

# Cu-THQ 薄膜的可控制备及其 载流子迁移率调控

王龙盛, 李朝晖, 何璇, 李薇馨, 陈辉,  
王大珩, 方伟, 杜星, 赵雷  
(武汉科技大学先进耐火材料全国重点实验室, 武汉 430081)

**摘要** 利用化学气相沉积(CVD)方法制备了具有不同表面粗糙度的Cu-THQ(THQ=四羟基-1,4-苯醌-水合物)薄膜,并研究了Cu-THQ薄膜的表面粗糙度、分子 $\pi$ - $\pi$ 堆积程度与载流子迁移率之间的内在联系,探索了CVD生长过程中温度对Cu-THQ薄膜载流子迁移率的调控机理.结果表明,热源附近的Cu-THQ-3薄膜中金属离子存在大量不饱和配位,导致层间电荷斥力减弱,形成更紧密的 $\pi$ - $\pi$ 堆积,薄膜表现出更高的表面粗糙度和载流子迁移率,此时,霍尔效应迁移率达到 $4.10\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**关键词** 导电金属有机框架; 化学气相沉积; 配位方式;  $\pi$ - $\pi$ 堆积; 霍尔效应载流子迁移率  
中图分类号 O646; O643 文献标志码 A doi: 10.7503/ejcu20240470

## Controllable Preparation and Carrier Mobility Regulation of Cu-THQ Thin Films

WANG Longsheng, LI Zhaohui, HE Xuan, LI Weixin, CHEN Hui,  
WANG Daheng, FANG Wei, DU Xing\*, ZHAO Lei\*  
(State Key Laboratory of Advanced Refractories,  
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract** In this paper, Cu-THQ (THQ=tetrahydroxy-1,4-benzoquinone) films with different surface roughness were prepared by chemical vapour deposition (CVD). The intrinsic relationship between the surface roughness, the degree of molecular  $\pi$ - $\pi$  stacking and the carrier mobility for the Cu-THQ films was investigated. Meanwhile, the regulation mechanism of the temperature on the carrier mobility of Cu-THQ films was explored in the CVD growth process. The results show that a large number of unsaturated coordination sites exist in the metal ions of the Cu-THQ-3 film near the heat source, which leads to the weakening of the interlayer charge repulsion and the formation of tighter  $\pi$ - $\pi$  stacking. As a result, the Cu-THQ-3 film exhibits higher surface roughness and carrier mobility, with the Hall effect mobility reaching  $4.10\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . The temperature regulation of carrier mobility for the film is achieved by controlling the distance between the substrate and the heat source, providing a new opportunity for its implementation in practical devices.

**Keywords** Conductive metal-organic framework; Chemical vapour deposition; Coordination mode;  $\pi$ - $\pi$  Stacking; Hall effect carrier mobility

收稿日期: 2024-10-18. 网络首发日期: 2024-12-17.

联系人简介: 杜星, 女, 博士, 副教授, 主要从事导电金属有机框架的合成及应用研究. E-mail: duxing@wust.edu.cn

赵雷, 男, 博士, 教授, 主要从事光电功能材料的合成及应用研究. E-mail: zhaolei@wust.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22105151, 52305211)、湖北省重点研发计划项目(批准号: 2022BAA094)和湖北省自然科学基金(批准号: 2024AFB836, 2023AFB626, 2022CFB626)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.22105151, 52305211), the Key Research Program of Hubei Province, China (No.2022BAA094) and the Natural Science Foundation of Hubei Province, China(Nos.2024AFB836, 2023AFB626, 2022CFB626).

导电金属有机框架材料(c-MOFs)是一种新兴的多孔半导体材料,具有窄的孔径分布、有序的孔道结构、丰富可设计的晶体结构以及可调的电荷传输路径和电子能带结构等优势,有望作为一种理想的活性沟道材料用于制备多孔有机薄膜晶体管(OTFT)器件<sup>[1-4]</sup>. 2015年,Zhu等<sup>[5]</sup>在二氯甲烷/水界面上制备了厚度为200 nm的由盘装纳米片紧密堆积而成的多晶六巯基苯铜(Cu-BHT)薄膜,其室温电导率高达1580 S/cm. 基于该薄膜的OTFTs器件在300 K时显示出双极性电荷传输特征,空穴迁移率和电子迁移率分别为99和116 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. 2017年,Xu等<sup>[1]</sup>采用气-液界面生长的方法,以六氨基三亚苯(HITP)为配体合成了高质量c-MOFs多晶薄膜Ni-HITP,并通过“印章法”将其转移至Si/SiO<sub>2</sub>衬底上,制备出多孔MOFs-OTFT器件,该器件是典型的p型OTFTs,阈值电压为1.1 V,开关电流比高达2000,亚阈值斜率为2.4 V/decade,空穴迁移率高达48.6 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. 2019年,Duan等<sup>[2]</sup>在预先沉积有金电极的SiO<sub>2</sub>/Si基底上原位生长了大面积连续、均匀、厚度和密度可控的Ni-HITP薄膜,构建了底接触型的器件结构,其OTFTs器件具有较高的载流子迁移率(45.4 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>)和开关电流比(2.29×10<sup>3</sup>),将其作为液栅场效应晶体管时,在溶液测试中具有较好的稳定性,并且对在10<sup>-6</sup>~10<sup>-3</sup> g/mL浓度范围内的葡萄糖酸具有良好的响应.

尽管上述研究证实了利用界面法合成的c-MOFs薄膜可以作为沟道材料应用于OTFTs器件,并获得较好的器件性能,但对其薄膜的转移技术要求很高. 为了避免薄膜在转移过程可能存在的一些无法避免的破损及褶皱等现象,科研工作者提出在介质衬底上直接生长二维c-MOFs薄膜. 如Xu等<sup>[6]</sup>通过Cu盐和六羟基三亚苯(HHTP)前驱体溶液逐层喷涂到介电层表面,利用层层组装生长法制备多晶Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>薄膜,该薄膜生长厚度可控,且具有光滑的表面、良好的结晶度和高取向性. 该薄膜可以在每个生长循环中以约2 nm的厚度增量,且表现出光滑的表面、良好的结晶度和高取向性. Liu等<sup>[7]</sup>使用面对面限域生长法,在石英、蓝宝石、SiO<sub>2</sub>/Si等介电层衬底上生长了晶圆级的高结晶度、高取向c-MOFs薄膜间-四(4-羧基苯基)卟啉铜[Cu<sub>2</sub>(TCPP)],基于该薄膜的OTFTs表现出典型的p型输运特征,空穴迁移率为0.026 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>,开关电流比约为40. 2020年,Louie等<sup>[8]</sup>提出了一种双温区化学气相沉积法(CVD),在玻璃衬底上制备大面积、高度有序的c-MOFs多晶薄膜Cu-BHT,并通过调控金属前驱体的存在形式(气相或固相)来控制薄膜的缺陷,使薄膜中的最大晶畴尺寸达到100 nm,实现了材料电学性能的调控,该薄膜的生长未采用任何溶剂或溶液,完全避免了器件腐蚀和污染,更有利于获取和优化c-MOFs薄膜的电子性能. 可见CVD法可直接在衬底上生长MOFs薄膜,并且无需转移薄膜材料,此外CVD体系反应条件容易调控,可通过改变金属前驱体与有机配体的种类和存在形式、衬底与反应源的位置、反应时间、温度、压力及气体流速等来实现对薄膜晶体结构、形貌、电荷传输性能的调控.

近年来,针对基于c-MOFs薄膜的OTFTs器件电荷传输性能调控主要集中在更换有机配体种类和提高薄膜结晶性方面. 研究发现,较小的分子核使得电子波函数重叠,同时电子可以在邻近的金属离子之间进行转移,因此,与含有较大分子核(如酞菁和苯并菲)的c-MOFs相比,以苯为基本结构单元构筑的c-MOFs通常具有更高的电导率,甚至呈现出金属态特征<sup>[9]</sup>. 另一方面,尽管科研工作者在不断地改进c-MOF薄膜的制备策略,但薄膜中仍然存在微晶,微晶本身的晶格缺陷、取向以及微晶间的晶界会对c-MOFs的电子特性产生强烈的影响,使其长距离电荷输运受到限制,最终影响器件的性能,也不利于对二维c-MOFs的电子本征性质进行深入研究. 因此,科研人员期望采用c-MOFs单晶薄膜来构筑OTFTs器件. 然而,制备单晶c-MOFs薄膜存在很多难以解决的科学和技术问题.

由于c-MOFs是一种由金属离子与有机配体通过配位键形成的一类笼状多孔结构,其薄膜中分子结构及其载流子迁移率的调控可以借鉴有机分子薄膜材料,这在一定程度上为c-MOFs载流子迁移率的调控提供了新的思路. 有机聚合物分子薄膜的载流子迁移率调控的相关研究表明,通过调控聚合物链的有序性和排列结构,可以提高链的 $\pi$ - $\pi$ 堆积程度,对于提高材料载流子迁移率具有重要的意义. 如,Heeger等<sup>[10]</sup>通过调整Poly[4-(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2-yl)-alt-[1,2,5]thiadiazolo-[3,4-c]pyridine](PCDTPT)链,使其在场效应晶体管中沿导电沟道进行自组装和

单向排列, 形成高取向且具有紧凑层状结构的结晶薄膜, 从而获得了  $36.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  的高空穴迁移率. Hu 等<sup>[11]</sup>通过在摩擦取向的聚四氟乙烯基底上沉积硫代乙酰基封端的聚苯撑乙炔(TA-PPE)分子, 制备了单轴取向的聚合物薄膜, 并且进一步通过优化溶剂蒸汽处理制备了纳米线晶体, 研究发现, 随着固体中聚合物分子有序性的增加, 器件性能显著增强, 载流子迁移率从无序膜的  $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  提高到有序膜的  $4.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 此外有研究表明, 有机分子薄膜中链  $\pi$ - $\pi$  堆积的提高, 会在一定程度上影响薄膜的粗糙度<sup>[12]</sup>. 然而, 通过提高分子  $\pi$ - $\pi$  堆积程度以提升 c-MOFs 薄膜载流子迁移率的相关研究还处于空白阶段, 其与薄膜粗糙度之间的关联性也尚未见报道.

为此, 本文利用 CVD 方法, 通过调控衬底与热源的位置, 制备具有不同表面粗糙度的 Cu-THQ (THQ=四羟基-1,4-苯醌-水合物) 薄膜, 并探讨 Cu-THQ 薄膜的表面粗糙度、分子  $\pi$ - $\pi$  堆积程度与载流子迁移率之间的内在联系, 探索了 CVD 生长过程中 Cu-THQ 薄膜载流子迁移率的调控机理.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

四羟基-1,4-苯醌-水合物(THQ), 分析纯, 东京化成工业株式会社; 乙酰丙酮铜[ $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ], 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 硅片(300 nm  $\text{SiO}_2$  层), 晶芯电子科技有限公司; 石英片(厚度 1 mm), 连云港大德石英制品有限公司; 无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )和丙酮( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 高纯氩气(Ar, 99.999%), 武汉市翔云工贸有限责任公司; 去离子水(电导率  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)、DXR2xi 型拉曼光谱仪(Raman)和 Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪(FTIR), 美国 Thermo Fisher 公司; UV-2600 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis), 日本岛津公司; Nova 400 Nano 型场发射扫描电子显微镜(FESEM), 美国 FEI 公司; JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM), 日本 JEOL 公司; Dimension ICON 型原子力显微镜(AFM), 德国 Bruker 公司; HMS-7000 型霍尔效应测试仪, 韩国 Ecopia 公司.

### 1.2 实验过程

1.2.1 基底清洗 将基底  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  ( $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ) 分别用去离子水、无水乙醇和丙酮超声清洗 20 min, 放入烘箱中烘干待用.

1.2.2 Cu-THQ MOFs 薄膜的制备 将 6 mg  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  和 2 mg THQ 分别置于内径不同的小型单端石英管中, 并放入水平管式炉中的石英管内. 其中, 含有  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  的单端石英管置于石英管中心上游 14.5 cm 处, 装有 THQ 的单端石英管置于石英管中心下游 10.5 cm 处. 清洗后的基底等间距放置在两个反应前驱体之间以收集产物. 将石英管抽空至 5 Pa 的基本压力. 抽真空后, 以 0.1 L/min 的流量向石英管中通入氩气, 持续 10 min 进行吹扫. 完毕后, 氩气流量变为  $1.8 \times 10^{-2} \text{ L}/\text{min}$  以进行下一步反应. 在氩气环境下, 炉温升至  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ , 并保持 120 min 以驱动目标反应. 反应结束后, 炉子按程序自然冷却至室温.

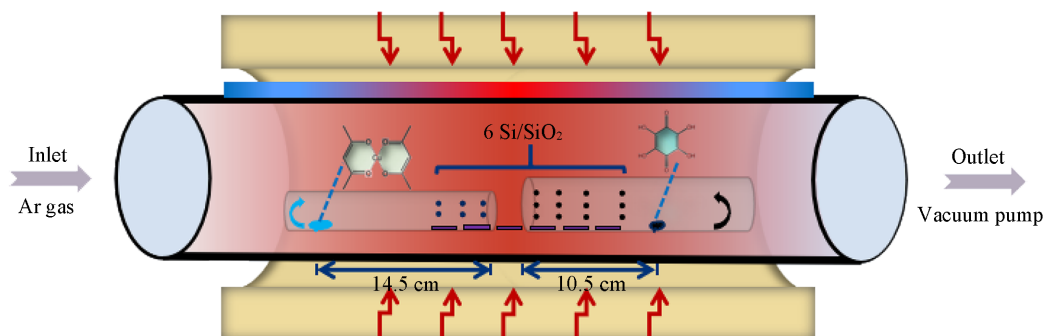
### 1.3 表征及测试

用 Raman 光谱仪对样品进行物质结构分析(激光光源波长选用为 532 nm); 利用 FTIR 对样品进行了化学组成分析, 制样采用 KBr 压片法; 使用 UV-Vis 测量 Cu-THQ 薄膜的紫外-可见吸收光谱, 测试的范围是 200~800 nm; 使用 CVD 法, 将  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  基底替换成石英基底, 通过积分球的方法对 Cu-THQ 薄膜进行测试. 通过 FESEM 对样品进行微观形貌观察, 并利用其配备的 Super-X 能量色散谱仪(EDS)对样品进行元素组成及分布分析, 工作电压为 10 kV; 通过 TEM 对样品进行微观形貌分析, 测试前将薄膜样品刮下分散到无水乙醇溶剂中, 随后滴加至铜网上, 待干燥后进行表征; 使用 AFM 在轻敲模式下对 Cu-THQ 薄膜进行了表面形貌测试. AFM 的成像用硅悬臂梁扫描得到, 硅悬臂梁具有纳米范围控制器, 薄膜的扫描范围为  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  和  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ . 利用 Nanoscope Analysis 软件分析了薄膜的形貌和粗糙度. 使用霍尔效应测试仪分析了薄膜的电荷传输性能. 利用 XPS 对样品的表面元素化学态进行分析, 靶源为 Al  $K\alpha$  射线, 电荷校正  $\text{C}_{1s}$  结合能为 284.6 eV, 利用 Advantage 软件进行数据拟合与分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cu-THQ的组成结构与形貌表征

如Scheme 1所示, 首先, 将 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 和THQ分别放置于内径不同的石英单端套管中, 再将6块 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的 $\text{Si}/\text{SiO}_2$ 片按图示位置等间距放置于THQ与 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 之间, 反应后得到的产物命名为Cu-THQ-X, 其中X从左往右依次为1~6.



Scheme 1 Schematic of the tube furnace used to evaporate and deposit monomer powders to create Cu-THQ films

图1(A)为Cu-THQ-X的Raman光谱图, 可见, 所有样品中有机配体THQ在 $1649\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{O}$ 峰均消失, 与此同时, 在 $362$ 和 $460\text{ cm}^{-1}$ 处出现的 $\text{Cu}-\text{O}$ 峰证实金属离子与氧原子的有效配位<sup>[13]</sup>. 图1(B)为Cu-THQ-3, THQ和 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 的FTIR光谱. 可见, Cu-THQ-3与THQ和 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 的红外光谱存在明显差异, 且THQ在 $3496$ 和 $3369\text{ cm}^{-1}$ 处由羟基( $-\text{OH}$ )振动引起的吸收峰在Cu-THQ-3中消失, 表明有机配体THQ中羟基去质子化, 与金属离子成功配位<sup>[14]</sup>. 此外, Cu-THQ-3在 $1623\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰与THQ相比有所降低, 这是由于共轭酮中 $\text{C}=\text{O}$ 及 $\text{C}-\text{O}/\text{C}=\text{O}$ 与金属离子共振产生了伸缩振动, 同样证明Cu-THQ-3中存在金属离子与有机配体的成功配位<sup>[14]</sup>.

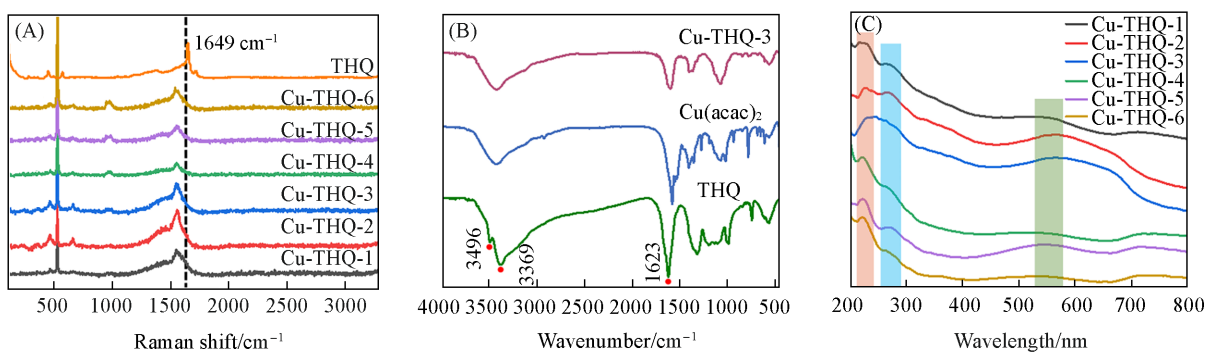


Fig. 1 Raman spectra of THQ and Cu-THQ-X thin films(A), FTIR spectra of THQ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  and Cu-THQ-3 film(B) and UV-Vis absorption spectra of Cu-THQ-X thin films(C)

图1(C)为Cu-THQ-X薄膜的UV-Vis光谱图, 可见, 所有薄膜样品在 $208\sim 244$ ,  $252\sim 295$ 和 $524\sim 587\text{ nm}$ 范围内存在吸收响应, 其中,  $208\sim 244$ 和 $252\sim 295\text{ nm}$ 范围处的吸收响应对应THQ的 $\pi-\pi^*$ 电子传输, 而 $524\sim 587\text{ nm}$ 范围内的吸收响应则对应金属的 $d\pi$ 键向THQ的 $\pi^*$ 键的电子传输<sup>[15]</sup>, 进一步说明了 $\text{Cu}^{2+}$ 与THQ之间的有效配位.

以Cu-THQ-3薄膜为例, 其SEM照片显示, 该薄膜较为光滑致密, 无明显大颗粒聚集[图2(A)], 其对应的EDS面扫结果表明, 薄膜包含C, O和Cu 3种元素, 且3种元素在薄膜上均匀分布[图2(B)~(D)]. Cu-THQ-3薄膜的TEM照片显示, 其由直径为 $20\sim 40\text{ nm}$ 的纳米颗粒堆叠而成[图3(A)]. 薄膜相

应的选定区域电子衍射(SAED)图案具有清晰的衍射环[图3(B)],说明测量区域内样品为多晶.此外,由图3(C)~(H)可以观察到间距为0.5686,0.3433和0.2201 nm的晶格条纹,由布拉格方程计算其衍射峰位置分别为 $2\theta=15.8^\circ$ , $27.0^\circ$ 和 $30.2^\circ$ ,对应Cu-THQ的(200),(300)和(001)晶面,与文献[16]的结果一致.

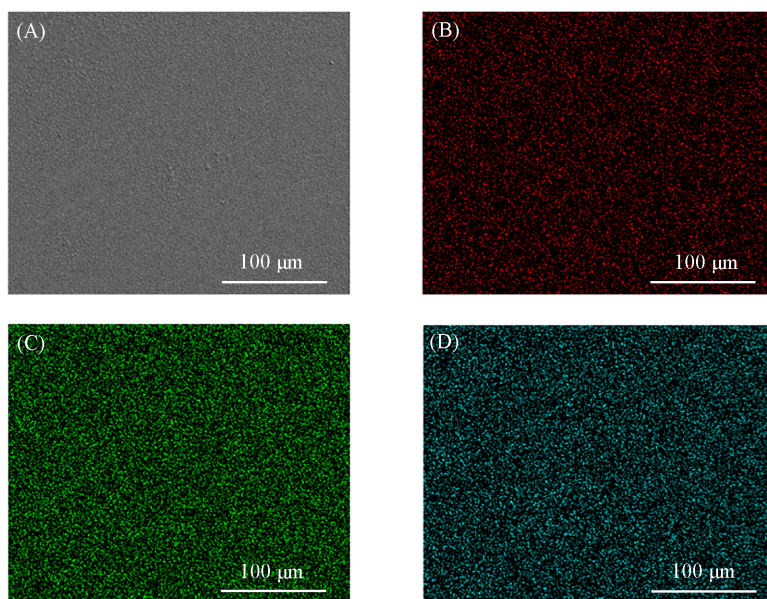


Fig. 2 SEM image(A), corresponding elemental distribution of C(B), O(C) and Cu(D) of Cu-THQ-3 film

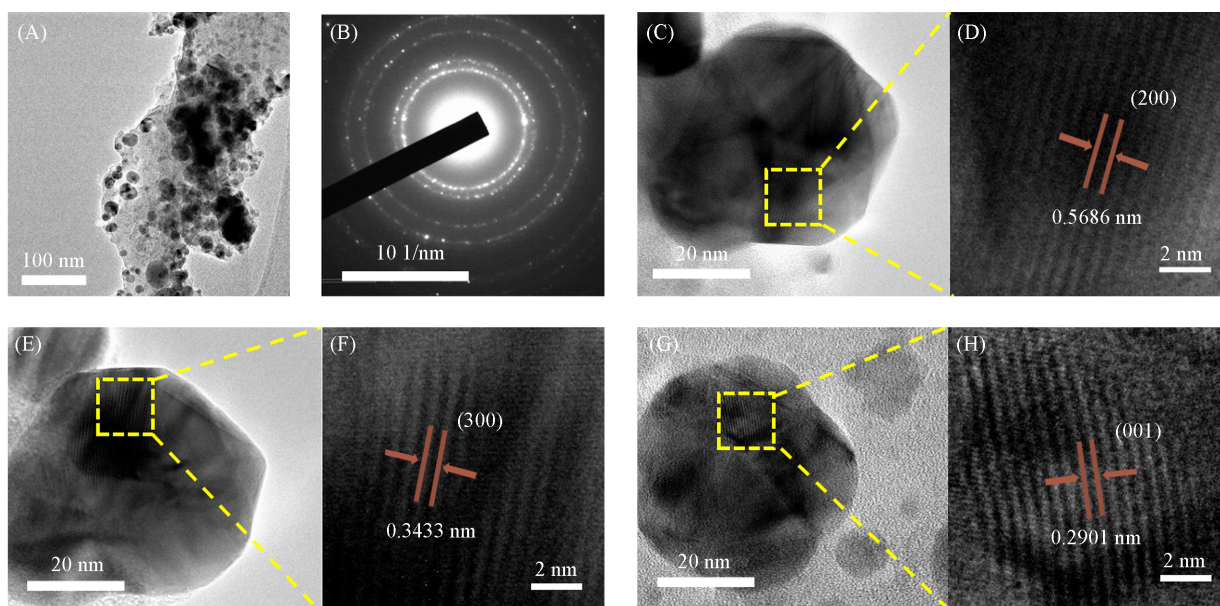
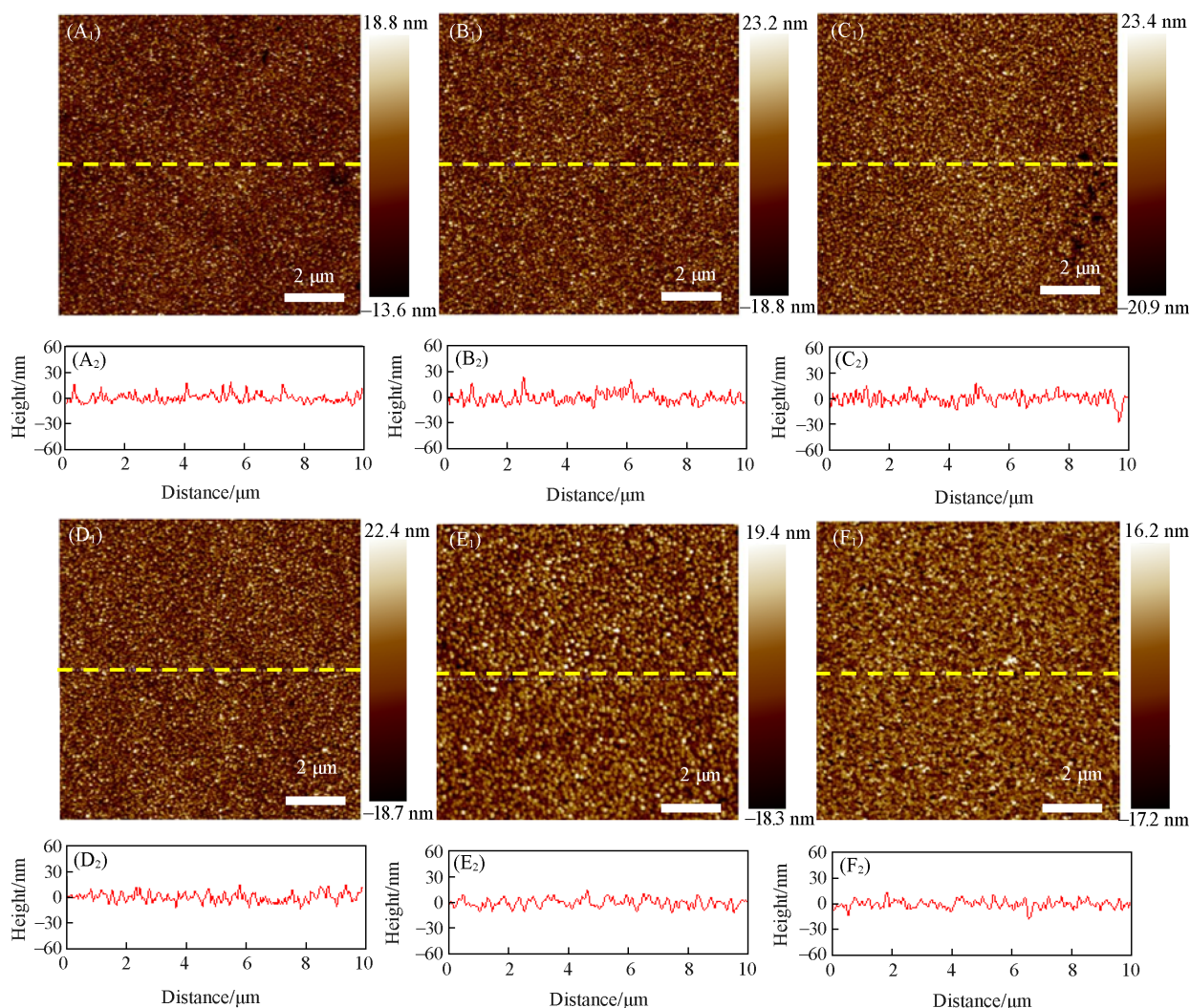


Fig. 3 TEM(A), SAED(B) images and high resolution TEM images of different regions(C—H) of Cu-THQ-3 film

## 2.2 温度对Cu-THQ-X薄膜表面形貌、载流子迁移率及微观结构的影响

Cu-THQ-X薄膜的AFM照片及其在黄色虚线上的高度剖面图表明,从Cu-THQ-1到Cu-THQ-6的表面粗糙度(均方根粗糙度, $R_q$ )分别为4.37,5.88,6.43,5.91,5.42和4.76 nm(图4),说明由CVD法生长的Cu-THQ-X薄膜的粗糙度取决于衬底离热源的距离,即离热源越近,粗糙度越大.此外,有研究表明,有机薄膜材料中分子聚集态的变化,会造成薄膜微观形貌产生差异,如分子间 $\pi$ - $\pi$ 堆积更加紧密会使薄膜表现出更高的粗糙度<sup>[12]</sup>.同时,紧密的 $\pi$ - $\pi$ 堆积可以有效构筑空间电荷传输通道,有利于

载流子的传输<sup>[17]</sup>. 由此可见, 表面粗糙度更高的有机薄膜, 其载流子传输性能更好.



**Fig. 4** AFM images of samples at different growth positions(A<sub>1</sub>—F<sub>1</sub>) and their height profiles(A<sub>2</sub>—F<sub>2</sub>) on the dotted yellow line

(A)Cu-THQ-1; (B)Cu-THQ-2; (C)Cu-THQ-3; (D)Cu-THQ-4; (E)Cu-THQ-5; (F)Cu-THQ-6.

为了探索利用CVD法制备的Cu-THQ-X薄膜是否存在类似关联, 选择了粗糙度 $R_q=4.76, 5.42$ 和 $6.43$  nm的Cu-THQ-X薄膜, 利用霍尔效应法对其进行载流子迁移率的测量(表1).

**Table 1** Carrier mobility of three samples tested by the Hall effect method

Sample	Temperature/K	Electrical resistivity/ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Mobility/ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Carrier concentration/ $\text{cm}^{-3}$	Hall coefficient/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ )	$f$ -factor
Cu-THQ-6	300	$6.35 \times 10^2$	1.51	$6.53 \times 10^{15}$	$-9.57 \times 10^2$	$3.75 \times 10^{-1}$
Cu-THQ-5	300	$8.36 \times 10^2$	2.81	$2.66 \times 10^{15}$	$-2.35 \times 10^3$	$7.32 \times 10^{-1}$
Cu-THQ-3	300	$5.23 \times 10^2$	4.10	$2.92 \times 10^{15}$	$-2.14 \times 10^3$	$5.42 \times 10^{-1}$

由表1可以看到, Cu-THQ-6, Cu-THQ-5和Cu-THQ-3薄膜的霍尔系数均为负, 表明Cu-THQ薄膜具有n型半导体特征; 而三者的载流子迁移率分别为 $1.51, 2.81$ 和 $4.10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 说明Cu-THQ薄膜载流子迁移率与粗糙度正向相关, 随着薄膜粗糙度的增加, 载流子迁移率提升, 与有机薄膜材料类似.

已有研究表明, 当薄膜的局部放大AFM照片从表面光滑无特征且粗糙度较低, 演变为出现典型的簇状结构且粗糙度增加, 可以说明分子的有序组装增强<sup>[12]</sup>. 从Cu-THQ-6, Cu-THQ-5和Cu-THQ-3样品

的 AFM 局部放大照片可见, 离热源较远的 Cu-THQ-6 薄膜是由球状颗粒紧密堆积成的无序结构 [图 5(A)~(C)]; 相较于 Cu-THQ-6, 离热源更近的 Cu-THQ-5 薄膜临近的颗粒在生长过程中开始逐步融合, 形成团簇状结构, 但整体仍然呈现无序结构, 此时粗糙度相较于 Cu-THQ-6 (4.76 nm) 提高到 5.42 nm; 离热源最近的 Cu-THQ-3 仍然表现出团簇状结构, 但相较于 Cu-THQ-5 明显整体有序度改善, 表明其分子自组装的有序度和结晶程度提高, 此时, 对应的粗糙度提高到 6.43 nm. 这说明, Cu-THQ-*X* 薄膜的分子自组装的有序度和结晶程度与其薄膜粗糙度正向相关, 而这种有序结构明显有利于载流子的传输, 因此, 随着薄膜粗糙度的增加, 载流子迁移率提升. 此外, 从三者的 SEM 局部放大照片可见, Cu-THQ-*X* 薄膜均由纳米颗粒堆积而成 [图 5(D)~(F)], 与 AFM 观察结果一致. 由图 5(D)~(F) 可知, Cu-THQ-6, Cu-THQ-5 和 Cu-THQ-3 薄膜的晶粒尺寸分别约为 25, 40 和 85 nm, 这说明离热源越近, 晶粒尺寸越大. 晶体尺寸的增加可以降低晶界的势垒和载流子从晶界向非晶界传输的能级, 有利于载流子的传输<sup>[18,19]</sup>.

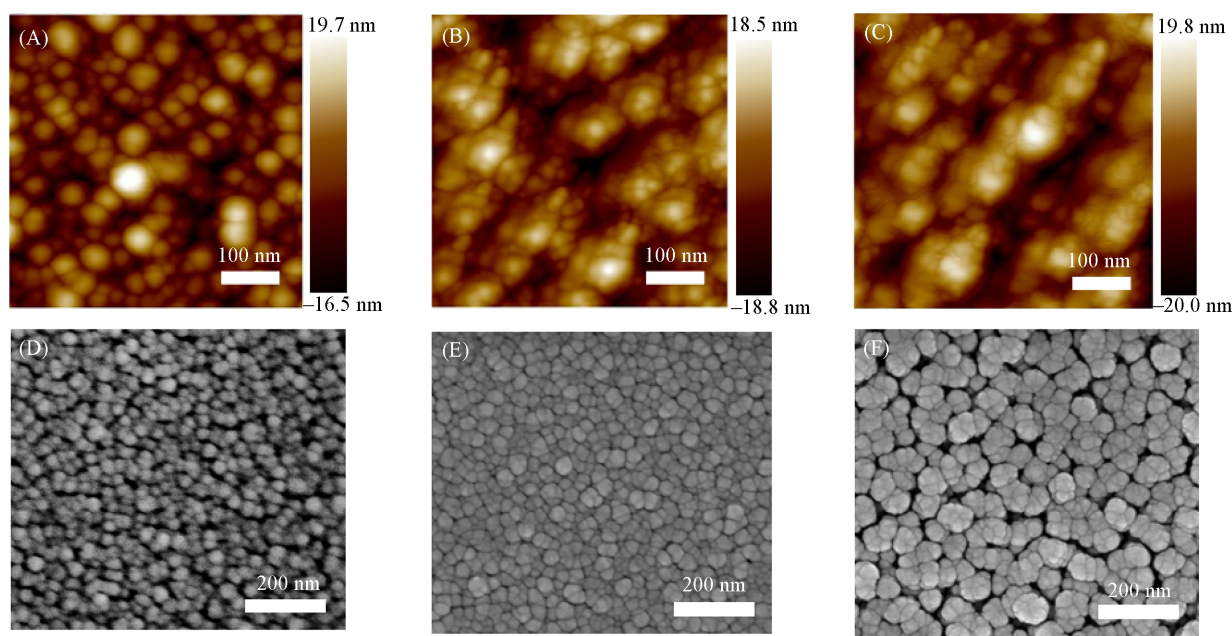


Fig. 5 AFM(A—C) and SEM(D—F) images of Cu-THQ-6(A, D), Cu-THQ-5(B, E) and Cu-THQ-3(C, F)

为了从更微观的角度探索薄膜迁移率提升的原因, 对 Cu-THQ-6, Cu-THQ-5 和 Cu-THQ-3 的 UV-Vis 谱图进行了进一步分析 [图 1(C)], 可见, 与 Cu-THQ-6 薄膜的  $\pi$ - $\pi^*$  电子传输吸收峰 (220 和 263 nm) 相比, Cu-THQ-5 薄膜的  $\pi$ - $\pi^*$  电子传输的吸收峰分别红移至 224 和 273 nm 处, Cu-THQ-3 薄膜的  $\pi$ - $\pi^*$  电子传输吸收峰分别红移至 246 和 283 nm 处. 同时, 相较于 Cu-THQ-6 薄膜的  $d\pi$  向  $\pi^*$  的电子传输吸收峰 (531 nm), Cu-THQ-5 和 Cu-THQ-3 薄膜的  $d\pi$  向  $\pi^*$  的电子传输吸收峰分别红移至 551 和 565 nm. 这种紫外-可见吸收光谱红移的现象是由于薄膜分子间  $\pi$ - $\pi$  堆积更加紧密、分子趋向于形成更加有序的结构引起的<sup>[20,21]</sup>, 而这种更有序的结构有利于电荷传输, 提高其载流子迁移率.

图 6(A)~(C) 分别为 Cu-THQ-6, Cu-THQ-5 和 Cu-THQ-3 的高分辨率  $\text{Cu}_{2p}$  XPS 谱图. 可见, 933.8 和 932.2 eV 处的特征峰对应于  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$  轨道<sup>[13]</sup>, 说明合成的 Cu-THQ-*X* 薄膜含有  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}^+$ , 相应的卫星峰表示 Cu 原子和 O 原子之间的反键轨道, 验证了  $\text{Cu-O}_4$  位点的形成<sup>[22]</sup>. 此外, Cu-THQ-6, Cu-THQ-5 和 Cu-THQ-3 中  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  的比例分别为 3.93, 2.00 和 0.68, 证明 3 个薄膜的配位方式存在差异. 其中, 靠近热源的 Cu-THQ-3 的  $\text{Cu}^+$  相对含量最高, 说明 Cu-THQ-3 的金属离子存在更多的不饱和配位, 这会导致 Cu-THQ-*X* 片层之间电荷斥力减弱, 分子  $\pi$ - $\pi$  堆积更加紧密<sup>[23]</sup>. 由此可见, 配位环境会造成  $\pi$ - $\pi$  堆积紧密程度发生改变<sup>[24]</sup>.

图 6(D)~(F) 分别为 Cu-THQ-6, Cu-THQ-5 和 Cu-THQ-3 的高分辨率  $\text{C}_{1s}$  XPS 谱图, 其中, 284.8 和

286.3 eV 处的特征峰分别归因于 C—C 键振动<sup>[25]</sup>和 C—O 键振动<sup>[26]</sup>. 图 6(G)~(I)分别为 Cu-THQ-6, Cu-THQ-5 和 Cu-THQ-3 的高分辨率 O<sub>1s</sub> XPS 谱图, 其中, 531.5 eV 处的特征峰对应于 Cu—O 的振动<sup>[13]</sup>, 由此进一步确认 Cu<sup>2+</sup>与 THQ 之间发生了配位.

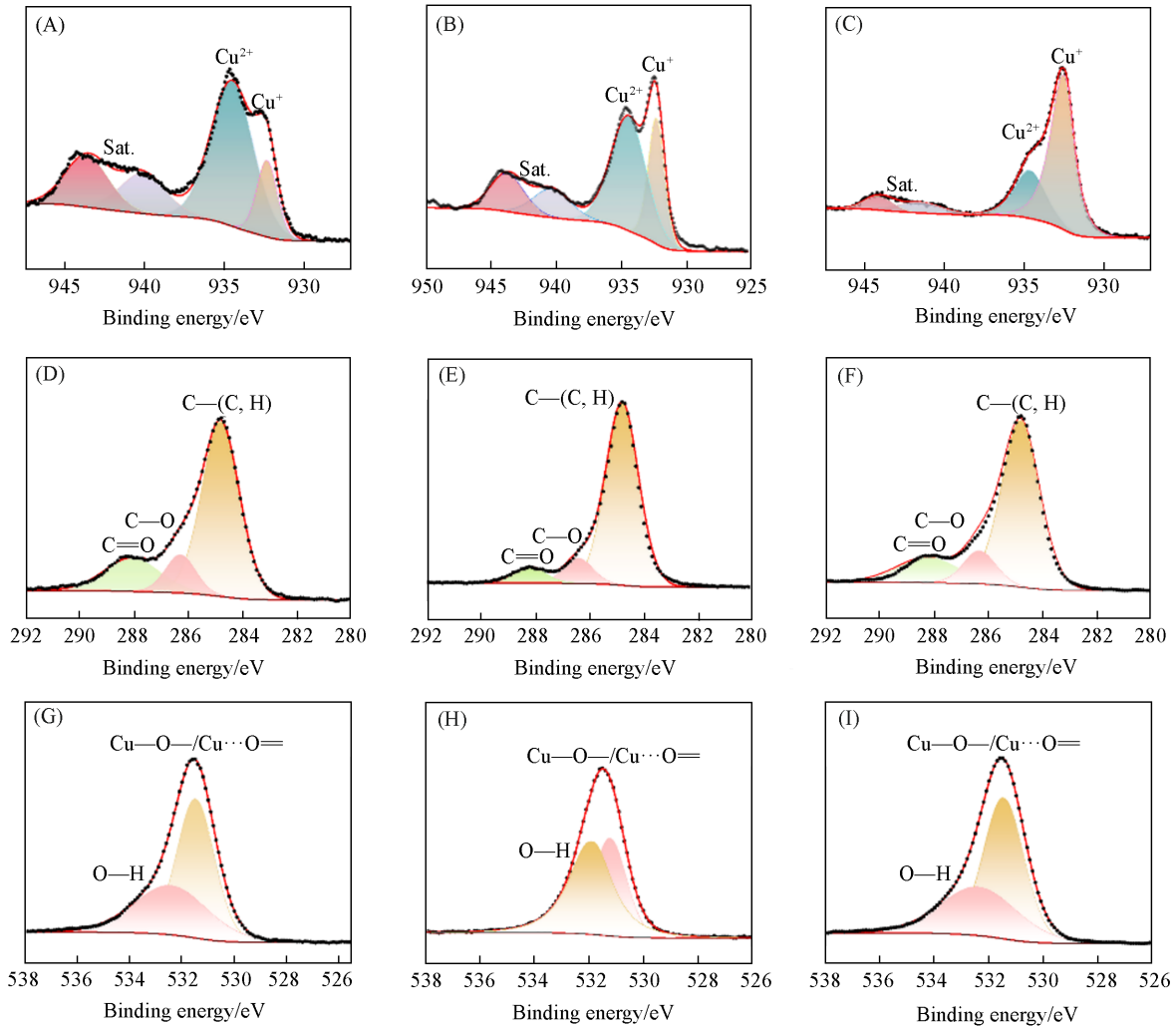


Fig. 6 High-resolution XPS spectra of Cu<sub>2p</sub>(A—C), C<sub>1s</sub>(D—F) and O<sub>1s</sub>(G—I) of Cu-THQ-6(A, D, G), Cu-THQ-5(B, E, H) and Cu-THQ-3(C, F, I)

### 2.3 温度对 Cu-THQ 薄膜表面形貌、载流子迁移率及微观结构影响的机理

通过对上述 Cu-THQ-*X* 薄膜的表面粗糙度、分子  $\pi$ - $\pi$  堆积程度与载流子迁移率之间内在联系进行探讨, 并结合 XPS 测试结果, 绘制了 CVD 制备 Cu-THQ-*X* 薄膜的生长机理图(图 7). 由图 7(A)可见, 当衬底在相对较低温度区间时, 金属离子大量饱和配位, 造成薄膜中存在大量的 Cu<sup>2+</sup>和少量的 Cu<sup>+</sup>, 同时导致片层之间存在强烈的电荷斥力, 阻碍了分子间  $\pi$ - $\pi$  堆积<sup>[23]</sup>,  $\pi$ - $\pi$  堆积程度减弱, 层间距离较大, 薄膜表现出较低的表面粗糙度和载流子迁移率. 由图 7(B)可见, 当衬底在相对较高温度区间时, Cu(acac)<sub>2</sub>和 THQ 分子运动增加, 快速配位, 导致绝大多数金属离子不能饱和配位而产生更多配位缺陷, 从而生成大量的 Cu<sup>+</sup>, 此时 Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>比例增加, 同时, Cu-THQ-*X* 片层之间电荷斥力减弱, 造成分子  $\pi$ - $\pi$  堆积更加紧密<sup>[23]</sup>, 利于构筑空间载流子传输通道, 薄膜表现出更高的表面粗糙度和载流子迁移率. 此外, 温度升高使得气态金属离子和配体分子更易克服 MOFs 成键过程中的能垒, 相比于低温时, 更易形成较大尺寸的共轭平面. 因此, 片层间相互作用增强, 紧密排列, 形成长程有序且致密的聚集体, 有利于载流子的传输.

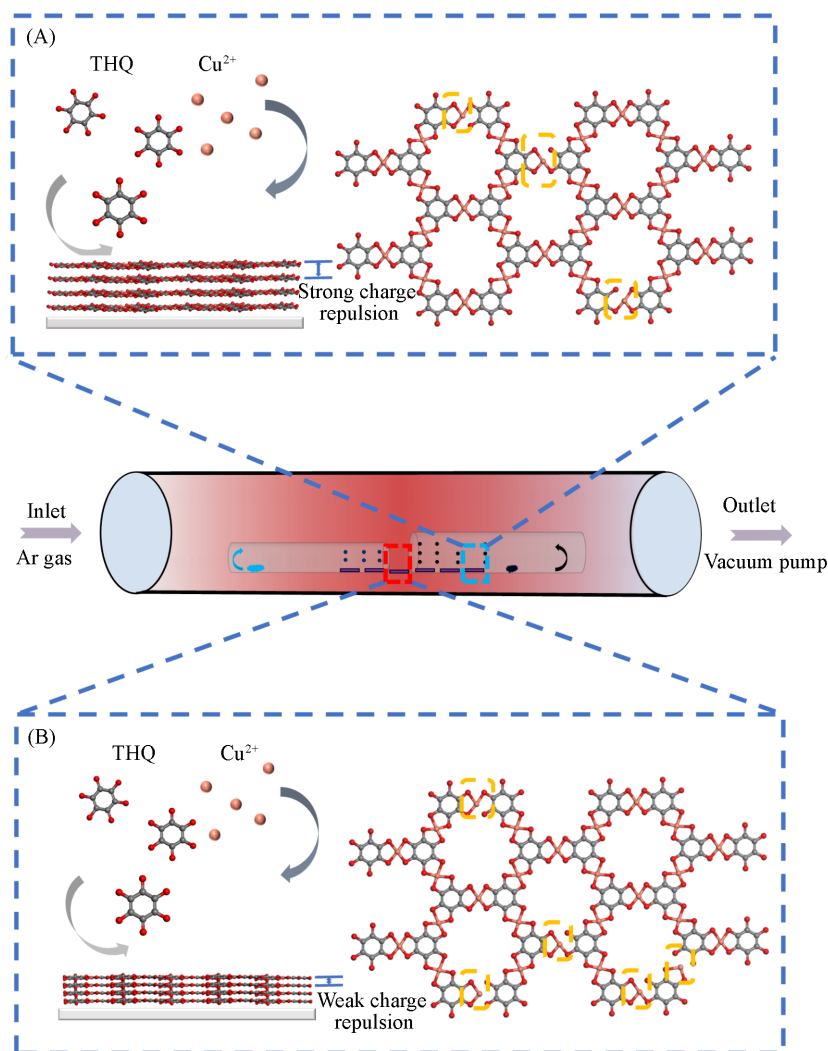


Fig. 7 Schematic diagrams of Cu-THQ film formation away from heat source(A) and in areas near the heat source(B)

The yellow dashed box in the figure indicates the position and amount of unsaturated coordination of copper ions.

### 3 结 论

利用CVD法通过调控衬底与热源的位置制备了具有不同表面粗糙度的Cu-THQ薄膜,并探讨了Cu-THQ薄膜的表面粗糙度、分子 $\pi$ - $\pi$ 堆积程度与载流子迁移率之间的内在联系,探索了CVD生长过程中温度对Cu-THQ薄膜迁移率的调控机理.结果表明,距离热源最近的Cu-THQ-3薄膜中金属离子存在大量不饱和配位,导致层间电荷斥力减弱,形成更紧密的 $\pi$ - $\pi$ 堆积,薄膜粗糙度增大,同时利于载流子的传输,此时,霍尔效应迁移率达到 $4.10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .通过调控衬底与热源之间的距离,实现了温度对薄膜载流子迁移率的调控,将为c-MOFs薄膜载流子迁移率的调控提供新的思路,为制备器件提供新的机遇.

### 参 考 文 献

- [1] Wu G., Huang J., Zang Y., He J., Xu G., *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(4), 1360—1363
- [2] Wang B., Luo Y., Liu B., Duan G., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(39), 35935—35940
- [3] Chen X. P., Wang X. T., Liu N., Wang Q. X., Ni J. C., Yang W. Q., Lin Z. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, 2024, 45(2), 20230395 (陈晓萍, 王旭潭, 刘宁, 汪庆祥, 倪建聪, 杨伟强, 林振宇. 高等学校化学学报, 2024, 45(2), 20230395)
- [4] Wan Y., Song M. N., Zhao M. T., *Chem. J. Chinese Universities*, 2021, 42(2), 575—594(万月, 宋美娜, 赵美廷. 高等学校化学学

- 报, 2021, 42(2), 575—594
- [ 5 ] Huang X., Sheng P., Tu Z., Zhang F., Wang J., Geng H., Zou Y., Di C. A., Yi Y., Sun Y., Xu W., Zhu D., *Nat. Commun.*, **2015**, 6(1), 7408
- [ 6 ] Yao M. S., Lv X. J., Fu Z. H., Li W. H., Deng W. H., Wu G. D., Xu G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2017**, 56(52), 16510—16514
- [ 7 ] Liu Y., Wei Y., Liu M., Bai Y., Wang X., Shang S., Du C., Gao W., Chen J., Liu Y., *Adv. Mater.*, **2021**, 33(13), 2007741
- [ 8 ] Ogle J., Lahiri N., Jaye C., Tassone C. J., Fischer D. A., Louie J., Whittaker-Brooks L., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 31(4), 2006920
- [ 9 ] Song X. Y., *Preparation of Two-dimensional Conducting Metal-organic Framework Films and Their Spin-valve Devices*, Tianjin University, Tianjin, **2022**(宋肖瑜. 二维导电金属有机框架薄膜的制备及其自旋阀器件, 天津: 天津大学, **2022**)
- [ 10 ] Luo C., Kyaw A. K. K., Perez L. A., Patel S., Wang M., Grimm B., Bazan G. C., Kramer E. J., Heeger A. J., *Nano Lett.*, **2014**, 14(5), 2764—2771
- [ 11 ] Dong H. L., Yan Q. Q., Hu W. P., *Acta Polym. Sin.*, **2017**, (8), 1246—1260
- [ 12 ] Ma T. N., *External Field Modulation of the Ordered Structure and Carrier Mobility of Conjugated Polymers*, Jilin University, Changchun, **2020**(马腾宁. 外场调控共轭聚合物有序结构及载流子迁移率的研究, 长春: 吉林大学, **2020**)
- [ 13 ] Choe M., Koo J. Y., Park I., Ohtsu H., Shim J. H., Choi H. C., Park S. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(37), 16726—16731
- [ 14 ] Yan J. H., *Preparation, Electronic Structure Regulation and Electrode Construction of Conductive Metal Organic Framework Oxygen Evolution Catalysts*, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, **2024**(闫珺慧. 导电金属有机框架析氧反应催化剂的制备、电子结构调控及电极构筑, 武汉: 武汉科技大学, **2024**)
- [ 15 ] Rubio-Gimenez V., Galbiati M., Castells-Gil J., Almora-Barrios N., Navarro-Sanchez J., Escorcia-Ariza G., Mattera M., Arnold T., Rawle J., Tatay S., Coronado E., Marti-Gastaldo C., *Adv. Mater.*, **2018**, 30(10), 1704291
- [ 16 ] Gao M. M., Wang Z. Y., Liu Z. C., Huang Y., Wang F. X., Wang M. C., Yang S., Li J. K., Liu J. X., Qi H. Y., Zhang P. P., *Adv. Mater.*, **2023**, 35(41), 2305575
- [ 17 ] Shang S., Du C., Liu Y., Liu M., Wang X., Gao W., Zou Y., Dong J., Liu Y., Chen J., *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 7599
- [ 18 ] Lee S. W., Kim C. H., Lee S. G., Jeong J. H., Choi J. H., Lee E. S., *Electron. Mater. Lett.*, **2013**, 9(4), 471—476
- [ 19 ] Mandal T., Garg A., Deepak, *J. Appl. Phys.*, **2013**, 114(15), 154517
- [ 20 ] O'Carroll D., Iacopino D., O'Riordan A., Lovera P., O'Connor E., O'Brien G. A., Redmond G., *Adv. Mater.*, **2008**, 20(1), 42—48
- [ 21 ] Li T., Liu B., Zhang H., Ren J., Bai Z., Li X., Ma T., Lu D., *Polymer*, **2016**, 103, 299—306
- [ 22 ] Nyakuchena J., Ostresh S., Streater D., Pattengale B., Neu J., Fiankor C., Hu W., Kinigstein E. D., Zhang J., Zhang X., Schmuttenmaer C. A., Huang J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(50), 21050—21058
- [ 23 ] Zhao Y., Wang J., Pei R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(23), 10331—10336
- [ 24 ] Wu X. Y., *Synthesis and Properties of Conducting Metal-organic Frameworks Based on Hexahydroxybenzene Series Ligands*, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, **2021**(吴晓雨. 基于六羟基苯系列配体的导电金属有机框架的合成与性质, 北京: 中国科学院大学, **2021**)
- [ 25 ] Krishnamoorthy K., Veerapandian M., Yun K., Kim S. J., *Carbon*, **2013**, 53, 38—49
- [ 26 ] Kwan Y. C. G., Ng G. M., Huan C. H. A., *Thin Solid Films*, **2015**, 590, 40—48

(Ed.: Y, K, S)