

光电高分子多级结构

林进义^{1,2*}, 白鲁冰², 安翔², 林宗琼¹, 翁洁娜¹, 解令海¹, 黄维^{1,2*}

(1.西北工业大学柔性电子研究院, 西安 710072; 2.南京工业大学先进材料研究院, 南京 211816)

摘要:光电高分子由于本身良好的光电性能、结构易修饰、良好的加工性及其柔性、便携等优点,被广泛应用于有机发光二极管、有机太阳能电池、有机激光器、场效应晶体管等领域,被誉为第四代高分子材料。与传统高分子材料相类似,光电高分子的多级结构是决定材料性质、稳定性及其应用的重要因素。本文立足于前期的工作基础,阐明了研究光高分子多级结构的重要性,划分了多级结构相应的研究领域和方向:一级结构(分子链结构)、二级结构(单分子链行为及其形态特征)、三级结构(凝聚态结构:无规相态、结晶相态等)以及高级结构(多种凝聚态结构协同作用产生新功能、新现象);简要总结了光电高分子多级结构的研究现状,提出多级结构的协同作用是实现高性能、高稳定光电子器件的重要前提。

关键词:光电高分子; 多级结构; 弱作用; 光物理行为; 塑料光电子器件

自 20 世纪二三十年代以来,高分子材料以其卓越的性质和加工特性,成为目前材料化工行业的支柱材料之一。相比于低分子量有机材料,高分子呈现出独有的结构特征,以单个或多个结构单元组成的重复单元通过共价键连接形成的具有一定分子量分布的高分子,体现出丰富的链运动行为、多相态特征,使高分子材料呈现复杂的多级结构行为(见图 1):(1)一级结构(近程结构),主要是指链本征的化学结构,包括单体单元的分子结构、分子量及其分布、链空间构型等本征固有的结构特征,是决定材料性能的根本要素;(2)二级结构(远程结构),主要是指在不同物理环境中,单链的形态特征、刚柔特性,及其分子构象;(3)三级结构(聚集态结构),主要是指由不同形态的分子链组合、堆积形成多链聚集体,主要是反映高分子材料整体微观形态下的内部结构特征,通常包括无序结构、取向结构、非晶结构、液晶结构、球晶结构和晶态结构等织态结构;(4)高级结构,主要是指多种聚集体或更高级的织态结构组装形成具有特殊功能的高级组织结构。高分子材料的多级结构相互协同,相互作用,主导材料的制备过程、加工工艺和应用发展。

在过去二十几年中,光电高分子由于具有可电光、光电转化及信息储存与处理等特性,被广泛应用于聚合物发光二极管、聚合物激光、聚合物太阳能电池和聚合物存储器等电子元器件,被誉为第四代高分子中的明星材料,是 21 世纪有机光电子工业的重要组成部分^[1]。

从分子结构本质上讲,线性共轭骨架的一维 π 电子杂化/离域程度,是决定共轭高分子固态薄膜下分子链内/间的能量传递和转移、激子形成/扩散/分离、载流子传输行为等光物理特性的本源因素^[2]。基于分子链平面化构象的多级有序结构,通常易于获得较高的 π -电子共轭离域,赋予主链更长的有效共轭链长、高的转移积分和较低的分子重整能,提高载流子迁移率和荧光量子效率,实现光电各向异性^[2]。相比于单纯地提高器件性能,系统研究并揭示光电高分子多级结构与器件性能间的内在构效关系,不仅有利于提高器件大面积制造的重复性和性能,而且有助于拓展聚合物半导体新的应用领域。

从物质结构的角度来看,光电高分子是一类以组合 π -轨道为主要电荷载流子输运通道的分子凝聚态

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.10.007

收稿:2019-06-19;修回:2019-08-23;

基金项目:国家自然科学基金项目(61874053),江苏省六大高峰人才项目(XYDXX-019),江苏省高校自然科学基金重大项目(18KJA430009),吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室开放基金(sklssm2019017),江苏省有机电子与信息显示国家重点实验室培育开放基金,南京留学人员科技创新项目择优资助;

作者简介:林进义,副研究员,主要从事超分子塑料光电子相关的研究;

* 通讯联系人:林进义, E-mail: iamjylin@njtech.edu.cn; 黄维, E-mail: wei-huang@njtech.edu.cn.

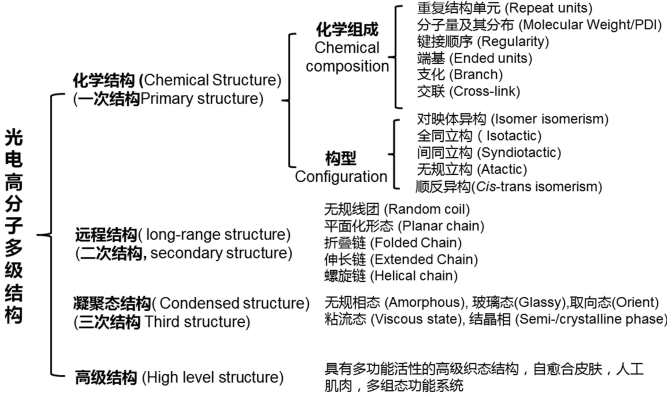


图 1 光电高分子的多级结构

Figure 1 Hierarchical structure of optoelectronic polymer

固体^[3~5]。基于近四十年的发展,黄维课题组系统总结了光电高分子的分子设计理念,得出主导光电高分子性质及其器件性能、稳定性的四个关键性要素,即电子结构、空间位阻、构象与拓扑以及超分子弱作用,形成有机电子学的基本框架^[2]。元素电负性与材料电子行为密切相关,将不同电子特性的杂原子引入聚合物半导体主/侧链为能带以及载流子输运调控提供基础,构建其分子片已经成为该领域重要的研究方向,例如,杂原子共轭聚合物、铂炔类无机共聚聚合物正成为太阳能电池材料新的热点。因此,制备各类含不同元素(有机/无机杂化)及其相互共聚的共轭聚合物正成为高分子半导体制备领域的热点课题之一^[2]。总之,光电高分子的分子设计及其材料制造,是推进塑料光电子学以及加速塑料电子产业化进程的重要驱动力。

大量的研究表明,光电器件性能,如能量转化效率(PCE)、载流子迁移率、亮度、外量子效率,严重依赖于光电高分子链间作用及其聚集形态^[1~11](见图 2),只有将材料分子的结构设计、超分子作用、分子排列方式与微纳结构的构筑相互有机地结合才可能提高器件性能以及实现器件的多功能化^[2]。因此,塑料光电子、超分子与纳米科学相结合的跨学科研究,正成为该领域的研究热点。大自然中拥有丰富而多样天然微纳米结构,为我们提供了新的研究方向和模仿对象,也为人们通过超分子的协同作用设计、构筑具有自组装、自识别等多功能性材料提供样本。因此,泛在化的超分子作用,使材料微纳结构、形貌和器件性能呈丰富的多样性,系统揭示分子组装、光电性质与材料分子结构之间内在关联,是丰富和发展塑料电子学所必须的^[1,2,12~14]。事实上,相比于小分子材料,光电高分子复杂的分子链结构、多样的链间作用力,使分子链在溶液、准固态和薄膜呈现各异多变的聚集态结构,如何精确揭示光电高分子材料多级结构间的内在关联与协同作用机制,是目前该领域的研究重点和难点,也是实现塑料电子器件大规模制造和提供器件制备良率的重要前提^[14]。在本文中,我们专题论述了光电高分子多级结构定义、特征及其内在关联:(1)一级结构,通过 p - n 分子能带工程、超分子功能化和位阻功能化三种共价键分子设计策略,构筑一维、二维或三维光电高分子材料,调制分子链内电子结构和自组装行为,为精确控制分子链的运动行为、拓扑结构及组装过程提供本征分子平台,以及诸如空间构型和规整度等与分子链结构相关的本征特性;(2)二级结构,稠环结构分子主链在不同物理环境、制备条件下呈现出各异的分子链形态,以及主链 σ 单键旋转诱导形成丰富的主链构象转变;(3)三级聚集态结构,双链或多链通过超分子弱作用堆积形成凝聚态结构,如稠环主链有序堆积的晶态结构、球晶或液晶结构,以及在多组分系统中呈现的主客体掺杂的多相态系统;(4)高级织态结构,主要是由多种聚集体组合形成具有特殊功能的高级多相态结构,如高效能量转化、仿生功能和智能识别特性。通常意义上讲,多级结构之间并不是孤立,而是通过相互协同、相互作用决定了光电高分子材料的宏观性质和应用。

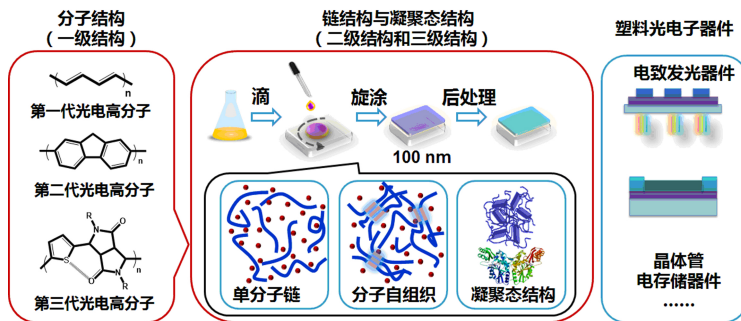


图 2 光电高分子多级结构演变示意图及其光电器件

Figure 2 Schematic representation of the hierarchical structure in optoelectronic polymer for plastic devices

1 一级结构:近程结构(化学结构)

从 1977 年首次发现可导电的高分子至今,依据分子链结构特征,可将其分为三代^[1]:第一代是以双键为主链共轭骨架的高分子材料,典型的是聚乙炔类聚合物;第二代共轭高分子主要是以稠环为导电共轭骨架,以聚芴、聚噻吩、聚对苯乙撑为代表;在 20 世纪 90 年代,黄维提出通过 p - n 能带工程(见图 3),发展出 p - n 型第三代光电高分子材料(即 D-A 聚合物)。主链骨架的化学结构是决定分子链 π -电子离域的重要因素,也是决定光电高分子本征光电行为过程的根本要素^[2]。近二十几年的发展,证明了现有高性能第三代光电高分子材料基本是遵循他所提出的有机半导体 p - n 能带调控理论,即通过理性分子设计,精准控制 p 型或 n 型片段的吸电子、供电子特性,借助共聚比例调控分子链的电子结构,有效调制材料的能级结构和带隙,控制材料的光物理过程,为设计高效稳定性光电高分子材料提供了理论依据。因此,有机半导体 p - n 能带调控理论是目前精确调控光电高分子电子结构的普适性分子设计理念。

光电高分子中主链共轭骨架,利于形成 π -电子的传输,而侧基通常由柔性链取代,以提高材料的溶解性、溶液加工特性和成膜性^[2,10,12]。换句话说,对于线型共轭聚合物,分子结构主导主链电子行为,而主链间堆积作用和侧链取代基团间超分子作用决定分子链的排列方式和聚集行为^[10,14]。事实上,光电高分子的光电性质和器件性能、稳定性与功能层薄膜中的分子链排列和自组织方式息息相关^[14~18],而超分子功能化设计可精确控制分子链在溶液、薄膜状态下的链聚集结构,是构筑高效智能型光电高分子的重要分子设计策略(见图 3)。从另一个角度上讲,传统意义上共轭聚合物通常是含有碳、氢、氧三种元素,呈现超疏水特性,只能通过 rod-coil 体系实现纳米结构的精确构筑,而这种体系中 coil-片段通常不具光电特性,因此难以实现高性能有机光子器件的制备,而超分子弱作用可以有效提高共轭聚合物自组装特性,可以实现有机小分子半导体一样的“可编程”超分子特性,可制备多维度纳米结构,其中最主要的一种就是通过范德华力与主链的分子构象堆积作用构筑超分子共轭聚合物凝胶^[2]。总之,精准控制光电高分子链间弱的超分子作用,不但有利优化溶液配方提高后加工薄膜形貌,而且有助于丰富和拓展材料的光电性质及其应用领域(见图 2 和图 3)。

与传统高分子材料类似,材料的光电性质同样受到分子量及分子量分布、单元链接顺序、端基和支化的影响。分子主链的 π -电子离域程度,即有效共轭链长,是决定材料光电行为的根本要素,特定的有效共轭链长才能诱导特异的光电行为。而较高的分子量通常易诱导强的分子链间静电作用和堆积特性,降低材料的溶解性和溶液可加工性,使材料的后加工薄膜的形貌降低,降低材料及其器件的光电性质。由不对称单体单元组成的高分子,主链共轭骨架的聚合分子规整度,是影响链堆积和排列的重要因素。分子链规整度并不影响单分子链的电子离域程度,以及分子链在溶液状态下的光物理过程,但在后加工薄膜中,主链共轭的规整度可主导分子链的堆积规整性、分子链取向以及结晶程度,从而影响分子链间的激子转移/分离/迁移、载流子行为。相比于 FeCl_3 催化制备无规 P3HT 材料,通过 Ni 催化聚合制备的 P3HT

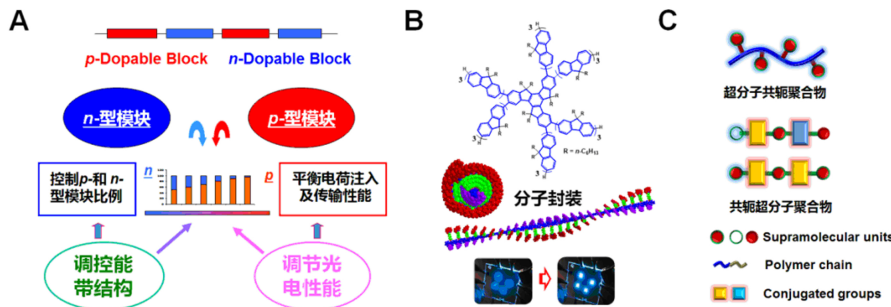


图 3 光电高分子分子设计策略

(A) *p-n* 能带工程分子设计理论^[2], (B) 位阻功能化设计策略^[10], (C) 超分子功能化分子设计^[11]

Figure 3 Molecular design strategy of optoelectronic polymer for plastic devices

(A) *p-n* Band-gap engineering molecular design principle^[2],

(B) Steric hindrance molecular design^[10], and (C) Supramolecular functionalization method^[11]

分子链具有较强的构象平面化能力和较高分子链有序堆积密度,同时易于获得高结晶度的后加工薄膜和纳米结构,呈现较高的载流子迁移率^[1,14~18]。此外,通常意义上,分子链末端易成为共轭高分子材料的缺陷中心,因此大量的共轭高分子材料采用苯基作为封端基团。事实上,封端基团的电子特性同样影响分子链的构象转变和晶化过程。相比于富电子或中性稠环封端的分子链,缺电子封端的 PFO 分子链通常可具有较高主链平面化能力和结晶行为,可以有效提高材料的发光稳定性和器件效率^[6,7]。

2 二级结构:远程结构(单分子链在特定环境中形成拓扑结构的形态行为)

高分子材料的二级结构主要是针对单分子链在不同外界环境下呈现各异的链运动行为、形态特征及其构象形态,是高分子链结构的核心内容,也是分子凝聚态结构的主要构成部分。相比于共价键联接起来的传统高分子链,光电高分子链通常是由单、双键交替连接起来的共轭骨架构成,因此呈现出半刚性特征,以及丰富的链间弱作用,使分子链在溶液、凝胶、纳米结构以及薄膜状态呈现复杂的链形态学特征,最终决定材料的光电性质。从分子结构本质上讲,共轭骨架的一维 π 电子定向离域是决定共轭聚合物薄膜状态下能量传递和转移、激子形成/扩散/分离、载流子传输行为等光物理特性的重要因素,不同环境下链的特征形态主导分子链内稠环单元间的 π -电子离域程度^[6,7,19~29]。

与传统高分子链中柔性单键自由旋转相比,光电高分子主链具有更强的刚性特征,分子主链持续长度较长,且分子量具有一定的分布指数,然而主链也不是完全伸直的,在不同的外界环境中,可以蜷曲,同时稠环间的 σ 单键自由旋转导致单体单元间的夹角变化诱导构象转变,使光电高分子主链形态各异^[19]。从整个分子主链共轭骨架分析,链可以蜷曲成椭球状,也可以伸直形成棒状,同样可以自聚集成纳米团簇,也可以形成锯齿形或螺旋形态。同一个高分子链的形态可以随着外界环境和制备条件的变化而发生变化。值得注意的是,光电高分子链通常是由稠环单体单元通过 σ 单键连接,而低旋转活化能的单键内旋转使单体单元呈现复杂多样分子链构象行为。事实上,相比于传统高分子链,光电高分子链的构象,对材料的光电行为具有重要的影响。我们以聚芴半导体为例,阐明分子构象转变对材料光电性质的影响。由于连接着聚芴单体之间的 C—C 单键可以自由旋转,所以芴单体单元之间的扭转角有一定的变化范围,这就导致了聚芴非常丰富的构象行为。如图 4 所示,大量研究表明,在不同的外界环境条件下,聚芴主链中芴单体单元的夹角分别为 $135^{\circ}\sim150^{\circ}$ 、 $150^{\circ}\sim165^{\circ}$ 、 $165^{\circ}\sim180^{\circ}$,具有不同的光物理过程以及薄膜相态结构^[20~25]。具有平面化构象的 π -共轭聚合物链有利于规则排列,并且由于具有较大的转移积分,较强的 π -电子离域,可有效提高电荷/载流子转移、传输。在所有的分子构象中,平面化构象,即 β 构象,呈现出一系列优异的光电特性,如较高的电荷载流子迁移率、良好的器件电流效率(CE)和出色的光谱稳定

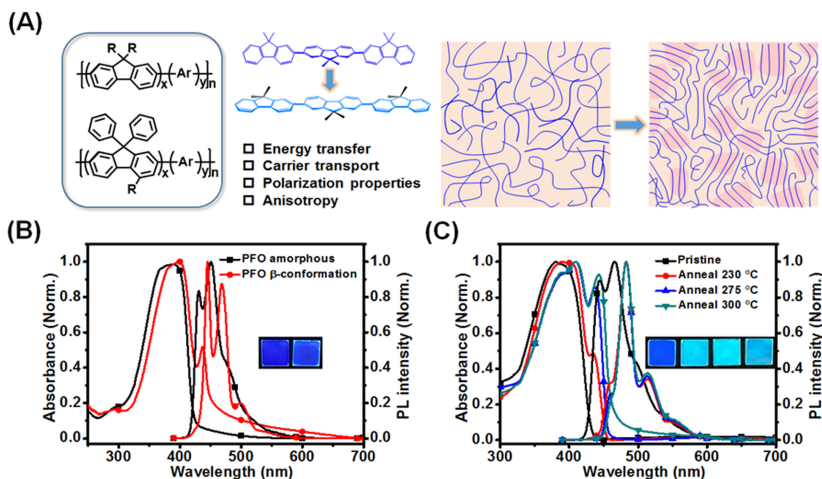


图 4 聚芴分子平面化构象转变及其对光学性质的影响^[28]

(A)具有平面化构象聚芴材料的分子结构,主链平面化对材料薄膜形貌和光电性质的影响;第一代平面化构象聚芴 PFO(B)和第二代平面化构象聚芴 PODPF(C)的紫外-吸收光谱和发射光谱,插图为无规薄膜和平面化构象薄膜在 365 nm 紫外光激发下的照片。

Figure 4 Planar conformational transition of polyfluorenes and its effect on their optical property^[28]

(A) General chemical structures of two generation β -polyfluorenes. Schematic illustrations of dihedral angle and film orderliness in the amorphous and β -conformation film. UV-vis and PL spectra of PFO (B) and PODPF (C) amorphous and annealed β -conformation films, respectively, the inset showing photographs of their films with and without β -conformation under 365nm UV lamp

性、高效放大自发辐射(ASE)和低阈值激光。此外, β 构象形态为制作图案化薄膜提供了新的机会。值得关注的是,聚芴 β 构象,特别是聚(9,9-二辛基芴)(PFO),形成“平面锯齿形”(21 螺旋)链构象,导致增强有效共轭长度、紧密分子链堆积和更大的 Föster 激发转移半径(8.2 ± 0.6 nm),可广泛存在于溶液、膜、纳米结构(纳米颗粒和纳米线)和凝胶^[22]。事实上,相比于相对无序的非平面化构象, β 构象是一种高能不稳定性的构象^[6,7]。侧链的范德华力诱导形成聚集作用,足以克服主链平面化构象引起的空间排斥。对于 PFO 而言,9-位二辛基取代具有最优的平面化构象形成能力。利用空间位阻引起的非共价力是这一分子设计的原理,即:通过将具有空间排斥的大体积基团和具有非共价吸引力的超分子部分整合到一个分子结构单元中,以提供协同驱动力来控制分子构象和薄膜形态。在此基础上,我们构筑了第二代 β 构象聚芴半导体材料(PODPF)^[13,21,28]。与 PFO 相似,PODPF 呈现出平面化构象特异性的光物理特性,与非平面化构象主链相比,在吸收光谱中呈现主链平面化的长波 444 nm 吸收,而相对红移发射峰(20 nm)同样证明了主链的平面化行为。与此同时, β 构象薄膜制备的发光器件具有更好的器件效率和发光稳定性。因此,我们认为,光电高分子的主链二次结构对材料的光电性质起到关键性作用。

事实上,除聚芴半导体以外,众多光电高分子呈现复杂多变的形态与构象,为提供材料的光电性质和稳定性提供新的调控方法。最为典型的是噻吩类高分子材料,通常规整度较高的聚噻吩分子链在固态薄膜或纳米结构伴随有新的吸收峰出现,证明主链呈现伸直和平面化构象,通常有利于提高分子链内/间的载流子传输特性,提高迁移率和光电转化效率。具有多类杂原子取代的 p - n 共轭高分子材料,尤其是存在 $S \cdots O$ 、 $S \cdots F$ 、 $O \cdots F$ 等分子内锁环键的 p - n 共轭高分子材料^[14~18],同样有利于实现分子内平面化构象,促进 π 电子离域,提高分子链光电行为的各向异性,提高迁移率。与传统高分子类似,在外界物理环境作用下,光电高分子链同样可以呈现复杂棒状、伸直链的形态,这类形态通常可以通过动态/静态激光光散射(DLS/SLS)、小角 X 射线散线以及小角中子散射等手段,检测分子链在溶液状态下的流体学半径(R_h)和均方末端距(R_g)来得到表征^[12,19,27]。在主链骨架引入特异性弱作用基团、手性基团或者分子

识别基团,可以诱导主链形成类似于 DNA 的螺旋结构,实现偏振发光、模版化分子印刷。相比于其它分子构象^[2],主链的共平面化构象,通常可赋予分子主链更长的有效共轭链长、高的转移积分和较低分子重整能,易于获得较高的 π 电子离域杂化程度,利于载流子在主链上线性高速传输。而主链有序的手性螺旋构象可实现对发射光偏振方向精确调控,用以制备聚合物偏振光光源元件。一维准平面化的分子构象可构筑高度有序堆积的结晶相,易于获得较高的载流子迁移率,然而强的分子链 π - π 堆积作用会降低荧光量子效率。因此,不同分子主链在不同的环境和制备条件下产生各异的分子链形态,为丰富和提高高分子链的光电性质提供新的调制方法。

3 三级结构:凝聚态结构

在 1990 年 Richard H. Friend 和 Donal D. C. Bradley 等制备了首个共轭聚合物发光二极管器件 (PLEDs),开启了塑料电子学研究新的热潮。由于聚合物半导体本身 π -共轭或堆积的芳基分子骨架,弱作用广泛存在于聚合物半导体溶液、薄膜中,进而决定薄膜凝聚态结构及其光电性能^[1,2,14]。在器件溶液加工的制备方式中,使薄膜状态下分子链凝聚态受到溶液加工工艺、后处理过程等因素的影响,聚合物活性层薄膜中分子链呈现紧密堆积特性。由于运动活化能低,分子链呈现无扰的运动模式,在溶液中难以形成有序、取向或堆积的聚集结构;而超分子弱作用可精确诱导分子链在高浓度溶液中形成可控有序的多级结构,这种有序的结构可以决定后溶液加工过程的分子链重组行为。因此,与硅基半导体光电行为的相态依赖性类似,聚合物半导体分子链在薄膜状态呈现丰富的构象和相态行为,例如,无规分子构象、共平面化构象或手性构象等组成的无规相态、有序取向态、结晶相、球晶或者液晶相态等,而薄膜中分子链的相态通常是多种混合相,复杂的聚集方式可形成激基缔合物或激基复合物,决定半导体与器件的光电特性^[13]。在无机半导体中,相比于无定形态,高度有序的晶体结构通常易于获得高稳定性、高迁移率。相类似,构建高度有序的晶体被证实是制备稳定、高效光电高分子超结构的有效途径(见图 5 和图 6)^[23]。传统稠环共轭分子的晶相结构通常只局限于共轭分子间有序排列和堆积,忽略稠环间的非平面化构象可形成物理缺陷及其对光电物理过程的影响^[23]。与传统基于非平面构象的晶相结构相比,主链有序平面化构象是实现高度有序晶体的前提,而亚稳态的平面化构象、超分子空间刚性网状结构为稳定平面化构象提供了平台^[23,24]。因此,通过可编程的超分子功能化方法,构建超分子晶体框架结构,是实现光电高分子材料的高性能化、高稳定性的重要方法。

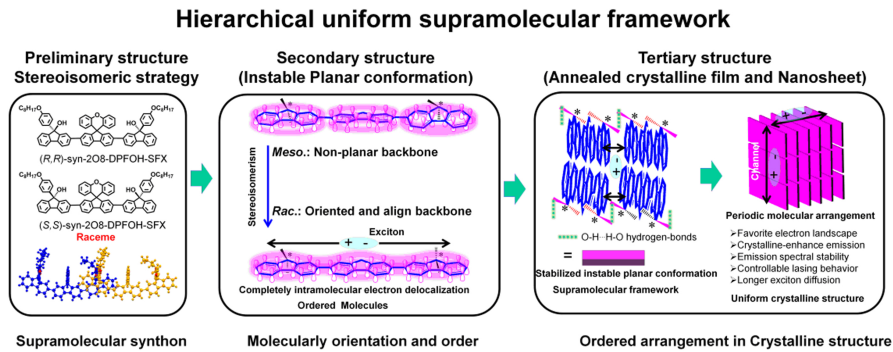


图 5 苋基超分子聚合物及其多级有序结构^[23,24]

Figure 5 Hierarchical uniform supramolecular framework of synthetic organic semiconductors^[23,24]

光电高分子的载流子产生/扩散/迁移/复合、自吸收及聚集发光等光电行为,决定于其凝聚态结构,大量的研究表明,聚合物薄膜凝聚态结构与超结构(超分子作用)息息相关。此外,由于聚合物半导体器件溶液加工的制备方式,前驱体溶液中超分子协同作用主导的分子链聚集方式,是决定聚合物薄膜凝聚态结构和形貌的重要因素之一。通常意义上讲,由于运动活化能较低,分子链呈现无规的运动模式,在溶

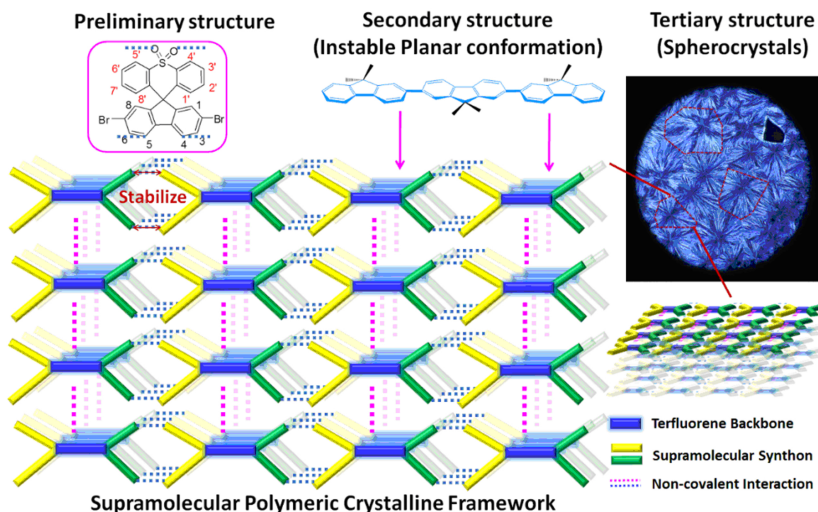


图 6 芴基半导体的超分子功能化构建多级高度有序超分子球晶^[23]

Figure 6 Schematic illustration of hierarchical highly ordered condensed structures of supramolecular organic semiconductors: steric molecular structures, oriented planar conformation and uniform supramolecular spherulites^[23]

液中难以形成有序、取向的分子聚集结构,而分子链内/间的超分子协同作用可精确诱导分子链在高浓度溶液中形成可控的分子链聚集结构。与生物组织中丰富的弱作用相似,由于本身 π -共轭或堆积芳基分子骨架,多样的超分子弱作用广泛存在于聚合物半导体各种状态,赋予分子链在溶液、薄膜和高级组织中呈现独特的响应行为。事实上,聚合物半导体的多级结构特征,使肉眼透明的溶液并不均一,而是具有多样的凝聚态结构,导致溶液加工中分子链重组过程复杂,然而国内相关学科交叉融合不足,使这方面的研究严重滞后,甚至被忽视,尤其是如何揭示聚合物前驱体溶液中分子链聚集行为与后加工薄膜形貌的内在关联,这对于优化溶液配方构筑大面积高质量高分子薄膜应用于光电子器件具有重要的意义。

由于稠环结构间的静电作用,使光电高分子主链易存在 π - π 堆积作用,对于提高分子链的载流子迁移较为有利,而链间电子耦合作用易形成激基缔合物,降低发光效率和稳定性。因此,宏观无序的分子链堆积方式易于获得较高的发光效率和良好的发光光谱稳定性。然而,对高结晶度的窄带隙噻吩类高分子链来说,由于分子链间较强的 π - π 堆积作用,使分子主链在溶液加工过程或者薄膜后处理过程中易于堆积,形成有序的晶体微结构,提高分子链载流子传输的同时,实现分子链间的载流子高效迁移,因此,晶相结构的形成通常有利载流子的长程传输。从应用的角度上讲,微观尺度的聚合物结晶有利激子分离后载流子的迁移收集,利于获得较高分子光电转换效率,可应用于太阳能电池,而聚合物晶体管则倾向于长程有序的晶体结构,利于分子链内/间的载流子高效传输^[14~18]。球晶或液晶结构可诱导高分子呈现各向异性的光电性质,实现偏振发光行为^[2]。因此,高分子链在不同的相态下呈现不同的光电行为过程,优化材料的凝聚态结构是提高和丰富光电高分子材料性质和应用的前提。

4 高级结构:多级织态结构组成特定功能的高级结构

自然界中,蛋白质的高级结构通常是指由多条具有一、二、三级结构多肽链通过非共价键(次级键)连接起来的结构形式,多肽链按一定空间排列方式结合在一起形成的聚集体结构,在特定的生物环境中具有独特的生物活性。相比于天然蛋白质,光电高分子不但具有本征的光电响应行为,同时也具有仿生功能特性。基于单组分或多组分系统的多种凝聚态结构相互协同、相互作用,可有效提高、丰富并拓展材料系统的光电性质和应用领域。

由于单键无序的扰动旋转,使分子链在溶液或薄膜状态下出现丰富的聚集行为,使薄膜呈现宏观均

匀、微观不均一的自掺杂特征,是多种聚集结构的综合体,具有单一聚集体所不具有的功能。我们以聚芴平面化构象为例,具体说明自掺杂薄膜的独特性^[28]。如上所述,具有平面化构象的聚芴分子主链通常有较高的光谱稳定性、器件性能和高的荧光量子效率,然而,由于有序平面化构象具有高的活化能,是一类不稳定性的构象状态,通常在制备的薄膜中只有少量的聚芴主链呈现平面化形态,与无规的非平面化构象共存于薄膜中。由于平面化构象的长波吸收峰(430~450nm)与无规薄膜的发射光谱重叠,使聚芴的平面化构象主链和非平面化构象主链在薄膜状态呈现自掺杂特性,即在光致或电致作用下,在薄膜中使能量从高能无规非平面化构象主链(主体)向平面化构象主链(客体)转移,呈现与共混主客体同样的光物理转移特征,而这种光物理过程存在于大量的光电高分子体系中,体现出单种凝聚态结构所不具有的光电行为。事实上,近期该类单组分光电高分子体系,同样可用于设计多功能的材料体系,例如,分子识别的模版用于制备三维纳米结构、引用可逆非共价弱作用实现自愈合特性的光电子器件以及高效稳定性单组分双缆型太阳能电池。斯坦福大学鲍哲南^[30]通过引入大量的可逆氢键作用,控制柔性链段聚集结构实现自愈合特征,结合刚性稠环的高迁移率,综合多种凝聚态结构物理性质和光电性质,实现了光电子器件的仿生功能。因此,通过精准控制材料体系中多种凝聚态结构的协同作用,可实现光电子器件的多功能化、高性能化、柔性化和智能化。

相比于单组分系统,多组分材料体系通常具有互补不同材料凝聚态结构优点的特性,实现功能集成,有效提高材料的光电/电光/热电等转变效率。相比于无规相态的发光体系或高度结晶的高迁移率导电体系,目前高效的太阳电池基本采用由给体材料和受体材料多组分系统的本体异质结结构^[31]。通常使用的太阳电池给体材料主要是 *p-n* (D-A) 型高分子材料,通过调制 *p* 和 *n* 型基团控制分子链的带隙宽度,实现大范围的可见光吸收,而受体材料采用富勒烯 C60 衍生物和稠环 ITIC 及衍生物,目前太阳电池的光电转换已达到 16.35%^[32]。由于有机材料的激子扩散半径为 20nm,因此精确控制给体材料的结晶形态和相分离尺度是实现光电高效转化的关键。事实上,共混材料在溶液状态呈现相分离和微观尺度的有序堆积。而溶液状态下所形成的纳米聚集体可在高速溶液加工下保存下来,决定了后加工薄膜形貌和微纳结构^[4~18,32]。事实上,早期的噻吩类给体材料 P3HT,通过共混溶剂或者薄膜后处理,可精确控制分子链的平面化构象转变,实现对薄膜状态分子链堆积模式的精确调控,提高太阳电池器件的光电转换效率。因此,人们可通过分子链内的杂原子作用,实现分子锁平面化主链构象,同样可有效提供材料光电转换效率。相比于太阳电池,人们也通过掺杂的方法,尤其强吸电子能力的小分子掺杂,来调制分子内/间的弱作用提高组分相容性,提高材料热电性质,这是构筑高性能掺杂型热电高分子材料的重要方法^[33]。

5 总结与展望

与高分子物理科学的最新发展相结合,是解决塑料光电子学中多级结构内在基本问题的重要途径。溶液状态下的分子聚集结构,是决定溶液加工过程中分子链重组过程的重要因素,也是可控构筑高级织态结构的起点,而精准控制光电高分子在薄膜状态下的多级结构是构筑高效稳定的光电子器件及其仿生器件的重要前提。因此,通过核磁共振技术(NMR)、动/静态光散射(DLS/SLS)、小角 X 线/中子散射(SAXs/SANs)等手段,系统研究分子链在溶液、薄膜和准固态下侧链排列、主链堆积、有序/晶化和相态转变等过程,通过理论模拟建立相应的链运动和堆积模型,结合原位监测,探索溶液前驱体聚集结构对准固态/固态组织结构形成及其相互转变的影响,提出构筑高质量薄膜的最优溶液状态相应的技术参数,建立合适标准化配方工艺程序,是解决立足于器件性能和稳定性之外又一重要急需解决的制造问题,也是理解材料光电性能与分子链多层次组装结构的内在关联,提高器件性能和实现仿生器件可控制造的重要前提。因此,该方面的相关研究将成为未来塑料电子学的重要研究内容和发展趋势。总之,充分结合高分子物理最新发展,系统揭示弱作用主导下分子链在溶液中的自组织行为、凝聚态结构等多级结构与光电性能的内在联系,阐述聚合物半导体半刚性链的凝聚态特性,不仅有利于深入理解薄膜加工过程中的

分子链重组行为,提高器件性能和制备重复性,而且可以利用光电性能的智能响应特性构筑高级智能电子系统(如仿生设备、人工肌肉等)。

参考文献:

- [1] Heeger A J. *Chem Soc Rev*, 2010, 39 (7): 2354~2371.
- [2] Xie L H, Yin C R, Lai W Y, Fan Q L, Huang W. *Prog Polym Sci*, 2012, 37 (9): 1192~1264.
- [3] Bong-Gi K, Eun Jeong J, Jong Won C, Sungbaek S, Bonwon K, Jinsang K. *Nat Mater*, 2013, 12 (7): 659~664.
- [4] Boon Kar Y, Ruidong X, Mariano C Q, Stavrinou P N, Bradley D D C. *Nat Mater*, 2008, 7 (5): 376~380.
- [5] Bright D W, Dias F B, Galbrecht F, Scherf U, Monkman A P. *Adv Funct Mater*, 2010, 19 (1): 67~73.
- [6] Chen S H, Su A C, Chen S A. *J Phys Chem, B* 2005, 109 (20): 10067~10072.
- [7] Chen S H, Su A C, Su C H, Chen S A. *Macromolecules*, 2005, 38 (2): 379~385.
- [8] Haedler A T, Klaus K, Abey I, Bernd W, Milan K, Natalie H, Jürgen K H, Hans-Werner S, Richard H. *Nature*, 2015, 523 (7559): 196~199.
- [9] Jin X H, Price M B, Finnegan J R, Boott C E, Richter J M, Rao A, Menke S M, Friend R H, Whittell G R, Manners I. *Science*, 2018, 360 (6391): 897~900.
- [10] Lin J, Liu B, Yu M, Wang X, Lin Z, Zhang X, Sun C, Cabanillas-Gonzalez J, Xie L, Liu F, Ou C, Bai L, Han Y, Xu M, Zhu W, Trevor A S, Paul N S, Donal D D C, Huang W. *Adv Mater*, 2019, 31 (1): 1804811.
- [11] Lin J Y, Zhu G Y, Liu B, Yu M N, Wang X H, Wang L, Zhu W S, Xie L H, Xu C X, Wang J P, Paul N S, Donal D D C, Huang W. *Acs Macro Lett*, 2016, 5 (8): 967~971.
- [12] Matti K, Monkman A P. *Adv Mater*, 2013, 25 (8): 1090~1108.
- [13] Lin J Y, Zhu W S, Liu F, Xie L H, Zhang L, Xia R, Xing G C, Huang W. *Macromolecules*, 2014, 47 (3): 1001~1007.
- [14] Cheng Y J, Yang S H, Hsu C S. *Chem Rev*, 2009, 109 (11): 5868~5923.
- [15] Yan C, Barlow S, Wang Z, Yan H, Jen A K Y, Marder S R, Zhan X. *Nature Rev Mater*, 2018, 3: 18003.
- [16] Li G, Zhu R, Yang Y. *Nature Photon*, 2012, 6: 153.
- [17] Zhang J, Tan H S, Guo X, Facchetti A, Yan H. *Nature Energy*, 2018, 3 (9): 720~731.
- [18] Zhao J, Li Y, Yang G, Jiang K, Lin H, Ade H, Ma W, Yan H. *Nature Energy*, 2016, 1: 15027.
- [19] Lin Z Q, Shi N E, Li Y B, Qiu D, Zhang L, Lin J Y, Zhao J F, Wang C, Xie L H, Huang W. *J Phys Chem C*, 2011, 115 (11): 4418~4424.
- [20] Ling H, Lin J, Yi M, Liu B, Li W, Lin Z, Xie L, Bao Y, Guo F, Huang W. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2016, 8 (29): 18969~18977.
- [21] Liu B, Lin J, Liu F, Yu M, Zhang X, Xia R, Yang T, Fang Y, Xie L, Huang W. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2016, 8 (33): 21648~21655.
- [22] Liu B, Lin J Y, Yu M N, Li B, Xie L, Ou C, Liu F, Li T, Lu D, Huang W. *J Phys Chem C*, 2017, 121 (35): 19087~19096.
- [23] Ou C, Cheetham N J, Weng J, Yu M, Lin J, Wang X, Sun C, Cabanillas-Gonzalez J, Xie L, Bai L, Han Y, Bradley D D C, Huang W. *iScience*, 2019, 16: 399~409.
- [24] Yu M N, Lin J Y, Li Y X, Soleimaninejad H, Ou C J, Bai L B, Liu B, Liu W, Wei Q, Bo Y F, Smith T A, Dunstan D E, Ghiggino K P, Xie L H, Xu C X, Bradley D D C, Huang W. *Chem* 2019, <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.06.021>.
- [25] Perevedentsev A, Sonnefraud Y, Belton C R, Sharma S, Cass A E, Maier S A, Kim J S, Stavrinou P N, Bradley D D. *Nature Commun*, 2015, 6: 5977.
- [26] Rothe C, Galbrecht F, Scherf U, Monkman A P. *Adv Mater*, 2006, 18 (16): 2137~2140.
- [27] Yu M N, Liu B, Lin J Y, Tao L, Dan L, Feng L, Zhu W S, Xie L H, Huang W. *Chinese J Polym Sci*, 2016, 34 (11): 1311~1318.
- [28] Yu M N, Soleimaninejad H, Lin J Y, Zuo Z Y, Liu B, Bo Y F, Bai L B, Han Y M, Smith T A, Xu M, Xu X P, Dave E D, Xia R D, Xie L H, Donal D D C, Huang W. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9 (2): 364~372.
- [29] Zhang X, Hu Q, Lin J, Lei Z, Guo X, Xie L, Lai W, Huang W. *Appl Phys Lett*, 2013, 103 (15): 153301.
- [30] Oh J Y, Rondeau-Gagné S, Chiu Y C, Chortos A, Lissel F, Wang G J N, Schroeder B C, Kurosawa T, Lopez J, Katsumata T, Xu J, Zhu C, Gu X, Bae W G, Kim Y, Jin L, Chung J W, Tok J B H, Bao Z. *Nature*, 2016, 539: 411.
- [31] Liu Y, Zhao J, Li Z, Mu C, Ma W, Hu H, Jiang K, Lin H, Ade H, Yan H. *Nature Commun*, 2014, 5: 5293.
- [32] Yuan J, Zhang Y, Zhou L, Zhang G, Yip H L, Lau T K, Lu X, Zhu C, Peng H, Johnson P A, Leclerc M, Cao Y, Ulanski J, Li

Y, Zou Y. *Joule*, 2019, 3 (4): 1140~1151.

- [33] Yang C Y, Jin W L, Wang J, Ding Y F, Nong S, Shi K, Lu Y, Dai Y Z, Zhuang F D, Lei T, Di C A, Zhu D, Wang J Y, Pei J. *Adv Mater*, 2018, 30 (43): 1802850.

Herarchical Structure of Optoelectronic Polymer

LIN Jin-yi^{1,2*}, BAI Lu-bing², AN Xiang², LIN Zong-qiong¹, WENG Jie-na¹,
XIE Ling-hai¹, HUANG Wei^{1,2*}

(1. *Institute of Flexible Electronics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*;
2. *Institute of Advanced Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China*)

Abstract: Optoelectronic polymers are widely application in polymer light-emitting diodes (PLEDs), polymer solar cell, polymer laser, polymer field-effect transistor due to their excellent optoelectronic property, easily structural modification and their flexibility and convenient, also defined as fourth-generation polymer. Similar to the traditional polymer, the properties and applications of optoelectronic polymers are dominated by their hierarchical structure, such as short range structure (molecular structure), long-range structure (molecular behavior and conformational transition), third level structure (condensed structure) and high level structure (multi-condensed structure to induce novel properties and behaviors for outstanding applications). This review also summarizes recent progresses in studies of the hierarchical structure in optoelectronic polymer, and proposes that it is a key strategy to improve performance, stability of plastic optoelectronic devices,

Key words: Optoelectronic polymer; Hierarchical structure; Supramolecular interaction; Photophysical behavior; Plastic optoelectronic devices