

苯并二噻吩/苯并噻二唑 ADA 型光电化合物: 氟取代的影响

梁 龙^{†,a,b} 刘丽娜^{†,b} 陈学强^b 项 宣^b
凌 君^c 鲁郑全^a 李靖靖^a 李维实^{*,a,b}

(^a 郑州工程技术学院 郑州高性能有机材料工程研究中心 郑州 450044)

(^b 中国科学院上海有机化学研究所 有机功能分子合成与组装重点实验室 上海 200032)

(^c 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 320027)

摘要 在其组成的共轭基元上进行氟取代是有机光电材料功能修饰的常见策略之一。在前期苯并二噻吩/苯并噻二唑 ADA 型小分子光电化合物基础上, 在两个苯并噻二唑基元上引入不同个数的氟取代基, 考察氟修饰位置和个数对其基本性质、场效应晶体管和光伏性能的影响。研究表明, 随着氟原子数目的增加, 化合物的溶解性能降低, 热稳定性提高, 最高占有轨道和最低空轨道能级降低, 但光谱吸收范围变化不大。有机场效应晶体管器件测试表明, 当苯并噻二唑单氟代且位于外侧位点时, 化合物的空穴迁移率有所降低; 当苯并噻二唑双氟代时, 迁移率得到了明显提高, 达到 $0.27 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。光伏器件研究发现, 氟原子的引入提高了器件的开路电压, 但活性层形貌变差, 最终导致短路电流密度和电池效率下降。

关键词 有机光电材料; 氟化效应; 有机场效应晶体管; 有机太阳能电池

Benzodithiophene/Benzothiadiazole-Based ADA-Type Optoelectronic Molecules: Influence of Fluorine Substitution

Liang, Long^{†,a,b} Liu, Li-Na^{†,b} Chen, Xue-Qiang^b Xiang, Xuan^b Ling, Jun^c
Lu, Zheng-Quan^a Li, Jing-Jing^a Li, Wei-Shi^{*,a,b}

(^a Zhengzhou Engineering Research Center for High Performance Organic Functional Materials,
Zhengzhou Institute of Technology, Zhengzhou 450044)

(^b Key Laboratory of Synthetic and Self-assembly Chemistry for Organic Functional Molecules, Shanghai
Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

(^c Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 320027)

Abstract Fluorination on conjugated components is one of popular strategies to modify organic optoelectronic materials. Following the research of a benzodithiophene/benzothiadiazole ADA-type optoelectronic molecule, two benzothiadiazole (BT) units were fluorinated with different numbers and positions, and the change in basic properties and performances for field-effect transistors and organic solar cells was investigated. It was found that when the F-substitution number increases, the molecule enhances thermal stability, decreases solubility, lowers HOMO and LUMO energy levels, but almost does not alter light absorption range. Furthermore, investigations on organic field-effect transistors found the molecular hole mobility reduces with only one F-substitution at outer position of BT units, while increases up to $0.27 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ with two F substituents on BT units. However, when these materials are applied in organic solar cells, the fluorinated ones enhance open-circuit voltage, but deteriorate active layer morphology, finally leading to decrease in short-circuit current and device efficiency.

Keywords organic optoelectronic materials; fluorination effect; organic field-effect transistors; organic solar cells

* Corresponding author. E-mail: liws@mail.sioc.ac.cn

Received August 28, 2018; revised October 25, 2018; published online November 11, 2018.

Dedicated to Professor Qingyun Chen on the occasion of his 90th birthday.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21474129, 21674125, 51761145043), the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No. XDB20020000), the Science and Technology Open Cooperation Projects of Henan Province (Nos. 162106000018, 172106000067) and the Zhengzhou Institute of Technology.

国家自然科学基金(Nos. 21474129, 21674125, 51761145043)、中国科学院先导项目(No. XDB20020000)、河南省科技开放合作项目(Nos. 162106000018 和 172106000067)和郑州技术工程学院资助项目。

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

有机光电材料具有廉价、质轻、柔性和易于合成与加工等优点而被广泛应用于有机太阳能电池(OPV)^[1]、有机场效应晶体管(OFET)^[2]、有机发光二极管(OLED)^[3]和生物传感器^[4]中。近年来,通过对材料的设计合成^[5]、器件结构的优化^[6]、活性层形貌的精细调控^[7]以及工作机理的深入研究^[8],有机光电器件的性能得到了大幅度的提升。目前,OPV 光电转换效率(PCE)已经超过了 17.3%^[9],而 OFET 器件的性能也超过了 $1\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[10]。然而,为了解决进一步提升器件性能的巨大挑战,开发新材料并进行材料结构与器件性能关系的研究是现阶段有机光电材料发展的关键所在。

在最近十几年里,很多有效的分子设计策略被开发出来以调节光电材料的光电性质,如给-受体(D-A)结构、侧链工程、官能团的调整等^[11]。其中,氟化策略,即将元素周期表中电负性最强的氟原子引入至有机光电材料的共轭基元,是对光电材料分子设计和功能修饰的最有效策略^[12]。氟化赋予有机半导体分子很多独特的性质。首先,氟化在未增加立体位阻的情况下降低了分子的最高电子占有轨道(HOMO)及最低未占有轨道(LUMO)能级^[13];其次,由于 F—H、F—S 等原子之间的非共价键作用,有效的增强了分子内和分子间相互作用,提高了光电材料的结晶度,从而有利于电荷传输^[14];第三,氟化的分子有较高的偶极矩,降低了电子与空穴之间的库伦力^[15]。在 2009 年之前,已有不少含氟的有机光电材料被应用于 OFET 和 OLED 领域^[16],但在 OPV 中鲜有报道。直到 2009 年, Yu 课题组^[17]将氟原子引入受体基元并二噻吩(TT)中,与给体基元苯并二噻吩(BDT)共聚,制备了一系列 PTB 聚合物,经器件优化,氟化的聚合物 PTB4 光电转换性能要优于未被氟化的聚合物,超过了 6%。接着,该课题组进一步尝试将氟原子引入给体基元 BDT 中,制备了 PTBF0, PTBF1, PTBF2 和 PTBF3。单氟化的 PTBF1 效率(7.2%)高于未被氟化的 PTBF0 (PCE=5.1%),但 PTBF2 和 PTBF3 的效率要远低于 PTBF0, 仅仅为 3.2%和 2.7%^[18]。由此可见,氟原子的引入能够提高器件性能,但氟化位点及氟原子的数目对材料性能的研究有待深入研究。除 PTB 系列聚合物外,氟原子也被成功引入其他给受体基元,如苯并噻二唑(BT)^[19]、二噻吩苯并噻二唑(DTBT)^[20]、苯并三氮唑(BTA)^[21]等,氟化策略被广泛应用于 D-A 型共轭聚合物体系。

相比于聚合物材料,氟化策略在小分子有机光电材料的应用却鲜有报道。小分子材料具有结构明确,重复性好,易于提纯等优点^[22]。因此合成含氟小分子并研究氟原子对材料性能的影响有至关重要的作用。在之前的

工作中,我们课题组合成了以 BDT 为中心 BT 为两边侧臂的 A-D-A 型小分子 BDT(ThBTTh)₂ (**F0**, 图 1),其光电转换效率可达 4.53%^[23]。在本工作中,我们在其两个 BT 基元上,引入不同数目的氟取代基,获得了一系列可溶液加工的新型 A-D-A 光电小分子 **F1**、**F1W** 和 **F2**(图 1),系统性地研究了氟取代数目和位置对材料基本性质及其在 OFET 和 OPV 器件应用中的性能影响。

1 结果与讨论

1.1 合成

三种小分子的合成路线见 Scheme 1。其中,化合物 **1**^[24], **8**^[25], BDTSn₂^[26]和 **F0**^[23]是参照相关文献制备的。对于化合物 **F1** 和 **F1W**,由于含有单氟的二溴苯并噻二唑单元 **1**在进行 Suzuki 偶联反应时,远离氟取代基的溴原子具有更高的活性,我们通过对单体反应顺序的控制,分别以 60%和 64%的产率获得中间体 **2**与 **5**;进一步再通过 Suzuki 偶联和 *N*-溴代丁二酯酰亚胺(NBS)溴化,两步得到中间体 **4**与 **7**。对于化合物 **F2**,首先通过碳-氢键活化偶联直接得到中间体 **9**。然后再将化合物 **9**通过 Suzuki 偶联及 NBS 溴化制得中间体 **11**。最后,采用 Stille 偶联将 **4**, **7** 和 **11** 分别与 BDTSn₂反应,制得 **F1**, **F1W** 和 **F2**;产率分别为 63%, 79%和 45%。所得化合物 **F0** 的溶解度较差,但仍能以大于 $15\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶解度溶于热的含氯溶剂(氯仿、氯苯、二氯苯等溶剂)中,满足器件制备加工的要求。而所制备的化合物 **F1** 与 **F1W** 的溶解度比 **F0** 略有降低,但仍可溶于热的含氯溶剂。**F2** 的溶解度最差,须在 80 °C 氯苯中才能达到 $10\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 以上的溶解度。

1.2 热学性质

利用热重分析(TGA)和差示扫描量热法(DSC)对三个化合物的热学性质进行表征(图 2)。从图 2(a)的 TGA 曲线可以看出,三个化合物的 5%热失重温度(*T*_d)分别为 337.8, 339.4 和 343.4 °C,满足器件加工的温度要求。相比于未被氟化的化合物 **F0** (*T*_d=335.6 °C),氟化之后,分子的热稳定性略有提升。从图 2(b)的 DSC 曲线可以看出,化合物 **F1** 和 **F1W** 在加热过程和降温过程中都出现了尖锐的吸热和放热峰,熔点分别为 230 °C 和 250 °C。相比于 **F0**(熔点为 197 °C),氟化之后,分子的熔点显著提高,表明氟原子的引入增强了分子间相互作用。**F1W** 的熔点要高于其同分异构体 **F1**,表明氟化位点对分子间相互作用的影响存在差别。而化合物 **F2** 的熔点高于其分解温度,无法用此方法测得。此外,三个化合物在

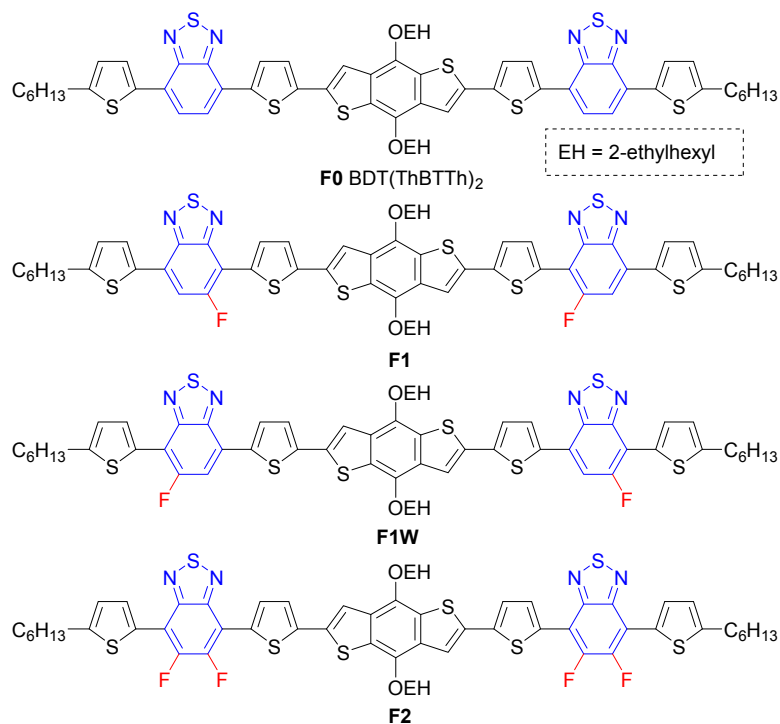
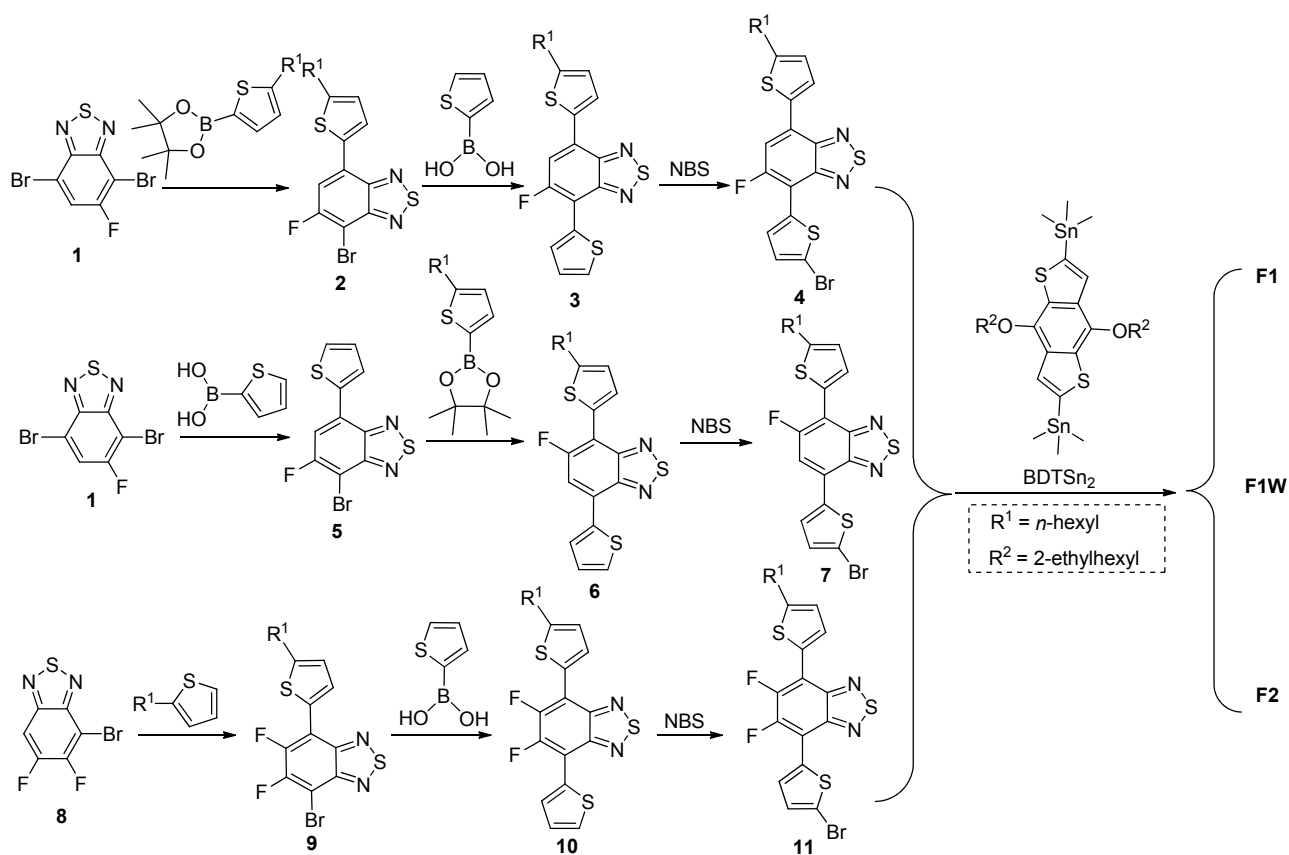


图1 化合物 F0, F1, F1W 和 F2 的分子结构

Figure 1 Chemical structures of compounds F0, F1, F1W and F2



图式1 化合物 F1、F1W 和 F2 的合成路线

Scheme 1 Synthesis of compounds F1, F1W and F2

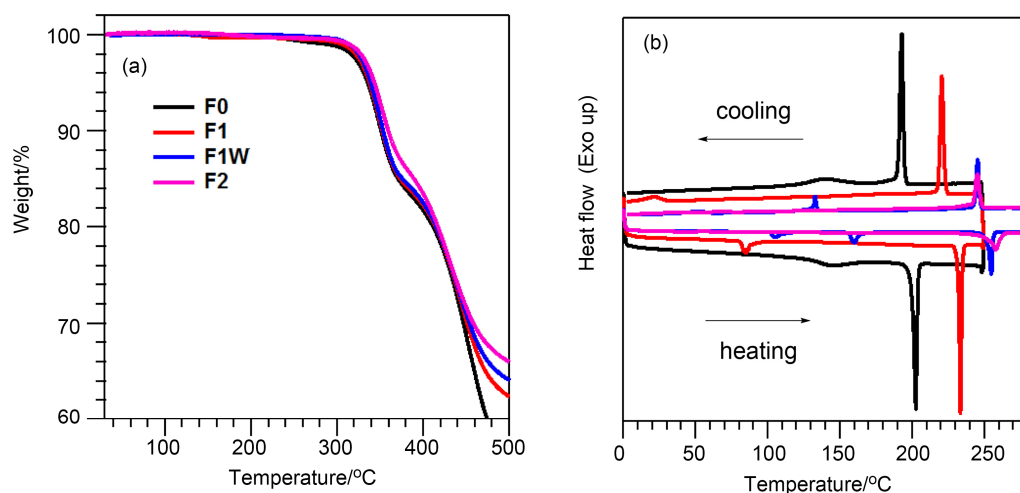


图2 化合物 **F0**, **F1**, **F1W** 和 **F2** 的(a) TGA 曲线和(b)第二循环 DSC 曲线
Figure 2 (a) TGA profiles and (b) the second circle of DSC traces of compounds **F0**, **F1**, **F1W** and **F2**
 Heating and cooling rate: $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, under N_2 atmosphere

其熔点以下都存在宽峰, 表明三个化合物在固态是存在相转变, 可能是由于烷基侧链的相变引起的。

1.3 光谱吸收性质

图3给出了四个化合物在氯苯溶液及薄膜状态下的紫外可见吸收光谱, 相关谱峰数据列于表1中。溶液及薄膜状态下吸收光谱对比可以看出, 在化合物中引入氟原子使其吸收光谱略微变窄。对于D-A型结构的化合物来说, 在溶液状态下通常 $300\sim 650\text{ nm}$ 范围内展现出两个主要的吸收峰, 其中, 波长在 $300\sim 400\text{ nm}$ 区域的吸收峰是由于分子共轭骨架 $\pi\text{-}\pi^*$ 的跃迁吸收峰; 在这些分子内, 富电子的苯并二噻吩、噻吩与缺电子的BT单元连接在一起, 波长在 $400\sim 650\text{ nm}$ 的吸收峰可归结为分子内电荷转移(Intramolecular charge transfer, ICT)跃迁导致。在溶液状态下, 化合物 **F1** 和 **F1W** 的吸收光谱非常相似, 通过将一个氟原子引入到BT单元上, 相比与化合物 **F0** 均有 2 nm 的蓝移。而引入两个氟原子的 **F2** 相比于 **F0** 蓝移了 12 nm 。图3b是四个化合物在薄膜状态下的紫外可见吸收谱图。 **F1**、**F1W** 和 **F2** 三个化合物的峰型相近, 起始吸收波长分别是 696 、 685 和 685 nm , 相比 **F0** 依次蓝移了 4 、 15 和 15 nm 。由薄膜状态下的起始吸收波长位置(λ_{onset}), 利用公式可计算出化合物 **F1**、**F1W** 与 **F2** 的光学带隙($E_{\text{g,opt}}$)分别为 1.78 、 1.81 和 1.81 eV 。

1.4 电化学性质和分子能级结构

在有机光电材料领域, 循环伏安法被广泛应用于研究材料的电化学性质, 估算能级结构。测试采用三电极体系, 参比电极为 Ag/Ag^+ 电极, 工作电极为玻碳电极, 辅助电极为铂丝电极。测试方法是化合物的氯苯溶液滴在玻碳电极上涂成薄膜, 然后将其浸入溶有 0.1 mol/

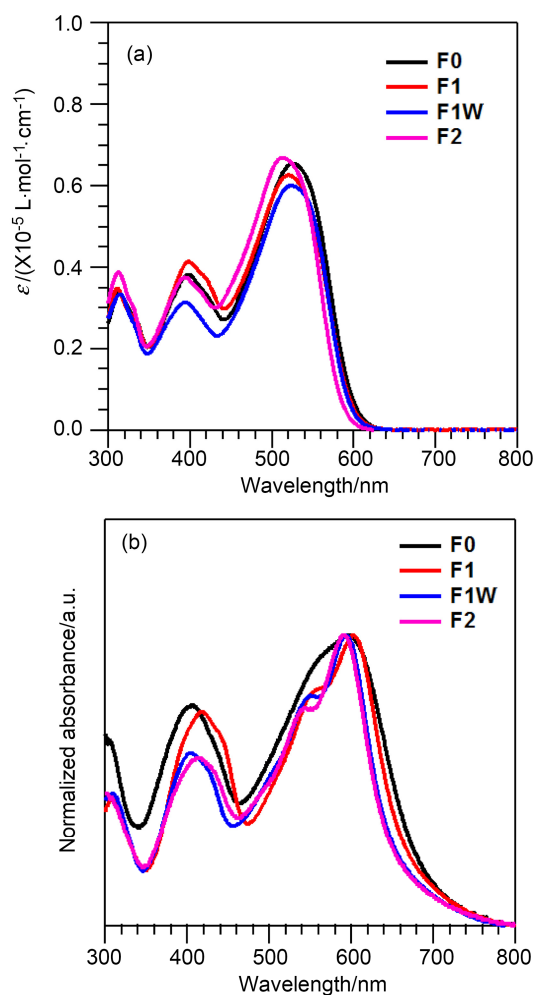


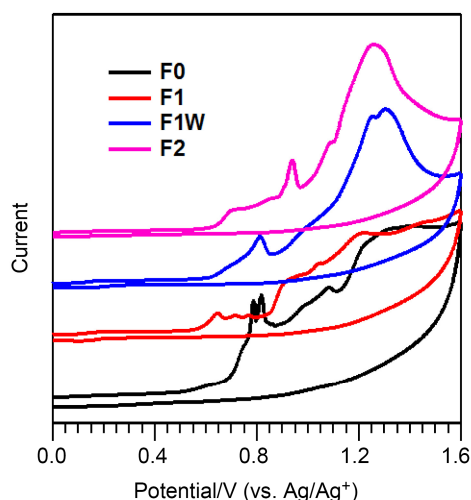
图3 化合物 **F0**, **F1**, **F1W** 和 **F2** 的紫外可见吸收光谱
Figure 3 UV-Vis absorption spectra of compounds **F0**, **F1**, **F1W** and **F2**

(a) In chlorobenzene solutions with a concentration of $1\times 10^{-5}\text{ mol/L}$, and (b) in film state

表 1 化合物 **F0**, **F1**, **F1W** 和 **F2** 的光谱吸收性质、起始氧化电位和材料能级Table 1 Light-absorption properties, onset oxidation potential, and molecular energy levels of compounds **F0**, **F1**, **F1W** and **F2**

Compd.	$\lambda_{\max, \text{solution}}/\text{nm}$	$\lambda_{\max, \text{film}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{onset, film}}/\text{nm}$	$E_{\text{ox, onset}}/\text{V}$	Experimental/eV			DFT/eV		
					HOMO	LUMO	$E_{\text{g, opt}}$	HOMO	LUMO	E_{g}
F0	314, 398, 526	406, 596	700	0.52	-5.17	-3.40	1.77	-5.17	-3.08	2.09
F1	310, 398, 524	418, 600	696	0.57	-5.22	-3.44	1.78	-5.15	-3.11	2.05
F1W	314, 394, 524	403, 596	685	0.63	-5.28	-3.47	1.81	-5.30	-3.18	2.12
F2	313, 394, 514	415, 592	685	0.64	-5.29	-3.48	1.81	-5.28	-3.18	2.10

L Bu₄NPF₆ 的无水乙腈溶液, 以 50 mV·s⁻¹ 的扫描电压速度进行扫描. 图 4 展示了化合物 **F1**、**F1W** 和 **F2** 的循环伏安曲线, 由此获得各化合物的起始氧化电位分别为 0.57、0.63 和 0.64 V. 在实验中, 我们利用二茂铁进行电极电位的标定, 在相同实验条件下, 测得它的氧化还原电势为 0.15 V. 根据二茂铁氧化还原电势的真空能级 (-4.8 eV)^[27], 计算可得 Ag/Ag⁺ 参比电极的能级为 -4.65 eV, 进一步通过公式: HOMO = -e·(E_{ox} + 4.65) 算出化合物 **F1**、**F1W** 和 **F2** 最高占有轨道(HOMO)能级分别为 -5.22、-5.28 和 -5.29 eV. 结合光学带隙 $E_{\text{g, opt}}$, 由公式 LUMO = HOMO + $E_{\text{g, opt}}$ 算得 **F1**、**F1W** 和 **F2** 最低空轨道(LUMO)的能级分别为 -3.44、-3.47 和 -3.48 eV. 相关数据列于表 1 中.

图 4 化合物 **F0**, **F1**, **F1W** 和 **F2** 的循环伏安曲线.Figure 4 Cyclic voltammograms of compounds **F0**, **F1**, **F1W** and **F2**

1.5 理论计算研究

为了进一步了解电化学性质与分子能级结构的关系, 我们采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)对四个分子的稳定结构及 HOMO、LUMO 能级分布进行计算(图 5). 采用 GAUSSIAN03 软件包^[28]在 B3LYP/6-311 + G**//B3LYP/6-31G* 水平^[29]下计算. 为了简化计算过程, 分子中的长烷基链用甲基代替. 计算表明, 四个分子都表现出较好的平面性, F 原子的取代

并没有影响化合物结构的平面型. 化合物的 HOMO 能级电子云基本上分布于整个分子骨架, 而 LUMO 能级电子云则主要集中在吸电子的 BT 基团上. 计算所得的 HOMO 和 LUMO 能级数据列于表 1 中. 数据表明 F 取代基本上是降低了化合物的 HOMO 和 LUMO 能级. 但是, 其取代的位置对此有较大的影响. 比如, 相比 **F0** 化合物, **F1** 化合物并没有表现出降低的 HOMO 能级, 但其 LUMO 有所降低. 而同样单 F 取代的 **F1W**, HOMO 和 LUMO 能级都降低较多.

1.6 光伏性能

采用常规的本体异质结有机太阳能电池结构来研究四个化合物的光伏性质, 器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/活性层/Ca/Al. 活性层是以所研究化合物为给体材料, [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM) 为受体材料, 分别对给受体比例、溶液浓度、转速、退火温度、添加剂等条件进行优化后获得. 由于这些化合物室温溶解度差, 活性层的制备均在高温下迅速旋涂获得. 为了获得最佳的器件效率, 化合物 **F1** 和 **F1W** 与 PC₆₁BM 的混合比例为 1:1, 而化合物 **F2** 与 PC₆₁BM 的混合比例为 1:2. 图 6a 展示了四个优化后器件在模拟 AM1.5 太阳光 100 mW·cm⁻² 光强照射下的电流-电压 ($J-V$) 曲线, 相关数据列于表 2 中. 从中可以看出, 化合物 **F1**、**F1W** 与 **F2** 所制备的器件, 其开路电压(V_{OC})分别为 0.92, 0.95 和 0.91 V, 均高于化合物 **F0** 器件的 0.89 V. 氟原子的引入降低了分子的 HOMO 能级, 提升了器件 V_{OC} , 测试结果与向分子内引入氟原子所预期的相一致. 然而双氟取代的 **F2** 并未获得最高的 V_{OC} , 可能是由于活性层膜的形貌不佳, 从而影响了其与电极接触. 在这些化合物器件中, **F0** 器件展示出 4.53% 的最佳 PCE, 其中 V_{OC} 为 0.89 V, 短路电流密度(J_{SC})为 9.33 mA·cm⁻², 填充因子(FF)为 54.5%. 通过向分子结构中引入氟原子, 器件性能在不同程度上稍有降低. 有趣的是, 对于同分异构体 **F1** 和 **F1W**, **F1W** 器件拥有更高的光电转换效率 3.6%, 这说明氟原子的取向也是一个非常重要的影响因素对于器件的性能.

图 6b 为四个器件的外量子效率谱图(EQE). 所有的曲线在 350~700 nm 范围内都有光响应, 与光吸收光谱

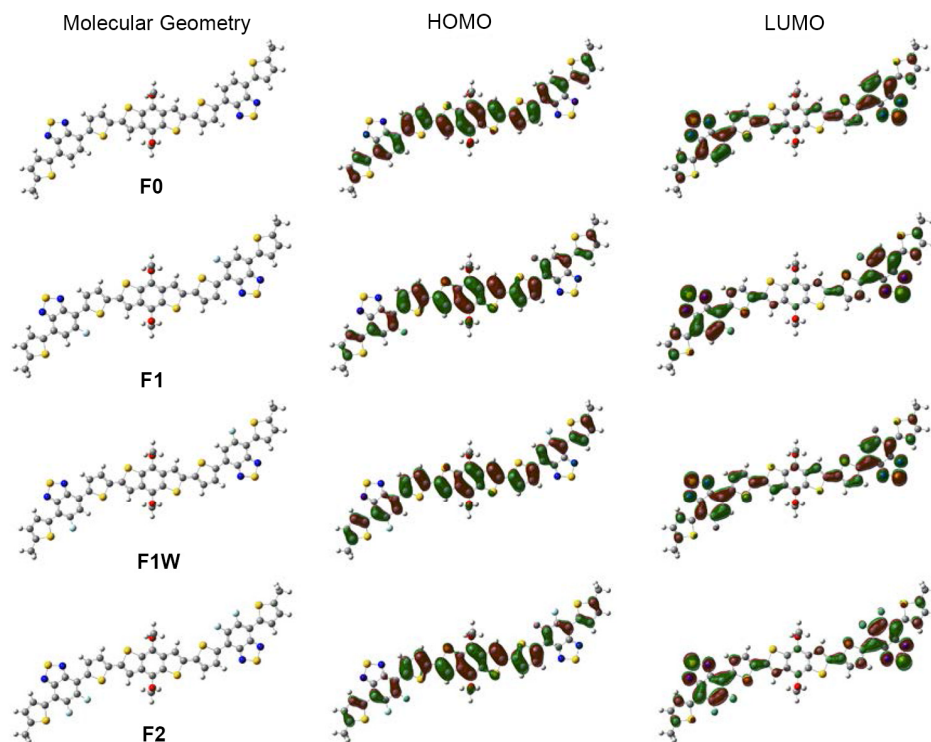


图5 DFT 计算的化合物 **F0**, **F1**, **F1W** 和 **F2** 稳定构象及 HOMO 与 LUMO 能级电子云分布图。

Figure 5 DFT computed molecular geometries and electron wave functions of HOMO and LUMO orbitals for compounds **F0**, **F1**, **F1W** and **F2**

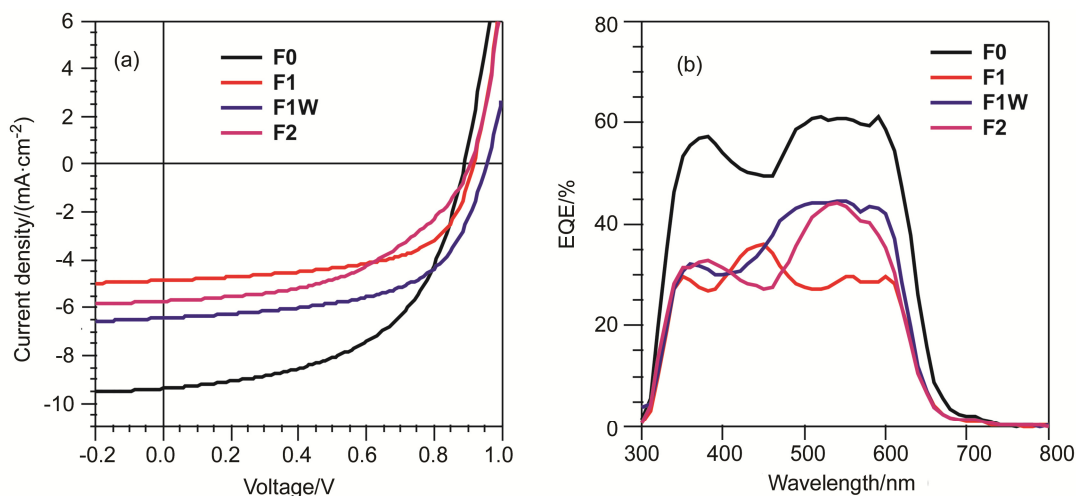


图6 在 AM 1.5G 模拟太阳光 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 照明下化合物 **F0**, **F1**, **F1W** 和 **F2** 的(a) J - V 曲线和(b) EQE 谱图

Figure 6 (a) J - V curves and (b) EQE spectra of OSC devices based on compounds **F0**, **F1**, **F1W** and **F2**

表2 化合物 **F0**, **F1**, **F1W** 和 **F2** 太阳能电池器件参数

Table 2 Device parameters of OSCs based on compounds **F0**, **F1**, **F1W** and **F2**

Compound	V_{oc}/V	$J_{sc}^a/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE ^b /%
F0	0.89	9.33 (9.02)	54.5	4.53 (4.45)
F1	0.92	4.85 (4.66)	60.8	2.70 (2.63)
F1W	0.95	6.42 (6.13)	59.3	3.63 (3.31)
F2	0.91	5.71 (5.51)	49.7	2.57 (2.36)

^a 括号内为 EQE 谱图的计算值; ^b 括号内为平均值。

相对应。由 EQE 谱图可以看出氟原子的引入对分子的

光响应范围影响不大, 只有略微的变窄, 而光响应强度的降低是导致了器件 J_{sc} 的下降的主要原因。由 EQE 计算得到的 **F1**、**F1W** 与 **F2** 器件的 J_{sc} 分别为 4.66、6.13 与 $5.51 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 与 J - V 曲线测定值相差都在 5% 以内。

1.7 活性层迁移率测试

有机太阳能电池的器件性能与活性层的空穴和电子迁移率有着密切联系。活性层中给体材料相传输空穴, 受体材料相传输电子。本工作中, 我们利用空间电

荷限制电流法(Space charge-limited current, SCLC)测试三个化合物与 PC₆₁BM 形成共混膜的空穴迁移率. 由此, 我们制备了 ITO/PEDOT: PSS/活性层/Au 的单空穴传输器件, 所测 J - V 曲线见图 7 所示. 通过数据拟合处理, 得到 **F1**、**F1W** 和 **F2** 与 PC₆₁BM 共混膜的空穴迁移率分别为 2.0×10^{-5} 、 4.2×10^{-5} 和 $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 比 **F0**/PC₆₁BM 共混膜的 $4.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 低了一个数量级. 由此可见, 氟原子的引入导致了活性层空穴迁移率的降低, 是氟化后分子的 J_{SC} 低于 **F0** 器件的主要原因.

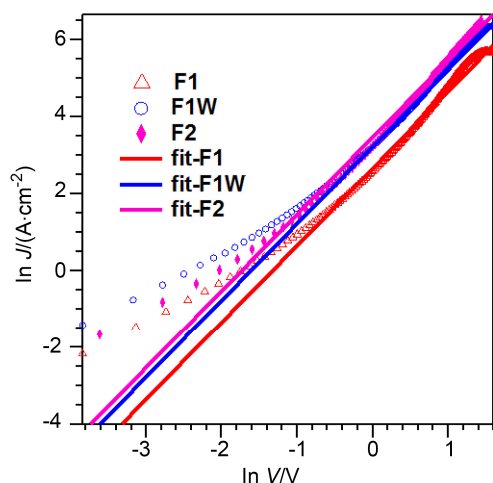


图 7 化合物 **F1**、**F1W** 和 **F2** 与 PC₆₁BM 共混膜的 $\ln J$ 与 $\ln V$ 曲线及 SCLC 法拟合曲线(膜厚度分别为 75, 80 和 50 nm)

Figure 7 $\ln J$ vs. $\ln V$ and fitted SCLC curves of PC₆₁BM-blended films of compounds **F1**, **F1W** and **F2** with thickness of 75, 80 and 50 nm, respectively

1.8 活性层形貌及结构研究

活性层的膜形貌对器件的性能有着至关重要的影响, 互穿网络结构和适当的相分离有助于提升器件的 J_{SC} 和 FF . 在本工作中, 我们利用原子力显微镜(AFM)对膜形貌进行表征(图 8). 从 AFM 图观察可知, 引入氟原子使活性层的膜形貌在一定程度上都变的比较粗糙. 特别是引入两个氟原子的化合物 **F2**, 可明显看出有颗粒析出.

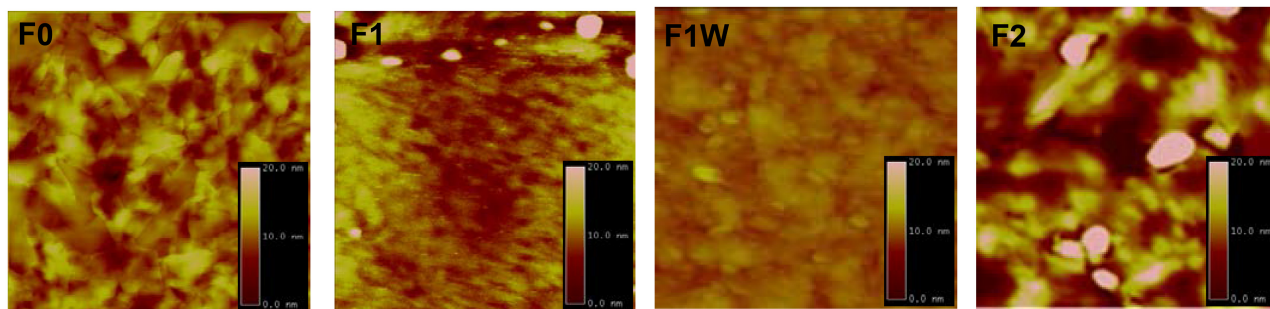


图 8 化合物 **F0**、**F1**、**F1W** 和 **F2** 与 PC₆₁BM 共混膜的 AFM 谱图

Figure 8 AFM pictures of PC₆₁BM-blended films of compounds **F0**, **F1**, **F1W** and **F2**
Scanning range: $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, tapping mode

利用 X 射线衍射(XRD)对分子在纯物质膜状态及与 PC₆₁BM 共混膜状态下的有序结构进行表征. 图 9 给出了分子在纯物质膜状态及与 PC₆₁BM 共混膜状态下的 XRD 谱图. 由图可知, 氟化后分子的衍射峰位置相较于 **F0** 都有所变动. 在 $3^\circ \sim 10^\circ$ 范围内, **F1** 存在 5.7° 和 6.9° 两个强衍射峰, 分别对应 1.59 和 1.28 nm 的空间距离; 另外, 在 $10^\circ \sim 35^\circ$ 范围内也存在一些弱峰. **F1W** 与 **F1** 衍射谱图相近, 两个衍射峰分别位于 5.7° 和 6.8° . **F2** 主要的衍射峰则位于 5.6° , 6.8° 和 8.2° , 对应的空间距离分别为 1.57, 1.30 和 1.08 nm. 化合物 **F0** 在加入 PC₆₁BM 后衍射峰位置基本没有改变, 说明共混膜的自组装形态受 PC₆₁BM 影响较小. 而 **F1**、**F1W** 和 **F2** 与 PC₆₁BM 共混膜的衍射谱图相较于其纯物质膜衍射有一定的变化, 说明 PC₆₁BM 的加入对其纯物质膜自组装形态有一定的影响, **F1** 与 **F1W** 依然具有相似的衍射峰位置, 都位于 6.1° 和 12.2° 处, 具有相似的有序结构. **F2** 除了在 6.0° 和 12.0° 处有与 **F1**、**F1W** 相近的衍射峰外, 还在 3.85° , 5.8° , 7.2° 和 17.2° 处有一些衍射峰.

1.9 有机场效应晶体管器件性能

三个化合物为 P 型材料, 制备成 OFET 器件测试其空穴迁移率. 器件结构为 Si/SiO₂/OTS/active layer/Au, 其中 OTS 为十八烷基三氯硅烷. 将化合物配制成 $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的氯仿溶液, 旋涂在 OTS 修饰的硅片上, 在真空条件下蒸镀上金电极, 制得 OFET 器件, 并在 120°C 退火 15 min 后测试其性能. 图 10 给出了 **F1**、**F1W** 与 **F2** 的转移曲线与输出曲线, 表 3 中列出了具体数据. 由这些数据可知, 化合物 **F0** 与 **F1** 的 FET 器件空穴迁移率相接近, 约为 $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 虽然氟原子的引入使器件的开关比略有降低, 但却有效地降低了器件的阈值电压. **F1W** 的迁移率相比于其他化合物有所降低, 仅为 $0.023 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 而引入两个氟原子的 **F2** 则能获得一个比较好的空穴迁移率, 为 $0.27 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 接近于 **F0** 的两倍. 由此可见, 氟原子的引入及氟化位点的选择对 OFET 器件的性能有着不同程度的影响.

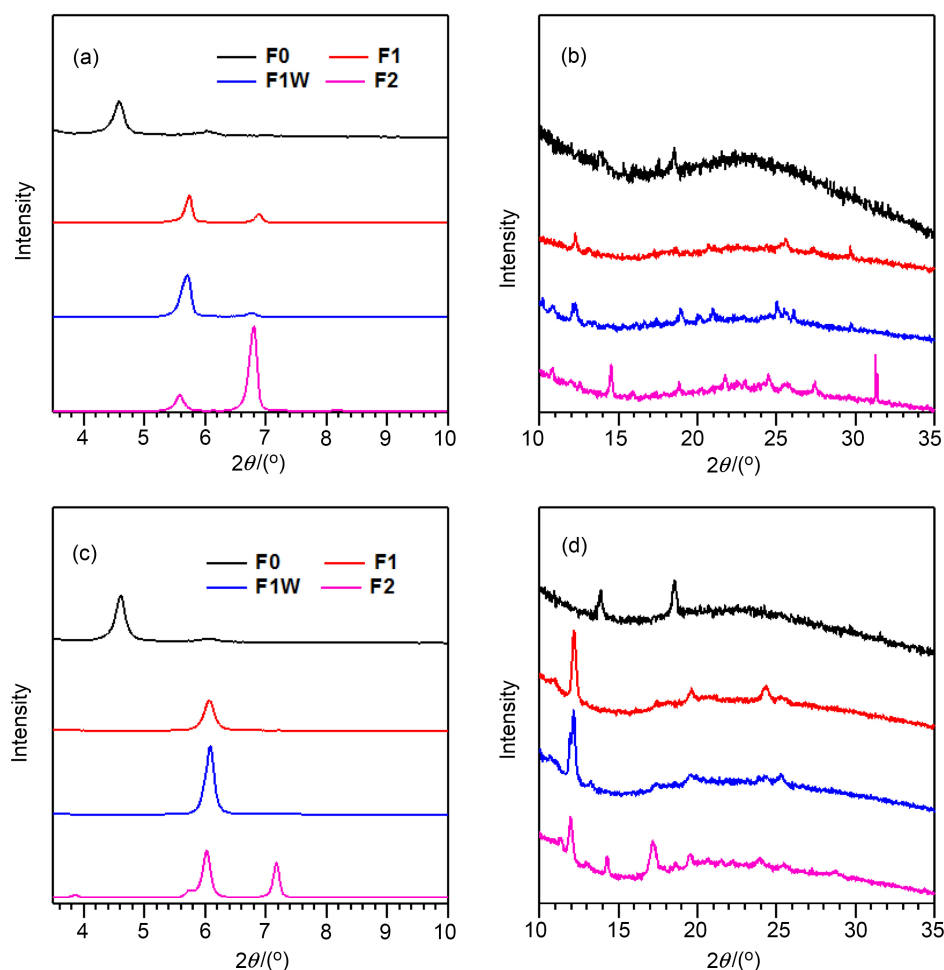


图9 化合物 F0, F1, F1W 和 F2 的 XRD 谱图

Figure 9 XRD profiles of compounds F0, F1, F1W and F2

(a) Pure films, scan range is 3.5°~10°; (b) pure films, scan range is 10°~35°; (c) PC₆₁BM-blended films, scan range is 3.5°~10°; (d) PC₆₁BM-blended films, scan range is 10°~35°

表3 化合物 F0, F1, F1W 和 F2 的空穴迁移率参数

Table 3 Hole mobility parameters of compounds F0, F1, F1W and F2

Compound	$\mu_{\text{OFET}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	V_{T}/V	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
F0	0.1 (0.15)	-24.2	1.2×10^5
F1	0.1 (0.14)	-7.15	2.2×10^4
F1W	0.018 (0.023)	-10.3	2.5×10^5
F2	0.19 (0.27)	-17.5	5.9×10^5

^a 括号内为最大值.

2 结论

通过在受体单元 BT 不同位点上引入氟原子, 设计合成了四个具有相同骨架的以 BDT 为核 BT 为臂 ADA 型小分子光电化合物. 研究表明, 氟原子的引入位点及氟原子的数目能使化合物的 HOMO 能级下降, 溶解性降低, 热稳定性提高, 但化合物的光吸收范围变化不大. 氟的引入对于 OFET 器件有较大的影响, 当氟位于

BT 外侧位点时, 化合物的空穴迁移率显著降低, 而双氟取代的化合物迁移率得到了明显提高, 达到 $0.27 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 对于有机太阳能电池, 氟的引入虽然提高了开路电压, 但由于与 PC₆₁BM 的共混膜形貌变差, 结构有序性降低, 最终导致短路电流密度和电池效率都有所下降.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

合成中所用的商品试剂均购于百灵威、TCI、阿拉丁、绍远、国药、安耐吉等化学试剂公司; 若无特殊说明, 均为直接使用. 实验中所使用的溶剂, 如四氢呋喃、甲苯、氯苯等, 均由分析纯溶剂加入二苯甲酮和纳丝后, 在惰性气体氛围下回流制得, 现用现蒸.

实验所得 ^1H NMR, ^{19}F NMR 和 ^{13}C NMR 谱在 Varian Mercury 300 或 Bruker Avance 400 型核磁共振仪

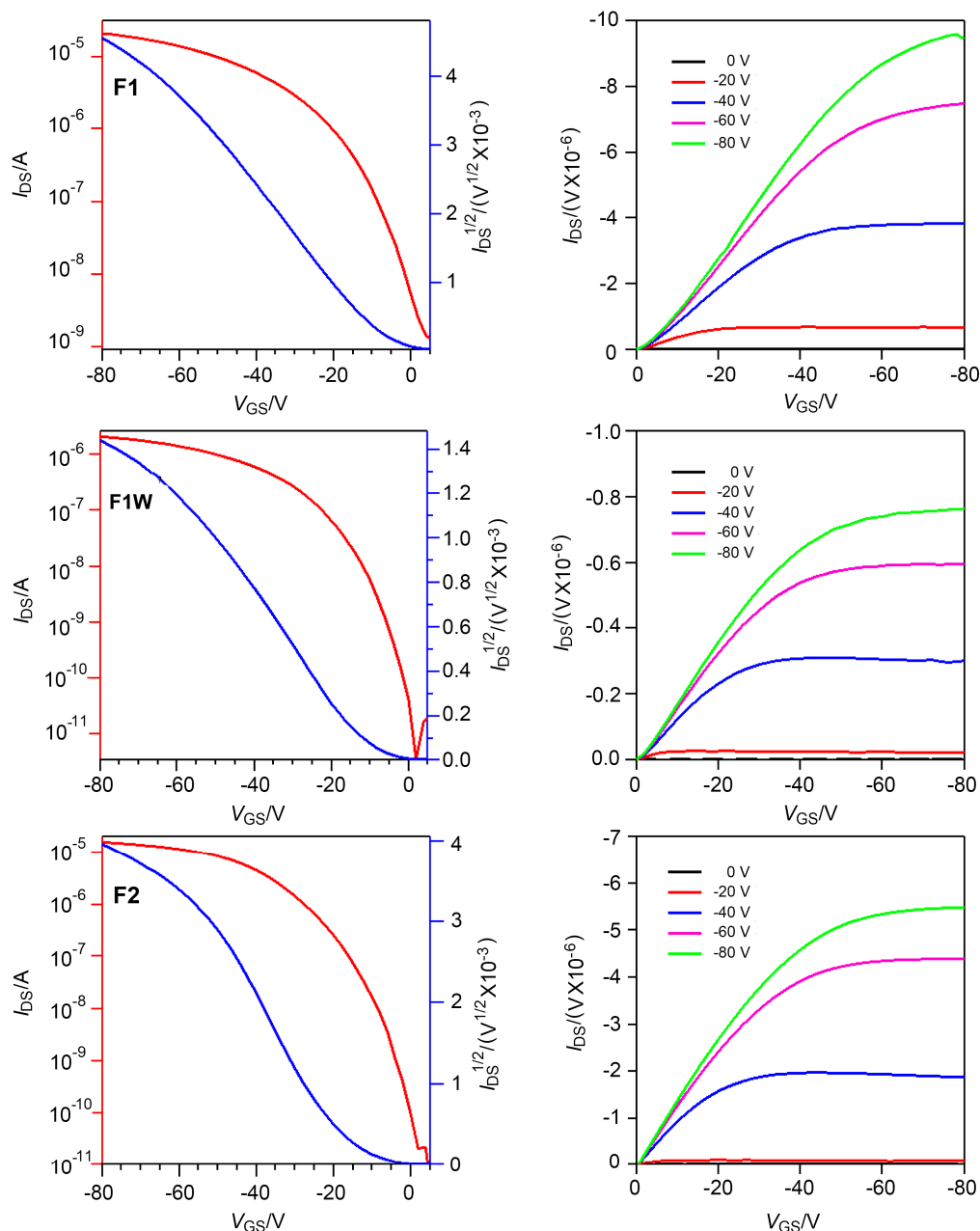


图 10 基于 F1、F1W 和 F2 的 OFET 器件的转移曲线(左)和输出曲线(右)

Figure 10 Transfer (left) and output curves (right) of OFET devices based on compounds F1, F1W and F2

上测定. 质谱用 HP5973、Saturn2000、Voyager-DE STR、IonSpec 4.7T MALDI 傅里叶变换质谱仪或 Shimadzu Biotech Axima MALDI 基质辅助质谱仪测定. 紫外可见光谱(UV-vis)在 Hitachi U-3310 紫外可见光谱测试仪上测定. 循环伏安(CV)数据在上海晨华公司 CHI660C 电化学工作站上测定. 采用三探针法, 玻碳电极作为工作电极, Ag/Ag⁺电极作为参比电极, 铂丝电极作为辅助电极. 将测试化合物的溶液在玻碳电极上滴涂成膜, 浸在含有 0.1 mol/L 的 Bu₄NPF₆ 的无水乙腈溶液中, 以 50 mV·S⁻¹ 的速度进行扫描. 聚合物的分子量采用分析 GPC 测定, 采用配有 2414 RI 或 2489 紫外检测器的

Waters 1515 HPLC 系统, 流动相为 THF. 原子力电子显微镜(AFM)测试仪器为: Veeco Nanoscope III 测试仪, 轻敲模式.

3.2 化合物的合成与表征

3.2.1 4-溴-5-氟-7-(5-己基噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑(2)的合成

250 mL 的三口瓶中, 依次加入化合物 1 (1.24 g, 4.0 mmol), 5-己基-2-噻吩频哪醇硼酸酯(1.18 g, 4.0 mmol), K₂CO₃ 水溶液(2 mol/L, 30 mL), Pd(PPh₃)₄ (230 mg, 0.2 mmol)和新蒸的 THF (90 mL). 置换气氩气保护后, 利用

液氮冷冻-抽气-融化循环三次后,充氩气保护.将反应体系加热回流反应过夜后降至室温,加入冷水淬灭反应,用二氯甲烷萃取三次,水洗三次.合并有机相,无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩.利用柱层析色谱法分离提纯,正己烷为流动相,得粗产物后,利用制备型 GPC 再次分离提纯,得淡黄色固体 959 mg,产率为 60%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.93 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.58 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 2.87 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.77~1.70 (m, 2H), 1.41~1.25 (br, 6H), 0.90 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{19}F NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : -103.65; LRMS (EI) m/z : 398 (M^+). HRMS (EI) m/z : [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{FS}_2\text{Br}$: 397.9922, found 397.9919.

3.2.2 5-氟-7-(5-己基噻吩-2-基)-4-(噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑(3)的合成

150 mL 反应瓶中,依次加入化合物 2 (875.6 mg, 2.2 mmol), 2-噻吩硼酸(1.41 g, 11.0 mmol), K_2CO_3 水溶液(2 mol/L, 16.5 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (127 mg, 0.11 mmol)和新蒸的 THF (50 mL). 置换气氩气保护后,利用液氮冷冻-抽气-融化循环三次后,充氩气保护.将反应体系加热回流反应过夜后降至室温,加入冷水淬灭反应,用氯仿萃取三次,水洗三次.合并有机相,无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩.利用柱层析色谱法分离提纯,正己烷为流动相,得固体 850 mg,产率为 96%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.25 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.55 (d, $J=5.2$ Hz, 1H), 7.25~7.23 (m, 1H), 6.89 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 2.89 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.78~1.72 (m, 2H), 1.42~1.25 (br, 6H), 0.90 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{19}F NMR (400 MHz, CDCl_3 - d_1) δ : -108.51; LRMS (EI) m/z : 402 (M^+). HRMS (EI) m/z : [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{FS}_3$: 402.0694, found 402.0692.

3.2.3 4-(5-溴噻吩-2-基)-5-氟-7-(5-己基噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑(4)的合成

25 mL 的三口反应瓶中,依次加入化合物 3 (402 mg, 1.0 mmol), NBS (180.5 mg, 1.02 mmol)和新蒸的 THF (40 mL). 将体系避光过夜搅拌,加入水停止反应,用氯仿萃取三次,水洗三次.合并有机相,无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩.利用柱层析色谱法分离提纯,正己烷为流动相,得橙黄色固体 400 mg,产率为 83.3%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.97 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.64 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 7.16 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 2.88 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.78~1.72 (m, 2H), 1.42~1.25 (br, 6H), 0.90 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{19}F NMR (400 MHz, CDCl_3 - d_1) δ : -108.15;

LRMS (EI) m/z : 482 (M^+). HRMS (EI) m/z : [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{FS}_3\text{Br}$: 479.9800, found 479.9803.

3.2.4 4-溴-5-氟-7-(噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑(5)的合成

合成方法同化合物 2. 2-噻吩硼酸(382 mg, 2.98 mmol), 4,7-二溴-5-氟苯并噻二唑(930 mg, 3 mmol), K_2CO_3 水溶液(2 mol/L, 22.5 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (173 mg, 0.15 mmol)和新蒸的 THF (67.5 mL). 最终得到 600 mg 浅黄色固体化合物,产率 64%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.12 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 7.53 (d, $J=4.8$ Hz, 1H), 7.22 (t, $J=4.4$ Hz, 1H); ^{19}F NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : -103.5; LRMS (EI) m/z : 314 (M^+). HRMS (EI) m/z : [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{FS}_2\text{Br}$: 313.8983, found 313.8979.

3.2.5 5-氟-4-(5-己基噻吩-2-基)-7-(噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑(6)的合成

合成方法同化合物 3. 化合物 5 (205 mg, 0.65 mmol), 5-己基-2-噻吩硼酸频哪醇硼酸酯 (729 mg, 2.45 mmol), K_2CO_3 水溶液(2 mol/L, 5.3 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (80 mg, 0.07 mmol)和新蒸的 THF (18 mL). 最终得到固体 230 mg,产率为 81.7%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.12 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 8.08 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J=12.8$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J=5.2$ Hz, 1H), 7.23~7.21 (m, 1H), 6.92 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 2.91 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.80~1.74 (m, 2H), 1.43~1.25 (br, 6H), 0.90 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{19}F NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : -109.4; LRMS (EI) m/z : 402 (M^+). HRMS (EI) m/z : [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{FS}_3$: 402.0694, found 402.0692.

3.2.6 7-(5-溴噻吩-2-基)-5-氟-4-(5-己基噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑(7)的合成

合成方法同化合物 4. 化合物 6 (120.6 mg, 0.3 mmol), NBS (54.2 mg, 0.306 mmol) 和 THF (10 mL). 最终得到固体 110 mg,产率为 76.4%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.08 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 7.16 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.91 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 2.91 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.79~1.73 (m, 2H), 1.42~1.25 (br, 6H), 0.90 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{19}F NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : -109.3; LRMS (MALDI) m/z : 482 (M^+).

3.2.7 4-溴-5, 6-二氟-7-(5-己基噻吩-2-基)苯并[c][1, 2, 5]噻二唑(9)的合成

化合物 9 的合成参考文献[30]的方法合成. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 110 $^\circ\text{C}$) δ : 8.05 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 6.91 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 2.89 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.79~1.73 (m, 2H), 1.42~1.25 (br, 6H), 0.90 (t, $J=6.8$ Hz, 3H);

^{19}F NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : -120.4, -127.8.

3.2.8 5,6-二氟-4-(5-己基噻吩-2-基)-7-(噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑(**10**)的合成

合成方法同化合物 **3**. 化合物 **9** (832 g, 2.0 mmol), 2-噻吩硼酸(1.28 g, 10.0 mmol), K_2CO_3 水溶液 (2 mol/L, 15 mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (115.4 mg, 0.1 mmol) 和新蒸的 THF (45 mL). 最终得到橙黄色固体 750 mg, 产率为 89.3%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.26 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 8.09 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J=4.8$ Hz, 1H), 7.26~7.24 (m, 1H), 6.92 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 2.91 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.80~1.74 (m, 2H), 1.42~1.25 (br, 6H), 0.91 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{19}F NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : -128.0, -129.1; LRMS (EI) m/z : 420 (M^+).

3.2.9 4-(5-溴噻吩-2-基)-5,6-二氟-7-(5-己基噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑(**11**)的合成

合成方法同化合物 **4**. 化合物 **10** (420.0 mg, 1.0 mmol), NBS (180.5 mg, 1.02 mmol) 和新蒸的 THF (25 mL). 最终得到固体 370 mg, 产率为 74.3%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.07 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 2.89 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.77~1.71 (m, 2H), 1.42~1.25 (br, 6H), 0.89 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{19}F NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : -127.9, -129.2; LRMS (EI) m/z : 500 (M^+).

3.2.10 7,7'-((4,8-双((2-乙基己基)烷氧基)苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩-2,6-二基)双(噻吩-5,2-二基)双(6-氟-4-(4-己基噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑)(**F1**)的合成

50 mL 的三口瓶中, 依次加入单体 **4** (300 mg, 0.625 mmol), BDTSn_2 (193.5 mg, 0.25 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (28.8 mg, 0.025 mmol) 和新蒸的甲苯 (25 mL). 置换气氩气保护后, 利用液氮冷冻-抽气-融化循环三次后, 充氩气保护. 将反应体系加热回流反应 24 h 后降至室温, 加入冷水淬灭反应, 用氯仿萃取三次, 水洗三次. 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 浓缩. 利用柱层析色谱法分离提纯, 进一步利用凝胶柱提纯, 重结晶得到紫色固体 210 mg, 产率为 63.2%. m.p. 230 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 110 $^\circ\text{C}$) δ : 8.21 (s, 2H), 7.98 (s, 2H), 7.67 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 7.62 (s, 2H), 7.42 (s, 2H), 6.88 (s, 2H), 4.26 (s, 4H), 2.89 (t, $J=4.8$ Hz, 4H), 1.92~1.86 (m, 2H), 1.80~1.20 (br, 30H), 1.09 (br, 6H), 1.00 (br, 6H), 0.91 (br, 6H). LRMS (MALDI) m/z : 1247 (M^+). HRMS (MALDI) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_8$ 1246.3384, found 1246.3349.

3.2.11 7,7'-((4,8-双((2-乙基己基)烷氧基)苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩-2,6-二基)双(噻吩-5,2-二基)双(5-氟-4-(5-己基噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑)(**F1W**)的合成

合成方法同化合物 **F1**. 化合物 **7** (300 mg, 0.625 mmol), BDTSn_2 (194 mg, 0.25 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (42 mg, 0.075 mmol) 和新蒸的甲苯 (12.5 mL). 最终得到固体 245 mg, 产率为 78.6%. m.p. 250 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 110 $^\circ\text{C}$) δ : 8.08 (d, $J=2.4$ Hz, 2H), 8.06 (d, $J=2.4$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.60 (s, 2H), 7.38 (s, 2H), 6.90 (s, 2H), 4.26 (d, $J=3.6$ Hz, 4H), 2.90 (t, $J=4.8$ Hz, 4H), 1.92~1.86 (m, 2H), 1.80~1.20 (br, 30H), 1.09 (t, $J=8.8$ Hz, 6H), 1.01 (t, $J=8.8$ Hz, 6H), 0.91 (t, $J=8.8$ Hz, 6H); LRMS (MALDI) m/z : 1247 (M^+). HRMS (EI) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{O}_2\text{N}_4\text{F}_2\text{S}_8$ 1246.3384, found 1246.3426.

3.2.12 7,7'-((4,8-双((2-乙基己基)烷氧基)苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩-2,6-二基)双(噻吩-5,2-二基)双(5,6-二氟-4-(5-己基噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑)(**F2**)的合成

合成方法同化合物 **F1**. 化合物 **11** (323 mg, 0.65 mmol), BDTSn_2 (201.2 mg, 0.26 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (30 mg, 0.026 mmol) 和新蒸的甲苯 (26 mL). 最终得到固体 150 mg, 产率为 45%. ^1H NMR (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 110 $^\circ\text{C}$) δ : 8.23 (d, $J=2.0$ Hz, 2H), 8.11 (s, $J=2.0$ Hz, 2H), 7.61 (s, 2H), 7.42 (s, 2H), 6.91 (s, 2H), 4.27 (s, 4H), 2.91 (t, $J=4.8$ Hz, 4H), 1.92~1.88 (m, 2H), 1.80~1.20 (br, 30H), 1.09 (br, $J=4.8$ Hz, 6H), 1.00 (br, $J=4.8$ Hz, 6H), 0.91 (br, $J=4.8$ Hz, 6H). LRMS (MALDI) m/z : 1283 (M^+).

3.3 有机太阳能电池的器件制备及性能表征

有机太阳能电池器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (Heraeus Clevios P VP. Al 4083)/active layer/Ca (LiF)/Al. 具体制备步骤为: 在 ITO 玻璃上, 以 6000 r/min 的转速旋涂上 PEDOT:PSS, 140 $^\circ\text{C}$ 加热 15 min. 迅速转移至手套箱内, 旋涂上配置好的溶液, 并按需求进行退火. 最后, 利用真空蒸镀仓蒸镀上 Ca (10 nm) 或 LiF (1 nm), 电极层 Al (100 nm). 活性层的面积为 7 mm^2 , 膜厚通过 Veeco Dektak 150 profilometer 进行测试. $J-V$ 曲线采用 Keithley 2420 测试仪与 AAA 光源模拟器 (Oriel 94043A, 450 W) 进行测试; 外量子效率由 Oriel 单色仪 (74125) 测得.

3.4 有机场效应晶体管的器件制备及性能表征

OFET 采用底栅极顶接触 (bottom-gate top-contact, BGTC) 的器件结构. 掺杂的硅片作为底层栅极, 硅片表

面覆盖 SiO₂ (300 nm, 电容为 11 nF·cm⁻²) 并用 OTS 修饰, 作为绝缘层。测试样品通过其溶液旋涂于基底, 并根据需要进行退火处理。金电极(50 nm)可通过掩膜板真空蒸镀沉积制得。器件效率是在常温空气环境中, 通过 Keithley 4200 半导体测试仪测试而得。沟道的长宽比 (L/W) 为 8.95, 场效应迁移率可由公式 $I_{DS} = (\mu WC_i / 2L)(V_G - V_T)^2$ 计算而得。其中, I_{DS} 是漏极电流, μ 是载流子迁移率, W 是沟道宽度, C_i 绝缘体电容, L 是沟道长度, V_G 栅极电压, V_T 是阈值电压。

辅助材料(Supporting Information) 化合物的 ¹H NMR 和 ¹⁹F NMR、低分辨和高分辨质谱。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] (a) Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J. M.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3839.
(b) Facchetti, A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733.
(c) Ilmi, R.; Haque, A.; Khan, M. S. *Org. Electr.* **2018**, *58*, 53.
(d) Guo, H.; Li, W.; Chang, C.; Guo, X.; Zhang, M. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 502.
(e) Liang, X.; Wang, Z.; Wang, L.; Hanif, M.; Hu, D.; Su, S.; Xie, Z.; Gao, Y.; Yang, B.; Ma, Y. *Chin. J. Chem.* **2017**, *35*, 1559.
- [2] (a) Zhao, X.; Zhan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3728.
(b) Di, C.; Yu, G.; Liu, Y.; Zhu, D. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 14083.
(c) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296.
- [3] (a) Reineke, S.; Lindner, F.; Schwartz, G.; Seidler, N.; Walzer, K.; Lüssem, B.; Leo, K. *Nature* **2009**, *459*, 234.
(b) Yang, X.; Zhou, G.; Wong, W. Y. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8484.
(c) Jou, J. H.; Kumar, S.; Agrawal, A.; Li, T. H.; Sahoo, S. J. *Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2974.
- [4] Chem, H.; Chen, Y.; Li, Z.; Yang, Q.; Xin, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 46 (in Chinese).
(陈红海, 陈玉哲, 李仲谨, 杨清正, 辛利, 有机化学, **2012**, *32*, 46.)
- [5] (a) Zhang, G.; Zhang, K.; Yin, Q.; Jiang, X. F.; Wang, Z.; Xin, J.; Ma, W.; Yan, H.; Huang, F.; Cao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2387.
(b) Li, M.; Gao, K.; Wan, X.; Zhang, Q.; Kan, B.; Xia, R.; Liu, F.; Yang, X.; Feng, H.; Ni, W.; Wang, Y.; Peng, J.; Zhang, H.; Liang, Z.; Yip, H.-L.; Peng, X.; Cao, Y.; Chen, Y. *Nat. Photonics* **2017**, *11*, 85.
(c) Zhao, J.; Li, Y.; Yang, G.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Ma, W.; Yan, H. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 15027.
(d) Deng, D.; Zhang, Y. J.; Zhang, J. Q.; Wang, Z. Y.; Zhu, L. Y.; Fang, J.; Xia, B. Z.; Wang, Z.; Lu, K.; Ma, W.; Wei, Z. X. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13740.
(e) Li, Y. F. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 723.
(f) Yang, F.; Li, C.; Lai, W.; Zhang, A.; Huang, H.; Li, W. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1389.
(g) Liu, W.; Zhou, Z.; Vergote, T.; Xu, S.; Zhu, X. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 2349.
- [6] (a) Zhang, J.; Zhang, Y.; Fang, J.; Lu, K.; Wang, Z.; Ma, W.; Wei, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8176.
(b) Li, G.; Chu, C. W.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 253503.
(c) Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T. Q.; Dante, M.; Heeger, A. J. *Science* **2007**, *317*, 222.
(d) He, Z.; Zhong, C.; Huang, X.; Wong, W.-Y.; Wu, H.; Chen, L.; Su, S.; Cao, Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4636.
- [7] (a) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J. S.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864.
(b) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497.
(c) Zimmerman, J. D.; Xiao, X.; Renshaw, C. K.; Wang, S.; Diev, V. V.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4366.
(d) Wang, J. L.; Xiao, F.; Yan, J.; Wu, Z.; Liu, K. K.; Chang, Z. F.; Zhang, R. B.; Chen, H.; Wu, H. B.; Cao, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 1803.
(e) Liu, X.; Ye, L.; Zhao, W.; Zhang, S.; Li, S.; Su, G. M.; Wang, C.; Ade, H.; Hou, J. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 2057.
- [8] (a) Neugebauer, H.; Brabec, C.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *61*, 35.
(b) Lu, L.; Kelly, M. A.; You, W.; Yu, L. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 491.
(c) Min, J.; Luponosov, Y. N.; Gasparini, N.; Richter, M.; Bakirov, A. V.; Shcherbina, M. A.; Chvalun, S. N.; Grodd, L.; Grigorian, S.; Ameri, T.; Ponomarenko, S. A.; Brabec, C. J. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500386.
- [9] Meng, L.; Zhang, Y.; Wan, X.; Li, C.; Zhang, X.; Wang, Y.; Ke, X.; Xiao, Z.; Ding, L.; Xia, R.; Yip, H.-L.; Cao, Y.; Chen, Y. *Science* **2018**, *361*, 1094.
- [10] (a) Lei, Y.; Deng, P.; Zhang, Q.; Xiong, Z.; Li, Q.; Mai, J.; Lu, X.; Zhu, X.; Ong, B. S. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1706372.
(b) Kang, I.; Yun, H. J.; Chung, D. S.; Kwon, S. K.; Kim, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14896.
- [11] (a) Xiao, S.; Zhang, Q.; You, W. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1601391.
(b) Zhang, Z.; Li, Y. *Sci. China: Chem.* **2015**, *58*, 192.
(c) Chen, H.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G. W.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 649.
- [12] (a) Tang, M. L.; Bao, Z. A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 446.
(b) Oh, J.; Kranthiraja, K.; Lee, C.; Gunasekar, K.; Kim, S.; Ma, B.; Kim, B. J.; Jin, S.-H. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 10016.
(c) Stuart, A. C.; Tumbleston, J. R.; Zhou, H.; Li, W.; Liu, S.; Ade, H.; You, W. J. *Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1806.
- [13] (a) Zhang, M.; Guo, X.; Zhang, S.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1118.
(b) Kawashima, K.; Fukuhara, T.; Suda, Y.; Suzuki, Y.; Koganezawa, T.; Yoshida, H.; Ohkita, H.; Osaka, I.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10265.
- [14] Reichenbacher, K.; Suss, H. I.; Hulliger, J. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 22.
- [15] Lu, L.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4413.
- [16] (a) Yoon, M.-H.; DiBenedetto, S. A.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1348.
(b) Heidenhain, S. B.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Miura, A.; Fujikawa, H.; Mori, T.; Tokito, S.; Taga, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10240.
- [17] Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792.
- [18] Son, H. J.; Wang, W.; Xu, T.; Liang, Y.; Wu, Y.; Li, G.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1885.
- [19] (a) Zhang, Y.; Chien, S.-C.; Chen, K.-S.; Yip, H.-L.; Sun, Y.; Davies, J. A.; Chen, F.-C.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11026.
(b) Schroeder, B. C.; Huang, Z.; Ashraf, R. S.; Smith, J.; D'Angelo, P.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T. D.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1663.
- [20] (a) Zhou, H.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Price, S. C.; Liu, S.; You, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2995.
(b) Peng, Q.; Liu, X.; Su, D.; Fu, G.; Xu, J.; Dai, L. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4554.
- [21] Hu, J.; Wang, X.; Chen, F.; Xiao, B.; Tang, A.; Zhou, E. *Polymers* **2017**, *9*, 516.
- [22] (a) Roncali, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1719.
(b) Li, Y.; Guo, Q.; Li, Z.; Pei, J.; Tian, W. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1427.

- (c) Walker, B.; Kim, C.; Nguyen, T.-Q. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 470.
- (d) Mishra, A.; Bauerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020.
- [23] Liang, L.; Wang, J.-T.; Xiang, X.; Ling, J.; Zhao, F.-G.; Li, W.-S. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15396.
- [24] van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3646.
- [25] He, C.-Y.; Wu, C.-Z.; Zhu, Y.-L.; Zhang, X. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1317.
- [26] Mei, C.-Y.; Liang, L.; Zhao, F.-G.; Wang, J.-T.; Yu, L.-F.; Li, Y.-X.; Li, W.-S. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7920.
- [27] (a) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
(b) Kohn, W.; Sham, L. *J. Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
(c) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
(d) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [28] (a) Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864
(b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785.
- [29] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A. J.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; 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.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [30] Wang, J.-L.; Chang, Z.-F.; Song, X.-X.; Liu, K.-K.; Jing, L.-M. *J. Mater. Chem.* **2015**, *3*, 9849.

(Lu, Y.)