分子量对共轭高分子薄膜结构和电学性能的影响

李赛萌¹, 韩洋^{1,3}, 叶龙^{1,2,3*}

1. 天津大学材料科学与工程学院, 天津市材料复合与功能化重点实验室, 天津 300350

2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 应用光学国家重点实验室, 长春 130033

3. 天津大学, 天津市分子光电科学重点实验室, 天津 300350

*通讯作者, E-mail: yelong@tju.edu.cn

收稿日期: 2021-07-05; 接受日期: 2021-09-15; 网络版发表日期: 2021-10-28

国家自然科学基金(编号: 52073207)和应用光学国家重点实验室开放基金(编号: 2021E7-0035)资助

摘要 共轭高分子是由碳、氢、氮、硫等元素构成的软物质材料, 在柔性显示、逻辑电路、光伏面板为代表的印刷电子产业中具有巨大的应用前景. 分子量的变化可以直接影响共轭高分子的固态微观结构, 进而影响其光电性能. 本文依次阐述了分子量对无定形共轭高分子、次晶性共轭高分子和半结晶共轭高分子的薄膜聚集态结构以及电荷传输性能的影响规律. 随后对分子量、微结构以及太阳能电池和薄膜晶体管性能的关系进行了总结. 最后, 对目前亟待解决的科学问题和未来的发展方向进行了展望. 希望通过评述共轭高分子的分子量这一重要结构参数的研究进展, 帮助读者加深对分子量的影响机制的理解, 进一步为调控有机光电薄膜的结构与性能提供指导.

关键词 共轭高分子, 分子量, 聚集态结构, 迁移率, 能量转换效率

1 引言

高分子是由许多相同结构单元的小分子通过化学键连接而成、分子量在10000以上的化合物^[1]. 分子量作为高分子的一个重要结构参数, 对高分子材料的玻璃化转变温度 T_g 、熔点 T_m 、结晶温度 T_c 、特性黏度 $[\eta]$ 等基本物理性质具有显著影响^[2,3]. 例如, 不同分子量的聚乙烯, 其物理性质千差万别, 因而用途也不同^[4]. 分子量较低的聚乙烯蜡用作润滑剂, 分子量较高的聚乙烯可用作薄膜、板材等, 而超高分子量聚乙烯则是一种具有优异综合性能的热塑性工程塑料.

自2000年Alan J. Heeger、Alan G. MacDiarmid和

Hideki Shirakawa发现导电高分子以来, 探索 and 开发新结构的共轭高分子材料已成为国际上重要的研究领域^[5]. 共轭高分子半导体材料因其来源丰富、质轻、柔性和可大面积印刷等优点^[6], 在有机薄膜晶体管(OTFT)^[7,8]、有机太阳能电池(OPV)^[9~11]、有机发光二极管(OLED)^[12,13]和有机光探测器(OPD)^[14]等光电功能器件中具有巨大的应用潜力. 随着 π -共轭聚合物的性能不断提高和应用领域的不断扩大, 理解和调控各种材料结构参数对共轭高分子研究十分重要. 通过活性层聚合物材料的分子设计(共轭主链调控、烷基侧链优化等)和加工方法的优化(溶剂选择、热退火、溶剂蒸气退火、液体或固体添加剂等)可以实现对薄膜固

引用格式: Li S, Han Y, Ye L. Effect of molecular weight on microstructure and electrical properties of conjugated polymer films. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 523–535, doi: 10.1360/SSC-2021-0159

态微结构的调控^[15], 而分子量作为材料的一个重要结构参数, 也可以调节高分子薄膜聚集态结构, 进而影响其电学性能^[16,17]. 共轭高分子的分子量可以通过聚合反应条件(如聚合反应时间、催化剂、单体原料的纯度、当量比、分级等)进行控制^[13,14]. 分子量对高分子的光学、热学、力学等性能的影响机制已经有了详细的研究^[4,18,19], 但研究人员对分子量如何影响共轭高分子的聚集态结构以及光电性能这一问题的认识还十分有限. 鉴于此, 本文对近10年来共轭高分子及其共混薄膜的分子量影响机制的研究进行系统评述. 共轭高分子可根据结晶性(或分子有序性)可分为无定形共轭高分子、次晶性共轭高分子和半结晶共轭高分子^[20](图1). 结晶性的差异反映了共轭高分子微观结构的差异, 因此分子量对其薄膜的影响机制也各不相同. 据此, 本文将详细讨论分子量对不同结晶性的共轭高分子的薄膜微结构和光电性能(特别是太阳能电池和薄膜晶体管性能)的影响, 以期对调控单组分和多组分共轭高分子薄膜的微结构与光电性能提供科学指导.

2 无定形共轭聚合物薄膜的分子量影响机制

引达省(IDT)基无定形共轭共聚物由于具有良好的场效应晶体管性能和光伏性能而备受关注^[22,23]. 茚并二噻吩共苯并噻二唑(IDTBT)是一种低能量无序度和高载流子迁移率(可达 $3.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)的无定形共轭聚合物^[24], 且通过材料纯化和器件优化可以实现6.5%的能量转换效率(PCE)^[25]. 在IDTBT中, 沿着共轭骨架的有效电荷传输是准一维的, 因此, 对于无定形共轭聚合物, 较长的聚合物主链有利于电荷的有效传输^[22].

在聚合物:富勒烯体系太阳能电池中, 开路电压(V_{OC})随给体分子的最高被占据分子轨道(HOMO_D)和受体分子的最低未被占据分子轨道(LUMO_A)之间的能量差的变化而变化^[26]. 在开路条件下吸收与发射的光子通量完全平衡且只发生辐射复合时, 才可能获得最高 V_{OC} ($V_{\text{OC, rad}}$), 即辐射极限^[27]. 因此, 减少非辐射损失提高 V_{OC} 是有机光伏领域的重点发展方向之一. Baran等^[28]研究了分级对IDTBT:PC₇₁BM太阳能电池的能量损失和电荷传输过程的影响. 比较了非分级(NF)、低分子量(LM_w)和高分子量(HM_w)的IDTBT迁

图1 三类共轭高分子(无定形(a)、次晶性(b)、半结晶(c))的薄膜微结构示意图^[21] (网络版彩图)

Figure 1 Microstructures of conjugated polymer films. Representative of microstructures of (a) amorphous, (b) paracrystalline, and (c) semicrystalline polymer films ^[21] (color online).

移率-载流子寿命的乘积($\mu\tau$)来衡量载流子收集效率, 评估载流子动力学对太阳能电池性能的影响. 短路电荷提取和光照线性增压载流子瞬态法(photo-CELIV)等分析表明, 不同体系的迁移率基本相同, 而载流子寿命的分子量依赖性较强. 相对于IDTBT-LM_w和IDTBT-NF聚合物制备的PSCs, IDTBT-HM_w:PC₇₁BM的载流子收集能力和寿命都明显提高(图2a), 这同时也会导致短路电流密度(J_{SC})的增加. 电致发光光谱(EL)和傅里叶变换光电流光谱结果表明, 非辐射损失随分子量的增加而减小. 此外, 他们利用非辐射复合和电致发光之间的关系, 系统地解释了IDTBT-HM_w:PC₇₁BM太阳能电池的能量损失和电荷传输, 同时为该体系中观察到的分子量对器件性能的提高提供了系统的解释.

一般情况下, 杂质、缺陷和链端等充当激子复合中心, 影响有机太阳能电池的 V_{OC} 、 J_{SC} 和填充因子(FF)等性能参数, 最终导致器件性能衰减. Ashraf等^[25]对一系列IDT基给体-受体(D-A)共轭聚合物(如IDTBT)进行分级, 并研究聚合物纯化和分子量对其器件性能的影响. 将纯化后的IDTBT与PC₇₁BM共混制备太阳能电池器件. 与未纯化的IDTBT:PC₇₁BM共混体系相比, 纯化后的IDTBT:PC₇₁BM共混薄膜相形态得到优化, 器件性能也有显著改善, 在三个分子量不同的体系中随着IDTBT分子量的增加, V_{OC} 几乎没有变化, 但 J_{SC} 显著提高, 电流密度与电压(J - V)特性曲线和外量子效率(EQE)曲线表明, 载流子数目增多和双分子复合减少的双重效应可能导致光电流的增强, 最终导致IDT-BT-HM_w具有6.5%的PCE.

Intemann等^[29]研究了一种Se取代IDT基聚合物PIDT-DFBT, 以减小光吸收带隙, 提高载流子迁移率, 进而提高PIDT-DFBT:PC₇₁BM体系的光伏性能. PIDT-DFBT的空穴迁移率 μ_{h} 和电子迁移率 μ_{e} 分别为0.002和

图 2 (a) 电致发光光谱、载流子迁移率, 以及 ΔV_{OC} 与 IDTBT-NF、-LM_w和-HM_w的关系^[25]; (b) PIDT-DFBT与不同分子量的PIDSe-DFBT的PCE^[29](网络版彩图)

Figure 2 (a) The relational graph of electroluminescence spectra, carrier mobility and ΔV_{OC} with IDTBT-NF, -LM_w and -HM_w [25]; (b) PCE of PIDT-DFBT and PIDSe-DFBT of different molecular weights [29] (color online).

0.008 cm²/(V s), 而PIDSe-DFBT的 μ_h (0.15 cm²/(V s))和 μ_e (0.064 cm²/(V s))均比PIDT-DFBT高. 迁移率的增加使得光伏器件的PCE提高到6.8%. 此外, 他们通过研究发现PIDSe-DFBT载流子迁移率和聚合物薄膜的吸光系数具有较强的分子量依赖性, 分子量每增加15 kg/mol, 薄膜的光吸收系数增加25%. 随着PIDSe-DFBT分子量的提高, 吸收系数和空穴迁移率提高, 同时 J_{SC} 、FF也会提高, 最终导致光伏性能显著提高(图2b). 这表明了实现聚合物的高分子量在高性能OPV中的潜力.

对于无定形共轭聚合物, 沿着共轭骨架的有效电荷传输是准一维的, 因此, 较长的聚合物主链有利于电荷的有效传输. 同时, 关于无定形共轭聚合物电学性能的分子量依赖性的相关研究较为有限, 这仍是今后研究的重要方向之一.

3 次晶性共轭聚合物薄膜的分子量影响机制

吡咯并吡咯二酮(DPP)基聚合物分子紧密的 π - π 堆积结构和良好的平面性使其具有长程有序结构^[30,31], 是典型的次晶性共轭聚合物. DPP基的共轭D-A共聚合物广泛应用于高迁移率OTFTs, 在已报道的基于DPP的聚合物中, DPP和噻吩衍生物的交替共聚物易于合成, 空穴迁移率超过10 cm²/(V s)^[30,32,33].

本课题组^[34]以不同数均分子量(M_n)的高迁移率DPP基共轭聚合物(PDPPT3)为模型体系(图3a), 测定了6批数均分子量分别为8、39、88、123、146和

图 3 (a) PDPPT3的分子结构式; (b) 饱和空穴迁移率与 M_n 的关系图; (c) 不同分子量的PDPPT3的AFM图^[34](网络版彩图)

Figure 3 (a) The molecular structure of PDPPT3; (b) plot of saturation hole mobility against M_n ; (c) AFM images of the films of PDPPT3 with different molecular weights [34] (color online).

151 kg/mol的PDPPT3的电学性能、薄膜相形态和力学参数, 探讨了分子量对其电学性能的影响. 研究表明, 薄膜晶体管的空穴迁移率在中等分子量(88 kg/mol)聚合物时达到最大值(图3b). P-8k聚合物链长较短, 分子链排列有序, 且结晶度较高, 导致晶界处相区不连续, 限制了载流子的传输. 在P-39k中, 随着聚合物链长的增长, 除了形成有序相外, 还会形成少量tie链和缠结, 致使迁移率稍有提高. 在P-88k中, 分子链进一步加长, 在晶相之间形成互穿网络, 同时形成较多的tie链和缠结, 因此可以进一步提高分子的迁移率(图3c). 可以推断其临界分子量接近88 kg/mol, 当分子量大于100 kg/mol时, 较长的分子链容易相互缠结, 由于链段运动受动力学限制, 使更多的无序结构和缠结占据了薄膜的主导地位, 从而导致迁移率急剧下降.

Niu等^[35]制备了4批数均分子量(M_n)在20~100 kg/mol之间的DPP基聚合物(P2TDPP2TFT4) (图4a), 详细探讨了分子量与聚合物性质以及电学性能之间的关系. 他们认为不同分子量聚合物薄膜形貌的差异是导致载流子传输性能显著差异的根本原因. 因此, 他们对P1~P4薄膜的表面形貌和分子堆积结构进行了系统的研究. 掠入射X射线衍射(GIXD)结果表明, 对于低分子量的P1和P2薄膜, 未退火前, 在 q_z 方向上表现出高度有序的片晶结构, 退火后, 随着衍射强度的提高, 片层排列的有序度进一步提高. 相比之下, 高分子量聚合物的衍射强度相对较低(图4c). 随着聚合物分

图 4 (a) P2TDPP2TFT4的分子结构式; (b) 聚合物片层间距、(200)峰的半峰宽和迁移率与P2TDPP2TFT4分子量的关系; (c) P1~P4薄膜经过和未经过热处理的2D GIXD二维图^[35](网络版彩图)

Figure 4 (a) The molecular structure of P2TDPP2TFT4; (b) the relationship between the lamellar spacing of the polymer, the half-peak width of peak (200) and the mobility of the polymer and the molecular weight of P2TDPP2TFT4; (c) 2D GIXD images of P1~P4 films with annealed treatment and without annealing ^[35] (color online).

子量的增加, (200)峰的半峰宽(FWHM)显著增加, 这表明该体系中低分子量的聚合物有序度更高, 可以形成更有序的片层堆积(图4b)。然而, 共存的edge-on和face-on堆积结构形成三维电荷传输网络, 实现高效的电荷传输。因此需要较高的分子量(通常为50~60 kg/mol)使聚合物链可以同时贯穿晶相和非晶相, 从而在链段水平高效的电荷传输。

4 半晶性共轭聚合物薄膜的分子量影响机制

半晶性共轭聚合物分子量的变化可以直接影响其固态微观结构^[36]。以典型的半晶性共轭高分子聚(3-己基噻吩)(P3HT)为例, Stingelin等^[3,37]研究表明, 随着分子量的增加, 分子链的缠结密度增加, 会形成大面积的非晶区域, P3HT的微观结构从晶体结构演变为缠结、tie链相互连接的两相。这种微观结构的变化导致了电学性能的差异。

Dixon等^[37]认为, 分子量不仅会影响P3HT的迁移率和固态微结构, 同时也会对体系中的双分子复合速

率有显著影响。因此他们采用重均分子量 M_w 为14~331 kg/mol不等的P3HT, 研究固态微结构的变化对P3HT迁移率和双分子复合的影响。对于低分子量的P3HT, 空穴迁移率适中, 随着分子量的增加, 聚合物分子链发生折叠和缠结, 空穴迁移率略有下降, 分子量增大至聚合物结晶的分子量(48 kg/mol)时迁移率升高到最大值。分子量的进一步增加导致迁移率轻微下降, 在 M_w 为331 kg/mol时达到稳定。纯聚合物会在晶界处和高度无序相产生固定电子和暗流电子。在低分子量聚合物中, 单相的无定形结构不会阻碍空穴和电子的复合, 然而, 在较高的分子量($M_w > 40$ kg/mol)下, 形成的晶相和非晶相组成的两相结构会使两相间会出现能量差异, 空穴优先被拉入结晶相, 进而实现了可移动的空穴与固定电子和暗流电子的分离。随着分子量的提高, 结晶度也进一步提高, 这使得空穴可以驻留在结晶相, 并沿着聚合物分子主链传输。这种空间物理分离会降低电子与空穴的复合概率, 导致次级郎之万复合。

控制分子链的自组装结构是优化薄膜微观结构和载流子迁移率的关键。Gasparini等^[38]对PBTTT-C12进

行分级, 得到了一组数均分子量 M_n 为5.8~151 kg/mol且聚合物分散性指数(PDI)较低的PBTTT-C12, 研究分子量对薄膜形貌和晶体管性能的影响. 原子力显微镜(AFM)图像表明(图5b), 不同分子量的薄膜形貌可大致分为三个区域: 纤维形貌区(约5~20 kg/mol)、阶梯形貌区(20~50 kg/mol)和粗糙形貌区(50~150 kg/mol). 结合GIXRD分析结果, PBTTT-C12分子量过高时因存在大量链缠结而使薄膜的结晶度降低. 对于低分子量薄膜, 器件性能随着聚合物链长的增加而迅速提高, 阶梯形貌的薄膜晶体管性能最好, 而分子量为80 kg/mol的聚合物虽不表现为阶梯形貌, 但也有较好的性能(图5a). 此外, 他们仅通过将5 wt%的高分子量聚合物掺入低分子量的薄膜中, 证明了即使在未形成阶梯形貌的情况下, 也可以显著提高低分子量材料的载流子迁移率. 这对提高低分子量共轭聚合物半导体材料的可加工性和晶体管性能提供了一种可行的途径.

PC₆₁BM及PC₇₁BM等富勒烯基受体存在可见光谱区域吸收较弱、带隙可调节性差和相形态不稳定等问题^[39,40], 而非富勒烯小分子由于能够克服富勒烯的缺点而备受关注^[41-43]. 本课题组^[44]通过直接芳基化缩聚制备了 M_w 为8.9~89.1 kg/mol的5批P3HT, 详细研究了P3HT与非富勒烯受体ZY-4Cl的相互作用和光伏性能之间的关系. 热力学分析表明, P3HT:ZY-4Cl共混体系的Flory-Huggins相互作用参数 χ_{aa} 随着P3HT分子量的增加而显著提高(图6a). 说明给受体间热力学相容性逐渐降低, 这可能会导致给受体薄膜中相分离程度增大, 在5种P3HT:ZY-4Cl共混体系中, 随着分子量的增加, 相区尺寸先减小后增大(图6d). 其中分子量为26 kg/mol的P3HT与ZY-4Cl的共混薄膜中P3HT的结晶度最高, π - π 堆积最有序, 同时AFM图像(图6c)表明, 随着P3HT分子量增大, 共混薄膜的表面粗糙度也呈现先减小后增大的趋势, 分子量为25.5 kg/mol的P3HT与ZY-4Cl的共混薄膜的表面粗糙度最低, 这减少了活性层和金属电极界面的载流子陷阱, 且该共混薄膜具有合适的相分离结构, 有利于激子的解离和传输, 同时太阳能电池器件的 J_{sc} 、FF和PCE最高(可达9.6%, 图6b). 同时, 他们发现P-26K:ZY-4Cl共混体系的相区尺寸仍然大于激子扩散长度(~20 nm). 因此, 进一步减小相区尺寸将优化这类OPV器件的光伏性能.

充足的电子传输通道是制备高效率PSCs的必要

图5 (a) 不同分子量的PBTTT-C12载流子迁移率变化曲线; (b) 不同分子量的PBTTT-C12的薄膜形貌变化^[38](网络版彩图)

Figure 5 (a) Carrier mobility curves of PBTTT-C12 with different molecular weights; (b) morphologies of pbTTT-C12 films with different molecular weights ^[38] (color online).

条件. Ye等^[45]以4批结晶性较强的多分散系数相似但分子量不同的PBDB-TF (MW_x, $x=1\sim4$)作为模型体系, MW1~MW4的数均分子量分别为51.2、39.5、30.8、27.6 kg/mol. 他们结合多种表征技术分析纳米、介观尺度上的形貌参数, 并从热力学和动力学角度全面理解其构效关系, 深入研究分子量对器件性能及薄膜形貌的影响. 飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)监测到不同分子量的共混体系具有相同的Flory-Huggins相互作用参数 χ , 且该体系为高 χ 体系.

此外, GIWAXS结果表明, MW_x:IT-4F共混薄膜的分子堆积、分子有序性、垂直相梯度分布表现出类似的特征. 而R-SoXS研究表明, 共混薄膜的相尺度和相纯度均随聚合物分子量的增加而降低. 因为不同分子量的共混体系都具有相同的Flory-Huggins参数 χ (~2.3), 所以热力学不是主导微观形貌的关键因素. 为此他们提出动力学调控形貌的机理. 如图7b所示, 最高分子量的MW1体系由于溶解度低, 在成膜过程中聚合物析出最快, 相纯度易于被限制在接近渗透阈值的非平衡态, 从而获得了最高的FF和PCE (超过13%). 相反, 低分子量的MW3和MW4聚合物由于溶解度更低, 聚合物析出时间更长, 发生相分离后混合相的相纯度更靠近双节线平衡组成, 因而相纯度最高. 过高的相

图 6 (a) 不同分子量P3HT:ZY-4Cl共混体系的 χ_{aa} ; (b) P3HT:ZY-4Cl共混体系 V_{oc} , J_{sc} , FF, PCE与P3HT分子量的关系; (c) 不同分子量P3HT:ZY-4Cl共混薄膜的AFM图像; (d) 不同分子量P3HT:ZY-4Cl共混薄膜的投射垫子显微镜(TEM)图像^[44] (网络版彩图)

Figure 6 (a) The χ_{aa} of P3HT:ZY4Cl with different molecular weights; (b) the relationship between V_{oc} , J_{sc} , FF, PCE and molecular weight of P3HT with different molecular weight P3HT:ZY-4Cl blend systems; (c) AFM images of different molecular weight P3HT:ZY-4Cl blend films; (d) TEM images of different molecular weight P3HT:ZY-4Cl blend films ^[44] (color online).

图 7 (a) PBDB-TF(MW_x):IT-4F器件的 J - V 特性曲线; (b) MW_x:IT-4F共混物的成膜动力学和热力学 χ - ϕ 相图; (c) PBDB-TF(MW_x)的2D-GIWAXS图像^[45] (网络版彩图)

Figure 7 (a) J - V characteristic curves of PBDB-TF (MW_x):IT-4F devices; (b) χ - ϕ phase illustration of MW_x:IT-4F blend formation kinetics and thermodynamics; (c) 2D-GIWAXS images of PBDB-TF (MW_x) ^[45] (color online).

纯度不利于获得高的 J_{sc} 和FF. 鉴于此, 他们指出高 χ 体系要取得高效率, 其相纯度需要通过动力学方式淬灭

在特定的非平衡态组成(接近渗透阈值). 由于PBDB-TF及其衍生物是有机太阳能电池领域中使用最广泛

的一类聚合物给体材料, 该工作中获得的指导规律可以拓展到很多聚合物: 非富勒烯体系(特别是高 χ 体系)的研究中. 需要指出的是, 这些高效率体系的最佳形貌需要在动力学上“锁定”方能保持稳定. 这一研究为非富勒烯太阳能电池的热力学和动力学提供了一个全面的见解.

段春晖等^[46]研究了结晶性较强的聚合物给体 PBDB-T4Cl5S 的分子量对活性层的形貌演变、器件性能和稳定性的影响. 通过选用不同分子量(17~98 kg/mol)的宽带隙聚合物给体 PBDB-T4Cl5S 与非富勒烯受体 Y6 共混, 实现了较高的 PCE (16.3%). 随着聚合物分子量的增加, PBDB-T4Cl5S:Y6 共混体系的 PCE 先增大后减小, 在中等分子量(53 kg/mol)达最大值(16.3%) (图8a). 随着分子量的增加, 聚合物在溶液中的聚集增强, 固相排列更为有序, face-on/edge-on 的比例逐渐增加(图8c), 使得 PSCs 的 J_{sc} 和 FF 均逐渐升高, 同时共混体系的热稳定性随聚合物分子量的增加而逐渐增加. 形貌分析表明, 共混薄膜在 PBDB-T4Cl5S 为 53 kg/mol 时, 相纯度较高, 这提高了载流子的迁移率, 抑制了双分子复合, 器件性能随之提高. 同时他们使用 Flory-Huggins 参数 χ 描述了共混体系相容性的重要作用, 中等分子量(30 kg/mol)的 PBDB-T4Cl5S 和 Y6 之间

的混溶性最好(图8b), 这有利于将共混薄膜中孤立的 Y6 相的尺寸降低到渗透阈值以下, 从而减少影响电荷传输的载流子陷阱, 因此表现出最佳的热稳定性. 通过对聚合物给体分子量的精细控制, 将给受体之间的混溶性控制在最佳状态, 有助于实现 PSCs 的高性能和长期稳定性.

全聚合物太阳能电池(all-PSCs)因具有良好的形态稳定性和优异的力学性能等独特优势而受到广泛关注^[47,48]. 使用 n 型半导体聚合物材料代替富勒烯^[49]或者非富勒烯小分子^[50,51]作为电子受体的 all-PSCs 体系具有一些独特的优势: (1) 半导体聚合物在可见光区域具有较高的吸收系数^[52,53]; (2) 聚合物能更有效地调节能级. 低 LUMO 能级的受体可以更有效地在给体/受体界面诱导电荷分离, 但可能会降低 V_{oc} ^[54]; (3) 聚合物-聚合物共混体系具有良好的溶液成膜性, 这有利于制备大面积 OPV 器件.

N2200 是结晶性较强且研究最广泛的 n 型聚合物半导体之一, 在全聚合物太阳能电池中具有广泛应用^[17,48,55,56]. Yan 等^[55]通过明确 N2200 在形成渗透网络时的分子链发生缠结的临界分子量(M_c), 提高了其电荷迁移率, 从而提升了 J51:N2200 共混体系的光伏性能. 他们通过研究不同分子量(M_w)的 N2200 (分别为

图 8 (a) 不同分子量的 PBDB-T4Cl5S:Y6 共混 PSCs 的 J - V 特性曲线; (b) 不同分子量的 PBDB-T4Cl5S 相演变规律; (c) 不同分子量的 PBDB-T4Cl5S 的 2D-GIWAXS 图像^[46] (网络版彩图)

Figure 8 (a) J - V characteristic curves of different molecular weight PBDB-T4Cl5S:Y6 blend devices; (b) phase evolution of PBDB-T4Cl5S with different molecular weights; (c) 2D-GIWAXS images of PBDB-T4Cl5S with different molecular weights^[46] (color online).

17、28、57、96和110 kg/mol), 发现随着N2200分子量的增加, N2200的构象可以分为三个范围: N2200_{17k}和N2200_{28k}的分子链呈现为刚性的棒状结构; N2200_{57k}和N2200_{96k}由于分子链增长而刚性减弱, 呈现为刚性链结构; 而N2200_{110k}大于 M_c , 分子链发生缠结。当N2200分子量大于 M_c 时, 分子链之间会发生聚集, 这会导致渗透网络的形成, 这种结构可以有效地减小相分离尺寸(图9c), 提高相纯度, 使薄膜更倾向于face-on取向, 同时形成有效的电荷传输路径。电荷在电子和空穴之间的迁移率更加平衡, PCE从5.87% (J51:N2200_{17k}) 提高至8.28% (J51:N2200_{110k}) (图9b)。

聚合物受体电子传输能力较差是制约全聚合物太阳能电池性能的因素之一, 而共轭聚合物的渗透网络可以促进载流子传输。因此, 通过选择合适分子量的聚合物受体来实现渗透网络结构, 可以为高性能全聚合物太阳能电池的制备提供指导。

Tran等^[57]通过直接芳基化缩聚合成了6批结晶性较强的聚合物受体双苯-萘二酰亚胺共聚物(PNDIBS, 图10a)。其数均分子量为21~127 kg/mol, 并研究了PNDIBS分子量对PBDB-T:PNDIBS全聚合物太阳能电池的电荷传输、共混形态和光伏性能的影响。随着PNDIBS分子量的增加, PBDB-T:PNDIBS共混薄膜的相尺寸逐渐增大, 结合photo-CELIV分析, 可以得出中等相区尺寸(30~40 nm)的PBDB-T:PNDIBS共混薄膜更有利于激子解离和电荷的产生, 分子量较小时激子

易发生复合, 分子量较大时共混薄膜相分离尺寸较大(图10c)且结构相对无序, 会抑制激子扩散到给受体界面, 从而影响光伏性能。PBDB-T:PNDIBS共混体系的PCE随 M_n 的增加而先增加后降低, 在 M_n 为55 kg/mol时达到最大值(10.2%) (图10b), 同时共混薄膜形成了以face-on取向为主的双连续相。这与该临界分子量下的共混体系的电荷传输性质、光物理和形态的结果相吻合。这些结果表明, 调控聚合物的分子量对优化全聚合物太阳能电池的相形态、电荷传输和光电转化效率具有重要意义。

Min等^[58]制备了一系列不同分子量的聚合物受体PYT (结构式如图11a), 分子量从低到高分别为PYT_L、PYT_M和PYT_H, 通过调控聚合物分子的结晶度和相容性, 研究PYT的分子量对PM6:PYT共混体系太阳能电池器件性能的影响。他们观察到器件性能对聚合物受体PYT的分子量有明显的依赖性。经优化, 采用中等分子量的PYT_M制备的器件性能最佳, 效率为13.44%, 优于PYT_L (12.55%)和PYT_H (8.61%) (图11b)。AFM图像表明, PM6:PYT_L和PM6:PYT_M共混体系形成了双连续互穿网络的相分离结构, 更有效地促使激子解离和电荷生成, 抑制载流子复合, 减少能量损失, 进一步形成更好的共混形态与合适的相分离尺寸, 因此具有较高的载流子迁移率和器件性能。随着分子量变大, PM6:PYT_H共混体系的相区尺寸变大(长度可达数百纳米), 相分离更为显著, 不利于激子的扩散, 显著影响器

图9 (a) J51和N2200的分子结构式; (b) J51与不同分子量N2200共混器件的 J - V 特性曲线; (c) J51与不同分子量N2200共混薄膜的AFM图像^[55](网络版彩图)

Figure 9 (a) Molecular structures of J51 and N2200; (b) J - V characteristic curves of J51 and N2200 blends with different molecular weights devices; (c) AFM images of J51 and N2200 blends in thin films of different molecular weights [55] (color online).

图 10 (a) PBDB-T和PNDIBS的分子结构式; (b) PBDB-T与不同分子量PNDIBS共混体系的 J - V 特性曲线; (c) PBDB-T与不同分子量PNDIBS共混薄膜的AFM图像; (d) PBDB-T与不同分子量PNDIBS共混薄膜的2D-GIWAXS图像^[57](网络版彩图)

Figure 10 (a) Molecular structures of PBDB-T and PNDIBS; (b) J - V characteristic curves of PBDB-T:PNDIBS and PNDIBS blends of different molecular weights; (c) AFM images of PBDB-T and PNDIBS blend films with different molecular weights; (d) 2D-GIWAXS images of PBDB-T and PNDIBS blend films with different molecular weights ^[57] (color online).

图 11 (a) PYT的分子结构式; (b) PM6与不同分子量PYT共混体系的 J - V 特性曲线; (c) PM6与不同分子量PYT共混薄膜的微结构示意图^[58](网络版彩图)

Figure 11 (a) Molecular structure of PYT; (b) J - V characteristic curves of PM6 and different molecular weight PYT blend films; (c) microstructure diagram of PM6 and different molecular weight PYT blend films ^[58] (color online).

件的 J_{SC} 和FF, 表现出非常差的器件效率. 为了进一步分析不同共混体系的相形态, 他们使用Flory-Huggins参数 χ 描述了相容性的关键作用. PM6:PYT_H共混体系的 χ 较PM6:PYT_L和PM6:PYT_M共混体系较大, 意味着

共混体系发生显著的相分离. 同时GIWAXS分析表明, 当与PM6共混时, PYT_L和PYT_M分子较PYT_H分子更易形成有序的排列. 该工作强调了聚合物的分子量在高性能all-PSCs中的重要性.

5 总结与展望

本文系统地总结了过去10年报道的共轭高分子及其共混薄膜的分子量影响机制。分子量作为高分子的一个重要结构参数, 可以影响分子堆积方式以及薄膜聚集态结构, 从而影响共轭聚合物半导体材料的电荷传输性能。对于结晶性不同的共轭聚合物, 分子量对其薄膜微观结构和电学性能的影响作用不同。

本文依次阐述了分子量对无定形共轭高分子、次晶性共轭高分子和半结晶共轭高分子的薄膜聚集态结构以及电荷传输性能的影响规律, 然后对分子量、聚集态结构以及器件(太阳能电池和薄膜晶体管)性能的关系进行了总结。

在薄膜晶体管中, (1) 对于无定形聚合物, 由于聚合物分子难以结晶, 因此随着分子量的增大, 有效共轭长度一般随之增长, 这有利于载流子的链内电荷传输, 同时有利于提高载流子迁移率。(2) 对于次晶性和半晶性共轭聚合物, 存在一个使电学性能最佳的分子量 M_t 。聚合物会在 M_t 时形成合适的晶区尺寸, 且晶区之间通过tie链连接, 分子量过低时, 无法形成tie链, 不利于电荷传输; 分子量过高时, 长分子链会导致分子间发生缠结, 从而使薄膜结晶度降低, 同样不利于电荷传输。

就太阳能电池而言, (1) 对于无定形聚合物, 随着分子量的增大, 有效共轭长度一般随之增长, 这有利于载流子的收集和传输, 同时有利于 J_{sc} 和FF的提高, 最终导致器件光伏性能的提高。(2) 对于次晶性和半晶性共轭聚合物, 同样也存在一个使电学性能最佳的分子量 M_t 。聚合物会在 M_t 时形成合适的相分离结构, 可以更有效地促使激子解离和电荷生成, 减少能量损失, 抑制载流子复合, 进一步形成到更好的共混形态与合适的相分离尺寸, 因此具有较高的载流子迁移率和较好的器件性能。分子量过低时, 虽然共混体系的相分

离结构可以促进激子的有效扩散和解离, 但同时激子也易发生复合, 导致器件光伏性能变差; 分子量过高, 共混体系相分离尺寸较大, 不利于激子扩散到给受体界面, 同样会降低器件光伏性能。

综上所述, 我们认为未来该领域的研究可以集中在一下三个方面: (1) 分子量对均聚物体系的薄膜微结构和电学性能的影响已被广泛研究, 但其对D-A共轭聚合物的影响机制研究还较为有限。(2) 溶液聚集在共轭聚合物电荷传输过程中的作用越来越受到人们的关注。研究表明, 溶液聚集态结构对薄膜中的电荷传输和器件性能起着至关重要的作用^[59]。溶液聚集态结构可以作为分子量和薄膜结构的桥梁, 更好地解释分子量对聚集态结构的影响。通过优化共轭聚合物的分子量调控溶液态聚集和薄膜微结构, 从而提升有机电子器件的性能。(3) 共轭聚合物的分子量分布较宽, 是不同分子量组分的混合物。分子量分布作为聚合物基本的结构参数之一, 同样对聚集态结构和电学性能有着显著的影响。低分子量的聚合物链可以聚集并形成有序的晶相, 而高分子量的聚合物可以作为tie链连接晶相和非晶相, 并形成交联网络。因此, 阐明分子量分布对电学性能的影响机制有利于更全面地理解分子量-聚集态结构-电学性能之间的关系。

半导体聚合物在器件中的电荷传输通常与薄膜中聚合物链的堆积方式有关, 而分子量可以直接影响聚合物链间的相互作用和分子堆积结构, 从而影响器件性能。探索分子量对不同结晶性的共轭聚合物薄膜微观结构和电学性能的影响, 阐明分子量对不同共轭高分子载流子传输能力的影响机制, 理解材料结构与性能的关系, 并建立普适性的构效关系和理论模型, 有利于指导OTFTs和OPVs性能的进一步提升, 同时对其其他光电器件的研究也有重要参考价值。

致谢 本文得到天津大学高分子材料研究所博士生刘洋、彭忠祥、鲜开虎、周康康和高梦圆以及硕士生齐清春、杨玄同的修改意见和建议, 特此一并致谢。

参考文献

- 1 Hermant CC. *Polymer Chemistry*. New York: Oxford, 2018
- 2 Michael R, Colby RH. *Polymer Physics*. Oxford, 2003
- 3 Koch FPV, Rivnay J, Foster S, Müller C, Downing JM, Buchaca-Domingo E, Westacott P, Yu L, Yuan M, Baklar M, Fei Z, Luscombe C,

- McLachlan MA, Heeney M, Rumbles G, Silva C, Salleo A, Nelson J, Smith P, Stingelin N. *Prog Polym Sci*, 2013, 38: 1978–1989
- 4 Balani K, Verma V, Agarwal A, Narayan R. *Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective*. Wiley-American Ceramic Society, 2015
- 5 Huang F, Bo Z, Geng Y, Wang X, Wang L, Ma Y, Hou J, Hu W, Pei J, Dong H, Wang S, Li Z, Shuai Z, Li Y, Cao Y. *Acta Polym Sin*, 2019, 50: 988–1046 (in Chinese) [黄飞, 薄志山, 耿延候, 王献红, 王利祥, 马於光, 侯剑辉, 胡文平, 裴坚, 董焕丽, 王树, 李振, 帅志刚, 李永舫, 曹镛. 高分子学报, 2019, 50: 988–1046]
- 6 Wang YJ, Yu G. *J Polym Sci Part B-Polym Phys*, 2019, 57: 1557–1558
- 7 Zhang F, Hu Y, Schuettfort T, Di C, Gao X, McNeill CR, Thomsen L, Mannsfeld SCB, Yuan W, Sirringhaus H, Zhu D. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 2338–2349
- 8 Sirringhaus H. *Adv Mater*, 2014, 26: 1319–1335
- 9 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, Nomura H, Adachi C. *Nature*, 2012, 492: 234–238
- 10 Bai Y, Xue LW, Wang HQ, Zhang ZG. *Acta Chim Sin*, 2021, 79: 820–852 [白阳, 薛灵伟, 王海桥, 张志国. 化学学报, 2021, 79: 820–852]
- 11 Zhang ZG, Bai Y, Li Y. *Chin J Polym Sci*, 2020, 39: 1–13
- 12 Cha H, Lee GY, Fu Y, Kim YJ, Park CE, Park T. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 1018–1024
- 13 Grimsdale AC, Leok Chan K, Martin RE, Jokisz PG, Holmes AB. *Chem Rev*, 2009, 109: 897–1091
- 14 Wu Y, Zhang X, Pan H, Zhang X, Zhang Y, Zhang X, Jie J. *Nanotechnology*, 2013, 24: 355201
- 15 Qin Y, Ye L, Fan H, Hou J. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 195–207 [秦云朋, 叶龙, 范慧俐, 侯剑辉. 中国科学: 化学, 2016, 46: 195–207]
- 16 Gao M, Wang W, Hou J, Ye L. *Aggregate*, 2021, doi: 10.1002/agt1002.1046
- 17 Zhang R, Yan Y, Zhang Q, Liang Q, Zhang J, Yu X, Liu J, Han Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 21756–21764
- 18 Xu Y, Wang X, Zhou J, Song B, Jiang Z, Lee EMY, Huberman S, Gleason KK, Chen G. *Sci Adv*, 2018, 4: eaar3031
- 19 Savagatrup S, Makaram AS, Burke DJ, Lipomi DJ. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 1169–1181
- 20 Peng Z, Ye L, Ade H. *arXiv e-Prints*, 2020, arXiv: 2005.13155
- 21 Noriega R, Rivnay J, Vandewal K, Koch FPV, Stingelin N, Smith P, Toney MF, Salleo A. *Nat Mater*, 2013, 12: 1038–1044
- 22 Venkateshvaran D, Nikolka M, Sadhanala A, Lemaur V, Zelazny M, Kepa M, Hurhangee M, Kronemeijer AJ, Pecunia V, Nasrallah I, Romanov I, Broch K, McCulloch I, Emin D, Olivier Y, Cornil J, Beljonne D, Sirringhaus H. *Nature*, 2014, 515: 384–388
- 23 Holliday S, Donaghey JE, McCulloch I. *Chem Mater*, 2013, 26: 647–663
- 24 Yao ZF, Wang JY, Pei J. *Chem Sci*, 2021, 12: 1193–1205
- 25 Ashraf RS, Schroeder BC, Bronstein HA, Huang Z, Thomas S, Kline RJ, Brabec CJ, Rannou P, Anthopoulos TD, Durrant JR, McCulloch I. *Adv Mater*, 2013, 25: 2029–2034
- 26 Kietzke T. *Adv OptoElectron*, 2007: 40285
- 27 Tress W, Marinova N, Inganäs O, Nazeeruddin MK, Zakeeruddin SM, Graetzel M. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1400812
- 28 Baran D, Vezie MS, Gasparini N, Deledalle F, Yao J, Schroeder BC, Bronstein H, Ameri T, Kirchartz T, McCulloch I, Nelson J, Brabec CJ. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 19668–19673
- 29 Intemann JJ, Yao K, Yip HL, Xu YX, Li YX, Liang PW, Ding FZ, Li X, Jen AKY. *Chem Mater*, 2013, 25: 3188–3195
- 30 Yi Z, Wang S, Liu Y. *Adv Mater*, 2015, 27: 3589–3606
- 31 Kang I, An TK, Hong J, Yun HJ, Kim R, Chung DS, Park CE, Kim YH, Kwon SK. *Adv Mater*, 2013, 25: 524–528
- 32 Yang J, Wang H, Chen J, Huang J, Jiang Y, Zhang J, Shi L, Sun Y, Wei Z, Yu G, Guo Y, Wang S, Liu Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606162
- 33 Yao J, Yu C, Liu Z, Luo H, Yang Y, Zhang G, Zhang D. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 173–185
- 34 Pei D, Wang Z, Peng Z, Zhang J, Deng Y, Han Y, Ye L, Geng Y. *Macromolecules*, 2020, 53: 4490–4500
- 35 Niu W, Wu HC, Matthews JR, Tandia A, Li Y, Wallace AL, Kim J, Wang H, Li X, Mehrotra K, Bao Z, He M. *Macromolecules*, 2018, 51: 9422–9429
- 36 Ren J, Tao Y, Li X, Ma T, Liu B, Lu D. *Langmuir*, 2018, 34: 13871–13881
- 37 Dixon AG, Visvanathan R, Clark NA, Stingelin N, Kopidakis N, Shaheen SE. *J Polym Sci Part B-Polym Phys*, 2018, 56: 31–35
- 38 Gasperini A, Sivula K. *Macromolecules*, 2013, 46: 9349–9358
- 39 Nielsen CB, Holliday S, Chen HY, Cryer SJ, McCulloch I. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2803–2812
- 40 Lin Y, Zhan X. *Mater Horiz*, 2014, 1: 470–488

- 41 Holliday S, Ashraf RS, Wadsworth A, Baran D, Yousaf SA, Nielsen CB, Tan CH, Dimitrov SD, Shang Z, Gasparini N, Alamoudi M, Laquai F, Brabec CJ, Salleo A, Durrant JR, McCulloch I. *Nat Commun*, 2016, 7: 11585
- 42 Zeng A, Ma X, Pan M, Chen Y, Ma R, Zhao H, Zhang J, Kim HK, Shang A, Luo S, Angunawela IC, Chang Y, Qi Z, Sun H, Lai JYL, Ade H, Ma W, Zhang F, Yan H. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2102413
- 43 Park JB, Ha JW, Jung IH, Hwang DH. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 5692–5697
- 44 Liu Y, Xian K, Peng Z, Gao M, Shi Y, Deng Y, Geng Y, Ye L. *J Mater Chem A*, 2021, doi: 10.1039/d1031ta02253a
- 45 Ye L, Li S, Liu X, Zhang S, Ghasemi M, Xiong Y, Hou J, Ade H. *Joule*, 2019, 3: 443–458
- 46 Zhang L, Huang X, Duan C, Peng Z, Ye L, Kirby N, Huang F, Cao Y. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 556–565
- 47 Xu Y, Yuan J, Zhou S, Seifrid M, Ying L, Li B, Huang F, Bazan GC, Ma W. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1806747
- 48 Zheng N, Mahmood K, Zhong W, Liu F, Zhu P, Wang Z, Xie B, Chen Z, Zhang K, Ying L, Huang F, Cao Y. *Nano Energy*, 2019, 58: 724–731
- 49 Giacalone F, Martín N. *Adv Mater*, 2010, 22: 4220–4248
- 50 Anthony JE, Facchetti A, Heeney M, Marder SR, Zhan X. *Adv Mater*, 2010, 22: 3876–3892
- 51 Yuan X, Zhao Y, Zhan T, Oh J, Zhou J, Li J, wang x, Wang Z, Pang S, Cai P, Yang C, He Z, Xie Z, Duan C, Huang F, Cao Y. *Energy Environ Sci*, 2021, doi: 10.1039/D1031EE01957K
- 52 Umeyama T, Imahori H. *J Phys Chem C*, 2012, 117: 3195–3209
- 53 Li CZ, Yip HL, Jen AKY. *J Mater Chem*, 2012, 22: 4161–4177
- 54 Facchetti A. *Mater Today*, 2013, 16: 123–132
- 55 Yan Y, Liu Y, Zhang Q, Han Y. *Front Chem*, 2020, 8: 394
- 56 Zhou N, Dudnik AS, Li TING, Manley EF, Aldrich TJ, Guo P, Liao HC, Chen Z, Chen LX, Chang RPH, Facchetti A, Olvera de la Cruz M, Marks TJ. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 1240–1251
- 57 Tran DK, Robitaille A, Hai IJ, Ding X, Kuzuhara D, Koganezawa T, Chiu YC, Leclerc M, Jenekhe SA. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 21070–21083
- 58 Wang W, Wu Q, Sun R, Guo J, Wu Y, Shi M, Yang W, Li H, Min J. *Joule*, 2020, 4: 1070–1086
- 59 Wang ZY, Di Virgilio L, Yao ZF, Yu ZD, Wang XY, Zhou YY, Li QY, Lu Y, Zou L, Wang HI, Wang XY, Wang JY, Pei J. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 2–8

Effect of molecular weight on microstructure and electrical properties of conjugated polymer films

Saimeng Li¹, Yang Han^{1,3}, Long Ye^{1,2,3*}

¹ School of Materials Science and Engineering, Tianjin Key Laboratory of Materials Composites and Functionalization, Tianjin University, Tianjin 300350, China

² State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China

³ Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Sciences, Tianjin University, Tianjin 300350, China

*Corresponding author (email: yelong@tju.edu.cn)

Abstract: Conjugated polymers are soft materials composed of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and other elements, which have great application prospects in the printed electronics industry represented by flexible displays, logic circuits and photovoltaic panels. The change of molecular weight can directly affect the solid microstructure of conjugated polymers and then affect their photoelectric properties. In this review, the influence of molecular weight on the aggregation structure and charge transport properties of amorphous, paracrystalline and semi-crystalline conjugated polymers are described successively. Then, the relationship between molecular weight, microstructure, and performance (solar cells and thin-film transistors) is summarized. Finally, the urgent scientific problems to be solved at present and the future directions are outlined. We hope that this review on the molecular weight effects of conjugated polymers, which is an important structural parameter, can help readers deepen their understanding of the influence mechanism of molecular weight and further provide guidance for the regulation of the structure and properties of organic photoelectric films.

Keywords: conjugated polymer, molecular weight, aggregate structure, charge mobility, power conversion efficiency

doi: [10.1360/SSC-2021-0159](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/SSC-2021-0159)