基于有机(高分子)半导体和光致变色分子的场效应晶体管

田健吾^{1,2}, 张德清^{1,2*}

1. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 有机固体实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学学院, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: dqzhang@iccas.ac.cn

收稿日期: 2021-08-31; 接受日期: 2021-10-09; 网络版发表日期: 2022-01-05

国家重点研发计划(编号: 2018YFE0200700)和国家自然科学基金(编号: 21790363, 22021002)资助项目

摘要 作为有机电子学重要的研究内容, 有机场效应晶体管(OFETs)的研究近年来得到了广泛的关注. 随着应用场景的多元化, 研究者对具有多功能, 尤其是对特定外场刺激具有响应及存储功能的场效应晶体管的研究越来越重视. 其中, 在光照下发生器件性能可逆变化的有机场效应晶体管在神经突触模拟、多稳态记忆器件、非易失性存储器等功能器件领域具有潜在的应用前景. 光调控有机场效应晶体管的构筑策略是引入光致变色分子, 其可在特定波长光照下在两种状态间进行可逆转换, 利用它们在两种状态下具有的不同性质, 从而影响OFETs的载流子输运性质, 进而实现对器件性能的调控. 本文综述了基于三种常见光致变色分子的光调控有机场效应晶体管的研究进展, 并且展望了该领域的发展趋势.

关键词 有机(高分子)半导体, 有机场效应晶体管, 光调控, 光致变色基团

1 引言

有机场效应晶体管(organic field-effect transistors, OFETs)因具有柔性、价廉、质轻、可大面积制备等优势, 广泛应用于物联网智能电子器件及可穿戴器件等领域. 作为OFETs的主要电学性能参数的载流子迁移率, 已经超过了无定型硅的性能($0.1 \sim 1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 达到了 $5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 甚至更高的水平^[1~6]. 一系列高性能的 p -型、 n -型和双极性有机(高分子)半导体陆续被报道^[1~57]. 此外, 随着应用场景的多元化, 对于具有多功能的有机场效应晶体管的需求也日益提升, 尤其是

在特定外场刺激下性能可调控的有机场效应晶体管, 因其具有非破坏性读取、易于集成以及多稳态存储的性质, 近年来备受关注.

在常见的外场刺激中, 光作为清洁、易得的远程调控手段, 受到了研究者的青睐. 利用光作为外场调控手段的光调控有机场效应晶体管获得了广泛的关注.

构筑光调控有机场效应晶体管的常用策略是引入在光照条件下可在两种状态间进行可逆转换的光致变色分子, 如二芳基乙烯(diarylethene, DAE)、螺吡喃(spiropyran, SP)、偶氮苯(azobenzene)等(图1). 引入光

引用格式: Tian J, Zhang D. Organic field-effect transistors based on organic and polymeric semiconductors and photochromic molecules. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 150–161, doi: 10.1360/SSC-2021-0199

图1 二芳基乙烯、螺吡喃、偶氮苯光致变色反应机制

Figure 1 Photochromic mechanism of diarylethene, spiropyran and azobenzene.

致变色分子的方式包括: (1) 与半导体掺杂作为传输层材料; (2) 直接作为传输层材料; (3) 作为电极-半导体层、介电层-半导体层界面的修饰层; (4) 对介电层进行掺杂等。图1展示了以上三种光致变色分子的光致变色反应机制。利用光致变色分子的两种状态下不同的分子构型或者不同的前线轨道能级, 从而影响OFETs的载流子输运过程, 进而实现对器件性能的调控。

此类光调控场效应晶体管已经在神经突触模拟、多稳态记忆器件等领域表现出了潜在的应用前景^[58-86]。本文依次介绍了三种常见光致变色分子在光调控有机场效应晶体管中的应用。

2 基于二芳基乙烯及其衍生物的有机场效应晶体管

二芳基乙烯(DAE)衍生物因具有较高的光敏感度、光稳定性以及热稳定性, 适合作为应用对象的光致变色分子^[87,88]。DAE分子可在紫外/可见(UV/Vis)光照条件下, 在开环(open-ring)状态和关环(closed-ring)状态间进行构型转换, 并发生明显的前线轨道能级的变化^[89]。利用DAE分子的该性质, 将其与能级合适的有机(高分子)半导体结合, 可实现光照下场效应性能的可逆调控, 成功构筑光调控有机场效应晶体管^[58-68]。

有机(高分子)半导体与DAE的前线轨道能级的匹

配程度是设计掺杂体系时首要的考虑因素。2012年, Samori课题组^[60]使用DAE 1和2 (图2)作为掺杂剂, 聚合物P3HT(图2)作为半导体主体, 使用物理掺杂的方式制备了双组分OFETs器件(图3)。使用DAE化合物1和2掺杂的P3HT薄膜器件电流在UV/Vis光照循环下均表现出可逆的变化, 且使用化合物1作为掺杂剂的双组分薄膜体系呈现出更大的电流变化, 可达80%。这是由于空穴传输主要发生在半导体的最高占据轨道(HOMO)上; P3HT/1掺杂体系较大的电流变化是由于P3HT和化合物1的关环状态的HOMO能级差(0.3 eV)比P3HT和化合物2的关环状态的HOMO能级差(0.4 eV)更小导致。较小的能级差使得关环状态下的载流子输运受到更大的影响, 从而使得P3HT/1比P3HT/2的体系电流变化更为显著。

图2 应用于光调控有机高分子场效应晶体管中的DAE分子及有机高分子半导体的分子结构

Figure 2 Molecule structures of DAE derivatives and organic polymeric semiconductors applied in optically tunable organic polymeric field-effect transistors.

除前线轨道能级匹配程度外, 半导体/DAE物理掺杂体系相分离程度也是影响光调控性质的重要因素. Samori课题组^[64]在2015年报道了使用具有不同烷基链取代的DAE衍生物**1**和**3** (图2)作为掺杂剂, 分别与小分子半导体BTBT(化合物**10**, 图2)进行物理掺杂的研究(图4). 与前述P3HT掺杂体系类似, 该掺杂体系也表现出了光调控性质. 基于BTBT/**1**薄膜器件, 在紫外光照下器件电流可达90%. 而对照掺杂体系BTBT/**3**表现出较弱的光调控性质, 这是由烷基取代的位阻不同导致两组分间相分离程度的差异造成的(图4a, b). 如图4所示为荧光共聚焦显微镜图像及光照后器件电流的可逆变化; 化合物**1**烷基链位阻较小, 混合体系相分离程度较小, 因此光照下器件电流变化较大; 化合物**3**叔丁基取代位阻较大, 混合体系相分离程度较高, 光照下器件电流变化较小.

除薄膜相分离程度以外, Samori课题组^[65]进一步深入研究了DAE掺杂体系的能级及薄膜堆积形貌对光调控性能的影响. 采用的掺杂剂为化合物DAE **Me**和DAE ***t*-Bu** (化合物**1**和**3**), 有机高分子半导体则选用了聚合物P3HT、F8BT、F8T2、DPPTT和IIDDTC-3 (化合物**9**、**11**、**12**、**13**和**14**) (图2). 研究发现, 如图5所示, 当HOMO能级与DAE掺杂体系开环状态下的HOMO能级(-5.6 eV)最为接近的**12** (-5.6 eV)及**14** (-5.5 eV)进行组合时, 呈现了最高的电流光开关比, 可达 10^3 . 当与HOMO能级匹配度最差的**9** (-4.8 eV)配对, 器件电流的光开关比则仅为 10^1 数量级. 因此, 主体聚合物的选择应选用HOMO能级与DAE掺杂剂open-ring状态下的HOMO能级尽可能匹配的聚合物. 此外, 通过掠入射广角X射线散射(GIWAXS)表征及原子力显微镜(AFM)图像粗糙度(root mean square, RMS)的分析发现, 如图5所示, RMS值最小(分别是0.5及0.25)且GIWAXS信号最弱的**11**及**12**掺杂体系, 呈现出最大的电流光开关比. 这是由于高分子链间相对无序堆积的区域有助于DAE分子的光异构化进行, 而**9**、**13**聚合物较高的堆积有序性和结晶性(RMS值分别是0.8及1.6, 图5)使DAE分子多分布于刚性程度较大的区域, 这不利于DAE分子的开关环转化. 因此, 在较高结晶性和堆积有序性的高分子半导体体系中, DAE掺杂体系相应的电流光开关比较低, 甚至在结晶性和堆积有序性最高的**14**体系中, 掺杂体系无法通过可见光照恢复至初始状态.

综上所述, 使用有机(高分子)半导体/DAE物理掺杂策略来设计光调控场效应晶体管时, 应注意以下两点: (1) 选用HOMO能级尽可能与DAE掺杂剂分子open-ring状态相近的半导体; (2) 选择结晶性和堆积有序性较低的主体半导体可使光致异构化过程顺利发生, 从而取得更好的光调控效果.

基于以上策略, Samori课题组^[66]进一步将这种掺杂策略应用于制备光调控有机发光场效应晶体管(op-

图3 (a) DAE掺杂的P3HT薄膜场效应晶体管器件结构; (b) 关环/开环状态DAE化合物**1**和**2**异构体以及P3HT的HOMO轨道能级图^[60](网络版彩图)

Figure 3 (a) Structure of thin film field-effect transistor based on P3HT blend with DAE. (b) HOMO energy level of closed and open isomers of DAE **1** and **2** and P3HT. Adapted from ref. [60]. Copyright 2012, Springer Nature Limited (color online).

图4 BTBT/**1** (在 530 ± 15 nm) (a)和BTBT/**3** (在 605 ± 35 nm) (b)掺杂体系薄膜的扫描共聚焦荧光显微镜图像(激发波长405 nm); (c) 含有BTBT/**1**和BTBT/**3**薄膜的FET器件在紫外和可见光照射后器件电流的变化^[64](网络版彩图)

Figure 4 Scanning confocal fluorescence microscopy images (excitation at 405 nm) revealing the emission of blending films of BTBT/**1** (at 530 ± 15 nm) (a) and BTBT/**3** (at 605 ± 35 nm) (b). (c) Drain current change of FET devices with BTBT/**1** and BTBT/**3** thin films after irradiations with UV and visible light. Adapted from ref. [64]. Copyright 2015, Springer Nature Limited (color online).

图 5 (a) 纯聚合物和聚合物/DAE薄膜的均方根粗糙度(RMS, 黑色方块为误差杆). (b) 基于纯聚合物和聚合物/DAE混合物的OTFT (黑色误差杆, 光照前)器件迁移率, 以及紫外光照后的器件迁移率(红色误差杆)^[65] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Root-mean-square roughness (RMS, and the black squares are error bars) of neat polymers and polymer/DAE blends. (b) Device mobility of the neat polymers and polymer/DAE blends-based OTFTs (error bar in black, before irradiation), and the device mobility after UV light irradiation (error bar in red). Adapted from ref. [65]. Copyright 2020, American Chemical Society (color online).

tically switchable organic light-emitting transistors, OSOLET)中. 如图6所示, 他们使用DAE衍生物化合物**3**和**4** (图2)作为掺杂剂, 以及电致发光绿光材料**12**、红光材料**15**及蓝光材料**16** (图2)作为主体聚合物. 如图4a所示, 该工作基于主体-DAE掺杂剂前线轨道能级匹配的原则, 使用**12/3**、**15/3**及**16/4**三种掺杂体系制备了三种发射波段的有机发光场效应晶体管器件. 通过UV/Vis光照, 三种器件的器件性能以及发光强度可发生可逆变化.

除了上述*p*-型半导体调控体系, Samori课题组^[67]也基于DAE掺杂体系, 实现了对双极性有机场效应晶

图 6 (a) 电致发光高分子半导体**12**、**15**、**16**及DAE掺杂剂**3**、**4**的HOMO轨道能级; (b) 光调控有机发光场效应晶体管器件结构^[69] (网络版彩图)

Figure 6 (a) HOMO energy levels of electroluminescence polymeric semiconductor **12**, **15**, **16** and DAE compounds **3** and **4**. (b) Device structure of optically switchable organic light emitting transistors. Adapted from ref. [69]. Copyright 2019, Springer Nature Limited (color online).

体管性能的光调控. 如图7所示, 选用DAE衍生物**3**和**5** (图2)作为掺杂剂, 与具有双极性传输性质且HOMO/LUMO能级与DAE衍生物相匹配的聚合物**13** (图2)作为有机半导体主体进行掺杂, 实现了光照对电子和空穴运输的同时调控.

利用有机(高分子)半导体/DAE掺杂体系作为活性层材料来构筑光调控有机场效应晶体管, 具有器件易于制备、掺杂比例可调等优点. 但掺杂体系通常会带来一定的相分离, 从而影响光调控体系的性能以及重复性. Wakayama等^[68]直接将DAE衍生物**8** (图2)作为半导体活性层材料, 构筑了具有单一组分活性层的光调控场效应晶体管. 该场效应晶体管呈现*p*-型半导体传输性能, 在紫外光照后, 器件电流可上升 10^2 倍, 这是由于光照使得DAE材料由初始的开环结构转换为关环结构, 而关环结构的HOMO能级(-5.7 eV)相比于开环结构HOMO能级(-6.31 eV)更接近于金电极的功函(-5.10 eV), 因此紫外光照使得金电极对于半导体活性层的注入势垒下降, 从而提高了器件电流. 进一步可见光照, 使得关环结构转换为开环结构, 器件的电流部分恢复.

综上所述, 利用DAE分子的光致异构特性, 构筑了基于有机(高分子)半导体与DAE掺杂体系的光调控有机场效应晶体管. 若主体材料为*p*-型半导体, DAE分子的开环异构体的HOMO能级与有机(高分子)半导体的HOMO能级越匹配, 则其器件光调控性能越优异. 若主

体材料为 n -型半导体或双极性半导体, 则应关注DAE分子的LUMO/HOMO能级和有机(高分子)半导体的LUMO/HOMO能级的匹配程度. 掺杂薄膜体系的相分离程度会影响光调控的效果, 相分离程度越高, 器件的光调控性能则越差. 此外, 有机(高分子)薄膜的结晶性也对器件的光调控性能有较大的影响. 对于DAE作为半导体层的光调控有机场效应晶体管, 则主要应考虑电极功函与DAE分子的前线轨道能量差在光照前后的变化.

3 基于螺吡喃及其衍生物的光调控有机场效应晶体管

相比于二芳基乙烯分子, 螺吡喃(spiropyran, SP)因其对多种外场刺激具有响应的特性, 也广泛应用于构筑多功能的有机场效应晶体管. 在多种外界刺激(如光、pH、金属离子等)作用下, 螺吡喃会发生 $C_{\text{spiro}}-O$ 键的断裂, 从而使得螺吡喃由初始无色的SP构型转换至有色的merocyanine (MC)构型, 并且MC构型可在可见光或加热条件下恢复至初始的SP构型^[69,70]. 该过程除了颜色(吸收光谱)的改变之外, 还将发生较大的偶极矩、质子和离子结合能力等性质的改变.

螺吡喃在开环前后的偶极矩发生了明显的变化; 化合物17-SP状态的偶极矩为6.4 Debye, 而开环后17-MC状态的偶极矩则升高至13.9 Debye (图8). 显著的分子偶极矩的变化将对掺杂体系的载流子输运产生明显影响. 郭雪峰课题组^[71]于2012年报道了使用螺吡喃衍生物17 (图8)作为掺杂剂, 对P3HT聚合物进行掺杂的光控场效应晶体管. 如图8所示, 在紫外光照后, 62.7%的螺吡喃转换至开环状态, 开环状态相比于关环状态显著的偶极矩提升可能会对主体P3HT聚合物的静电势分布产生影响, 从而影响载流子输运. 此外, 他们比较了MC状态、SP状态与P3HT的前线轨道能级及金电极功函, 并提出了紫外光照前后器件性能变化的机制.

Wakayama课题组^[72]也基于化合物17掺杂的PTAA (poly(triarylamine)) (图9)的体系构筑了光调控有机场效应晶体管, 并提出了开环螺吡喃的离子结构对载流子的散射机制. 他们认为导致载流子散射的原因并不在于分子偶极矩的变化, 而是由于开环状态下产生了离子态, 其对半导体中的载流子产生了散射. 为了证

图7 (a) 主体高分子半导体13与DAE掺杂剂3及5的前线轨道能级; (b) 13/3, 5掺杂体系场效应器件光调控的电流变化曲线^[67] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Frontier orbital energy levels of polymeric semiconductor 13 and DAE compounds 3 and 5; (b) variations of the device currents for field-effect transistors based on 13/3 and 13/5 blending systems after irradiations. Adapted from ref. [67]. Copyright 2019, Wiley-VCH GmbH, Weinheim (color online).

明这一点, 他们设计合成了对照掺杂化合物, 其开环后并不产生离子态化合物, 发现在此条件下60 min紫外和可见光照后, 场效应器件性能并未发生变化, 从而证明了螺吡喃开环过程中离子态的生成造成载流子散射, 从而导致了器件电流的下降.

考虑到物理掺杂过程可能带来的相分离, 张德清课题组^[73]通过侧链修饰的方式, 在共轭D-A高分子的侧链区域引入螺吡喃基团, 设计合成了多重刺激响应的有机高分子半导体. 由于SP状态及MC状态可在多种外界刺激(如光、热、酸等)作用下进行构型转换, 成功构筑了对包括光、热、酸等多种外界刺激具有响应的有机场效应晶体管.

介电层性质的改变通常会改变晶体管器件的阈值电压(V_{Th}), 从而导致器件在阈值电压附近产生较大的电流变化. 因此SP分子也被广泛应用于场效应晶体管

图 8 (a) 使用螺吡喃分子 17 掺杂的P3HT作为半导体活性层的器件结构示意图; (b) 化合物 17 的光致变色反应^[71](网络版彩图)

Figure 8 (a) Scheme of device structure with spiroryan 17 and P3HT blending system as the semiconducting active layer. (b) Photochromic interconversion for compound 17 . Adapted from ref. [71]. Copyright 2012, Royal Society of Chemistry (color online).

图 9 基于SP掺杂的PTAA薄膜作为活性层材料的场效应晶体管的示意图以及PTAA (18)结构^[72](网络版彩图)

Figure 9 Scheme of field-effect transistor based on SP and PTAA blending system as the active layer; the chemical structure of PTAA (18). Adapted from ref. [72]. Copyright 2013, American Chemical Society (color online).

的介电层来实现对场效应器件性能的调控。

Nuckolls等^[74]在2010年报道了将SP分子引入到介电层, 从而实现场效应晶体管光调控。他们使用并五苯作为半导体活性层材料, SP-PMMA (poly(methyl methacrylate))掺杂体系作为介电层材料, SP和MC两

种状态之间显著的偶极矩变化使得光照前后介电层的介电常数发生了明显变化, 从而影响了介电层电容, 进而影响了器件性能。在200 s紫外光照下, 约57%的SP状态转变为MC状态, 进而提升了介电层电容和介电常数, 提升了器件电流和载流子迁移率, 并于可见光照800 s后基本恢复, 并在多次循环中表现出较高的稳定性。随后, Muccini课题组^[75]于2011年也报道了类似的工作, 通过将SP-PMMA共混层作为介电层材料, 实现了 n -型场效应晶体管性能的光调控。

如图10所示, 郭雪峰课题组^[76]于2015年报道了将SP分子直接引入到PMMA侧链区域, 通过合成均相介电层材料, 解决了SP分子在PMMA中溶解度较低的问题, 进而提高了相应的场效应器件的光调控性能。

除此之外, SP分子还被应用于介电层-活性层界面修饰来构筑光控场效应晶体管。朱道本课题组^[77]在介电层/活性层界面引入螺吡喃分子自组装单分子层, 并在紫外和可见光照下诱导SP和MC状态间的转换, 实现了对活性层内建电场的可逆影响和薄膜器件 V_{th} 的可逆调控, 从而构筑了具有双稳态特性的有机场效应晶体管。

螺吡喃分子通过对有机(高分子)半导体层的掺杂、介电层掺杂或通过侧链引入介电层, 以及对介电层/活性层界面的修饰等多种方式, 实现对有机场效应器件性能的调控。在介电层或介电层/活性层界面修饰的调控中, 主要是由于SP状态和MC状态间较大的分子偶极矩的变化, 引起介电层介电常数和电容的变化以及活性层内建电场的变化, 从而实现对场效应器件性能的调控。对于活性层直接掺杂或通过侧链修饰引

图 10 基于螺吡喃修饰的介电层的场效应器件^[76] (网络版彩图)

Figure 10 Field-effect transistor with spiroyrans-modified dielectric layer. Adapted from ref. [76]. Copyright 2016, Wiley-VCH GmbH, Weinheim (color online).

入半导体层的体系, 推测是由于MC态对载流子的散射作用和载流子陷阱引起场效应性能的变化。

4 基于偶氮苯及其衍生物的光调控有机场效应晶体管

相比于前述光致变色分子, 偶氮苯的*trans*-和*cis*-构型之间具有较大的分子构型的变化。偶氮苯*trans*-构型可在紫外光照条件下转换为*cis*-构型, 并于可见光或加热条件下恢复至处于热力学稳定态的*trans*-构型。偶氮苯的*trans*-及*cis*-构型之间, 存在较大的分子构型和偶极矩的变化^[78,79], 这将对半导体材料的载流子输运过程产生影响。

孟鸿课题组^[80]于2017年报道了含有蒽单元的偶氮苯化合物(**19**, 图11), 并作为有机半导体活性层材料, 构筑了光控场效应晶体管。在紫外光照60 min后, 器件载流子迁移率可提升至 $0.875 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。这是由于在紫外光照过程中, 器件中分子发生了重新排列变得更加规整, 但该过程不可逆。

Tao等^[81]通过在介电层表面修饰偶氮苯衍生物, 构筑了光可控的场效应晶体管。如图12所示, 他们采用并五苯作为半导体层材料, 通过合成一系列具有不同取代基的偶氮苯衍生物, 并将其组装在介电层/活性层界面。发现由化合物**22** (图12)形成的自组装单分子层(self-assembly monolayer, SAM)修饰介电层的场效应器件在紫外光照下漏极电流(I_{DS})及 V_{th} 均上升, 并在暗处储存16 h后基本恢复至初始水平, 而使用化合物**20**和**21**进行介电层表面修饰的器件则表现出相反的趋势。在该体系中, 偶氮苯衍生物中的取代基的电子效应可能是影响光调控电流变化趋势的主要因素。

Samori课题组^[82]在2011年使用端基为巯基的偶氮苯衍生物对电极表面进行了界面修饰, 在金电极表面生成了自组装单分子层(SAM), 采用 n -型半导体材料作为活性层, 构建了具有底栅/底接触(bottom gate/bottom contact, BGBC)结构的OFET器件。发现偶氮基团的高效顺反异构过程并未被该体系中高度的排列有序性与紧密的堆积所阻碍, 器件光控性能呈现良好的可逆性。在90 min紫外光照条件下, 器件电流升高并达到光稳定态, 并于24 h暗处存储后恢复至初始状态, 期间还伴随着 V_{th} 的微小变化。在该体系中, 他们利用了偶氮苯顺反异构体间显著的分子构型的变化, 紫外光照

图11 含有偶氮苯基团的有机半导体**19**的化学结构

Figure 11 Molecule structure of organic semiconductor **19** containing a azobenzene group.

图12 (a) 偶氮苯分子在介电层表面组装结构和光致变色反应引起的偶极矩变化; (b) 偶氮苯化合物的分子结构^[81] (网络版彩图)

Figure 12 (a) The assembled structure of azobenzene molecules on the surface of the dielectric layer and the dipole moment change caused by the photochromic reaction; (b) molecule structure of azobenzene derivatives. Adapted from ref. [81]. Copyright 2012, American Chemical Society (color online).

后SAM层中偶氮苯基团变为顺式, 从而使得SAM层厚度减小, 从而降低了金电极到活性层材料间的注入势垒, 进而提高了器件电流。此外, Samori等^[83]将偶氮苯修饰的金纳米颗粒与P3HT聚合物进行物理掺杂, 实现了光照对场效应晶体管性能的调控。

张德清课题组^[84,85]报道了侧链含有偶氮基团的吡咯并吡咯二酮(diketopyrrolopyrrole, DPP)类共轭D-A高分子(图13), 发现该类共轭高分子薄膜的低结晶性有助于偶氮基团在该高分子薄膜中发生光照引发的可逆顺反异构化, 而该顺反异构转化导致半导体薄膜的传输性能的可逆变化, 进而成功构筑了光调控有机场效应晶体管。

进一步研究发现基于共轭高分子**24**的薄膜场效应器件的性能可以通过较短时间的紫外光(365 nm, 1 min, 38 mW/cm^2)及可见光(470 nm, 2 min, 30 mW/cm^2)的光照进行可逆调控。相比较于传统的物理掺杂方式制备的有机(高分子)半导体与偶氮苯掺杂薄膜具有明显的优势。该场效应器件的性能在多次光照循环后未发生明显的衰减, 表现出良好的可逆性及

图 13 共轭高分子半导体24和25的化学结构
Figure 13 Molecule structures of 24 and 25.

光稳定性. GIWAXS表征及理论计算指出, 偶氮基团的顺反异构化影响高分子链间的排列有序性以及共轭主链的静电势的分布, 进而影响链间及链内载流子传输性能^[84].

需要指出的是, 这些光调控的场效应晶体管需要用到波长较短的光, 特别是紫外光作为调控光源^[58-84]. 众所周知, 紫外光可以造成有机材料的分解并且对于生物体有害, 从而影响场效应器件性能以及在生物电子学中的应用. 相比较, 近红外光则通常不会对有机材料造成破坏, 是一种理想的光控场效应晶体管的调控光源. 张德清课题组^[85]进一步向基于DPP的共轭D-A高分子的侧链引入吡唑偶氮基团(pAzo, 图14), 结合使用上转换纳米粒子(NaYF₄:Yb,Tm)以及共轭高分子的光热效应, 成功地利用980及808 nm两种近红外光实现了对场效应晶体管性能的可逆调控. 选用吡唑偶氮基团是因为该基团可以在较弱的紫外光照射下发生由反式到顺式的异构化反应, 而其顺式异构体的稳定性优异.

他们进一步向有机高分子半导体侧链中引入了两种不同结构的偶氮苯基团pAzo和mAzo, 设计合成了有机高分子半导体26 (图15), 成功实现了通过560、365、470 nm三种波长光照对基于26薄膜的场效应晶体管器件性能的可逆调控, 并可依次达到三重稳定的半导体态^[86]. 其原理如下: mAzo的可逆顺反异构化可

以通过560、365、470 nm的光照进行; pAzo的反式到顺式的转化可以通过365 nm光照进行, 而560 nm光照不能驱动顺反异构化反应. 因此, 两种偶氮苯基团(mAzo和pAzo)的反式到顺式异构化可以通过560和365 nm的光照依次引发. GIWAXS数据分析表明mAzo及pAzo的顺反异构可以调节26薄膜的结晶性. 因此, 基于26薄膜的场效应器件的性能可通过560、365和470 nm光照下的mAzo及pAzo依次顺反异构化来进行

图 14 基于共轭高分子半导体25的场效应晶体管的980和808 nm光照下的转移曲线的变化^[85](网络版彩图)

Figure 14 Change of transfer curve of field-effect transistor based on conjugated polymeric semiconductor 25 under irradiation of 980 and 808 nm light. Adapted from ref. [85]. Copyright 2019, Wiley-VCH GmbH, Weinheim (color online)

图 15 侧链含两种偶氮苯基团(pAzo与mAzo)的共轭高分子半导体26的分子结构, 以及多重波长光调控晶体管工作机制示意图^[86](网络版彩图)

Figure 15 Molecule structure of conjugated polymeric semiconductor 26 entailing two types of azobenzene groups (pAzo and mAzo) in the side chain, and scheme of working mechanism of multi-wavelength optically tunable field-effect transistor. Adapted from ref. [86]. Copyright 2020, Wiley-VCH GmbH, Weinheim (color online).

可逆调控, 从而依次达到三重稳定的半导体状态, 而且三种状态间可以通过特定波长的光照进行可逆转换. 通过使用560、365和470 nm光照作为输入信号, 器件电流 I_{DS} 作为输出信号, 器件电流 I_{DS} 随光照的变化可以模拟三值逻辑门的功能, 为构建光调控的多重稳态有机场效应晶体管提供了新的思路.

利用偶氮基团的 $trans$ -与 cis -构型之间较显著的分子构型及偶极矩的差别, 通过将偶氮基团引入半导体层(直接作为半导体或通过向共轭高分子的侧链引入或对半导体层进行掺杂), 或引入介电层/活性层的界面或电极表面, 实现光照对半导体分子/链间的排列有序性、注入势垒、静电势场等性质的可逆调控, 进而可逆调控场效应器件的半导体性能.

5 总结与展望

本文综述了近年来光照对基于光致变色分子和有

机(高分子)半导体场效应晶体管的性能可逆调控方面的研究进展. 二芳基乙烯、螺吡喃及偶氮苯等光致变色分子, 在特定光照下可发生可逆异构化, 并伴随着独特的分子结构或物理化学性质的变化. 利用光致变色分子的这种性质, 可以调控半导体层的共轭分子或主链间的堆积方式、载流子输运过程中的陷阱机制, 以及介电层/活性层的界面或电极表面介电性能和注入势垒, 从而影响晶体管的载流子输运过程和调控场效应器件的性能, 进而成功构筑光调控场效应晶体管.

光调控场效应晶体管已经成为有机(高分子)半导体器件研究的重要方向, 有望在非易失性存储等方面得到应用. 该领域进一步发展需要加强以下方面的研究: (1) 光致变色分子与有机(高分子)间的相互作用及其调控载流子传输的机制; (2) 影响光调控场效应晶体管光稳定性和可逆性的因素; (3) 光调控有机场效应晶体管在信息存储、光探测、神经突触模拟等方面的应用.

致谢 感谢朱道本院士多年的大力支持、指导和帮助.

参考文献

- 1 Yao Y, Dong H, Hu W. *Adv Mater*, 2016, 28: 4513–4523
- 2 Tsumura A, Koezuka H, Ando T. *Appl Phys Lett*, 1986, 49: 1210–1212
- 3 Zhao Y, Guo Y, Liu Y. *Adv Mater*, 2013, 25: 5372–5391
- 4 Dimitrakopoulos CD, Malenfant PRL. *Adv Mater*, 2002, 14: 99–117
- 5 Paterson AF, Singh S, Fallon KJ, Hodsdon T, Han Y, Schroeder BC, Bronstein H, Heeney M, McCulloch I, Anthopoulos TD. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801079
- 6 Sirringhaus H. *Adv Mater*, 2014, 26: 1319–1335
- 7 Jurchescu O, Popinciuc M, van Wees B, Palstra T. *Adv Mater*, 2007, 19: 688–692
- 8 Liu J, Zhang H, Dong H, Meng L, Jiang L, Jiang L, Wang Y, Yu J, Sun Y, Hu W, Heeger AJ. *Nat Commun*, 2015, 6: 10032
- 9 Yuan Y, Giri G, Ayzner AL, Zoombelt AP, Mannsfeld SCB, Chen J, Nordlund D, Toney MF, Huang J, Bao Z. *Nat Commun*, 2014, 5: 3005
- 10 Li J, Zhao Y, Tan HS, Guo Y, Di CA, Yu G, Liu Y, Lin M, Lim SH, Zhou Y, Su H, Ong BS. *Sci Rep*, 2012, 2: 754
- 11 Yao J, Yu C, Liu Z, Luo H, Yang Y, Zhang G, Zhang D. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 173–185
- 12 Liu J, Jiang L, Hu W, Liu Y, Zhu D. *Sci China Chem*, 2019, 62: 313–330
- 13 Zaumseil J, Sirringhaus H. *Chem Rev*, 2007, 107: 1296–1323
- 14 Kobayashi S, Nishikawa T, Takenobu T, Mori S, Shimoda T, Mitani T, Shimotani H, Yoshimoto N, Ogawa S, Iwasa Y. *Nat Mater*, 2004, 3: 317–322
- 15 Sun Y, Zhang J, Liu L, Qin Y, Sun Y, Xu W, Zhu D. *Sci China Chem*, 2016, 59: 1323–1329
- 16 Mei J, Diao Y, Appleton AL, Fang L, Bao Z. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 6724–6746
- 17 Takimiya K, Osaka I, Nakano M. *Chem Mater*, 2014, 26: 587–593
- 18 Usta H, Facchetti A, Marks TJ. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 501–510

- 19 Xu C, Zhang J, Xu W, Tian H. *Mater Chem Front*, 2021, 5: 1060–1075
- 20 Butko VY, Chi X, Lang DV, Ramirez AP. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 4773–4775
- 21 Anthony JE, Brooks JS, Eaton DL, Parkin SR. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 9482–9483
- 22 Giri G, Verploegen E, Mannsfeld SCB, Atahan-Evrenk S, Kim DH, Lee SY, Becerril HA, Aspuru-Guzik A, Toney MF, Bao Z. *Nature*, 2011, 480: 504–508
- 23 Wang M, Li J, Zhao G, Wu Q, Huang Y, Hu W, Gao X, Li H, Zhu D. *Adv Mater*, 2013, 25: 2229–2233
- 24 Ebata H, Izawa T, Miyazaki E, Takimiya K, Ikeda M, Kuwabara H, Yui T. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 15732–15733
- 25 Minemawari H, Yamada T, Matsui H, Tsutsumi J, Haas S, Chiba R, Kumai R, Hasegawa T. *Nature*, 2011, 475: 364–367
- 26 Amin AY, Khassanov A, Reuter K, Meyer-Friedrichsen T, Halik M. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16548–16550
- 27 Gao X, Zhao Z. *Sci China Chem*, 2015, 58: 947–968
- 28 Shen H, Di CA, Zhu D. *Sci China Chem*, 2017, 60: 437–449
- 29 Kurihara N, Yao A, Sunagawa M, Ikeda Y, Terai K, Kondo H, Saito M, Ikeda H, Nakamura H. *Jpn J Appl Phys*, 2013, 52: 05DC11
- 30 Yang YS, Yasuda T, Kakizoe H, Mieno H, Kino H, Tateyama Y, Adachi C. *Chem Commun*, 2013, 49: 6483–6485
- 31 Lan S, Yan Y, Yang H, Zhang G, Ye Y, Li F, Chen H, Guo T. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 4543–4550
- 32 McCulloch I, Heeney M, Bailey C, Genevicius K, Macdonald I, Shkunov M, Sparrowe D, Tierney S, Wagner R, Zhang W, Chabinyc ML, Kline RJ, McGehee MD, Toney MF. *Nat Mater*, 2006, 5: 328–333
- 33 Fei Z, Pattanasattayavong P, Han Y, Schroeder BC, Yan F, Kline RJ, Anthopoulos TD, Heeney M. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 15154–15157
- 34 Liu J, Zhang R, Sauvé G, Kowalewski T, McCullough RD. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13167–13176
- 35 Peltier JD, Heinrich B, Donnio B, Rault-Berthelot J, Jacques E, Poriel C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 8219–8232
- 36 Yang J, Zhao Z, Wang S, Guo Y, Liu Y. *Chem*, 2018, 4: 2748–2785
- 37 Zhao D, Chen J, Wang B, Wang G, Chen Z, Yu J, Guo X, Huang W, Marks TJ, Facchetti A. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5487–5492
- 38 Sui Y, Deng Y, Du T, Shi Y, Geng Y. *Mater Chem Front*, 2019, 3: 1932–1951
- 39 Ren Y, Yang X, Zhou L, Mao J-, Han S-, Zhou Y. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1902105
- 40 Gumyusenge A, Tran DT, Luo X, Pitch GM, Zhao Y, Jenkins KA, Dunn TJ, Ayzner AL, Savoie BM, Mei J. *Science*, 2018, 362: 1131–1134
- 41 Xin H, Ge C, Jiao X, Yang X, Rundel K, McNeill CR, Gao X. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 1322–1326
- 42 Wang, Y, Guo, H, Harbuzaru A, Uddin MA, Arrechea-Marcos I, Ling S, Yu J, Tang Y, Sun H, Navarrete JTL, Ortiz RP, Woo HY, Guo X. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1422–1432
- 43 Gao H, Feng J, Zhang B, Xiao C, Wu Y, Kan X, Su B, Wang Z, Hu W, Sun Y, Jiang L, Heeger AJ. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1701347
- 44 Zhu C, Zhao Z, Chen H, Zheng L, Li X, Chen J, Sun Y, Liu F, Guo Y, Liu Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 17735–17738
- 45 Guo X, Facchetti A, Marks TJ. *Chem Rev*, 2014, 114: 8943–9021
- 46 Sun B, Hong W, Yan Z, Aziz H, Li Y. *Adv Mater*, 2014, 26: 2636–2642
- 47 Virkar AA, Mannsfeld S, Bao Z, Stingelin N. *Adv Mater*, 2010, 22: 3857–3875
- 48 Yamamoto T, Takimiya K. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 2224–2225
- 49 Noriega R, Rivnay J, Vandewal K, Koch FPV, Stingelin N, Smith P, Toney MF, Salleo A. *Nat Mater*, 2013, 12: 1038–1044
- 50 Fratini S, Nikolka M, Salleo A, Schweicher G, Sirringhaus H. *Nat Mater*, 2020, 19: 491–502
- 51 Guo X, Xu Y, Ogier S, Ng TN, Caironi M, Perinot A, Li L, Zhao J, Tang W, Sporea RA, Nejim A, Carrabina J, Cain P, Yan F. *IEEE Trans Electron Devices*, 2017, 64: 1906–1921
- 52 Li H, Shi W, Song J, Jang HJ, Dailey J, Yu J, Katz HE. *Chem Rev*, 2019, 119: 3–35
- 53 Shih CC, Lee WY, Chen WC. *Mater Horiz*, 2016, 3: 294–308
- 54 Torsi L, Magliulo M, Manoli K, Palazzo G. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 8612–8628
- 55 Huang J, Zhang G, Zhao X, Wu X, Liu D, Chu Y, Katz HE. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 12366–12369
- 56 Ling H, Liu S, Zheng Z, Yan F. *Small Methods*, 2018, 2: 1800070
- 57 Zhu H, Shin E-, Liu A, Ji D, Xu Y, Noh Y-. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1904588
- 58 Qiu H, Liu Z, Yao Y, Herder M, Hecht S, Samori P. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907903
- 59 Mosciatti T, Del Rosso MG, Herder M, Frisch J, Koch N, Hecht S, Orgiu E, Samori P. *Adv Mater*, 2016, 28: 6606–6611
- 60 Orgiu E, Crivillers N, Herder M, Grubert L, Pätzel M, Frisch J, Pavlica E, Duong DT, Bratina G, Salleo A, Koch N, Hecht S, Samori P. *Nat*

- Chem*, 2012, 4: 675–679
- 61 Leydecker T, Herder M, Pavlica E, Bratina G, Hecht S, Orgiu E, Samori P. *Nat Nanotech*, 2016, 11: 769–775
- 62 Orgiu E, Samori P. *Adv Mater*, 2014, 26: 1827–1845
- 63 Kurokawa Y, Hayakawa R, Shimada S, Higashiguchi K, Noguchi Y, Matsuda K, Wakayama Y. *Org Electron*, 2018, 64: 205–208
- 64 Gemayel ME, Börjesson K, Herder M, Duong DT, Hutchison JA, Ruzié C, Schweicher G, Salleo A, Geerts Y, Hecht S, Orgiu E, Samori P. *Nat Commun*, 2015, 6: 6330
- 65 Hou L, Leydecker T, Zhang X, Reka W, Herder M, Cendra C, Hecht S, McCulloch I, Salleo A, Orgiu E, Samori P. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 11050–11059
- 66 Hou L, Zhang X, Cotella GF, Carnicella G, Herder M, Schmidt BM, Pätzelt M, Hecht S, Cacialli F, Samori P. *Nat Nanotechnol*, 2019, 14: 347–353
- 67 Reka W, Leydecker T, Hou L, Chen H, Kirkus M, Cendra C, Herder M, Hecht S, Salleo A, McCulloch I, Orgiu E, Samori P. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1908944
- 68 Tsujioka T, Yamamoto K. *Jpn J Appl Phys*, 2016, 55: 061602
- 69 Raymo FM, Giordani S. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 4651–4652
- 70 Parthenopoulos DA, Rentzepis PM. *Science*, 1989, 245: 843–845
- 71 Li Y, Zhang H, Qi C, Guo X. *J Mater Chem*, 2012, 22: 4261–4265
- 72 Ishiguro Y, Hayakawa R, Yasuda T, Chikyow T, Wakayama Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 1: 3012–3016
- 73 Ma J, Tian J, Liu Z, Shi D, Zhang X, Zhang G, Zhang D. *CCS Chem*. 2019, 1: 632–641
- 74 Shen Q, Wang L, Liu S, Cao Y, Gan L, Guo X, Steigerwald ML, Shuai Z, Liu Z, Nuckolls C. *Adv Mater*, 2010, 22: 3282–3287
- 75 Lutsyk P, Janus K, Sworakowski J, Generali G, Capelli R, Muccini M. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 3106–3114
- 76 Zhang H, Hui J, Chen H, Chen J, Xu W, Shuai Z, Zhu D, Guo X. *Adv Electron Mater*, 2015, 1: 1500159
- 77 Zhang H, Guo X, Hui J, Hu S, Xu W, Zhu D. *Nano Lett*, 2011, 11: 4939–4946
- 78 Yager KG, Barrett CJ. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2006, 182: 250–261
- 79 Bandara HMD, Burdette SC. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1809–1825
- 80 Chen Y, Li C, Xu X, Liu M, He Y, Murtaza I, Zhang D, Yao C, Wang Y, Meng H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 7305–7314
- 81 Tseng CW, Huang DC, Tao YT. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 5483–5491
- 82 Crivillers N, Orgiu E, Reinders F, Mayor M, Samori P. *Adv Mater*, 2011, 23: 1447–1452
- 83 Raimondo C, Crivillers N, Reinders F, Sander F, Mayor M, Samori P. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 12375–12380
- 84 Tian J, Fu L, Liu Z, Geng H, Sun Y, Lin G, Zhang X, Zhang G, Zhang D. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1807176
- 85 Tian J, Liu Z, Jiang W, Shi D, Chen L, Zhang X, Zhang G, Di C, Zhang D. *Angew Chem*, 2020, 132: 13948–13955
- 86 Tian J, Liu Z, Wu C, Jiang W, Chen L, Shi D, Zhang X, Zhang G, Zhang D. *Adv Mater*, 2021, 33: 2005613
- 87 Tian H, Yang S. *Chem Soc Rev*, 2004, 33: 85–97
- 88 Abe S, Uchida K, Yamazaki I, Irie M. *Langmuir*, 1997, 13: 5504–5506
- 89 Irie M, Lifka T, Uchida K, Kobatake S, Shindo Y. *Chem Commun*, 1999, 8: 747–750

Organic field-effect transistors based on organic and polymeric semiconductors and photochromic molecules

Jianwu Tian^{1,2}, Deqing Zhang^{1,2*}

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Organic Solids Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² School of Chemistry, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: dqzhang@iccas.ac.cn)

Abstract: As one of the most important research branches of organic electronics, organic field-effect transistors (OFETs) have received widespread attention in recent years. With the diversification of application scenarios, it is highly demanding for multi-functional field-effect transistors, especially those that show responsive and storage functions to specific external stimuli; thus they are potentially useful in sensory nerves, non-volatile memory devices, *etc.* The common strategy towards optically tunable organic field-effect transistors is to incorporate photochromic molecules that can switch between two states under specific light irradiation, and to use the different properties of the respective two states to affect the carrier transporting processes of OFETs, and then to realize the optically tunable devices. In this review, we discuss the progress and perspectives of optically tunable field-effect transistors by using three types of photochromic molecules.

Keywords: organic/polymeric semiconductors, organic field-effect transistors, optically tunable performances, photochromic molecules

doi: [10.1360/SSC-2021-0199](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0199)