

光电功能有机晶体研究进展

马於光* 沈家骢*

(吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室, 长春 130012)

摘要 近几年光电功能有机单晶的研究取得一些重要进展, 是有机光电材料研究领域新的热点. 与无定形材料相比, 有机单晶具有高的稳定性、结构上的有序性、高的载流子迁移率等特性, 在光电器件应用方面具有诸多优势. 单晶具有明确的结构, 为研究有机分子间的基本作用力(超分子作用)、分子的堆积模式等对光电性能(发光、载流子迁移等)的影响提供了一个极好的载体. 通过调控有机晶体中的分子排列, 有机晶体的发光效率已超过 80%, 载流子迁移率达 $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 水平, 并在多种晶体中观测到放大受激发射现象. 本文着重介绍光电功能有机单晶的研究进展, 其中涉及一些相关的基本原理介绍.

关键词 有机晶体 发光 迁移 激光 场效应

1 引言

在过去的二十年中, 有机光电功能材料领域的研究在发光二极管(LEDs)^[1-3]、光泵浦激光^[4,5]、场效应晶体管(FET)^[6-8]等方面取得了显著的进展. 自从 1987 年 Tang 等^[9]第一次用真空蒸镀成膜的方法制备高效率有机发光二极管(OLED)和 1986 年 Tsumura 等^[10]首次报道用聚噻吩作为半导体材料制备有机场效应晶体管(OFET)以来, 无定形半导体材料因其加工方便而成为研究与开发的主流材料. 但是无定形材料中存在的大量缺陷(包括杂质与结构缺陷)导致了材料表现很低的迁移率, 严重地制约着获得高性能的有机半导体器件. 有机单晶中的分子排列高度有序、杂质含量极低, 通常表现出高的迁移率; 单晶是一种热力学稳定的状态, 具有高的热稳定性; 同时单晶具有明确的结构和分子的排布形式, 为研究分子间作用力、分子排列方式对固态发光效率、载流子迁移率等物理性质的影响规律提供了理想的模型体系. 近几年有机单晶材料与器件成为一个新的研究热点.

早在 20 世纪 60 年代, 人们已经开始关注有机晶体的光电行为. 1963 年, 在有机物蒽的单晶上首次发现有机物的电致发光现象^[11]; 1974 年, Avanesjan 等^[12]观察到了蒽单晶的光泵浦激光发射现象. 随着有机单晶培养技术的逐渐成熟, 研究人员获得了一些高质量、大尺寸有机单晶, 并用于一些重大物理现象的观测, 例如人们在不同的有机晶体中观察到了放大自发射(ASE)现象^[13-15], 使人们看到了意义更为重大的电泵激光的曙光. 电泵激光要求在高的电流和激子密度下工作, 材料需要具有高的载流子迁移率来满足这种要求; 同时电荷诱导吸收和激子-激子猝灭效应使材料在高激发密度时的发光效率大大降低, 因此要求材料具有极高的发光效率来补偿这个降低. 虽然目前电泵激光还没有实现, 但有理由相信有机晶体是最有希望的材料, 因为高载流子迁移率是有机晶体的本质特征之一, 通过晶体工程控制分子在晶体中的聚集结构, 高发光效率也是可以实现的. 构筑兼具高固态发光效率和高载流子迁移率的有机单

本文由徐光宪执行主编推荐

收稿日期: 2007-01-15; 接受日期: 2007-01-16

国家自然科学基金(批准号: 20573040, 20474024, 90501001, 50303007), 科技部(批准号: 2002CB6134003)和 PCSIRT 项目资助

* 联系人, E-mail: ygma@jlu.edu.cn, klssm@jlu.edu.cn

晶是人们努力的目标。

影响有机材料固态发光效率和载流子迁移性质的因素主要包括两个方面: 杂质含量(化学纯度)和分子偶极堆积模式. 当材料中含有杂质时, 一方面杂质会作为荧光的淬灭中心淬灭荧光, 同时也会严重地淬灭载流子, 降低迁移率; 另一方面杂质也会严重影响发光器件的使用寿命. 分子偶极堆积模式同时取决于分子的堆积模式和分子中最低允许跃迁偶极的取向; 一般来讲, 完全平行的分子偶极堆积(H-聚集)对载流子的迁移十分有利, 但会严重地淬灭荧光, 而错位平行的偶极堆积(J-聚集)和交叉偶极堆积(X-聚集)是有利于固态发光效率的, 如果能够通过对分子堆积结构的调节实现这种特殊的偶极堆积方式(J-聚集或X-聚集), 单晶不但具有高的载流子迁移率同时也将具有高的固态发光效率. 随着有机电致发光、有机激光、有机场效应晶体管等方面的基础研究和应用研究的不断深入, 我们相信有机单晶是探索有机材料中电荷本质传输特性的最有力工具, 也是将来实现有机电泵激光的一种可能的方案^[16]. 在本文中, 将重点阐述有机晶体中的分子堆积模式与晶体光电性能间的关系, 同时也将涉及有机单晶发光器件和迁移器件的研究进展, 包括有机单晶构筑的光泵激光、电致发光和场效应晶体管等方面. 最后讨论一下目前有机共轭小分子单晶及其器件存在的问题和发展前景.

2 有机晶体的发光性质

2.1 有机晶体的发光效率与分子堆积模式的关系

2.1.1 聚集体中发光性质的理论分析

通常发光分子在溶液中的效率较高, 但是在分子聚集的固体或薄膜中效率却大大降低. 这是因为绝大部分有机共轭小分子在晶体中的堆积模式都是分子的长轴相互平行的, 而分子偶极一般都是沿分子长轴方向. 在这样的分子平行堆积模式中, 偶极与偶极之间会有强烈的相互作用, 光化学称其为H-聚集. 这种偶极间相互作用使得聚集体中的分子能级发生劈裂, 形成光化学上禁阻的跃迁能级, 因此固态发光效率降低. 针对这种平行的分子堆积会引起荧光淬灭的现象, 提高有机晶体发光效率的一个思路是调控分子偶极的作用方式, 包括拉大分子间距离、形成交叉偶极堆积(X-聚集)以及实现错位平行偶极堆积(J-聚集)等^[17-19].

对于以上平行分子堆积引起荧光淬灭的现象, Cornil等^[20,21]在理论方面进行了深入的探讨. 理论分析结果表明两个平行的共轭小分子当作用距离足够小时, 由于偶极间的相互作用会对固态发光非常不利; 但是如果两个分子链间的距离足够大, 则可以有效地减弱偶极间相互作用. 增加分子(偶极)间距离的有效方法是用大的取代基修饰分子, 达到将单分子隔离的目的. 这种增加分子间距离的方法虽然可以有效提高固态发光效率, 但是同时也是以损失分子间的电荷迁移为前提的, 因此不是一种最理想的方法. 通过改变分子间的堆积方式(不增加分子间距离)来实现高的固态发光效率是一种更有意义的方式. Cornil等以反式二苯乙烯为例, 分别计算了如图 1 所示的四种不同的分子堆积方式引起的分子轨道劈裂程度. 结果显示, 沿分子长轴与短轴较小程度的平移(图中 I 和 II)和以分子长轴为轴转动都不能有效地减小偶极间的相互作用; 最有效的减小偶极间相互作用的方法是以分子堆积方向为轴转动一个分子(IV). 随着转动角度的增加, 分子二聚体最低激发态的能级劈裂逐渐减小, 这使得第二激发态可以跃迁回到第一激发态. 这极大地促进了聚集体中基态与激发态之间的偶极耦合, 有益于发光效率的提高(跃迁强度在吸收光谱上表现为较单分子有弱的红移). 当旋转角度为 90° 时, 这种光学上的能级劈裂将会消失, 聚集体的光谱性质也将与单分子类似.

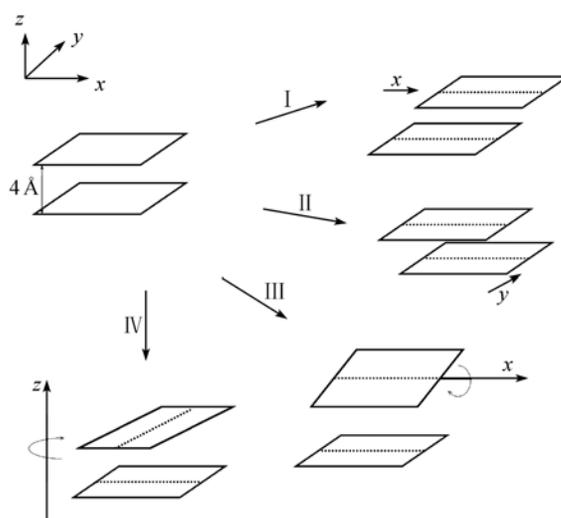


图 1 以两个面对面平行的分子作为起始点, 沿不同方向平移或旋转分子相对位置

I 沿分子长轴方向平移; II 沿分子短轴方向平移; III 绕长轴转动一个分子; IV 以分子堆积方向为轴转动一个分子(保持分子面平行)

在图 1 中沿分子长轴方向平移一个分子, 如果平移的距离足够大, 使得分子聚集体由 H-聚集转变为 J-聚集, 也将有利于聚集体发光, 这是因为在这种情况下跃迁, 偶极将集中在最低激发态, 也就是说两个偶极相互作用形成的较低的能级为跃迁允许的能级, 如图 2 所示^[22,23].

2.1.2 高晶体发光效率实例

(i) 通过拉大分子间距离实现高晶体发光 拉大分子间的距离可以有效减弱相邻激子(偶极)的相互作用, 具体的方法可以归结为两种: (1) 在发色团上引入大的取代基团; (2) 采用扭曲的发光分子结构. 实际上这种通过拉大分子间距离实现高发光的方法, 类似于将发光分子分散在母体材料中, 在相邻激子相互作用减小的同时也减弱了相邻分子间载流子的跃迁几率. 如果在不影响发光的前提下, 将引入的基

团赋予一定的迁移功能, 有可能解决这样的体系中存在的上述矛盾.

Zhao等^[24]最近报道了一系列具有大取代基团的小分子体系, 都具有很高的固体发光效率. 如图 3 所示, 化合物 **1** 虽然在晶体中相邻的两个分子仍然是沿长轴平行堆积的, 但是两个分子长轴间的距离却是非常大的, 为 $a = 8.3 \text{ \AA}$, 这远远大于 1,4-二苯乙烯苯 (*trans*-DSB) 晶体中两个分子长轴间的距离(根据晶胞参数计算: 介于 $3.8\sim 4.8 \text{ \AA}$)^[25]; 化合物 **1** 旋涂薄膜的光致发光效率为 0.73, 远远高于 *trans*-DSB 聚集体的光致发光效率(< 0.1). 本组最近研究了一系列的苯基取代的 *trans*-DSB 衍生物^[26], 苯基取代基的引入有效拉大了分子间的距离, 如 CN-DPDSB 晶体中平行分子间的距离为 $a = 6.6 \text{ \AA}$ (图 3), 而晶体的光致发光效率也达到了 0.8^[27].

具有扭曲结构的发光分子通常在稀溶液中发光

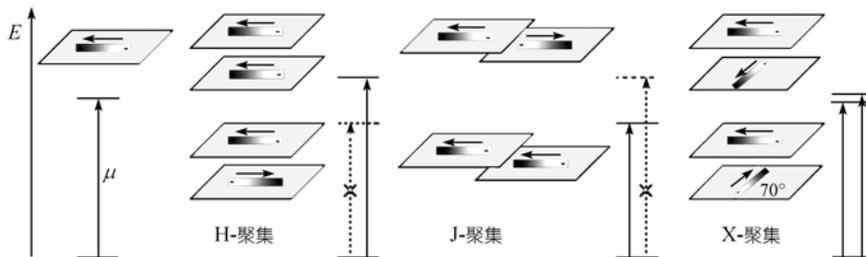


图 2 单分子与三种不同的分子聚集体的能级劈裂

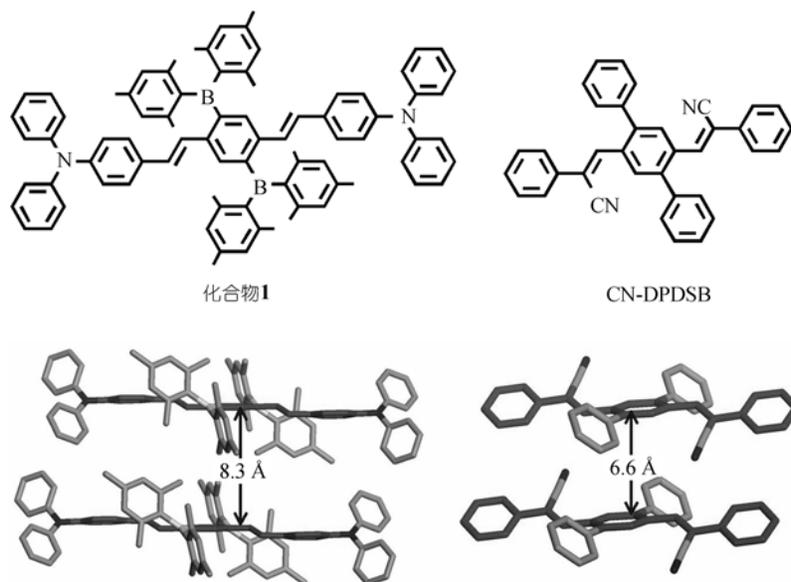


图 3 化合物 **1** 与 CN-DPDSB 的分子结构式与晶体中的分子堆积

效率都比较低;但是在固体中分子间的相互作用会抑制荧光淬灭过程,并且非平面的分子结构可以有效地抑制面对面平行的分子堆积而拉大分子之间的距离,从而得到较高的固体发光效率;这种稀溶液中发光效率低而固体发光效率高的现象(聚集诱导发光)最近几年已经引起了发光界足够的重视^[28,29].到目前为止,已经报道的聚集诱导发光体系可以归纳为两大类:一类是“锁螺环”体系,一类是二苯乙烯衍生物体系,如图 4 所示.从“锁螺环”分子晶体中可以看出,由于严重扭曲的分子结构使得分子与分子之间很难形成紧密的堆积^[30].

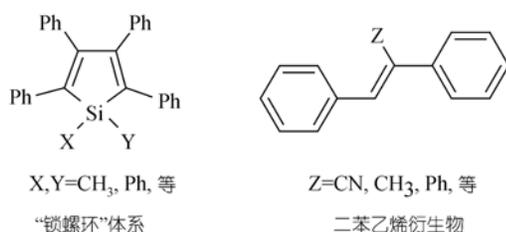


图 4 已经报道的具有聚集诱导发光性质的两个分子体系

对于二苯乙烯衍生物体系而言,到目前为止已经报道的具有聚集诱导发光性质的材料体系有CN-

MBE^[29], NPAFN^[31], PPB^[32], TPBD^[33], 取代PPV^[34,35]等.所有这些化合物在双键上都连有取代基,如氨基、甲基、苯基等;这些较大的取代基使得分子偏离了原来的共轭平面.最近,本组合成了一系列具有全顺式双键的PPV齐聚物,虽然顺式化合物在双键上没有取代基,但是顺式结构较大的位阻使得这些化合物都具有扭曲的分子构型^[36-38].这一类顺式化合物也像上述非平面化合物一样具有聚集诱导发光的性质,在晶态有较高的晶体光致发光效率.如图 5(c)所示,具有全顺式双键的 2,5-二苯基-1,4-二苯乙烯基苯(*cis*-DPDSB)在晶体中堆积成分子柱,在同一分子柱内相邻分子以相同的方位排列;由于*cis*-DPDSB分子具有扭曲的分子构型(图 5(b)),所以分子柱内相邻分子间的距离较大,为 5.5 Å.当在*cis*-DPDSB分子引入较小的甲基取代基后,会诱导分子形成不同的分子堆积结构,如图 5(d)所示;但是这种不同的分子堆积结构并没有引起晶体荧光光谱的明显变化(图 6),这说明扭曲的分子结构有效拉大了分子间距离,减弱了激子(偶极)间的相互作用.事实上,在*cis*-DPDSB及其衍生物中,聚集体的吸收与发射光谱与单分散分子的行为是相似的(图 6).

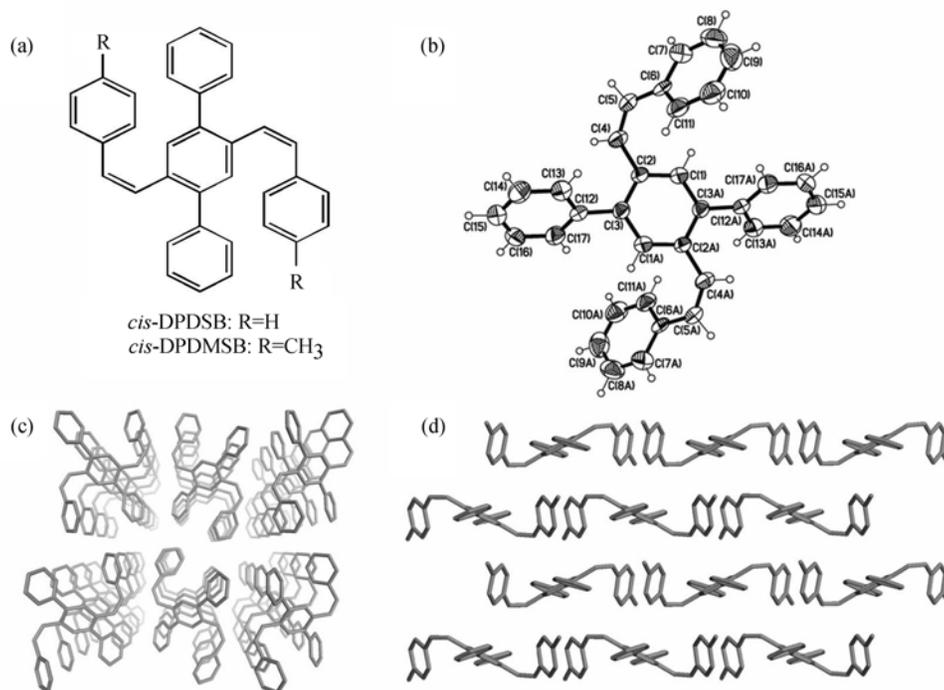


图 5

(a) *cis*-DPDSB 和 *cis*-DPDMsb 的分子结构式; (b) *cis*-DPDSB 在晶体中的扭曲分子构型;
(c) *cis*-DPDSB 在晶体中的分子堆积; (d) *cis*-DPDMsb 在晶体中的分子堆积

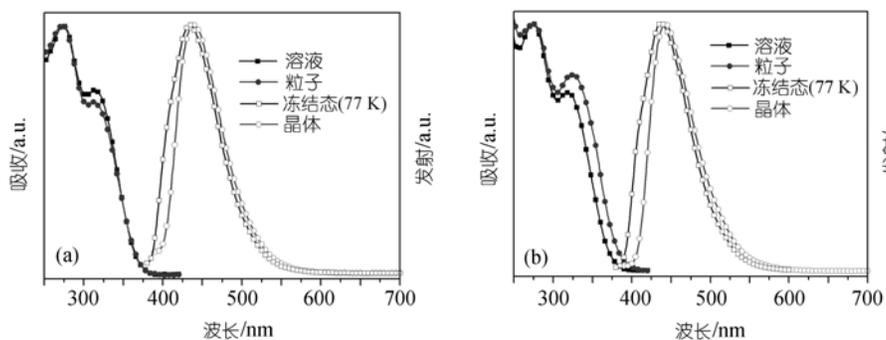


图6 *cis*-DPDSB(a)和 *cis*-DPMSB(b)单分散分子与聚集粒子的吸收与发射光谱

(ii) 通过交叉偶极堆积(X-堆积)实现高晶体发光
交叉偶极堆积会有效地减弱激子(偶极)间的相互作用, 将有利于实现高的固体发光效率. 总体说来, 实现交叉偶极堆积的方法也可以分为两类: (1) 通过化学键在分子内形成交叉结构; (2) 通过分子间相互作用在相邻分子间形成交叉堆积. 到目前为止, 比较有代表性的分子内偶极交叉体系包括中间完全刚性的“螺环”分子和中间只有单键连接、具有一定柔性的分子, 如图7所示^[39-41]. 这种“十字”交叉的分子不容易结晶, 更适用于制备无定形薄膜; 所以在这样的体系中虽然实现了分子内的交叉偶极堆积, 但是在无定形薄膜中相邻分子的排列方式却是随机的.

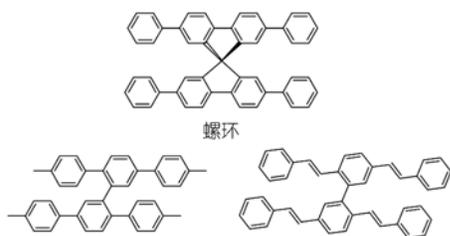


图7 三种代表性“十字”交叉型分子

最近, 本组从溶液中培养得到了具有全反式双键的 2,5-二苯基-1,4-二苯乙烯基苯(*trans*-DPDSB)的针状晶体, 并解出了单晶结构, 发现在*trans*-DPDSB的晶体中分子堆积成分子柱, 在同一分子柱中相邻分子交叉排列, 交叉角度为 70° ; 形成交叉分子堆积的推动力为分子间的CH- π 相互作用, 如图8所示. 这种具有交叉偶极堆积的晶体呈现出非常高的晶体发光效率, 达到0.8^[42].

Sanyal^[43]和Zhao^[24]等也报道了具有类似堆积结构的分子体系, 如图9所示. 化合物2的分子堆积结构与我们报道的*trans*-DPDSB极其类似, 只是形成交

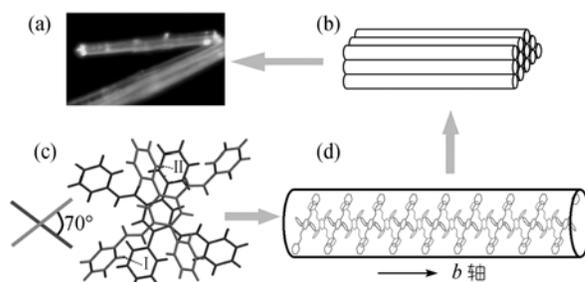


图8

(a) 紫外光照射下的 *trans*-DPDSB 针状晶体; (b) 晶体中的分子柱堆积模式; (c) 分子柱内分子的堆积方式; (d) 交叉堆积的两个相邻分子

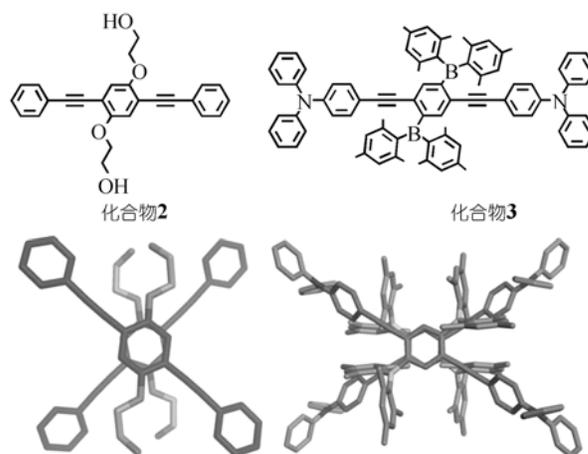


图9 化合物2和3的分子结构式与晶体中的分子堆积

叉堆积的推动力为氧和氢形成的氢键. 化合物3和化合物1(见图3)相比, 分子结构上只有双键与三键的差别, 堆积结构却有很大不同: 化合物3为交叉分子堆积而化合物1为平行分子堆积(分子间距较大). 化合物3旋涂薄膜的光致发光效率为0.90, 较化合物1要高一些, 由此可见交叉偶极堆积可以非常有效地减小偶极间的相互作用.

(iii) 通过错位平行偶极堆积(J-堆积)实现高晶体发光. 在错位平行的分子堆积中, 尤其是存在面对面强 π - π 相互作用的情况下, 激子比较容易扩散而发生湮灭; 但是, 强 π - π 相互作用同时意味着分子间 π 轨道的强烈偶合, 将有利于载流子在分子间转移. 所以, 在这样的体系中, 虽然部分地损失了发光效率, 但是却有可能实现较高发光效率与较高载流子迁移率的统一, 对制备高性能的电致发光器件尤其是实现电泵激光有着重要的意义.

Feast等^[44]报道了在 4,4'-二(2,3,4,5,6-五氟苯乙炔)-苯乙烯体系中通过分子间的氟...氢相互作用实现分子面对面的错位平行堆积, 如图 10 所示. 本组通过对分子结构的调整成功实现了这种面对面的错位平行堆积. 图 11 为设计合成的分子结构, 有望实现高发光与高迁移的统一, 将很快进行报道. 在这样的分子结构中, 苯基取代基的引入可以有效地抑制分子长轴平行的“鱼骨刺”堆积结构(*trans*-DSB), 在实现面对面分子堆积的同时, 使得分子沿长轴方向发生错位.

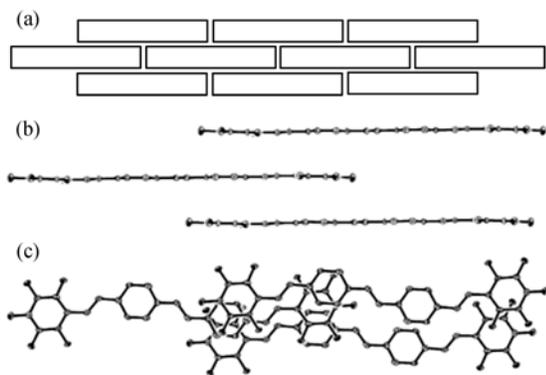


图 10 4,4'-二(2,3,4,5,6-五氟苯乙炔)-苯乙烯晶体中面对面的错位平行堆积

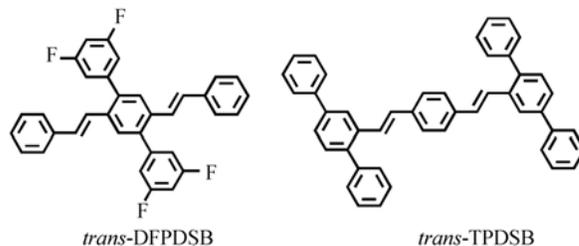


图 11 能够构筑面对面错位平行的分子结构

2.2 有机晶体激光

半导体激光广泛用于现代科学技术中. 有机半导体激光材料与三能级的GaAs 相比, 它更近似四能级系统, 这使其吸收峰与发射峰偏离较大, 自吸收引起的损耗比较小; 有机材料带间直接跃迁具有很大的相交密度, 这些都导致了有机半导体激光材料更容易实现受激辐射^[45-47]. 有机单晶易于产生自波导结构和分子高度取向诱导的偏振发射, 更适于作激光材料; 同时具有高迁移率的单晶也是制备电泵激光最具前景的材料.

1997 年Fichou等^[13]首先报道了齐聚噻吩单晶的放大自发发射现象(ASE), 齐聚噻吩单晶自身能够形成光波导结构, 光在晶体中不断地被受激发射放大形成ASE. 之后又相继在不同的有机晶体中发现了放大自发发射现象^[14,15,48,49]. 目前用于单晶光泵激光研究的材料体系主要集中于以下几种分子, 如图 12 所示.

图 13 为BP1T单晶的放大自发发射^[48], 当泵浦能量增加到 $27 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时, 光谱出现了明显的窄化, 这是发生放大自发发射的阈值能量. 随着泵浦能量的继续增加, 光谱继续窄化, 得到最小半高宽(FWHM)为 3.2 nm.

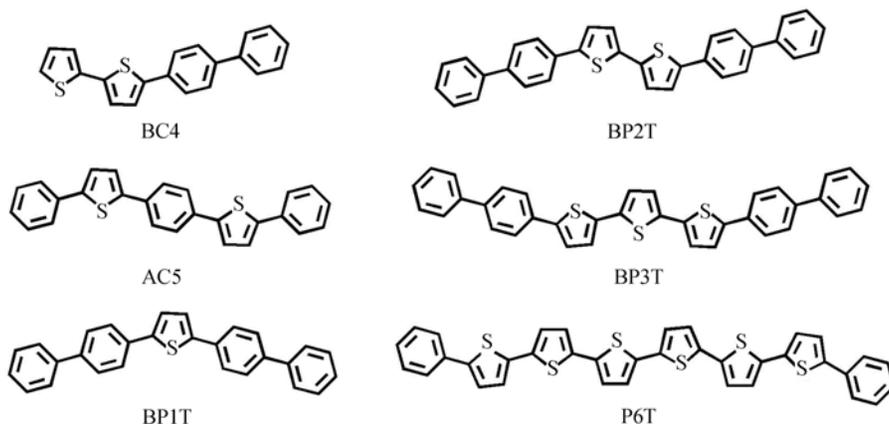


图 12 用于单晶光泵激光研究的几种分子

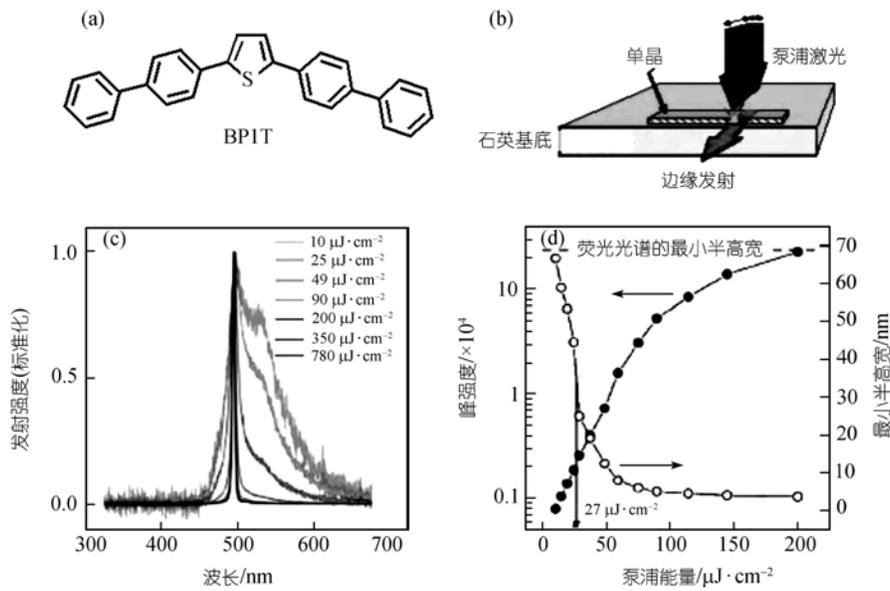


图 13 BP1T 晶体的放大自发射

(a) BP1T 的分子式; (b) 晶体作光泵激光的结构示意图; (c) BP1T 晶体在不同的泵浦能量下的发射光谱; (d) BP1T 晶体在不同的泵浦能量下半高宽和峰强度随能量变化的关系

最近, 本组通过物理气相传输的方法生长出 *trans*-DPDSB 长条片状的晶体, 其产生放大自发射的阈值能量为 360 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, 最小半高宽(FWHM)为 6 nm, 如图 14 所示^[27,42].

日本 Yanagi 等^[50]报道了具有取向性的 *p*-6P 晶体光的偏振及自波导光发射的性质. 通过外延生长的方法使 *p*-6P 在 KCl(001)晶面上生长出具有规则排布的针状晶体. 在这些晶体的内部分子的堆积方式具有很好的单轴取向性, 分子跃迁偶极的方向垂直于针状晶体的长轴方向. 在紫外光的激发下, 产生的光被很好地限制在晶体内部, 并且沿着长轴方向传导到了晶体的端部形成强的发射, 端发射的光具有高度

的偏振性质, 平行于跃迁偶极方向的发射光具有最大的强度, 而垂直于跃迁偶极的方向上强度最弱, 如图 15 所示.

我们利用 CH—N 键导向, 用溶液生长方法得到了大尺寸的单轴取向的 CN-DPDSB 单晶(如图 16 所示). 这个晶体具有规整的片状结构, 分子排列非常有序, 分子长轴方向与晶体的长轴相垂直. 我们观察到这个晶体的偏振、波导等现象. 该单晶受激发射的特点是阈值能量特别低, 仅为 7.9 $\mu\text{J}/\text{pulse}$; 当激发光能量达到 50 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ 时, 光谱半峰宽为 10 nm.

在电泵浦激光方面也有人进行了一些尝试^[51], 但是目前还没有成功.

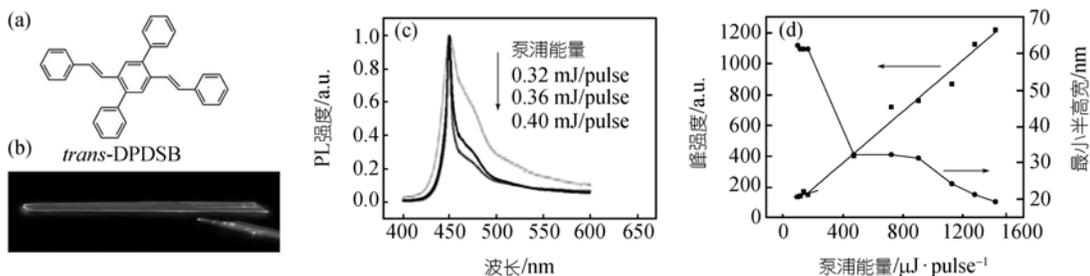


图 14 *trans*-DPDSB 晶体的放大自发射研究

(a) *trans*-DPDSB 的分子结构式; (b) *trans*-DPDSB 晶体在紫外光照射下的光学照片; (c) *trans*-DPDSB 晶体在不同的泵浦能量下的发射光谱; (d) *trans*-DPDSB 晶体在不同的泵浦能量下半高宽和峰强度随能量变化的关系

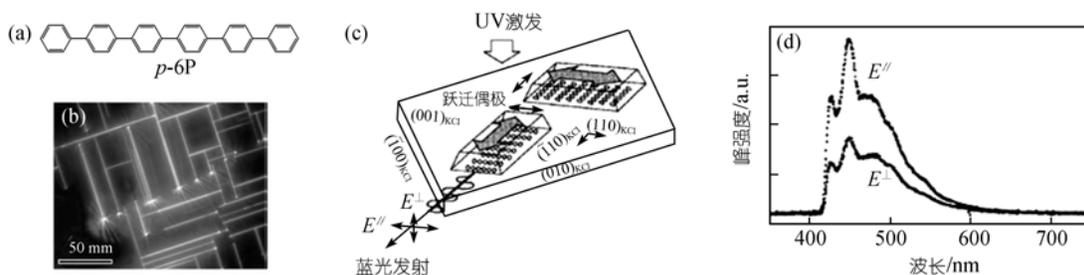


图 15 p -6P 晶体自波导发射现象: TE 模式主导的光偏振及自波导发射

(a) p -6P 的分子结构; (b) 气相外延生长在 KCl 001 面上的 p -6P 针状晶体的荧光照片; (c) 6P 分子在晶体中取向性排列和光偏振发射的示意图; (d) 平行和垂直于晶体横截面方向上偏振发射的荧光光谱

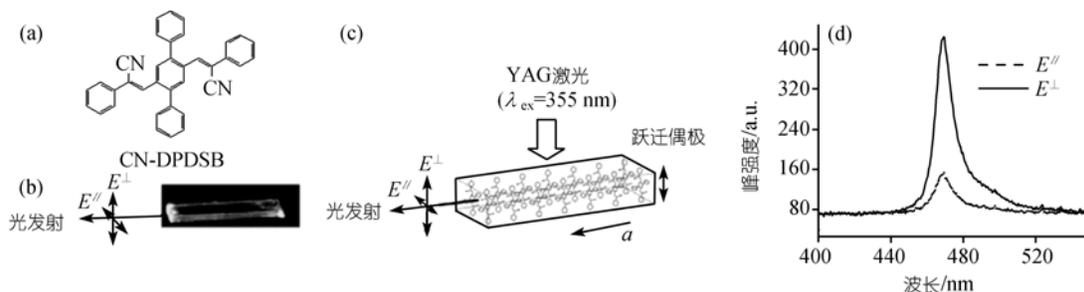


图 16 CN-DPDSB 晶体自波导发射现象: TM 模式主导的光偏振及自波导发射

(a) CN-DPDSB 的分子结构式; (b) CN-DPDSB 在紫外照射下的光学照片; (c) CN-DPDSB 分子在晶体中取向性排列和光偏振发射的示意图; (d) 平行和垂直于晶体横截面方向上偏振发射的荧光光谱

2.3 有机晶体电致发光

2.3.1 用大块薄片单晶制备电致发光器件

早在 1963 年, Pope 等^[11]用蒽单晶制备了第一个有机电致发光器件. 在电压加到 400 V 时观察到了电致发光, 电流密度接近于 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 但由于其驱动电压过大而且不宜进行加工制备, 当时并未受到足够的重视. 直到 2002 年, 日本 Hisao 等^[52]以噻吩-苯乙撑齐聚物(BP2T)为原料, 制备了其单晶的电致发光器件, 该单晶器件在 9 V 的驱动电压下实现了电致发光, 较之从前已有了很大的降低, 而且器件的性能也得到了很大改善. 器件的制作过程如图 17 所示.

但是这种方法制备的器件存在一定的光散射以及界面处的接触并不是很理想等问题, 都会对器件性能产生消极的影响. 不过可以肯定的是, 在这个器件中, 载流子能够很好地被限制在有机异质结处, 而且使人们又重新看到了有机晶体应用于电致发光研究的曙光. 2005 年, Musubu 等^[53]利用噻吩-苯乙撑齐聚物(BP3T)单晶制作的器件仅在 5 V 时就观察到了电致发光, 驱动电压又有了进一步的下降, 而且器件的制作工艺也得到了进一步的简化: 首先选择一极

薄的晶体(厚度在 $1 \mu\text{m}$ 以下), 放在金电极上, 由于范德华力的作用使晶体和电极及基底自发地吸附在一起, 然后将 Au, Al 或者 Li 电极蒸镀在固定的晶体表面. 值得一提的是, 这个器件可以承受 $15 \text{ A}/\text{cm}^2$ 大电流的连续注入(图 18 所示), 如果是在无定形材料制作的发光器件中, 这样大的电流连续注入会烧坏器件. 不过这种简单的制作方法并不能保证晶体大面积地

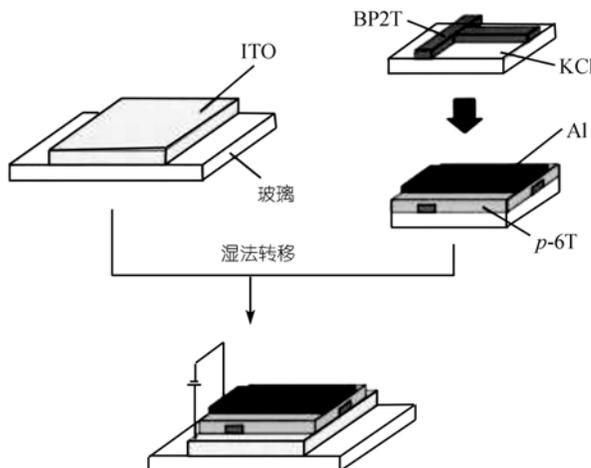


图 17 BP2T 单晶电致发光器件的制作过程

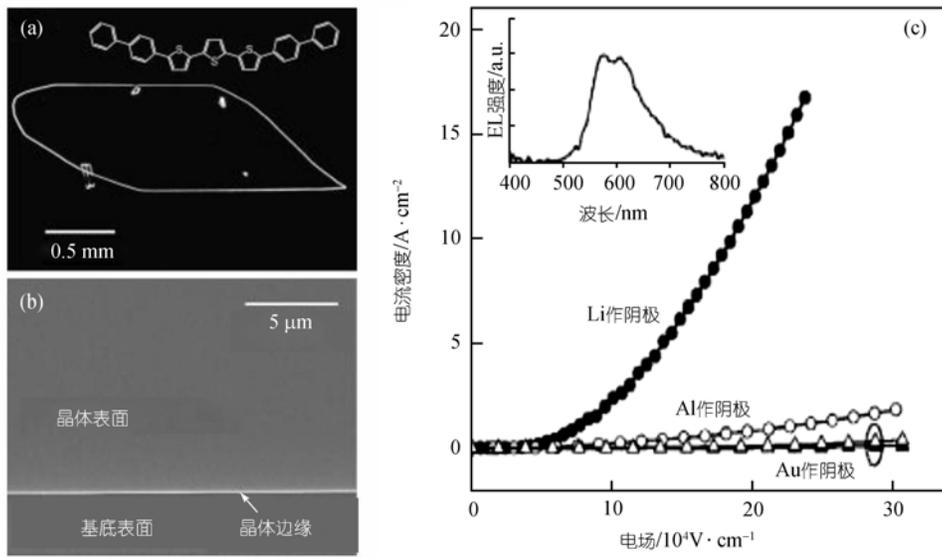


图 18 (a) BP3T 晶体光学图片; (b) 扫描电镜图像; (c) 不同的金属作阴极时 BP3T 晶体器件的 J-E 关系曲线, 插图为 BP3T 晶体的 EL 谱

与金属电极都有较好的接触, 这样会对载流子的注入产生十分不利的影响。

2006 年, Kok 等^[54]为了解决晶体与金属电极的接触问题, 对发光器件的制作工艺又作了进一步的改善. 他们以二萘嵌苯(peryene)单晶为原料, 将其包裹在环氧树脂中, 通过切片的方法制成了很薄的电致发光器件, 如图 19 所示. 该器件的最大亮度为 3.3 m W/cm² (-190℃), 电流量子效率为 4%. 不过这种方法制作的器件同样存在问题, 由于晶体与电极的接触面积较小, 电流的注入能力十分有限, 仅有 0.4 A/cm². 如果能保证有足够的电流注入, 而且在低温

的操作条件下又可以及时将高电流密度所产生的热量散除, 将对于激光器件的研究十分有利。

从以上的情况来看, 如果要将晶体应用到电致发光中, 首先必须解决器件的制作工艺这一难题, 包括如何解决载流子的注入等一系列问题; 而且目前所报道的晶体电致发光器件的性能并不是很好, 尚未达到无定形薄膜的水平. 有机单晶相对于无定形材料具有更高的载流子迁移率和稳定性, 若器件制作工艺这一环节能得以解决, 我们有理由相信有机单晶电致发光的研究对于探索高性能的电致发光器件有着重要的意义。

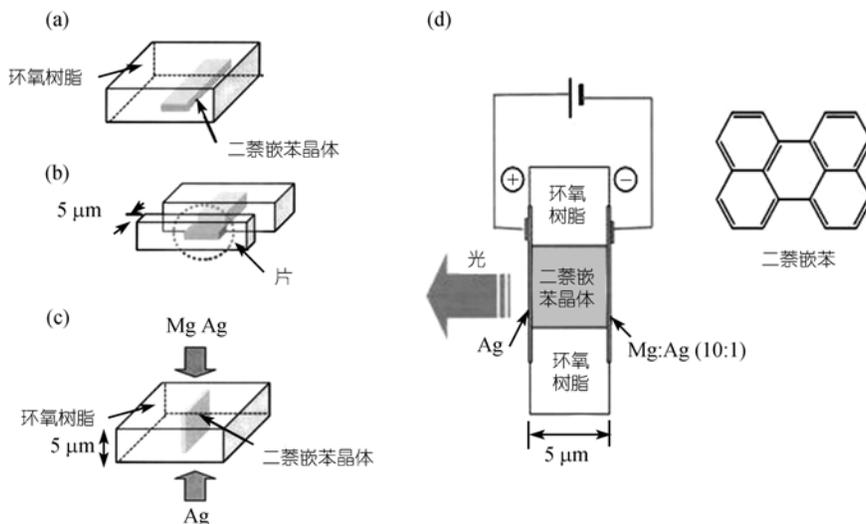


图 19 Perylene 单晶电致发光器件的制作过程

2.3.2 用纳米晶制备电致发光器件

小尺寸的一维纳米有机小分子单晶材料的研究同样也受到了极大的关注^[55-58]，由于纳米尺寸效应的影响，这些一维纳米晶体材料在光电性质上与大块晶体有很大的差异。李玉良等^[55]通过气相沉积的方法制备出蒽(anthracene)纳米线和二萘嵌苯纳米棒单晶，如图 20 所示，并将其光谱性质与大块晶体进行了比较。

姚建年等^[58]用物理气相沉积的方法在 Alq_3 中引入吸附剂，有效地降低了原料的升华速率，成功地制备出直径均一的纳米线，并将不同直径的 Alq_3 纳米线制作成电致发光器件，器件性能随直径的变化有所不同，如图 21 所示。

3 有机晶体中的迁移性质

目前为止，在所有研究过的有机场效应晶体管

中，单晶器件的迁移率最高。例如：在室温下，红荧烯(rubrene)单晶OFETs的 μ 约为 $20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[59]，并五苯(pentacene)单晶OFETs的 μ 约为 $35 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[60]。这是由于单晶消除了晶界和缺陷的影响且分子排列高度有序。也正因为如此，有机单晶场效应晶体管的结果被认为是有机薄膜晶体管性能的上限^[61]。

3.1 有机单晶中影响迁移性质的基本要素

3.1.1 晶体迁移性质的理论分析

有机材料的电荷迁移性质依赖于薄膜或晶体中分子的微观排列。Marcus^[62]用下面半经验的公式来描述电子跃迁的速率 k_{ET} ：

$$k_{\text{ET}} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T \lambda}} t^2 \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right),$$

式中 T 为温度， λ 为重组能， t 为跃迁积分， h 和 k_B 为普朗克常数和波兹曼常数。电子跃迁是一个温度激

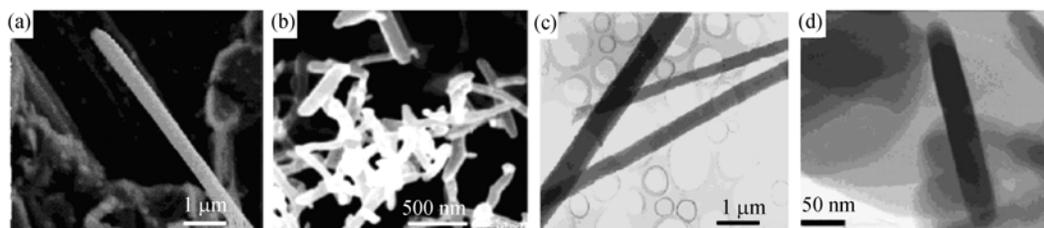


图 20

(a), (b) 蒽纳米线和二萘嵌苯纳米棒的扫描电子显微镜照片；(c), (d) 蒽纳米线和二萘嵌苯纳米棒的透射电子显微镜照片

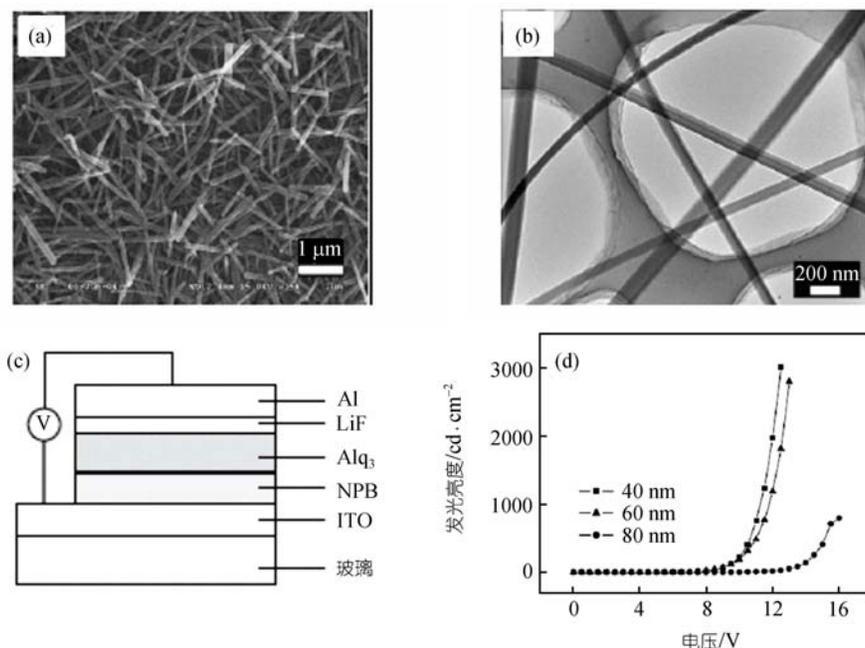


图 21

(a), (b) Alq_3 纳米线的扫描电镜和透射电镜照片；(c) 器件结构；(d) 不同尺寸纳米线电致发光性质的比较

活过程, 取决于两个主要的参数: 重组能(λ)和跃迁积分(t). 重组能是指一个分子从带电状态转变为中性分子, 而相邻分子从中性分子转变为带电状态的过程中需要克服的势垒, 它代表一个分子接受或给出一个电子后分子的松弛程度, 所以为单个分子的性质, 通常分子越刚性、含有的 π 电子个数越多, 重组能就越小, 有利于载流子迁移. 而分子间的跃迁积分则同时取决于分子结构和晶体中的分子堆积方式, 它代表相邻分子的轨道重叠程度, 所以同时与分子个体及分子排列有着比较复杂的关系. 一般情况下, 平面刚性分子完全面对面的平行堆积最有利于 π 轨道叠加, 从而有利于载流子在分子间转移.

理论研究工作在探索材料性能方面, 特别是载流子传输方面的研究如并苯类及Silole化合物等少数几个体系取得了一定的结果^[63,64]. 一个具体的实例是对红荧烯分子的理论研究. 最近的报道显示红荧烯单晶场效应迁移率达到了 $15.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[65], 这超过了此前对于并苯类化合物的迁移数值. 与具有高迁移的有机半导体并五苯相比, 红荧烯有大的取代基会导致分子排列的错位和分子个体间距离拉大. 表面上看这种分子结构的改变会对迁移性能有负面的影响, 而实际上计算得到的红荧烯晶体中最高占用轨道(HOMO)的电子耦合(跃迁积分)恰好达到一个极大值; 如图 22 所示, 红荧烯晶体中最低空轨道(LUMO)的电子耦合也达到一个极值. 虽然这种分子间的电子耦合不能囊括所有引起红荧烯高迁移性能的因素, 但是, 很显然它应该成为一个主要的因素.

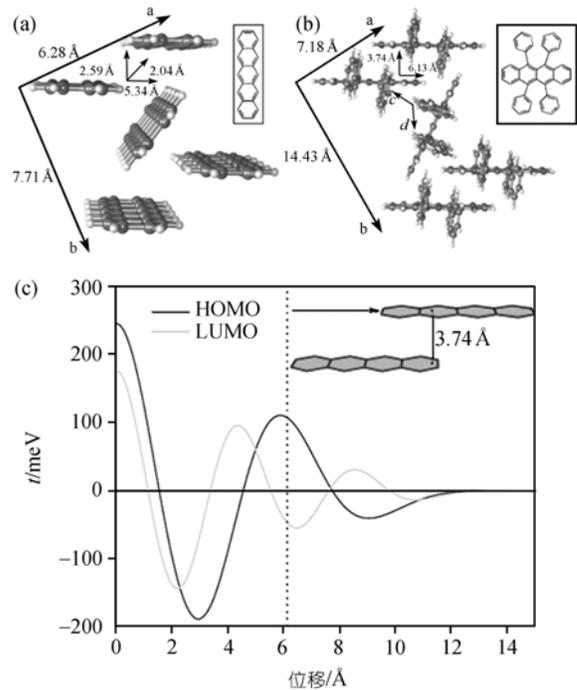


图 22

(a) 并五苯晶体中分子堆积结构; (b) 红荧烯晶体中分子堆积结构; (c) 两个平行的并四苯分子沿分子长轴发生错位的过程中 HOMO 与 LUMO 跃迁积分的变化曲线

3.1.2 分子堆积结构的调节

以上理论结果表明, 具有相似功能基团的分子, 由于其分子堆积结构的差别可能会导致晶体性能的极大差别. 一个很好的例子就是最近Moon等^[66]报道的并四苯衍生物(图 23). 从单氯和双氯取代的并四苯衍生物分子堆积结构中可以看出最大的差别是:

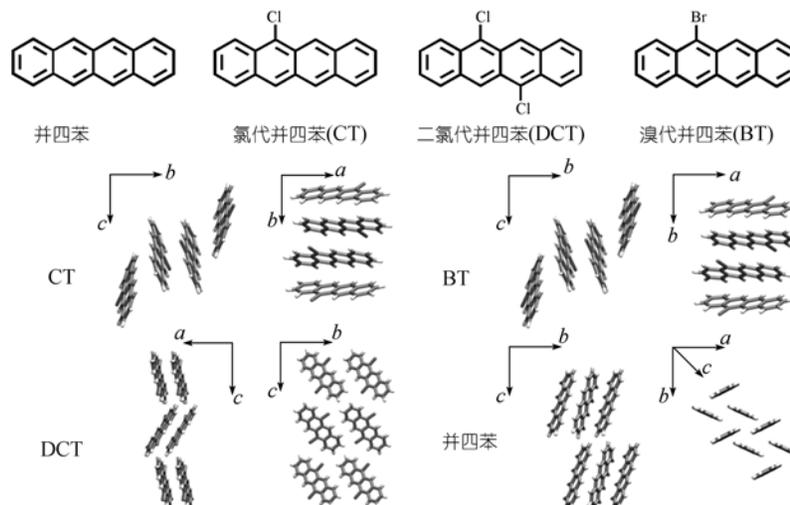


图 23 并四苯及其衍生物分子结构与晶体中的分子堆积结构

前者像并四苯一样为“鱼骨刺”堆积结构,而后者是 π - π 堆积.这种不同的分子堆积结构引起了场效应迁移率的极大差别:溶液法生长的单氯取代并四苯和物理气相法(PVT)生长的单溴取代并四苯的单晶场效应迁移率分别为 1.4×10^{-4} 和 $0.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;而 PVT 生长的双氯取代并四苯单晶场效应迁移率为 $1.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,这与单氯取代的并四苯分子相比增加了四个数量级.由于单氯取代与双氯取代的并四苯分子具有几乎完全相同的功能基团,所以单晶场效应迁移率如此大的差别明确反映了电子耦合直接依赖于分子堆积.

有机化合物最大的特点就是分子结构的可调节性,Chen等^[67]通过在并四苯分子上引入多个取代基团,实现了对分子堆积结构的有效调控.如图 24 所示,这样的分子都可以形成分子间的强 π - π 相互作用,意味着晶体中分子间的强电子耦合.

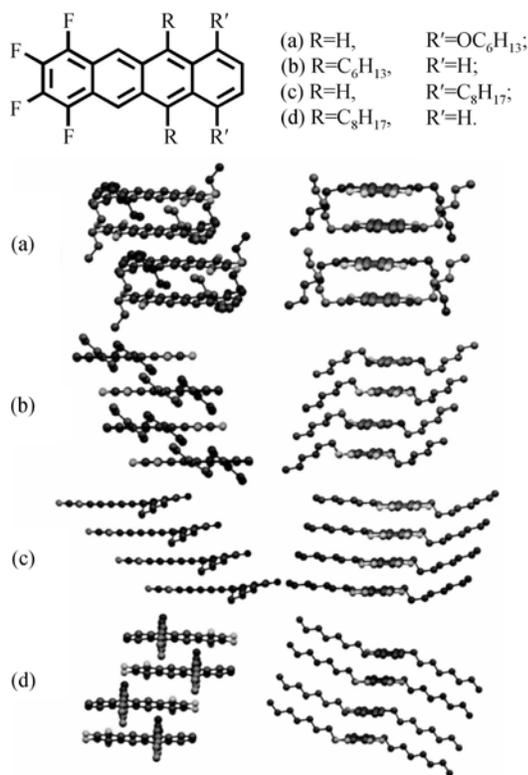


图 24 并四苯衍生物的分子结构与晶体中的分子堆积

分子堆积结构对单晶迁移性能的影响在并五苯分子中也有类似的实验结果. Siegrist等^[68]发现PVT法生长得到的并五苯单晶比溶液法生长得到的晶体具有更加紧密的分子堆积,这种紧密的分子堆积结构有

效地增加了并五苯晶体的物理性能,如晶体表面的场效应迁移率室温下可以达到 $3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.如上所述,像并五苯这种典型的“鱼骨刺”分子堆积结构,并不能形成分子间最有效的 π 轨道重叠(电子偶合),所以很多合成化学家就希望通过分子结构的改变来调控分子的堆积方式,最好能够形成完全面对面的分子堆积.例如在并五苯分子的侧面引入大的取代基团,可以有效地抑制“鱼骨刺”结构的形成,从而得到有利于分子间电子耦合的平行分子堆积模式^[69-71](图 25).

相对于无定形的薄膜材料,晶体在迁移率方面具有各向异性的特点,这是由晶体中分子的高度有序排列决定的.探索晶体中本质的载流子传输特性的一个显著标志就是迁移的各向异性^[59].一般通过气相法得到的晶体多为长条针状或者薄片状,这可能是晶体中分子间相互作用的各向异性决定的,分子间最强的 π 轨道重叠的方向对应于最大的晶体尺寸的方向,也就是迁移率最高的方向.如图 26 所示,在使用二探针测量红荧烯单晶场效应迁移率的实验中,红荧烯晶体结构中对应于**b**轴方向的迁移率要高于**a**轴方向.这是由于红荧烯在**b**轴方向 π - π 重叠的程度强于**a**轴方向,更利于载流子的传输,因此具有较高的迁移率,这与实验测得的**b**轴方向有最大迁移一致^[65].

关于晶体中迁移的各向异性的研究, Kloc^[72]和 Park^[73]也分别进行过报道.可见迁移的各向异性是由晶体中分子堆积的各向异性决定的,晶体所具有的明确的结构信息为我们研究材料中电荷的传输特性提供了一个极好的载体,同时也表明了分子间的 π 电子云重叠非常有利于载流子的迁移.

3.2 高质量有机单晶及其场效应晶体管的制备

3.2.1 高质量有机单晶的制备

利用有机单晶制作场效应晶体管,一个较好的方法是在电极上利用有机外延生长技术制得以范德华力相结合而形成的有机单晶薄膜,直接形成场效应结构;遗憾的是有机外延技术比较难以控制,很难实现定向生长.现在,制备有机单晶场效应晶体管,一个可行方法就是在独立的有机单晶表面制备电极,从而得到场效应结构. Butko等^[8]已于 2003 年在独立的并四苯单晶表面成功地制备出了第一个场效应晶体管,得到的迁移率为 $0.15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,开/关比为

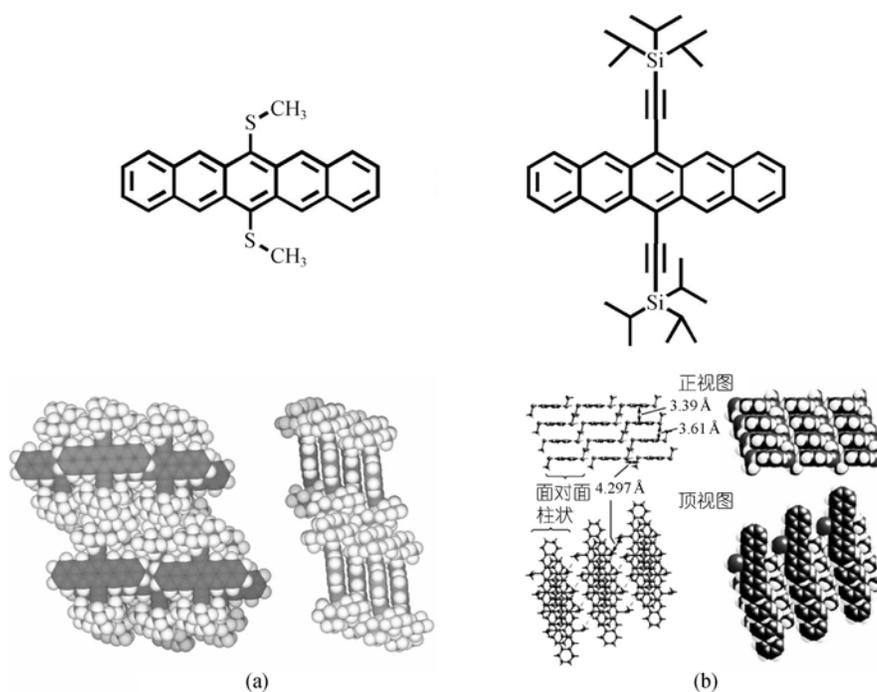


图 25 并五苯衍生物的分子结构与其分子堆积结构

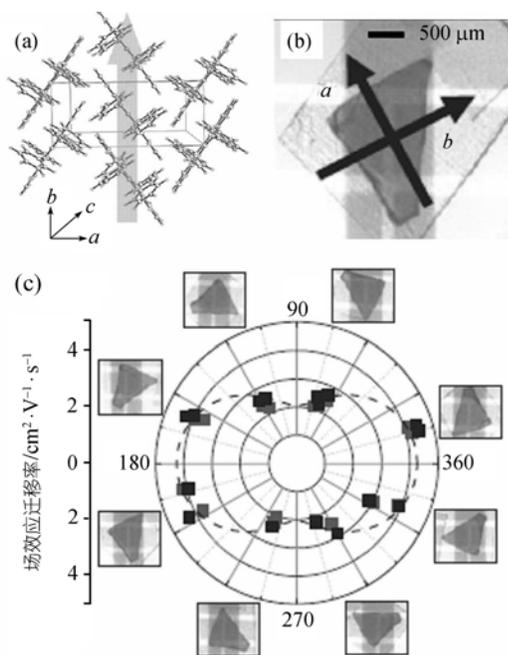


图 26

(a) 红荧烯单晶中的分子堆积结构; (b) 红荧烯单晶制备的场效应器件;
(c) 场效应晶体管的各向异性

2×10^7 . 场效应晶体管在有机单晶表面的成功实现是一个重要的里程碑. 首先它为研究有机表面电荷的本质行为提供了机会, 其次是由于单晶中没有晶界

存在, 所以对有机单晶场效应晶体管的研究不会受到结构缺陷的限制.

制备有机单晶场效应晶体管的一个关键步骤就是获得高质量的单晶. 制备单晶的方法有很多种, 包括物理气相传输法(physical vapor transport, PVT)和滴铸法(drop-casting)等; 其中最常用的是 PVT 法.

(i) 物理气相传输法 PVT 法生长晶体的工作原理: 气体自左端进入, 成喷射状, 在样品之前被逐步加热, 到样品处温度达到最高, 将样品带起来. 因为在样品处气体温度最高, 而在管的尾部气体温度最低, 温度的不均匀, 就会在管内形成环流. 在管的右端气体温度低, 样品在气相中的含量达到相对过饱和, 从而有结晶的趋势.

Kloc等^[74]设计并组装了操作更为简便的水平生长晶体的装置, 如图 27 所示, 并应用这套装置成功地生长出齐聚噻吩、并四苯、并五苯等高质量的有机单晶. 到目前为止, 用于 OFETs 制作的大多数单晶基本上是在这种水平装置中, 用高纯惰性(或还原性)气体作为载气而得到的. 例如: 对于并四苯^[81]、并五苯^[75]等并苯类化合物通常采用氩气作载气, 红荧烯^[7.65]则采用氢气作载气. 图 28 为物理气相传输法制备的红荧烯大块单晶. 本组在 2001 年组装了与之类

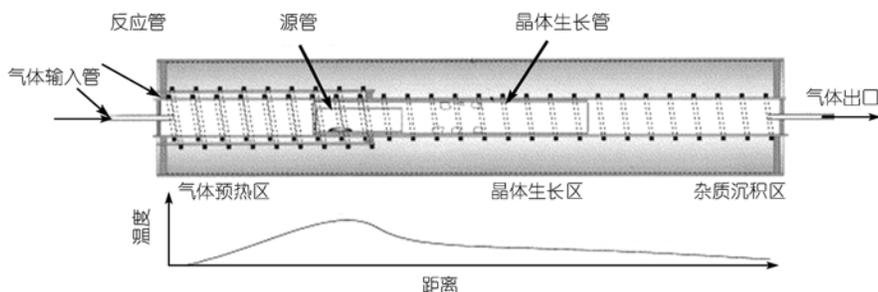


图 27 物理气相传输法的实验装置及其温度分布曲线

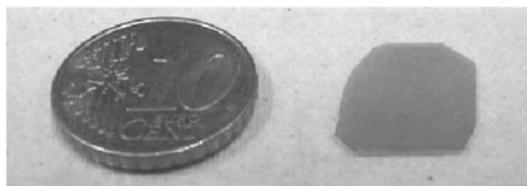


图 28 PVT 法制备的红荧烯大块单晶

似的水平生长晶体的装置，并且利用该装置成功地制备了包括并四苯，并五苯，*trans*-DSB，*trans*-DPDSB，CN-DPDSB等多种材料的片状单晶^[76]。

在进行气相生长之前，初始原料首先要进行净化以除去其中的杂质。通常采用真空升华的方法。例如：目前报道过的最高迁移率的有机材料并五苯单晶^[60] ($\mu = 35 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)，正是因为通过升华处理去除了并五苯中的并五苯酮，最终得到了具有非常高迁移率的单晶场效应晶体管；迁移率大于 $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的红荧烯 OFETs^[77,78] 采用的晶体就是在进行了 1~2 次生长循环之后得到的“升华级”的原料。

一般来说，晶体的生长过程越慢，得到的场效应迁移率越高，这在红荧烯单晶 OFETs 的研究中已得到证实^[7]，所以选择升华区的温度 T_{sblm} 接近于材料的

升华阈值，并保证升华区和生长区的温度梯度 $\Delta T = T_{\text{sblm}} - T_{\text{growth}}$ 足够的小，气体的流动速率尽可能的低，都是获得高质量单晶的有效手段。

(ii) 滴铸法 这是形成单晶的一种非常简洁的方法，Mas-Torrent 等采用这种方法制得了二噻吩-四硫富瓦烯(DT-TTF)单晶^[79]和二苯-四硫富瓦烯(DB-TTF)单晶^[80]。具体做法：分别将DT-TTF和DB-TTF的氯苯饱和溶液滴在电极上，然后在室温下使溶剂挥发掉，可以得到长而薄的晶体，晶体中的一部分将两个经过精密加工的金电极连接起来，从而形成场效应结构，如图 29 所示。得到的最高迁移率分别为 $1.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (DT-TTF)和 $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (DB-TTF)。这也是目前报道过的为数不多的从溶液中得到的晶体制得的有机单晶场效应晶体管。

3.2.2 有机单晶场效应晶体管的制备

根据有机单晶场效应晶体管器件结构，可以将其分为顶接触和底接触两种。由于制作顶接触结构的工艺过程较为复杂且难度较大，所以一般采用底接触的器件结构。目前，有机单晶场效应晶体管所采用的衬底主要有两种类型：以传统硅^[8,81]为主的刚性

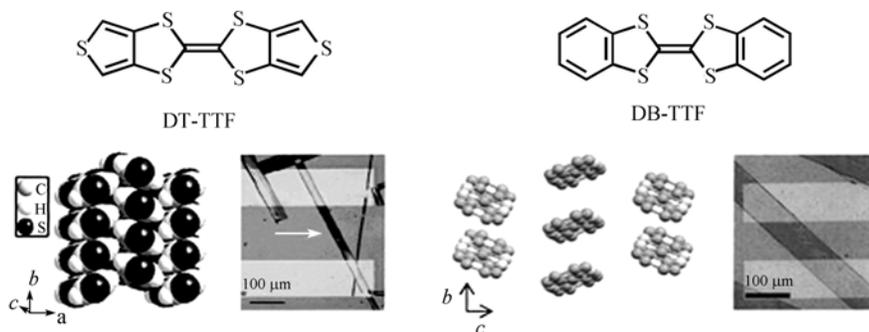


图 29 DT-TTF 和 DB-TTF 的分子结构式、分子在晶体中的堆积模式及用滴铸法制备的场效应晶体管

衬底和以弹性高聚物^[65,82]为主的柔性衬底. 对于底接触结构, 以硅和聚二甲基硅氧烷(PDMS)为例, 二者作为衬底制作有机单晶场效应晶体管的过程相同, 都避免了将金属和绝缘体直接沉积到易受破坏的有机晶体表面^[75,78]; 但后者比前者还具有两大优点: 一是PDMS不仅可以与薄的而且可以与很厚且具有刚性的晶体兼容, 二是这种方法不但没有破坏性, 而且可逆^[7,65], 即使对PDMS和有机单晶接触进行多次重建也不会使晶体表面退化.

Sundar等^[65]以PDMS为基底和绝缘层制备了红荧烯单晶场效应晶体管, 制作过程如图 30 所示, 获得的最高迁移率为 $15.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 这里红荧烯晶面和电极界面的接触以及高纯度的单晶是场效应晶体管具有优越性能的原因. Bao等^[82]采用刚性基底和柔性基底制备了红荧烯单晶场效应晶体管, 并对器件性能进行了比较. 如表 1 所示, 采用以PVP及PET等作为基底制备的全柔性单晶器件, 在迁移率、开关比、阈值电压、开关速率等方面, 性能参数都有了很大的提高.

表 1 采用刚性基底和柔性基底制作的红荧烯单晶场效应晶体管性能的比较

器件	迁移率 $/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	开关比	V_T/V	开关速率 $/\text{V} \cdot \text{nF} \cdot \text{decade}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
刚性红荧烯器件	2.6	1.28×10^4	-11.0	4.5
柔性红荧烯器件	4.6	-10^6	-2.1	0.9

3.3 飞行时间法对晶体迁移率的测量

与场效应迁移器件不同的是, 电致发光器件中要求晶体中最好同时具有高的空穴迁移率和高的电子迁移率; 如果空穴与电子迁移率相近的话, 将有助于载流子在晶体中复合. 由电致发光器件结构可以看出, 在有机晶体电致发光器件中载流子的迁移方向垂直于晶体的片层表面, 所以有效地测定垂直于晶体表面方向的迁移率将有助于电致发光器件的结构设计.

常用的测量载流子迁移率的方法是飞行时间法(TOF), 其基本原理是利用一极短的脉冲光源, 在有机薄膜的一端吸收激发光产生电子-空穴对, 并在电场作用下迫使部分电子-空穴对分开, 使其中一种载流子在电场驱使下漂移向有机薄膜另外一端, 产生一暂态光电流, 如图 31(a). 飞行时间法中所产生的

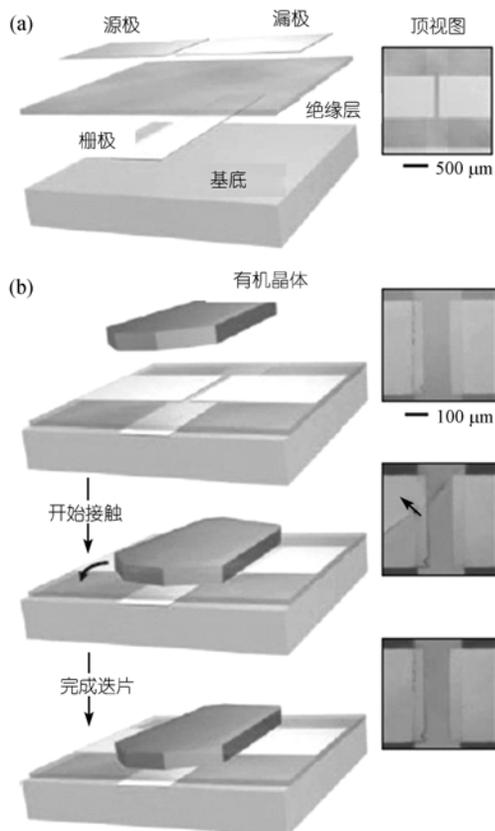


图 30 以 PDMS 为基底制作场效应晶体管的过程

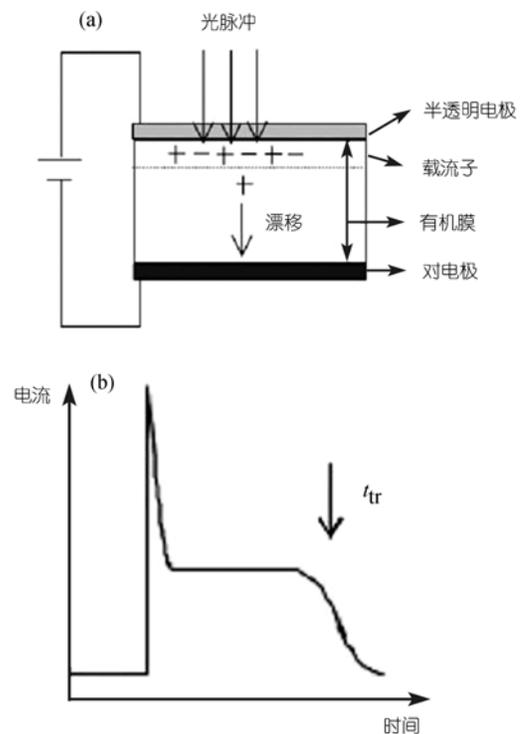


图 31

(a) 飞行时间(TOF)实验示意图; (b) 典型的非色散载流子传输信号

暂态电流的时间长度代表载流子横越薄膜所需的时间,原则上可决定载流子在有机薄膜中的漂移速率,并进而决定载流子迁移率.通过对载流子迁移率的分析,提供了研究有机电荷传输层传输特性的一个重要工具.

从施加的电压(V)和材料厚度(D)可推算载流子迁移率 μ :

$$\mu = D/(t_{tr}E) = D^2/(Vt_{tr}).$$

在载流子到达目标电极之前,电流信号维持平稳不变,代表在传输的过程中载流子的平均速度没有太大的改变,可以判断这样的图形为非色散传输的典型信号,如图 31(b)所示.如果信号没有出现明显的平台而是快速的下降,代表材料中载流子被深陷阱捕获的情况严重,这样的传输现象称为严重色散.为了更好地理解有机材料中电荷的传输机制,研究高纯度及具有完美取向性的高质量单晶就显得十分重要.关于晶体TOF的测量报道的并不多^[83,84],可能的原因是器件的制作工艺上存在较大的难度,保证晶体与电极的良好接触以及晶体片层的厚度适当对于测量的准确性至关重要,与场效应晶体管不同(场效应迁移率的测量是通过栅压的改变来调节载流子在源漏电极之间的流动,所测的迁移率对栅压有一定的依赖性,并不能反映材料本征的迁移率),TOF测量的晶体迁移率更能反映材料本身的传输特性(可能的缺陷对载流子的捕获),一般的有机晶体本征的迁移率范围 $0.1 \sim 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.最早报道的通过TOF测量蒹单晶的迁移率在 $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级,并且观察到了随温度的下降迁移率逐渐增加的现象^[83].在之后的研究中同样发现了随温度降低迁移率大幅度增加的情况,如果能够保证化学上的纯度和分子堆积结构上的高度有序性,有机材料内在的迁移率在低温条件下将超过 $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[84].

4 有机晶体及器件中的问题及发展前景

在光电功能有机晶体的研究中,首先要建立有机晶体结构与光电功能之间的关系.虽然人们已经发现某些特定的晶体具有很高的光致发光效率或者较高的载流子迁移率,并试图通过偶极堆积模式和分子间相互作用进行解释;但是,影响晶体光电功能的因素是多种多样的,况且有机分子在晶体中的排列方式具有非常复杂的特性,晶体工程学上还不能

控制特定的分子形成特定的分子排列;因此,只有通过大量有机晶体实例的研究,总结归纳出一定的规律,来进一步指导设计合成具有更加优越的光电性能的晶体材料.目前,对有机晶体结构与光电性能的研究仍然处在数据的累积阶段,解析大量的晶体结构并测量晶体的光电性能是必不可少的工作.

对有机晶体器件的研究,总体而言仍然处于起步阶段.影响有机晶体器件研究进展的两个最主要的因素是(1)高质量、大尺寸有机单晶的制备和(2)器件的加工工艺.有机化合物较低的分解温度决定了制备有机单晶不可能采用批量制备无机单晶的技术;同时,有机分子间较弱的分子间相互作用导致了有机晶体具有易碎性,这对晶体器件的加工工艺提出了更高的要求.目前,虽然可以用物理气相法生长有机单晶(只能适用于部分有机分子体系),器件的制备过程中选用柔性基底;但是有关有机单晶的制备与加工技术仍然急需突破性进展,使得器件工艺对不同晶体材料具有普适性.

有机晶体材料的物理机械性能也可以通过调节分子间相互作用得以改善,但是在光电功能材料领域有关这方面的研究并不多见,这是因为调节分子间相互作用通常需要在分子中引入特定的取代基,而取代基的引入又往往会影响材料的光电功能.所以,在尽可能不影响材料光电功能的前提下,研究如何提高有机晶体的物理机械性能,将是很有必要并且具有重要意义的工作.

致谢 解增旗和王欢等博士和硕士研究生在数据的收集和整理方面做了大量的工作,在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- 1 Bourroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, MacKay K. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 347: 539—541[DOI]
- 2 Kraft A, Grimsdale A C, Holmes A B. Electroluminescent conjugated polymers—seeing polymers in a new light. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 402—428[DOI]
- 3 Mitschke U, Bauerle P. The electroluminescence of organic materials. *J Mater Chem*, 2000, 10: 1471—1507[DOI]
- 4 Kranzelbinder G, Toussaere E, Zyss J, Pogantsch A, List E W J, Tillmann H, Horhold H H. Optically written solid-state lasers with broadly tunable mode emission based on improved poly(2,5-dialkoxy-phenylene-vinylene). *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 716—718[DOI]
- 5 McGehee M D, Heeger A J. Semiconducting(conjugated) polymers

- as materials for solid-state lasers. *Adv Mater*, 2000, 12: 1655—1668[DOI]
- 6 Ling M M, Bao Z N. Thin film deposition, patterning, and printing in organic thin film transistors. *Chem Mater*, 2004, 16: 4824—4840[DOI]
- 7 de Boer R W I, Gershenson M E, Morpurgo A F, Podzorov V. Organic single-crystal field-effect transistors. *Phys Stat Sol*, 2004, 201: 1302—1325[DOI]
- 8 Butko V Y, Chi X, Ramirez A P. Free-standing tetracene single crystal field effect transistor. *Solid State Commun*, 2003, 128: 431—434[DOI]
- 9 Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913—915[DOI]
- 10 Tsumura A, Koezuka H, Ando T. Macromolecular electronic device: field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl Phys Lett*, 1986, 49: 1210—1212
- 11 Pope M, Kallmann H P, Mangnante P. Electroluminescence in organic crystals. *J Chem Phys*, 1963, 38: 2042—2043
- 12 Avanesjan O S, Benderskii V A, Brikenstein V K, Broude V L, Korshunov L I, Lavrushko A G, Tartakovskii I I. Anthracene crystals under intensive optical pumping. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1974, 29: 165—174
- 13 Fichou D, Delysee S, Nunzi J M. First evidence of stimulated emission from a monolithic organic single crystal: α -Octithiophene. *Adv Mater*, 1997, 9: 1178—1181[DOI]
- 14 Yanagi H, Ohara T, Morikawa T. Self-waveguided gain-narrowing of blue light emission from epitaxially oriented *p*-sexiphenyl crystals. *Adv Mater*, 2001, 13: 1452—1455[DOI]
- 15 Nagawa M, Hibino R, Hotta S, Yanagi H, Ichikawa M, Koyama T, Taniguchi Y. Emission gain narrowing from single crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 544—546[DOI]
- 16 Reese C, Bao Z N. Organic single crystals: tools for the exploration of charge transport phenomena in organic materials. *J Mater Chem*, 2006, 16: 329—333[DOI]
- 17 Kasha M, Rawls H R, Bayoumi M A. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure Appl Chem*, 1965, 11: 371—392
- 18 Förster T. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss Faraday Soc*, 1959, 27: 7—17
- 19 Xie Z Q, Yang B, Ma Y G, Shen J C. π -Conjugated oligomers in supramolecular crystals and their optoelectronic functions. *Chin J Polym Sci*, 2007, 25: 9—23[DOI]
- 20 Cornil J, dos Santos D A, Crispin X, Silbey R, Brédas J L. Influence of interchain interactions on the absorption and luminescence of conjugated oligomers and polymers: a quantum-chemical characterization. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 1289—1299[DOI]
- 21 Cornil J, Beljonne D, Calbert J P, Brédas J L. Interchain interactions in organic π -conjugated materials: impact on electronic structure, optical response, and charge transport. *Adv Mater*, 2001, 13: 1053—1067[DOI]
- 22 Baldo M A, Holmes R J, Forrest S R. Prospects for electrically pumped organic lasers. *Phys Rev B*, 2002, 66: 035321[DOI]
- 23 Sokolik I, Priestley R, Walser A D, Dorsinville R, Tang C W. Bimolecular reactions of singlet excitons in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 4168—4170[DOI]
- 24 Zhao C H, Wakamiya A, Inukai Y, Yamaguchi S. Highly emissive organic solids containing 2,5-diboryl-1,4-phenylene unit. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 15934—15935[DOI]
- 25 Wu C C, DeLong M C, Vardeny Z V, Ferraris J P. Structural and optical studies of distyrylbenzene single crystals. *Synth Met*, 2003, 137: 939—941[DOI]
- 26 Xie Z Q, Yang B, Liu L L, Li M, Lin D, Cheng G, Liu S Y, Ma Y G. Experimental and theoretical studies of 2,5-diphenyl-1,4-distyrylbenzenes with all-*cis*- and all-*trans* double bonds: chemical structure determination and optical properties. *J Phys Org Chem*, 2005, 18: 962—973[DOI]
- 27 Li Y P, Li F, Zhang H Y, Xie Z Q, Xie W J, Xu H, Li B, Shen F Z, Ye L, Hanif M, Ma D, Ma Y G. Tight intermolecular packing through supramolecular interactions in crystals of cyano substituted oligo(*para*-phenylene vinylene): a key factor for aggregation-induced emission. *Chem Commun*, 2007, (3): 231—233
- 28 Luo J, Xie Z, Lam J W Y, Cheng L, Chen H, Qiu C, Kwok H S, Zhan X, Liu Y, Zhu D, Tang B Z. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chem Commun*, 2001, 1(18): 1740—1741[DOI]
- 29 An B K, Kwon S K, Jung S D, Park S Y. Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14410—14415[DOI]
- 30 Chen J, Law C C W, Lam J W Y, Dong Y, Lo S M F, Williams I D, Zhu D, Tang B Z. Synthesis, light emission, nanoaggregation, and restricted intramolecular rotation of 1,1-substituted 2,3,4,5-tetraphenylsiloles. *Chem Mater*, 2003, 15: 1535—1546[DOI]
- 31 Yeh H C, Yeh S J, Chen C T. Readily synthesised arylamino fumaronitrile for non-doped red organic light-emitting diodes. *Chem Commun*, 2003, 3(20): 2632—2633[DOI]
- 32 Bhongale C J, Chang C W, Lee C S, Diau W G, Hsu C S. Relaxation dynamics and structural characterization of organic nanoparticles with enhanced emission. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 13472—13482[DOI]
- 33 Chen J, Xu B, Ouyang X, Tang B Z, Cao Y. Aggregation-induced emission of *cis,cis*-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene from restricted intramolecular rotation. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 7522—7526[DOI]
- 34 Deans R, Kim J, Machacek M R, Swager T M. A poly(*p*-phenyleneethynylene) with a highly emissive aggregated phase. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 8565—8566[DOI]
- 35 Belton C, O'Brien D F, Blau W J, Cadby A J, Lane P A, Bradley D D C, Byrne H J, Stockman R, Hörhold H H. Excited-state quenching of a highly luminescent conjugated polymer. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1059—1061[DOI]

- 36 Xie Z Q, Yang B, Cheng G, Liu L L, He F, Shen F Z, Ma Y G, Liu S Y. Supramolecular interactions induced fluorescence in crystal: anomalous emission of 2,5-diphenyl-1,4-distyrylbenzene with all *cis* double bonds. *Chem Mater*, 2005, 17: 1287—1289[DOI]
- 37 Xie Z Q, Liu L L, Yang B, Yang G D, Ye L, Li M, Ma Y G. Polymorphism of 2,5-diphenyl-1,4-distyrylbenzene with two *cis* double bonds: the essential role of aromatic CH/ π hydrogen bonds. *Cryst Growth & Des*, 2005, 5: 1959—1964[DOI]
- 38 Xie Z Q, Yang B, Xie W J, Liu L L, Shen F Z, Wang H, Yang X Y, Wang Z M, Li Y P, Hanif M, Yang G D, Ye L, Ma Y G. A class of nonplanar conjugated compounds with aggregation-induced emission: structural and optical properties of 2,5-diphenyl-1,4-distyrylbenzene derivatives with all *cis* double bonds. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 20993—21000[DOI]
- 39 Katsis D, Geng Y H, Ou J J, Culligan S W, Trajkovska A, Chen S H, Rothberg L J. Spiro-linked ter-, penta-, and heptafluorenes as novel amorphous materials for blue light emission. *Chem Mater*, 2002, 14: 1332—1339[DOI]
- 40 He F, Xu H, Yang B, Duan Y, Tian L L, Huang K K, Ma Y G, Liu S Y, Feng S H, Shen J C. Oligomeric phenylenevinylene with cross dipole arrangement and amorphous morphology: enhanced solid-state luminescence efficiency and electroluminescence performance. *Adv Mater*, 2005, 17: 2710—2714[DOI]
- 41 Bilge A, Zen A, Forster M, Li H B, Galbrecht F, Nehls B S, Farrell T, Neher D, Scherf U. Swivel-cruciform oligothiophene dimmers. *J Mater Chem*, 2006, 16: 3177—3182[DOI]
- 42 Xie Z Q, Yang B, Li F, Cheng G, Liu L L, Yang G D, Xu H, Ye L, Hanif M, Liu S Y, Ma D G, Ma Y G. Cross dipole stacking in the crystal of distyrylbenzene derivative: the approach toward high solid-state luminescence efficiency. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14152—14153[DOI]
- 43 Sanyal N, Lahti P M. Hydrogen-bond-assisted, crossed dipole π -stacking in 1,4-bis(phenylethynyl)benzene. *Cryst Growth & Des*, 2006, 6: 1253—1255[DOI]
- 44 Feast W J, Lövenich P W, Puschmann H, Taliani C. Synthesis and structure of 4,4'-bis(2,3,4,5,6-pentafluorostyryl)stilbene, a self-assembling J aggregate based on aryl-fluoroaryl interactions. *Chem Commun*, 2001, 1(5): 505—506[DOI]
- 45 Tessler N, Denton G J, Friend R H. Lasing from conjugated-polymer microcavities. *Nature*, 1996, 382: 695—697[DOI]
- 46 Hide F, Diaz-Garcia M, Schwartz B J, Andersson M, Pei Q, Heeger A J. Semiconducting polymers: a new class of solid-state laser materials. *Science*, 1996, 273: 1833—1836[DOI]
- 47 Bulovic V, Kozlov V G, Khalfin V B, Forrest S R. Transform-limited, narrow-linewidth lasing action in organic semiconductor microcavities. *Science*, 1998, 279: 553—555[DOI]
- 48 Ichikawa M, Hibino R, Hotta S, Taniguchi Y. Improved crystal-growth and emission gain-narrowing of thiophene/phenylene co-oligomers. *Adv Mater*, 2003, 15: 213—217[DOI]
- 49 Ichikawa M, Hibino R, Hotta S, Taniguchi Y. Laser oscillation in monolithic molecular single crystals. *Adv Mater*, 2005, 17: 2073—2077[DOI]
- 50 Yanagi H, Morikawa T. Self-waveguided blue light emission in *p*-sexiphenyl crystals epitaxially grown by mask-shadowing vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 187—189[DOI]
- 51 Verlaak S, Cheyens D, Debucquoy M. Numerical simulation of tetracene light-emitting transistors: a detailed balance of exciton processes. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 2405—2407[DOI]
- 52 Hisao Y, Takayuki M, Hotta S. Electroluminescence from low-dimensionally confined crystals of thiophene/*p*-phenylene co-oligomers. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 1512—1514[DOI]
- 53 Musubu I, Kiyoshi N, Masamitsu I, Yoshio T. Photopumped laser oscillation and charge-injected luminescence from organic semiconductor single crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 221113[DOI]
- 54 Kok W Y, Masaaki Y, Masahiro H. Very-thin-berylene-crystal-based electroluminescent devices. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 083511[DOI]
- 55 Liu H, Li Y, Xiao S, Gan H, Jiu T, Li H, Jiang L, Zhu D, Yu D, Xiang B, Chen Y. Synthesis of organic one-dimensional nanomaterials by solid-phase reaction. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 10794—10795[DOI]
- 56 Fu H B, Xiao D B, Yao J N, Yang G Q. Nanofibers of 1,3-diphenyl-2-pyrazoline induced by cetyltrimethylammonium bromide micelles. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 2883—2886[DOI]
- 57 Zhao Y S, Yang W S, Xiao D B, Sheng X H, Yang X, Shuai Z G, Luo Y, Yao J N. Single crystalline submicrotubes from small organic molecules. *Chem Mater*, 2005, 17: 6430—6435[DOI]
- 58 Zhao Y S, Di C A, Yang W S, Yu G, Liu Y Q, Yao J N. Photoluminescence and electroluminescence from tris(8-hydroxyquinoline) aluminum nanowires prepared by adsorbent-assisted physical vapor deposition. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1985—1991[DOI]
- 59 Podzorov V, Menard E, Borissov A, Kiryukhin V, Rogers J A, Gershenson M E. Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 086602[DOI]
- 60 Jurchescu O D, Baas J, Palstra T T M. Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 3061—3063[DOI]
- 61 Dimitrakopoulos C D, Malenfant P R L. Organic thin film transistors for large area electronics. *Adv Mater*, 2002, 14: 99—117[DOI]
- 62 Marcus R. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. *J Chem Phys*, 1956, 24: 966—978
- 63 Brédas J L, Beljonne D, Coropceanu V, Cornil J. Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture. *Chem Rev*, 2004, 104: 4971—5004[DOI]
- 64 Yin S W, Yi Y P, Li Q X, Yu G, Liu Y Q, Shuai Z G. Balanced carrier transports of electrons and holes in silole-based compounds—a theoretical study. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 7138—7143[DOI]
- 65 Sundar V C, Zaumseil J, Podzorov V, Menard E, Willett R L,

- Someya T, Gershenson M E, Rogers J A. Elastomeric transistor stamps: reversible probing of charge transport in organic crystals. *Science*, 2004, 303: 1644—1646[DOI]
- 66 Moon H, Zeis R, Borkent E J, Besnard C, Lovinger A J, Siegrist T, Kloc C, Bao Z. Synthesis, crystal structure, and transistor performance of tetracene derivatives. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15322—15323[DOI]
- 67 Chen Z H, Muller P, Swager T M. Syntheses of soluble, π -stacking tetracene derivatives. *Org Lett*, 2006, 8: 273—276[DOI]
- 68 Siegrist T, Kloc C, Batlogg B, Haddon R C, Berg S, Thomas G A. Enhanced physical properties in a pentacene polymorph. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 1732—1736[DOI]
- 69 Anthony J E, Eaton D L, Parkin S R. A road map to stable, soluble, easily crystallized pentacene derivatives. *Org Lett*, 2002, 4: 15—18[DOI]
- 70 Anthony J E, Brooks J S, Eaton D L, Parkin S R. Functionalized pentacene: improved electronic properties from control of solid-state order. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 9482—9483[DOI]
- 71 Kobayashi K, Shimaoka R, Kawahata M, Yamanaka M, Yamaguchi K. Synthesis and cofacial π -stacked packing arrangement of 6,13-bis(alkylthio)pentacene. *Org Lett*, 2006, 8: 2385—2388[DOI]
- 72 Roswitha Z, Chi X L, Kloc C. Field effect studies on rubrene and impurities of rubrene. *Chem Mater*, 2006, 18: 244—248[DOI]
- 73 Lee Y, Roth S, Park Y W. Anisotropic field effect mobility in single crystal pentacene. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 252106[DOI]
- 74 Laudise R A, Kloc C, Simpkins P G, Siegrist T. Physical vapor growth of organic semiconductors. *J Cryst Growth*, 1998, 187: 449—454[DOI]
- 75 Butko V Y, Chi X, Lang D V, Ramirez A P. Field-effect transistor on pentacene single crystal. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 4773—4775[DOI]
- 76 Xie Z Q, Wang Y T, Ma Y G, Shen J C. Preparation and characteristics of pentacene crystal thin films. *Synth Met*, 2003, 137: 983—984[DOI]
- 77 De Boer R W I, Klapwijk T M, Morpurgo A F. Field-effect transistors on tetracene single crystals. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 4345—4347[DOI]
- 78 Podzorov V, Pudalov V M, Gershenson M E. Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 1739—1741[DOI]
- 79 Mas-Torrent M, Durkut M, Hadley P, Ribas X, Rovira C. Correlation between crystal structure and mobility in organic field-effect transistors based on single crystals of tetrathiafulvalene derivatives. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 8546—8553[DOI]
- 80 Mas-Torrent M, Hadley P, Rovira C, Bromley S T. Single-crystal organic field-effect transistors based on dibenzo-tetrathiafulvalene. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 012110[DOI]
- 81 Stassen A F, De Boer R W, Iosad I N N, Morpurgo A F. Influence of the gate dielectric on the mobility of rubrene single-crystal field-effect transistors. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 3899—3901[DOI]
- 82 Alejandro L, Briseno, Yang Y, Fred W, Bao Z N. High-performance organic single-crystal transistors on flexible substrates. *Adv Mater*, 2006, 18: 2320—2324[DOI]
- 83 Kepler R G. Charge carrier production and mobility in anthracene crystals. *Phys Rev*, 1960, 119: 1226—1229
- 84 Karl N, Kraft K H, Marktanner J, Munch M, Schatz F, Stehle R, Uhde H M. Fast electronic transport in organic molecular solids. *J Vac Sci Technol A*, 1999, 17: 2318—2328[DOI]