在  $1.1 \times 10^3$ 。本工作为制备基于单一组分小分子实现双极性电荷存储的 OFET 存储器提供了思路。

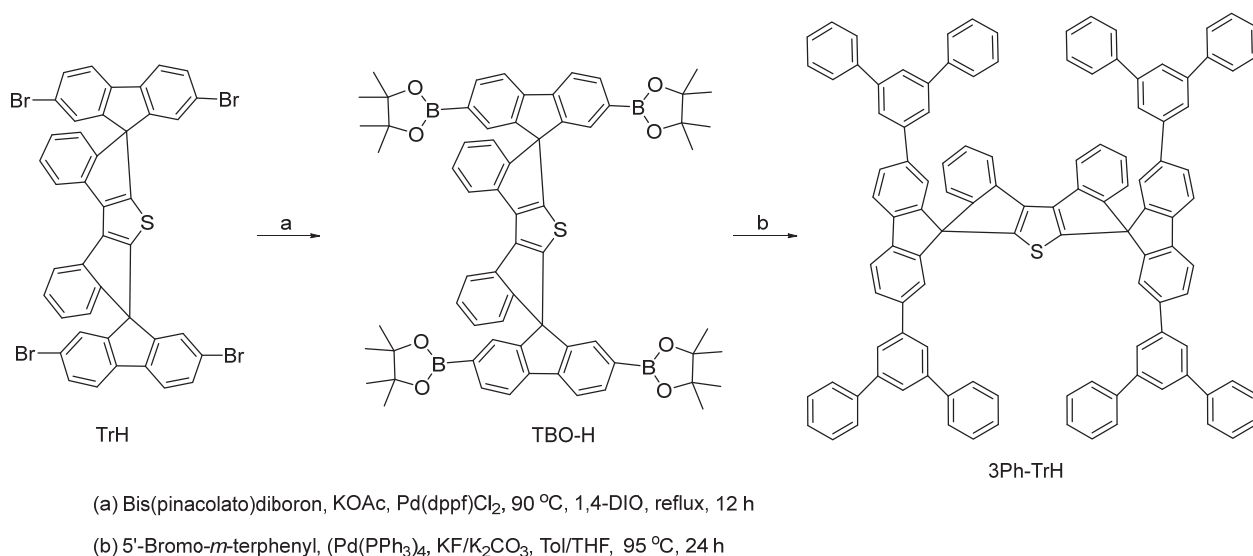
## 2 结果与讨论

### 2.1 3Ph-TrH 的合成

合成路线如 Scheme 1 所示, 本文以 Tr-H 为原料<sup>[23]</sup>, 经 Miyaura 硼化反应得到分子 TBO-H, TBO-H 再经 Suzuki 偶联反应得到目标产物 3Ph-TrH(产率 46.49%)。通过基质辅助飞行时间质谱、核磁共振氢谱和碳谱分析等方式对产物 3Ph-TrH 进行了结构确认。具体合成过程见实验部分, 质谱和核磁谱图见 Supporting Information 部分(见支持信息, 图 S1~S6)。

### 2.2 电化学性质表征

为了研究 3Ph-TrH 的电子结构以及电化学性质, 本文采用循环伏安法测试了 3Ph-TrH 的氧化电位。电解质为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的四丁基六氟磷酸铵溶液, 氧化电位在干燥二氯甲烷(DCM)溶液中测试, 用氮气球进行充分鼓泡, 除去溶解的氧气, 材料的 HOMO 能级参比二茂铁/二茂铁离子(Fc)的能级(4.8 eV)。如图 S7a (见支持信息)所示为 3Ph-TrH 氧化电位的循环伏安曲线。测得 3Ph-TrH 的起始氧化电位为 0.38 V, 计算出其对应的 HOMO 能级为 -5.15 eV。如图 S7b (见支持信息)所示, 将 3Ph-TrH 溶于四氢呋喃(THF)配置成浓度为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液, 测得材料的吸收光谱图(UV 图), 再根据 3Ph-TrH 的 UV 图可知其能隙为 2.80 eV<sup>[25,30]</sup>, 故推



图式 1 化合物 3Ph-TrH 的合成路线

Scheme 1 Synthetic routes of compound 3Ph-TrH

算出 3Ph-TrH 的 LUMO 能级为  $-2.35\text{ eV}$ , 跟有机半导体并五苯的能级较为接近 ( $-5.0\text{ eV}$  和  $-3.0\text{ eV}$ )<sup>[31]</sup>. 如图 1a 所示为 3Ph-TrH 优化后的主视图和俯视图. 如图 1b 所示为 3Ph-TrH 经密度泛函理论 (DFT)<sup>[32]</sup> 计算的 HOMO 能级的电子云图, HOMO 电子云都对称地离域在桥连噻吩和苄单元上, 说明该分子片段主要作为空穴存储位点. 图 1c 所示为 3Ph-TrH 理论计算的 LUMO 能级的电子云图, 可知 LUMO 电子云大部分都对称地离域在 TrH 单元上, 只有少部分离域在间三联苯之上, 说明 3Ph-TrH 的主链骨架主要作为电子存储位点. 结果表明, 基于 3Ph-TrH 作为单组分电荷捕获层的 OFET 存储器, 有望实现双极性电荷存储.

### 2.3 热力学性质表征

为了研究 3Ph-TrH 的热稳定性, 本节测试了其热力学性质. 测试结果如图 2a 所示, 3Ph-TrH 的热力学分解温度高达  $569.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 图 2b 为差示扫描量热分析曲线, 显示 3Ph-TrH 的玻璃化转变温度为  $247.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 实验表明, 材料 3Ph-TrH 具有很好的热稳定性.

### 2.4 薄膜形貌表征

在 OFET 存储器中, 电荷捕获层材料的形貌是影响

其上层沉积的半导体层生长状况的重要因素, 并进一步影响器件的存储性能. 为了研究电荷捕获层的薄膜形貌, 本节采用原子力显微镜 (AFM) 分别表征了该电荷捕获层的表面形貌和粗糙度. 如图 3a 所示为通过溶液旋涂方法制备的 3Ph-TrH 薄膜的 AFM 图, 其均方根粗糙度为  $8.62\text{ nm}$ . 基于此, 采用 AFM 表征了在 3Ph-TrH 薄膜上真空沉积并五苯薄膜的形貌 (图 3d), 其均方根粗糙度为  $14.1\text{ nm}$ , 并五苯的颗粒比较小, 且分布不均, 其主要原因是 3Ph-TrH 薄膜表面并不是很光滑, 不利于半导体层薄膜的生长, 这可能不利于制备高稳定性的 OFET 存储器. 众所周知, 在小分子中掺杂聚合物可以改善薄膜形貌<sup>[16,26-29]</sup>. 故本节进一步将 3Ph-TrH 与 PS 按照体积比 1:10 进行掺杂, 来改进薄膜形貌.

如图 3b、3c 所示, 分别为 3Ph-TrH/PS 旋涂薄膜和 PS 旋涂薄膜的 AFM 图, 其均方根粗糙度分别为  $0.30\text{ nm}$  和  $0.21\text{ nm}$ . 与 3Ph-TrH 的薄膜相比, 3Ph-TrH/PS 和 PS 的薄膜都具有光滑的薄膜形貌, 更利于并五苯薄膜的生长. 图 3e、3f 分别为在 3Ph-TrH/PS 和 PS 薄膜上沉积的并五苯薄膜的 AFM 图, 其均方根粗糙度皆为  $5.8\text{ nm}$ , 且两个并五苯薄膜的颗粒适中, 且分布均匀, 更有利于制备高稳定性的 OFET 存储器.

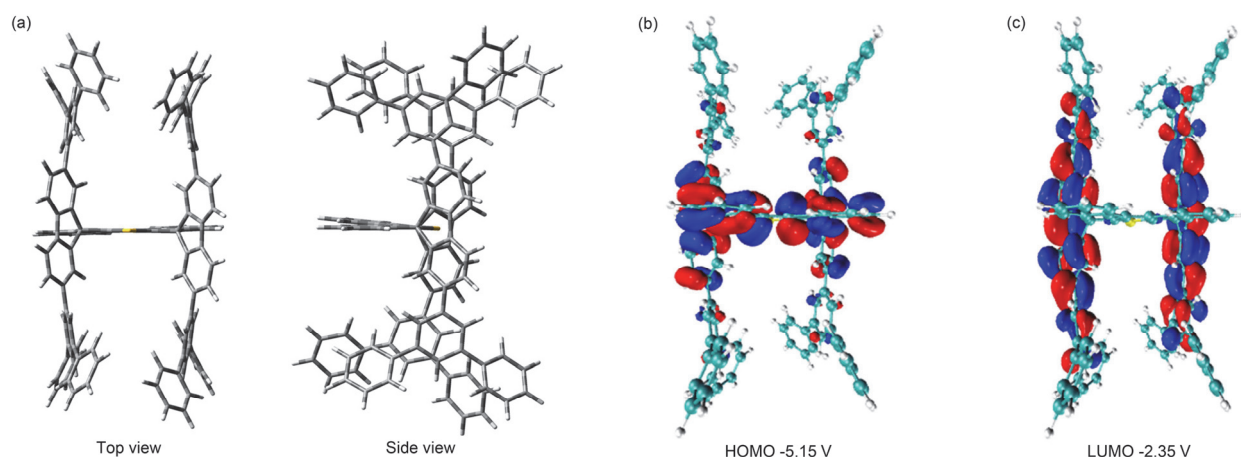


图 1 (a) 化合物 3Ph-TrH 的主视图和俯视图; 理论计算 3Ph-TrH 的 (b) HOMO、(c) LUMO 电子云图

Figure 1 (a) Top view and side view of compound 3Ph-TrH; the calculated (b) HOMO and (c) LUMO distribution for 3Ph-TrH

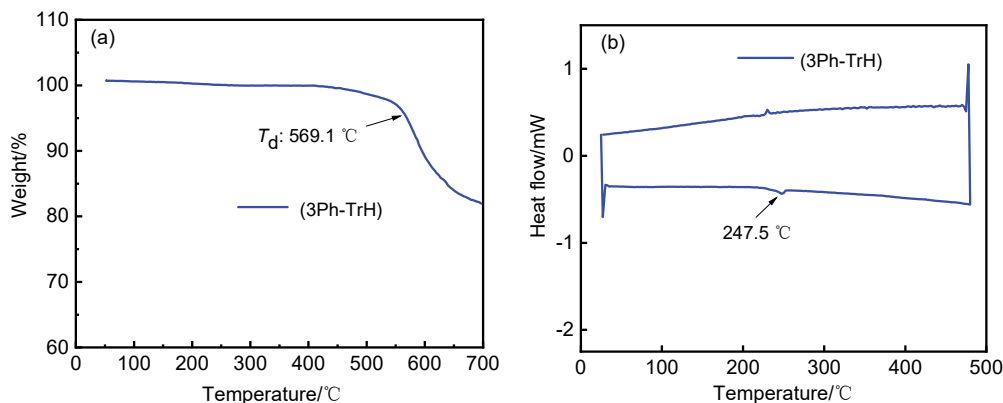


图 2 3Ph-TrH 的 (a) TGA 图; (b) DSC 图

Figure 2 (a) TGA diagram; (b) DSC diagram of 3Ph-TrH

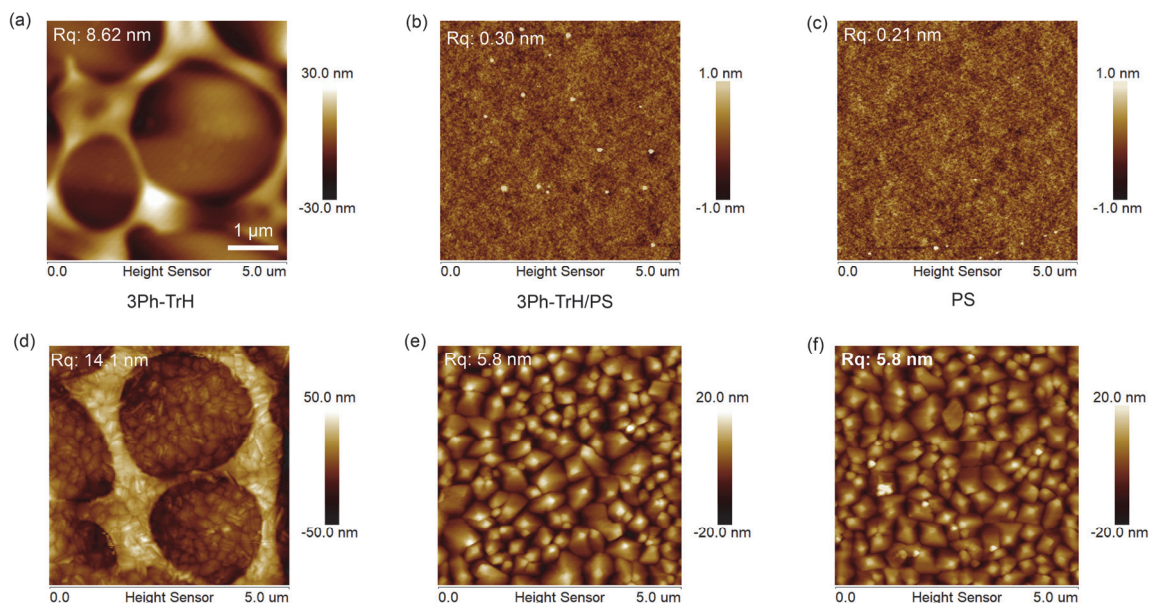


图3 (a~c) 3Ph-TrH、3Ph-TrH/PS、PS 薄膜在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上的 AFM 形貌图; (d~f) 并五苯在 3Ph-TrH、3Ph-TrH/PS、PS 薄膜上结晶的 AFM 形貌图

Figure 3 (a~c) AFM morphology of 3Ph-TrH, 3Ph-TrH/PS, and PS films on SiO<sub>2</sub>/Si substrates; (d~f) AFM morphology of pentacene crystallized on 3Ph-TrH, 3Ph-TrH/PS, and PS films

## 2.5 OFET 器件性能表征

基于以上的性质表征, 首先制备了基于 3Ph-TrH 作为电荷捕获层的浮栅型 OFET 存储器. 如图 4a 所示, 本次实验的器件结构采用底栅顶接触的结构, 有机半导体层为并五苯, 顶电极为金属 Cu. 图 4b 为并五苯和 3Ph-TrH 的能级图, 可以看出 3Ph-TrH 的 HOMO 能级跟并五苯的相差不大, 有利于空穴的注入, 3Ph-TrH 的 LUMO 能级跟并五苯的相差为 0.68 eV, 注入的势垒稍微有点大. 图 S8a (见支持信息) 为基于 3Ph-TrH 作为单组分电荷捕获层的 OFET 存储器的转移特性曲线, 给该器件施加源漏电压  $V_{DS} = -30$  V 时, 其阈值电压  $V_{th}$  为  $-4.4$  V, 载流子迁移率为  $0.35 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 电流开关比  $I_{on}/I_{off}$  为  $2.5 \times 10^5$ . 该器件的电子和空穴存储数据如图 4c 所示. 在固定  $V_{DS} = -30$  V 的条件下, 给该器件施加  $-100$  V 的负栅压, 表现出 31.2 V 的空穴存储窗口. 当给该器件施加 100 V 的正栅压外加 1 s 光照强度为  $29 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  的光, 显示出 11.6 V 的电子存储窗口. 以上结果表明基于纯 3Ph-TrH 分子浮栅型 OFET 存储器具有双极性电荷存储, 但可能由于能级的差别, 使空穴和电子注入势垒不同导致空穴存储窗口大于电子存储窗口.

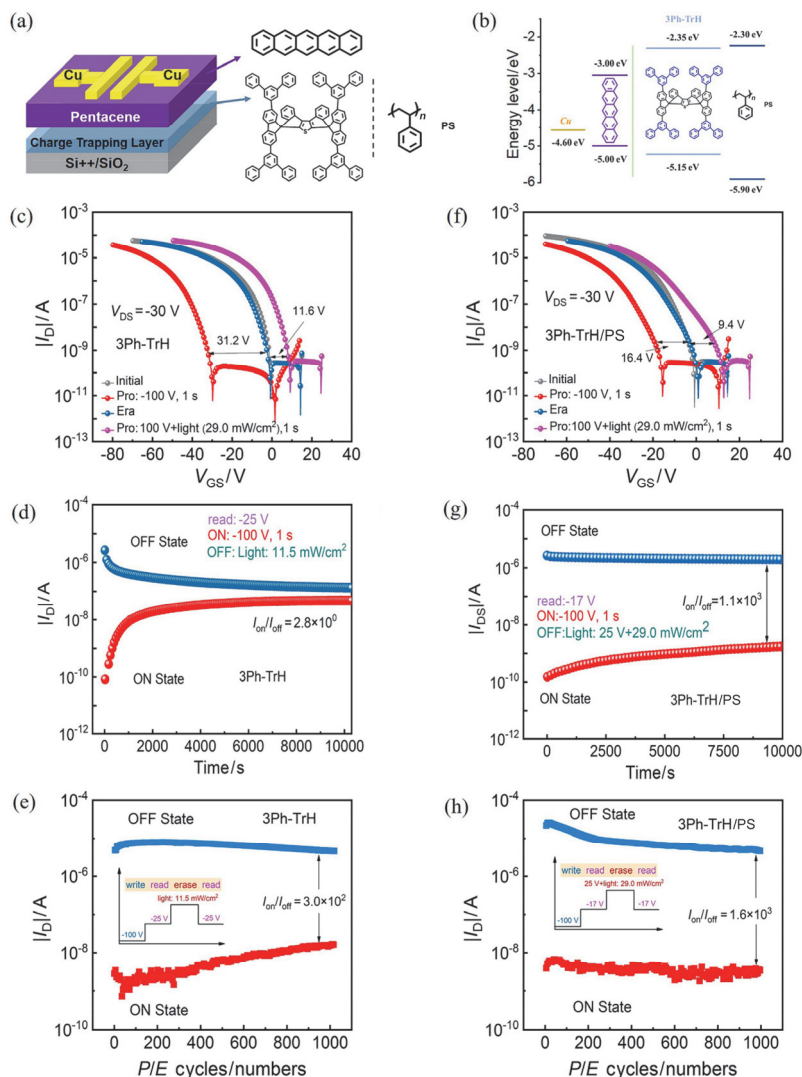
维持时间是测试在写入/擦除状态下器件的电荷保持特性, 是表征存储器电荷存储稳定性的关键参数. 为了测试该器件的电荷存储稳定性, 施加 1 s 的  $-100$  V 操作电压后, 在恒定  $-25$  V 的栅压下读取器件在 10000 s 内的源漏电流 (如图 4d). 从图中可知, 电流的衰减程度从一开始就出现指数式衰减, 到 2000 s 后电流衰减才开始比较平缓, 10000 s 后器件的电流开关比仅为个位数, 数据表明器件的电荷存储稳定性较差. 读写擦循环测试

是对器件进行重复的“读、写、擦”操作, 表现为器件的耐受性能. 如图 4e 所示, 在 1000 次的重复读写擦测试中, 该器件的电流开关比维持在  $3.0 \times 10^2$ , 这表明器件具有较为良好耐受性.

为了提高上述器件的电荷存储稳定性, 本文还制备了基于 3Ph-TrH/PS 掺杂薄膜作为电荷捕获层的浮栅型 OFET 存储器. 图 S8b (见支持信息) 为该器件的转移特性曲线, 给器件施加源漏电压  $V_{DS} = -30$  V 时, 其阈值电压  $V_{th}$  为  $-8.1$  V, 载流子迁移率为  $0.54 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 电流开关比  $I_{on}/I_{off}$  为  $3.3 \times 10^5$ . 如图 4f 所示, 在固定  $V_{DS} = -30$  V 的条件下, 当给器件施加  $-100$  V 的负栅压, 器件具有 16.4 V 的空穴存储窗口. 当给器件施加 100 V 的正栅压外加 1 s 光照强度为  $29 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  的光, 器件具有 9.4 V 的电子存储窗口. 而后为了研究该器件的电荷存储稳定性, 如图 4g 所示, 在施加 1 s 的  $-100$  V 操作电压后, 在恒定  $-17$  V 的栅压下读取器件在 10000 s 内的源漏电流, 电流的衰减程度从始至终都比较平缓, 且 10000 s 后该器件的电流开关比为  $1.1 \times 10^3$ , 经过 10000 s 的测试电流开关比仅下降了一个数量级. 图 4h 为基于 3Ph-TrH/PS 作为电荷捕获层的浮栅型 OFET 器件的读写擦循环测试, 数据表明器件在 1000 s 的测试下还具有更高的电流开关比 ( $1.6 \times 10^3$ ). 结果表明, 将 3Ph-TrH 与 PS 按一定体积比进行掺杂后充当电荷捕获层, 不仅能提高器件的载流子迁移率以及耐受性, 还很大程度上提高了器件的电荷存储稳定性.

## 2.6 电荷存储机制分析

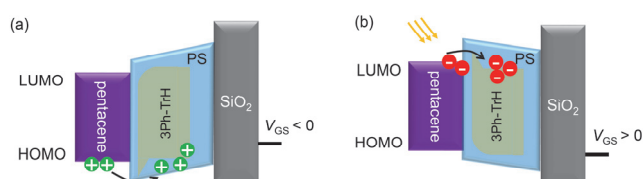
通过以上器件数据分析, 提出了可能的电荷存储机



**图 4** (a)器件结构图; (b)并五苯和 3Ph-TrH 的能级图; 基于 3Ph-TrH 器件: (c)电子和空穴存储窗口、空穴捕获模式下(d)维持时间测试、(e)读写擦循环测试; 基于 3Ph-TrH/PS 器件: (f)电子和空穴存储窗口、空穴捕获模式下(g)维持时间测试、(h)读写擦循环测试

**Figure 4** (a) Device structure diagram; (b) energy level diagram of pentacene and 3Ph-TrH; for the device based on 3Ph-TrH: (c) electron and hole storage windows; (d) retention time and (e) WRER cycles test in the hole trapping mode; for the device based on 3Ph-TrH/PS: (f) electron and hole storage windows; (g) retention time and (h) WRER cycles test in the hole trapping mode

制。从并五苯和 3Ph-TrH 的 HOMO 和 LUMO 能级可知, 该材料具有相对较低的 HOMO 能级势垒, 这有利于空穴从并五苯注入到作为电荷捕获材料 3Ph-TrH 的 HOMO 能级。当施加负栅压时, 空穴通过隧穿的方式注入到有机半导体材料并五苯和 3Ph-TrH 的界面, 注入 3Ph-TrH 的 HOMO 能级被桥联噻吩和苄基团捕获, 导致转移曲线向负向移位, 如图 5a 所示。光敏材料并五苯可以通过光照产生光生激子, 激子解离成空穴与电子。在擦除过程中, 当施加反向栅偏置电压和光照射时, 被捕获的空穴被注入的光诱导电子中和, 导致转移曲线回到高电导状态。如图 5b 所示, 当施加正栅压加光的作用下, 光诱导电子克服了并五苯和 3Ph-TrH 之间较大的 LUMO 能垒, 注入到 3Ph-TrH 的 LUMO 能级中, 并被苄基和苯单元捕获, 导致转移曲线向正向移位。



**图 5** 器件机理图: (a)黑暗条件下俘获空穴; (b)光照条件下俘获电子

**Figure 5** Schematic illustrations of operational mechanisms in (a) holes trapping in dark; (b) electrons trapping under lighting conditions

### 3 结论

本文设计并合成了 H 型苄基小分子材料 3Ph-TrH。该分子不仅可以提供空穴捕获位点还可以提供电子捕获位点, 且引入了位阻基团间三联苯, 增加空间位阻来提高材料的热稳定性。进一步制备了基于纯 3Ph-TrH 旋

涂薄膜作为单组分电荷捕获层的 OFET 存储器件, 实现双极性电荷存储, 其存储窗口达到 42.8 V. 最后, 为了提高器件的稳定性, 本文制备了将 3Ph-TrH/PS 掺杂薄膜作为电荷捕获层的浮栅型 OFET 存储器. 结果表明, 基于掺杂体系作为电荷捕获层的器件比基于单组分作为电荷捕获层的器件, 具有更好的耐受性和稳定性. 本工作为制备新型双极性电荷存储的 OFET 存储器提供了思路.

## 4 实验部分

### 4.1 仪器与试剂

核磁共振  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  测试, 都是在  $\text{CDCl}_3$  溶液中, 通过德国 Bruker 400 MHz 核磁共振仪, 在 298 K 下测得的数据. 其中  $^1\text{H}$  使用样品量为 5 mg,  $^{13}\text{C}$  使用样品量 15 mg. 质谱数据通过基质辅助飞行时间质谱(即: MALDI-TOF MS): Bruker autoflex speed 质谱仪测得. 吸收光谱(UV)数据通过 Shimadzu UV-3150 光谱仪测得. 所有的量子化学计算都是使用 Gaussian 09 程序包, 采用 B3LYP 密度泛函(DFT)的方法, 在 6-31G(d)水平上对分子的几何构型进行了优化<sup>[32]</sup>. 本实验使用的试剂列表如下: 联硼酸频那醇酯、双三苯基膦二氯化钨、5'-溴间三联苯、四三苯基膦钨、醋酸钾、氟化钾、碳酸钾, 均为市面所售的化学纯产品, 未经纯化直接使用.

### 4.2 化合物的合成

#### 4.2.1 分子 TBO-H 的合成

首先, 将 TrH (1 g, 1.14 mmol, 1 equiv.)、联硼酸频那醇酯(2.4 g, 9.45 mmol, 8 equiv.)、醋酸钾(1.2 g, 10 mmol, 11.4 equiv.)加入到 25 mL 的干燥三口反应瓶中, 抽真空补氮气后, 对反应装置进行避光处理, 在氮气环境下加入催化剂  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  (166 mg, 0.228 mmol, 0.2 equiv.), 经密封处理后, 加入 10 mL 的 1,4-二氧六环, 开启搅拌, 设置反应温度为 100  $^\circ\text{C}$ , 反应时间 12 h. 反应结束后, 用水淬灭, 加入 50 mL DCM 稀释后先通过旋转蒸发仪将溶剂旋干; 用 DCM (50 mL $\times$ 2)浓缩有机层, 萃取后经柱层析法纯化 [ $V$ (石油醚):  $V$ (二氯甲烷)=1:3], 重结晶后可得到 0.629 g 白色固体产物 TBO-H, 产率为 51.82%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.08 (d,  $J=7.6$  Hz, 2H), 7.81 (d,  $J=7.6$  Hz, 4H), 7.76 (d,  $J=7.7$  Hz, 4H), 7.45 (t,  $J=7.6$  Hz, 2H), 7.30 (s, 4H), 7.05 (t,  $J=7.4$  Hz, 2H), 6.65 (d,  $J=7.4$  Hz, 2H), 1.24 (s, 48H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 154.1, 152.4, 147.3, 144.2, 139.8, 139.7, 135.3, 130.3, 127.7, 125.6, 124.1, 121.0, 119.8, 83.7, 64.9, 25.0, 24.9; MALDI-TOF-MS ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{B}_4\text{O}_8\text{S}$  [ $\text{M}^+$ ] 1064.513, found 1064.859.

#### 4.2.2 分子 3Ph-TrH 的合成

首先, 将 TBO-H (0.66 g, 0.62 mmol, 1 equiv.)、5'-溴间三联苯(1.55 g, 4.96 mmol, 8 equiv.)加入到 50 mL 的干

燥三口反应瓶中, 抽真空补氮气后, 在氮气环境下加入催化剂  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.144 g, 0.01 mmol), 而后对反应装置进行避光且密封处理, 随后加入 8 mL 的  $\text{KF}/\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液 ( $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )与 20 mL 的 Tol/THF ( $V:V=1:1$ )溶液. 其次, 将反应温度设定为 95  $^\circ\text{C}$ , 开启搅拌反应时间为 24 h. 反应结束后, 用水淬灭, 加入 50 mL DCM 稀释后先通过旋转蒸发仪将溶剂旋干. 而后, 用 DCM (50 mL $\times$ 3)浓缩有机层, 萃取后通过柱层析法纯化 [ $V$ (PE):  $V$ (DCM)=1:2 过柱], 经重结晶后可得到 424 mg 白色固体产物 3Ph-TrH, 产率为 46.49%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.11 (d,  $J=7.6$  Hz, 2H), 7.86 (d,  $J=8.0$  Hz, 4H), 7.63 (d,  $J=8.0$  Hz, 4H), 7.55 (s, 4H), 7.49 (s, 8H), 7.45 (d,  $J=6.4$  Hz, 16H), 7.25 (t,  $J=9.6$  Hz, 26H), 7.16 (s, 4H), 7.09 (t,  $J=7.6$  Hz, 2H), 6.82 (d,  $J=7.5$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 154.3, 152.4, 148.5, 142.1, 141.3, 141.0, 140.4, 140.0, 139.0, 128.7, 127.9, 127.3, 125.9, 125.2, 123.8, 122.8, 121.2, 120.4, 65.2; MALDI-TOF-MS ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{114}\text{H}_{72}\text{S}$  [ $\text{M}^+$ ] 1473.543, found 1472.991.

### 4.3 电化学性质测试

本文采用上海辰华 CHI660E 型电化学工作站测试了 3Ph-TrH 的氧化性质(循环伏安特性曲线). 其中, 工作电极为玻碳电极, 对电极为铂丝电极, 参比电极为饱和甘汞电极. 测试中的电解质为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的四丁基六氟磷酸铵溶液, 内标物质为二茂铁. 测试条件为室温氮气环境下, 扫描(电压)频率为  $0.1\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 4.4 热力学性质测试

本文 3Ph-TrH 的热失重分析通过 DTG-60H 型热重分析仪进行测试, 材料 3Ph-TrH 的温度测试范围为 30~700  $^\circ\text{C}$ . 材料的差示扫描量热法数据采用 DSC-60A 型差示扫描量热仪进行测试, 3Ph-TrH 的温度测试范围为 30~480  $^\circ\text{C}$ .

### 4.5 OFET 存储器的制备

本文采用具有 300 nm  $\text{SiO}_2$  的重掺杂硅片作为衬底. 将硅片先后用丙酮、乙醇、去离子水处理, 并置于超声仪中超声清洗 15 min, 然后在 120  $^\circ\text{C}$  的真空干燥箱内烘干 30 min. 在使用前将硅片置于紫外臭氧环境中 5 min. 将 3Ph-TrH、3Ph-TrH 与 PS ( $M_w=280000$ )掺杂体系 [ $V$ (3Ph-TrH):  $V$ (PS)=1:10, 记为 3Ph-TrH/PS]以及纯 PS 材料按  $3\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  的浓度溶于甲苯溶液, 以转速 3000 r/min $\times$ 30 s 旋涂成膜, 并置于 80  $^\circ\text{C}$  的热台上退火 30 min 后备用. 之后在  $5.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$  的压力下, 以  $0.1\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  的蒸镀速率热沉积 50 nm 厚的并五苯. 最后通过真空热蒸发以  $0.2\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  的蒸镀速率沉积 100 nm 厚的铜电极, 形成沟道宽度  $W=1000\text{ }\mu\text{m}$ 、长度  $L=100\text{ }\mu\text{m}$  的源极和漏极.

表征: 实验中用 Bruker Dektak XT stylus profiler 台

阶仪测试各层薄膜的厚度; Bruker Dimension Icon 原子力显微镜测试各层薄膜的形貌与粗糙程度; Keithley 2636B 半导体参数分析仪在室温下空气中(RH=20%), 屏蔽箱内测得器件的电学性能参数. 实验中所涉及到的光源为氙灯光源, 发射波长在 400~800 nm.

## References

- [1] Myny, K. *Nat. Electron.* **2018**, *1*, 30.
- [2] Sekitani, T.; Yokota, T.; Zschieschang, U.; Klauk, H.; Bauer, S.; Takeuchi, K.; Takamiya, M.; Sakurai, T.; Someya, T. *Science* **2009**, *326*, 1516.
- [3] Yu, Y.; Ma, Q.-H.; Ling, H.-F.; Li, W.; Ju, R.-L.; Bian, L.-Y.; Shi, N.-N.; Qian, Y.; Yi, M.-D.; Xie, L.-H.; Huang, W. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1904602.
- [4] Horowitz, G. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365.
- [5] Wu, F.-M.; Liu, Y.-X.; Zhang, J.; Duan, S.-M.; Ji, D.-Y.; Yang, H. *Small Methods* **2021**, *5*, 2100676.
- [6] He, W.-X.; He, L.-H.; Chen, H.-P.; Zhang, G.-C. *Chin. J. Lumin.* **2020**, *41*, 95 (in Chinese). (何伟欣, 何立铎, 陈惠鹏, 张国成, 发光学报, **2020**, *41*, 95.)
- [7] Yang, T.-Z.; Wu, Q.; Dai, F.-H.; Huang, K.-R.; Xu, H.-H.; Liu, C.-N.; Chen, C.-D.; Hu, S.-J.; Liang, X.-C.; Liu, X.-Y.; Noh, Y.-Y.; Liu, C. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1903889.
- [8] Zhu, Z.-H.; Guo, Y.-L.; Liu, Y.-Q. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 2845.
- [9] Bian, Y.-S.; Liu, K.; Guo, Y.-L.; Liu, Y.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 848 (in Chinese). (边洋爽, 刘凯, 郭云龙, 刘云圻, 化学学报, **2020**, *78*, 848.)
- [10] Hou, B.; Li, J.; Xin, H.-S.; Yang, X.-D.; Gao, H.-L.; Peng, P.-Z.; Gao, X.-K. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 788 (in Chinese). (侯斌, 李晶, 辛涵申, 杨笑迪, 高洪磊, 彭培珍, 高希珂, 化学学报, **2020**, *78*, 788.)
- [11] Jeon, S.; Sun, C.; Yu, S.-H.; Kwon, S. K.; Chung, D.-S.; Jeong, Y. J.; Kim, Y. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 2743.
- [12] Mondal, S.; Venkataraman, V. *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *114*, 173502.
- [13] Mutkins, K.; Gui, K.; Aljada, M.; Schwenn, P. E.; Namdas, E. B.; Burn, P. L.; Meredith, P. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 75.
- [14] Bilgiçli, A. T.; Yaraşır, M. N.; Kandaz, M.; Ilik, C.; Demir, A.; Bağcı, S. *Synth. Met.* **2015**, *206*, 33.
- [15] Ren, Y.; Yang, X.-Y.; Zhou, L.; Mao, J.-Y.; Han, S.-T.; Zhou, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1902105.
- [16] Yu, Y.; Wang, L.; Lin, D.-Q.; Rana, S.-M.; Mali, K.-S.; Ling, H.-F.; Xie, L.-H.; Feyter, S.-D.; Liu, J.-Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202303335.
- [17] Zhang, H.-H.; Tang, X.-H.; Zhao, D.-K.; Zheng, N.; Huang, L.-B.; Sun, T.-L.; Gu, C.; Ma, Y.-G. *Energy Storage Mater.* **2020**, *29*, 281.
- [18] Yu, Y.; Bian, L.-Y.; Chen, J.-G.; Ma, Q.-H.; Li, Y.-X.; Ling, H.-F.; Feng, Q.-Y.; Xie, L.-H.; Yi, M.-D.; Huang, W. *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1800747.
- [19] Zhang, J.; Xie, M.-C.; Xin, Y.; Han, C.-M.; Xie, L.-H.; Yi, M.-D.; Xu, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 24894.
- [20] Xie, L.-H.; Ling, Q.-D.; Hou, X.-Y.; Huang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2120.
- [21] Yu, W.-L.; Pei, J.; Huang, W.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 828.
- [22] Hung, M.-C.; Liao, J.-L.; Chen, S.-A.; Chen, S.-H.; Su, A.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14576.
- [23] Xie, L.-H.; Hou, X.-Y.; Tang, C.; Hua, Y.-R.; Wang, R.-J.; Chen, R.-F.; Fan, Q.-L.; Wang, L.-H.; Wei, W.; Peng, B.; Huang, W. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1363.
- [24] Xie, L.-H.; Yin, C.-R.; Lai, W.-Y.; Fan, Q.-L.; Huang, W. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1192.
- [25] Qian, Y.; Wei, Q.; Gonzalo, D.-P.; Mróz, M.-M.; Lüer, L.; Casado, S.; Juan, C.-G.; Zhang, Q.; Xie, L.-H.; Xia, R.-D.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2937.
- [26] Guo, Y.-L.; Di, C.-A.; Ye, S.-H.; Sun, X.-N.; Zheng, J.; Wen, Y.-G.; Wu, W.-P.; Yu, G.; Liu, Y.-Q. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1954.
- [27] Zhang, P.; Jacques, E.; Pichon, L.; Bonnaud, O. *Thin Solid Films* **2022**, *759*, 139458.
- [28] Yao, C.-D.; Wu, G.-C.; Huang, M.-Q.; Wang, W.-Q.; Zhang, C.; Wu, J.-X.; Liu, H.-W.; Zheng, B.-Y.; Yi, J.-L.; Zhu, C.-G.; Tang, Z.-L.; Wang, Y.-Z.; Huang, M.; Huang, L.-Y.; Li, Z.-W.; Xiang, L.; Li, D.; Li, S.-M.; Pan, A.-L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 23573.
- [29] Li, Y.-S.; Tao, R.-Q.; He, W.; Chang, C.; Zou, Z.-M.; Zhang, Y.; Wang, D.; Wang, J.-L.; Fan, Z.; Zhou, G.-F.; Lu, X.-B.; Liu, J.-M. *J. Appl. Phys.* **2021**, *129*, 074903.
- [30] Wei, Y.; Li, Y.; Lin, D.-Q.; Jin, D.; Du, X.; Zhong, C.-X.; Zhou, P.; Sun, Y.; Xie, X.-L.; Huang, W. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 10408.
- [31] Wang, K.; Ling, H.-F.; Bao, Y.; Yang, M.-T.; Yang, Y.; Hussain, M.; Wang, H.-Y.; Zhang, L.-B.; Xie, L.-H.; Yi, M.-D.; Huang, W.; Xie, X.-L.; Zhu, J.-T. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800595.
- [32] Frisch, M. J.; Trucks, G.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, J. R.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision, A.02, **2009**.

(Cheng, F.)