

侧链工程在有机半导体上的应用

汇报人：刘译丹

指导老师：朱灿 青年研究员

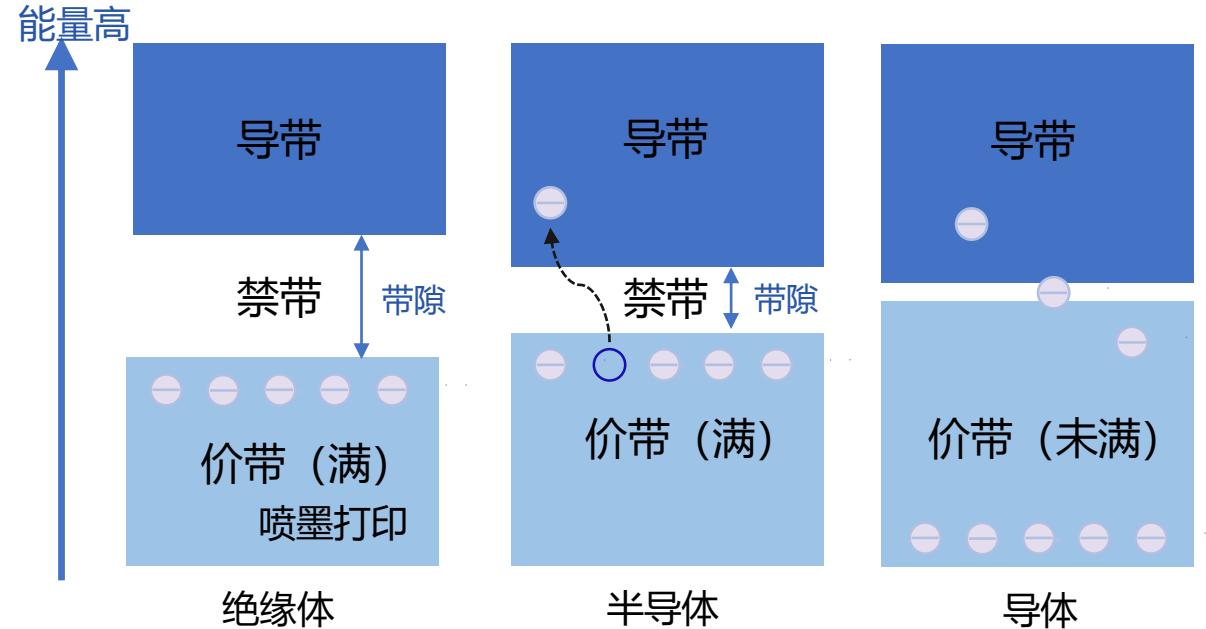
汇报时间：2025.10.24



- **研究背景**
- **研究方法**
- **侧链工程在有机半导体上的修饰策略**
 - 策略一：烷基链**
 - 策略二：改变芳环类型**
 - 策略三：低聚乙二醇链**
 - 策略四：柔性链上引入官能团**
- **总结与展望**

- **研究背景**
- **研究方法**
- **侧链工程在有机半导体上的修饰策略**
 - 策略一：烷基链
 - 策略二：改变芳环类型
 - 策略三：低聚乙二醇链
 - 策略四：柔性链上引入官能团
- **总结与展望**

有机半导体的导电机制



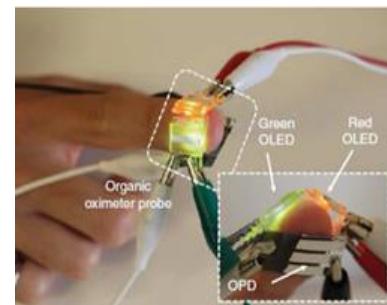
有机半导体具有柔性，可溶液加工和生物相容的特点



可折叠屏幕

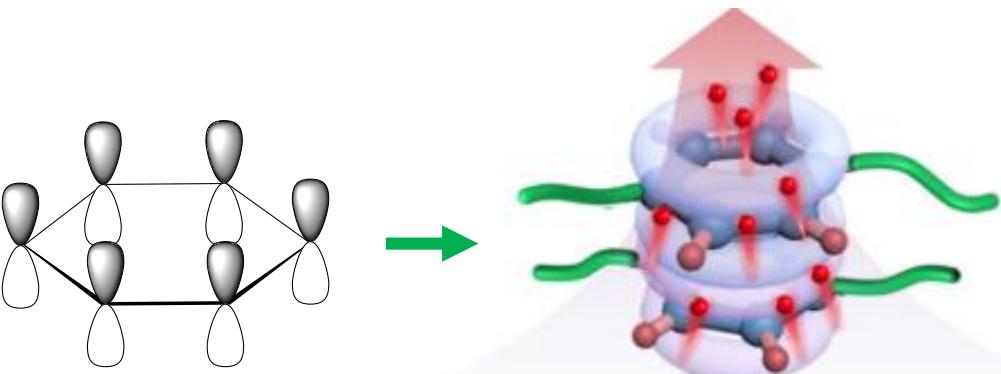


喷墨打印



有机脉搏血氧饱和传感器

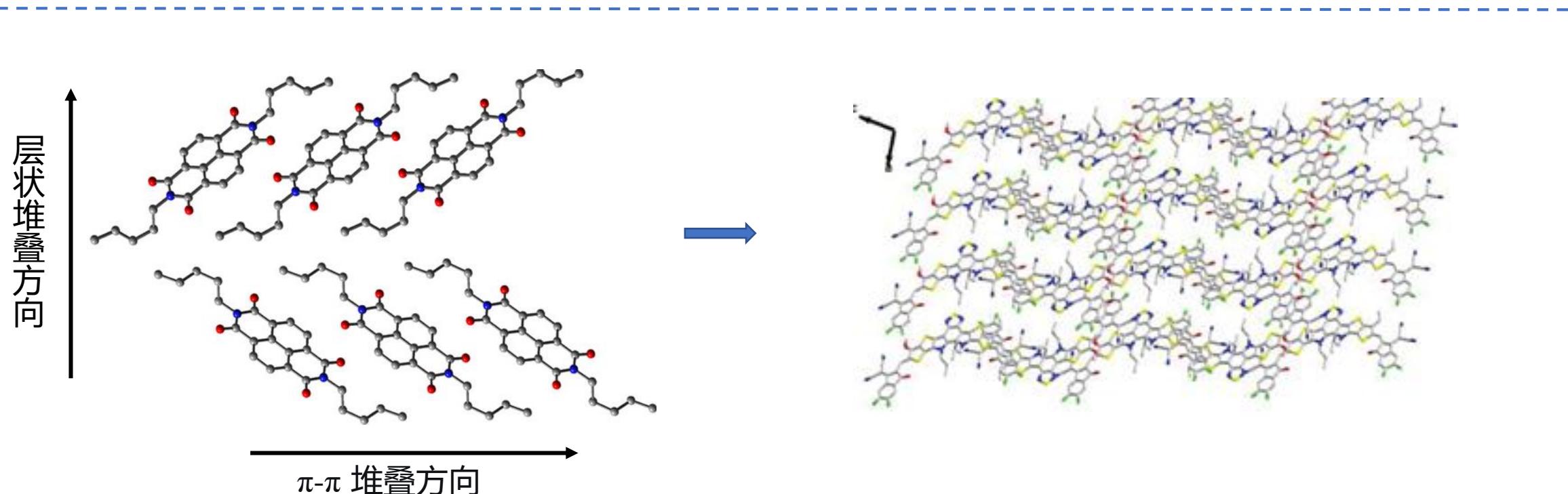
- 有机半导体通过**载流子的传输**来实现导电
- 载流子：空穴和电子
- 载流子的传输需要**通路**



载流子传输

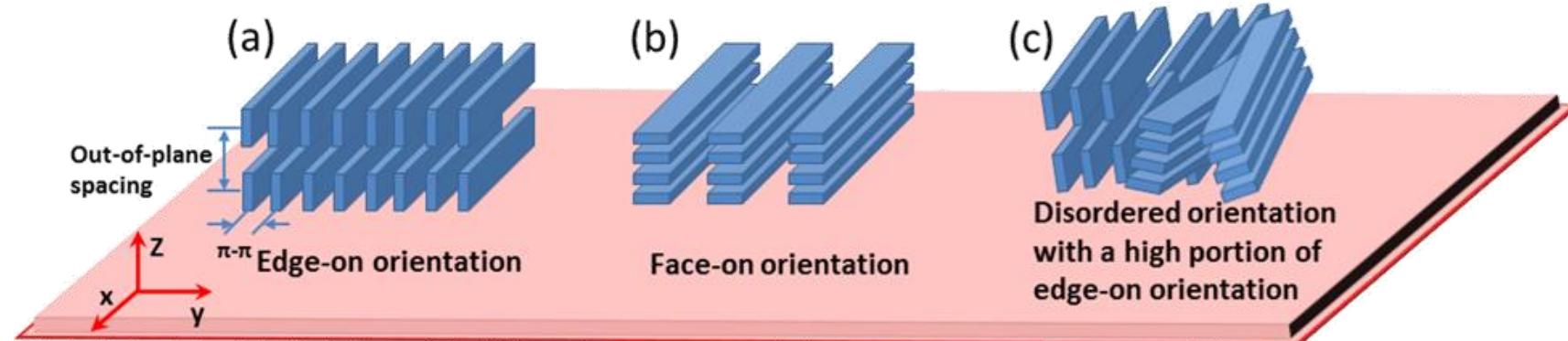
- 载流子传输需要满足两个基本条件：**能量匹配**和**波函数重叠**

π - π 堆叠紧密 \longrightarrow **波函数重叠高** \longrightarrow **载流子跃迁容易** \longrightarrow **电导率高**



有机半导体的分子取向

➤ π - π 堆叠方向与基底平面的排列角度决定了有机半导体的分子取向，也决定了载流子的传输方向。

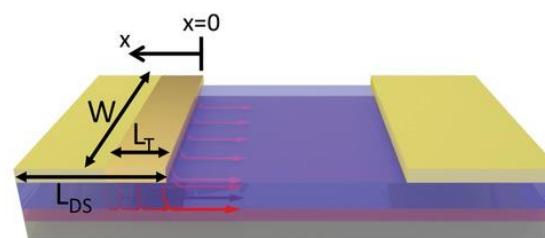


(a) 边缘取向

π - π 堆叠：平行基底

层状堆叠：垂直基底

有机场效应晶体管

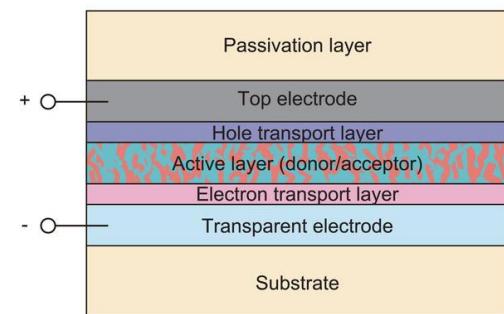


(b) 面取向

π - π 堆叠：垂直基底

层状堆叠：平行基底

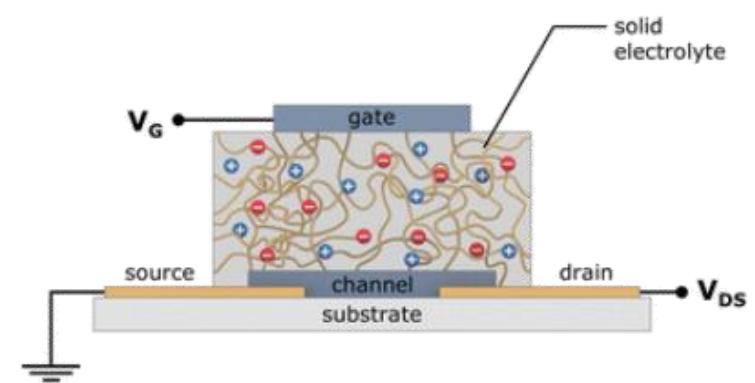
有机太阳能电池，有机发光二极管



(c) 双峰取向

同时具有边缘取向与面取向

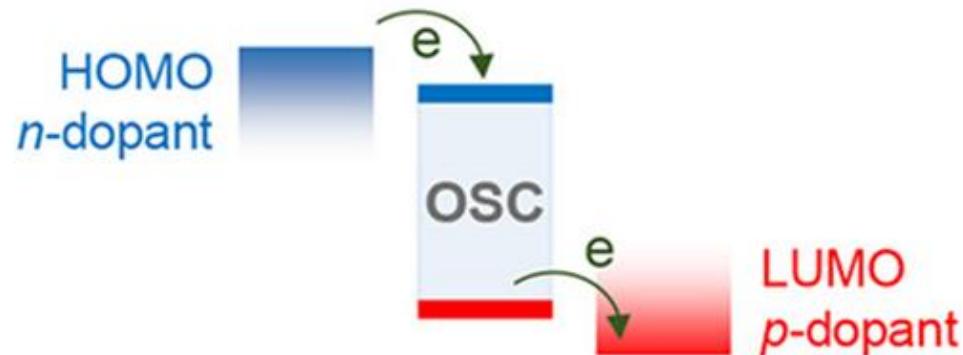
有机电化学晶体管



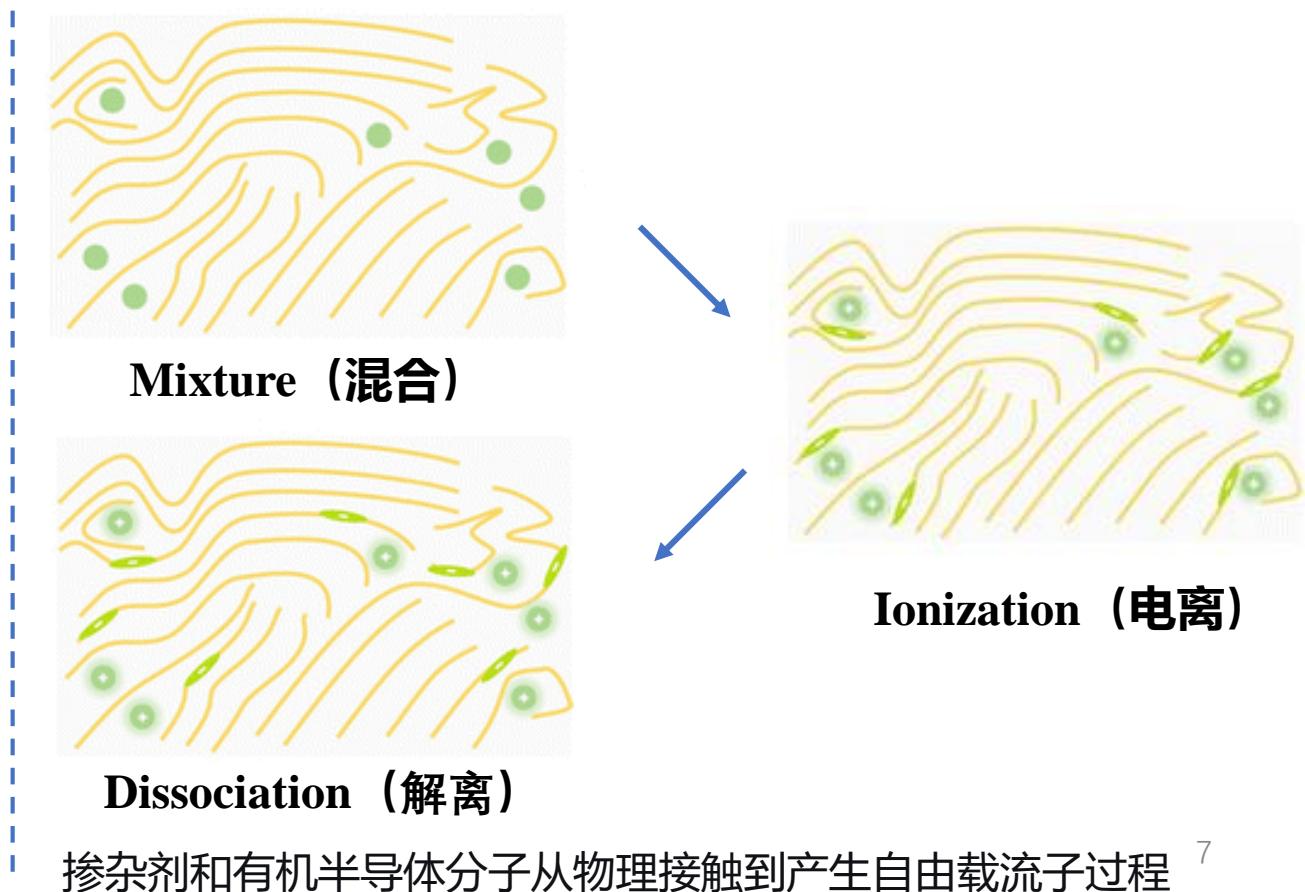
掺杂过程

在有机半导体分子中常引入掺杂剂分子来提高电荷载流子的浓度。

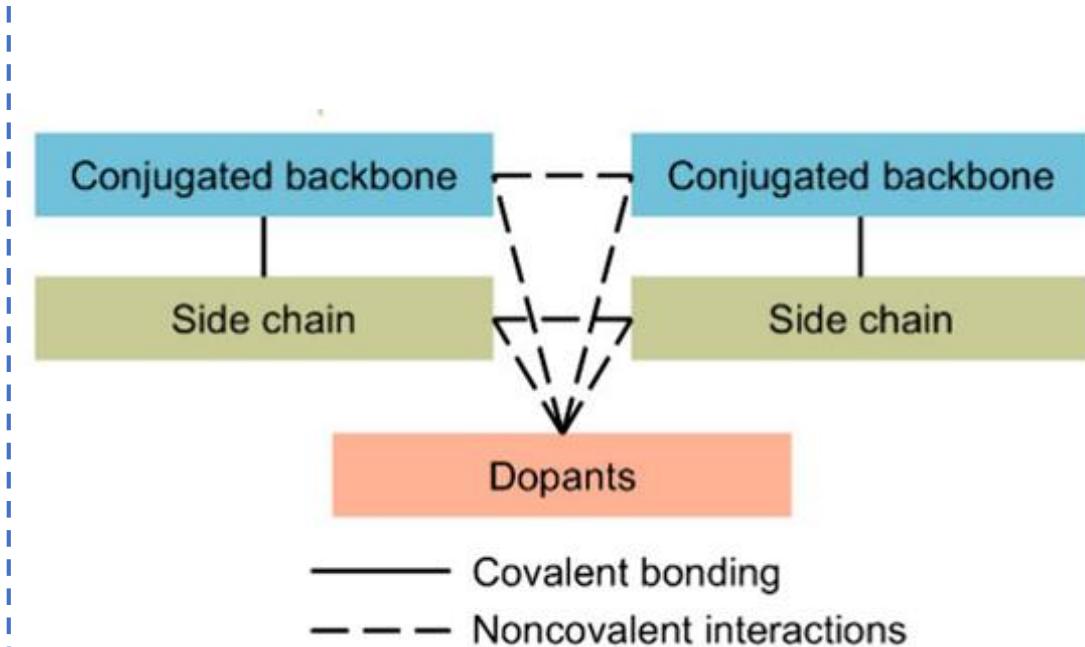
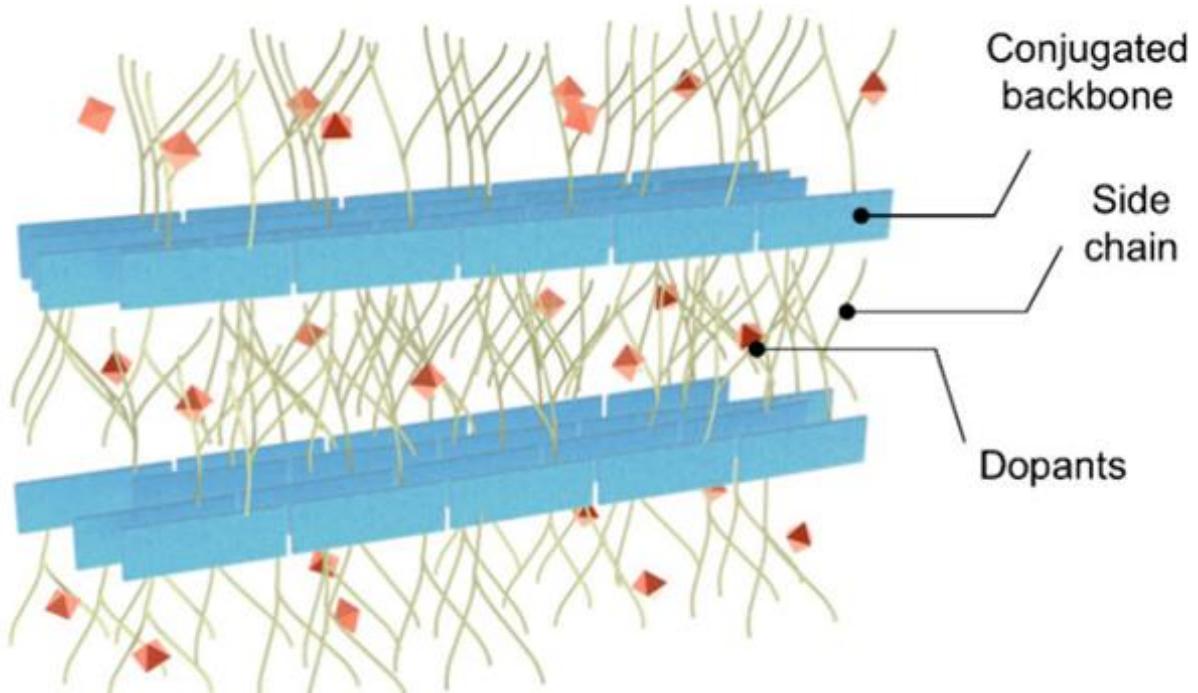
- 按载流子类型分类：n型半导体（电子），p型半导体（空穴），双极性半导体（电子和空穴）



掺杂剂和有机半导体分子的作用机制



侧链工程



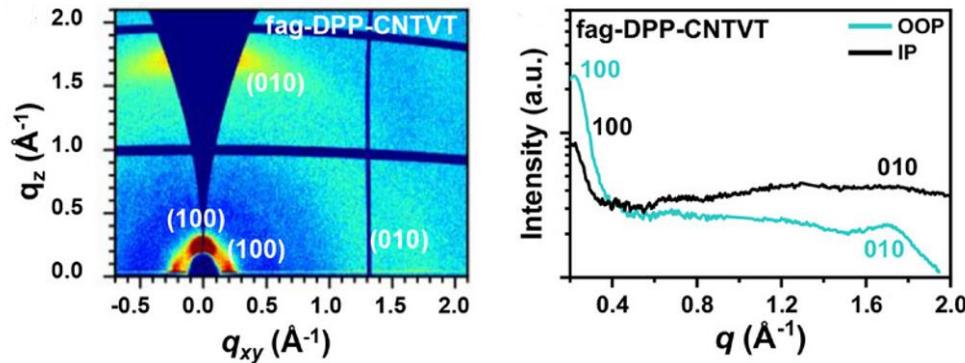
- 共轭骨架：延伸的共轭体系，决定了材料的**本征光电性质**（吸收光谱，前沿分子轨道能级）
- 侧链：溶解性与加工性，固态堆积结构与电荷传输效率，掺杂效率与稳定性

侧链工程是指通过化学合成的方法，系统地设计、改变和优化有机半导体分子中的侧链基团。

- 研究背景
- 研究方法
- 侧链工程在有机半导体上的修饰策略
 - 策略一：烷基链
 - 策略二：改变芳环类型
 - 策略三：低聚乙二醇链
 - 策略四：柔性链上引入官能团
- 总结与展望

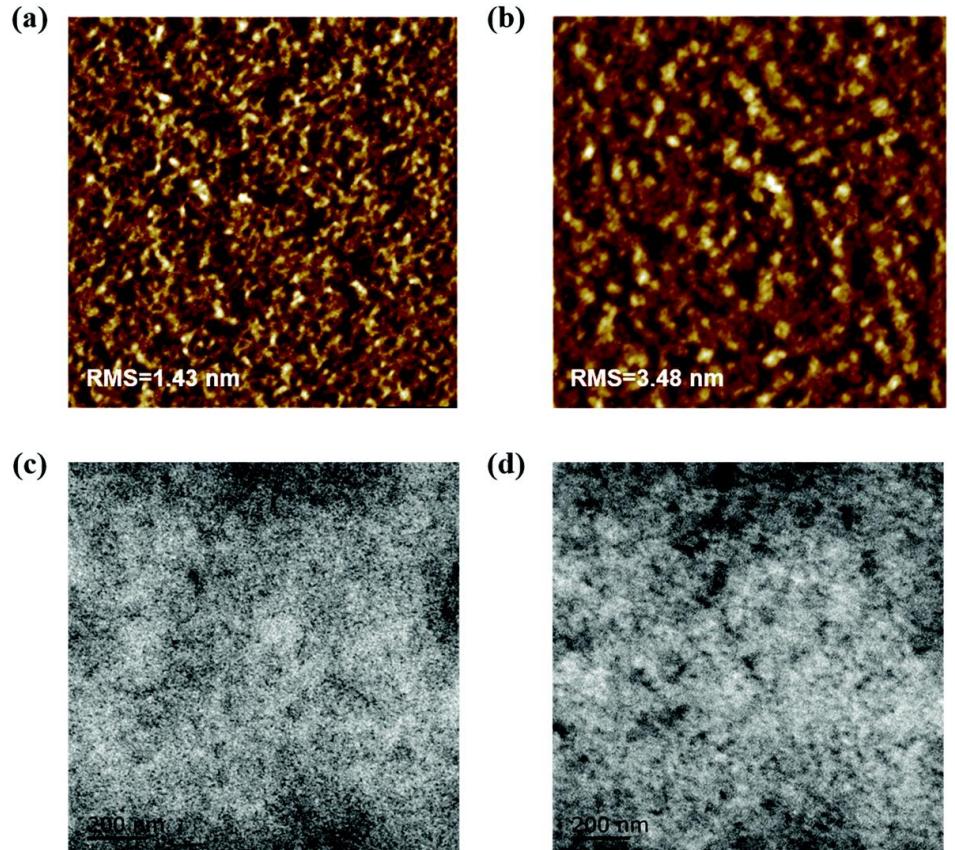
表征方法和关键参数

GIWAXS (掠入射广角X射线散射)



信息：分子取向，晶格参数，结晶度

AFM (原子力显微镜) 和 SEM (扫描电子显微镜)



信息：AFM：三维形貌； SEM：二维形貌

- **均方根粗糙度**：反映表面的整体粗糙状况
- **d间距**：晶面间距
- **Voc**：开路电压
- **FF值**：填充因子,复合损失和电子损失
- **PCE**：能量转换效率

- 研究背景
- 研究方法
- **侧链工程在有机半导体上的修饰策略**
 - 策略一：烷基链**
 - 策略二：改变芳环类型**
 - 策略三：低聚乙二醇链**
 - 策略四：柔性链上引入官能团**
- 总结与展望

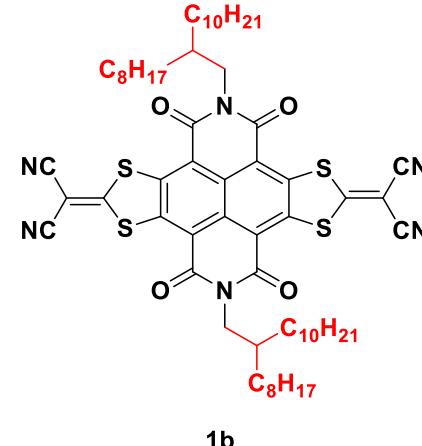
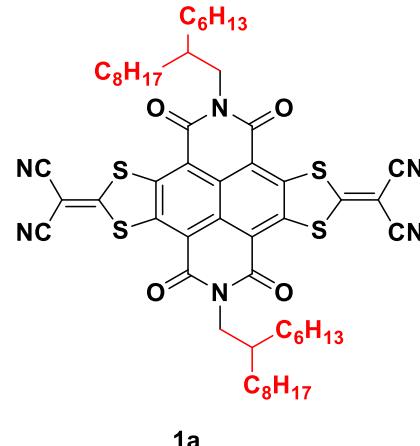
01 烷基链

调控载流子的迁移率：载流子浓度，载流子导电方向和缩短π-π 堆叠距离

↓
长度 ↓
支点位置 ↓
在主链上的位置

➤ 01 改变烷基链的长度来改变载流子的浓度

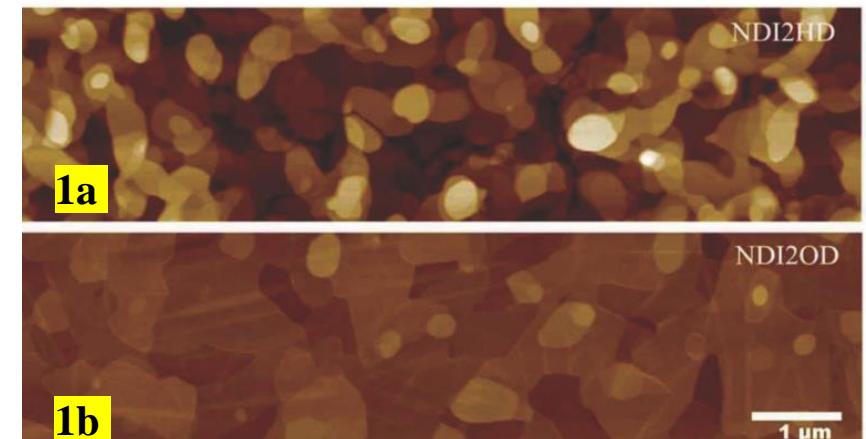
2018 Nguyen



	$\mu_{\text{FET}} [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$	Unit cell volume [\AA^3]	Tilt angle	d -spacing [\AA]	LUMO [eV]
1a	0.076 ± 0.008	2752.3	63°	20.8	4.3
1b	0.249 ± 0.0016	3210.7	55°	21.3	4.3

晶界散射：指的是当电荷载流子（电子或空穴）在材料中运动时，遇到**晶粒之间的边界（即晶界）**而发生方向改变或能量损失的现象。

两种材料的晶粒尺寸：

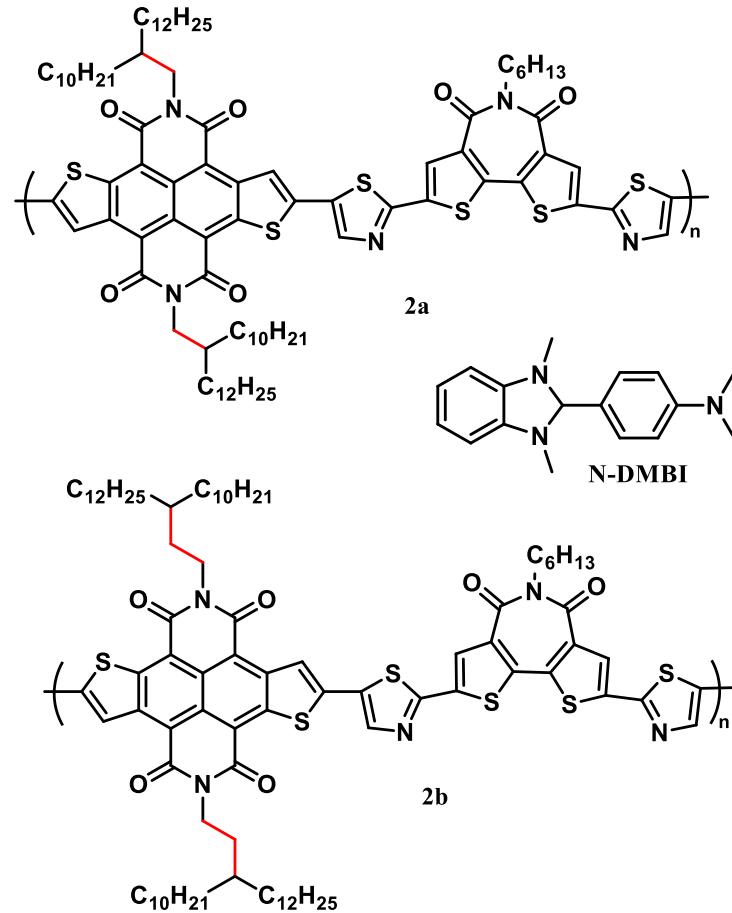


“减少晶界散射”

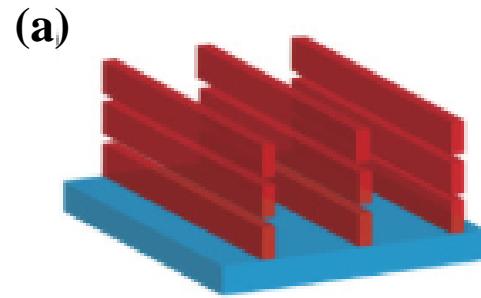
01 烷基链

➤ 02 改变烷基链的支点位置来改变载流子导电方向 由退火后GIWAXS表征得到：

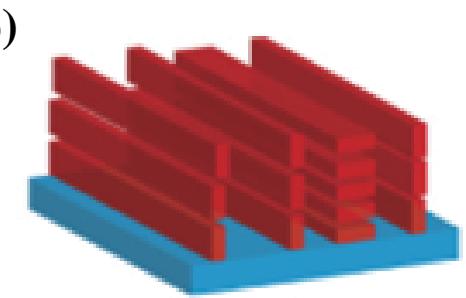
2020 Takimiya



“三维导电通道”



(a)



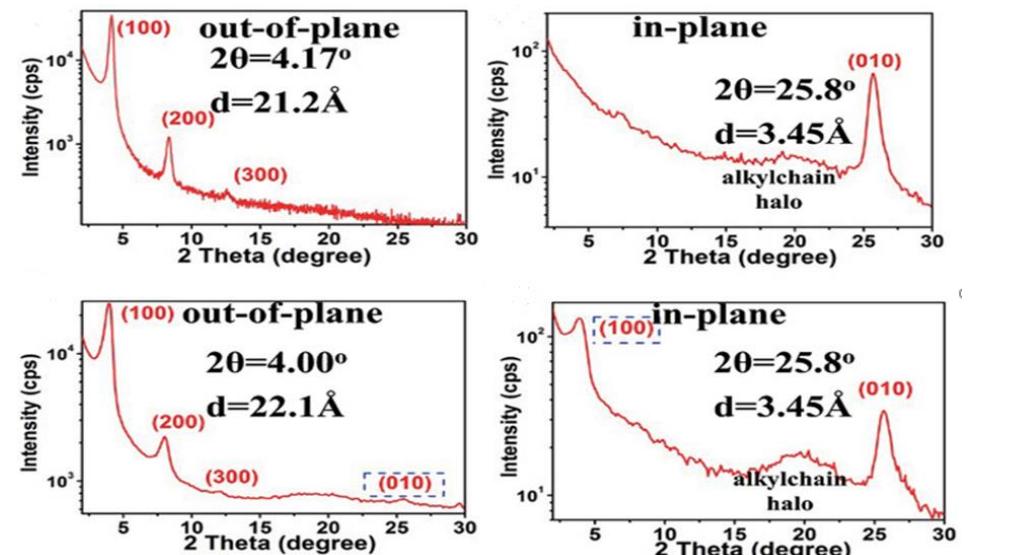
(b)

2a: edge-on backbone orientation

2b: bimodal backbone orientation



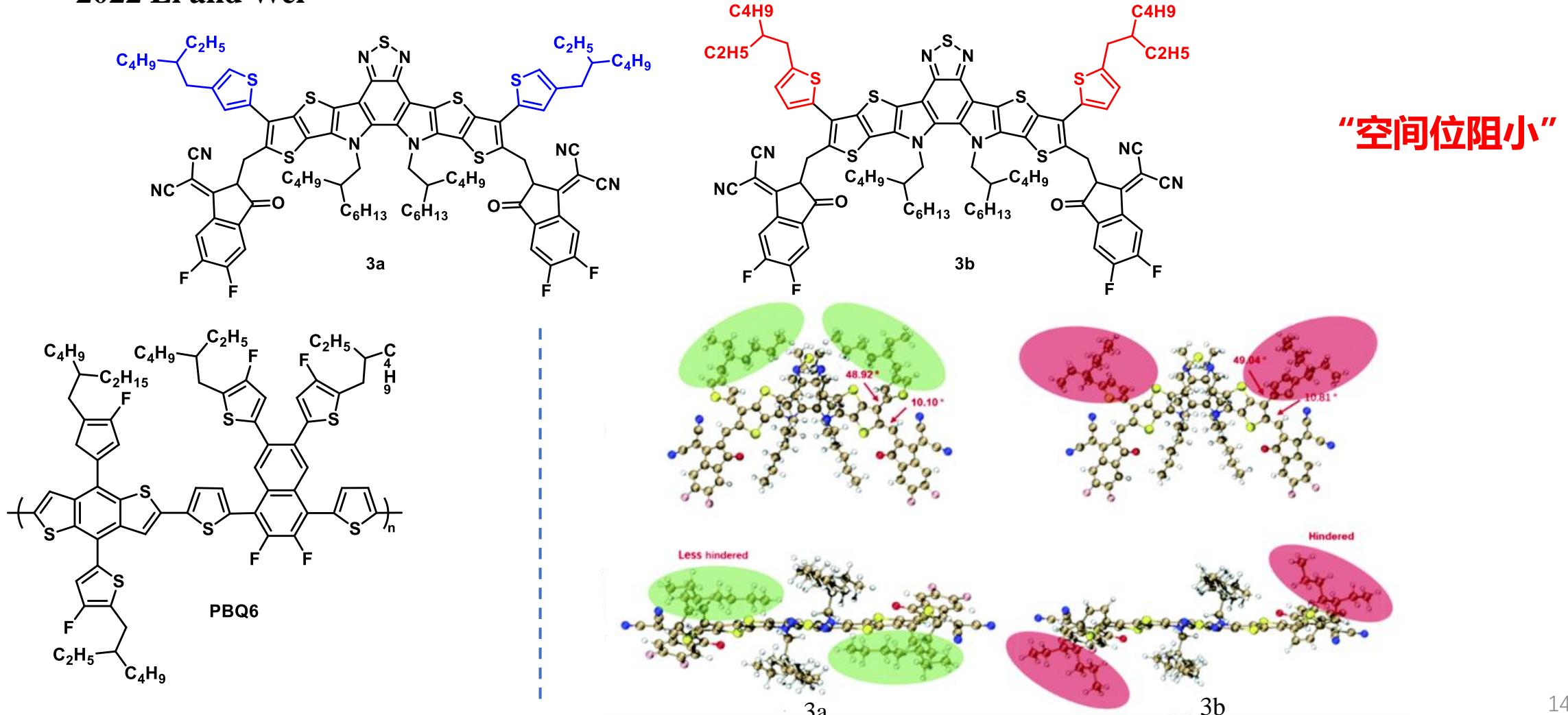
“边缘取向” 到 “双峰取向”



01 链烷基链

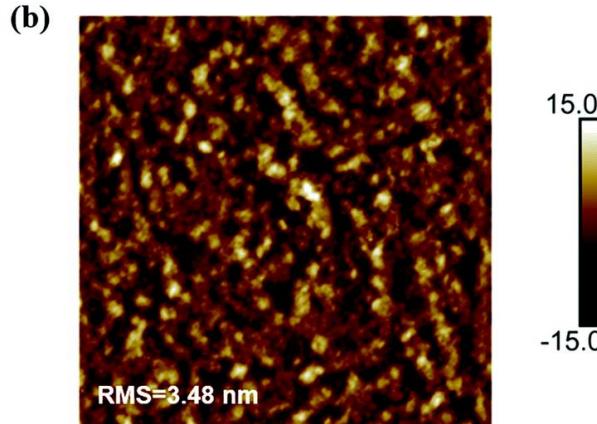
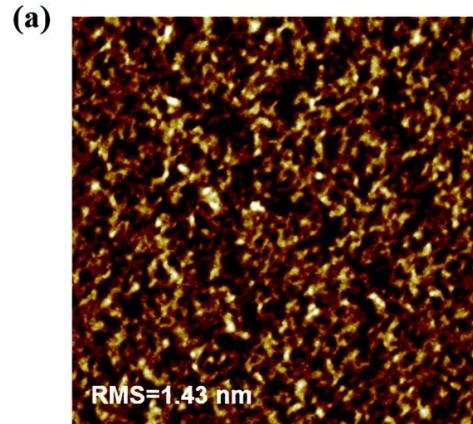
➤ 03 改变烷基链在主链上的位置来调节 π - π 堆叠距离

2022 Li and Wei

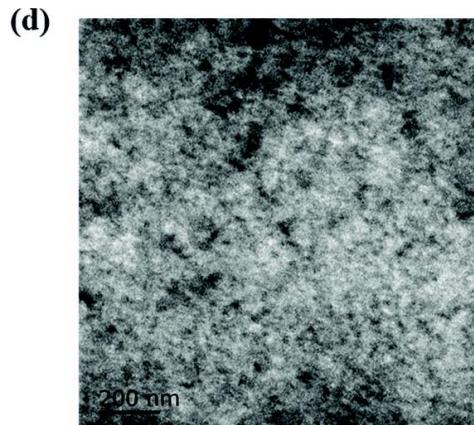
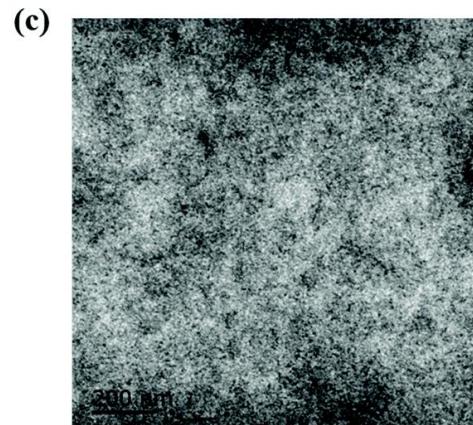


01 链烷基链

- 更短的 π - π 堆叠距离带来更高的FF值

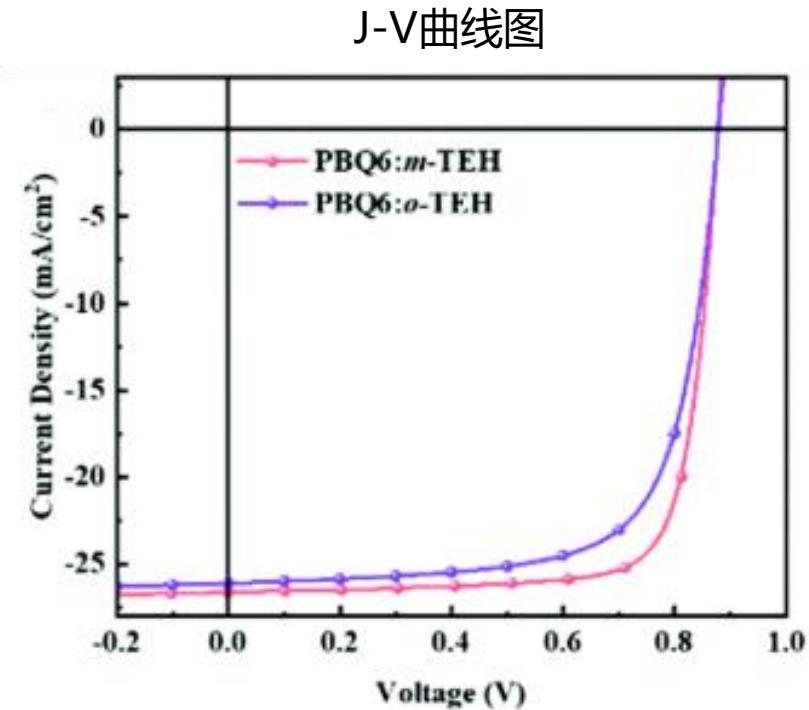


15.0 nm
-15.0 nm



3a

3b

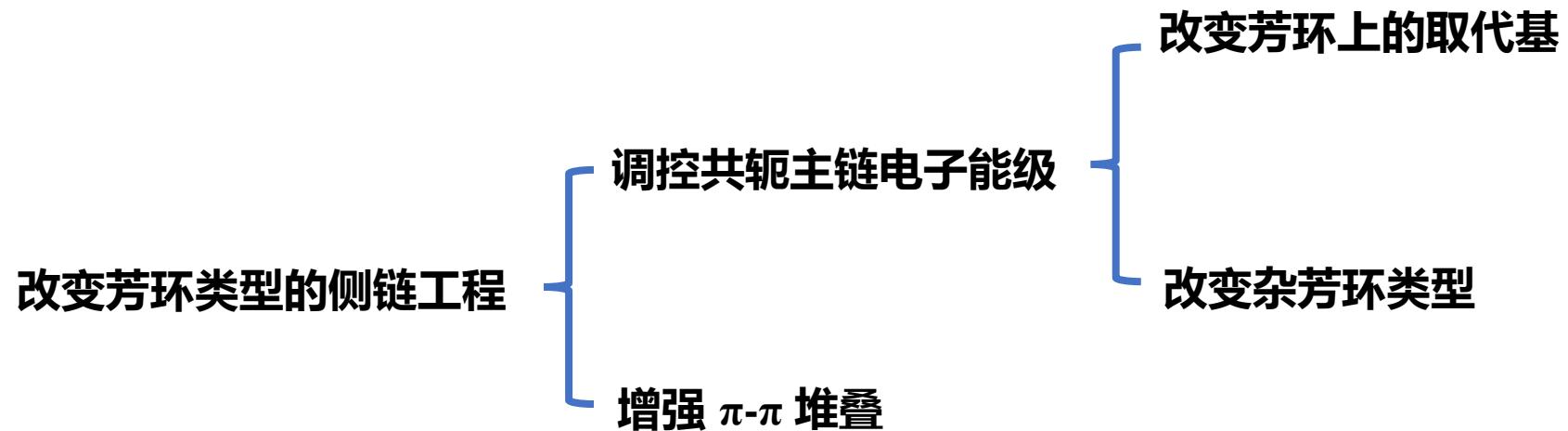


- 3a+PBQ6, 能形成**纳米尺度的互穿网络结构** (1.43nm) 。
- 3b+PBQ6, 形成了**过大的聚集体**
- (3.48nm, 粗糙度大)

- 研究背景
- 研究方法
- 侧链工程在有机半导体上的修饰策略
 - 策略一：烷基链
 - 策略二：改变芳环类型
 - 策略三：低聚乙二醇链
 - 策略四：柔性链上引入官能团
- 总结与展望

02 改变芳环类型

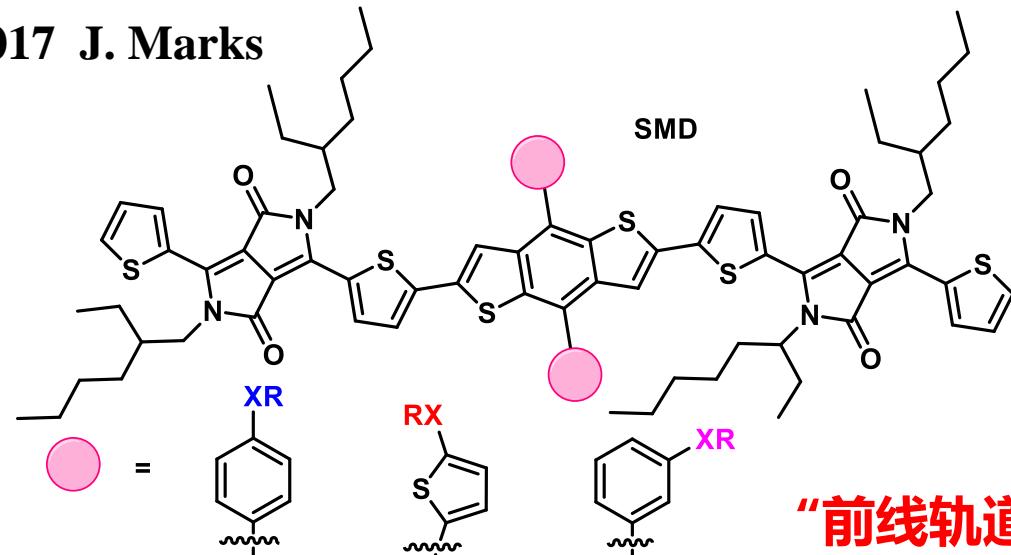
- 烷基链：优化溶解度和固态堆积结构 ✓ 主链电子能级 ×
- 芳基：调控共轭主链的电子能级



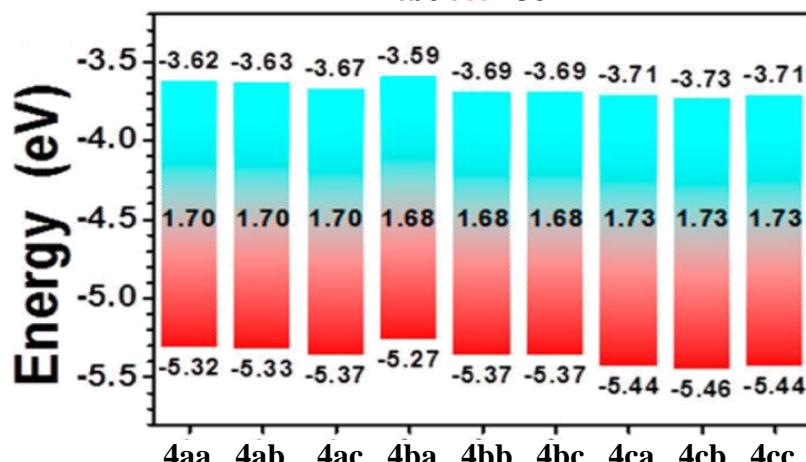
02 改变芳环类型

➤ 改变芳环上的取代基

2017 J. Marks

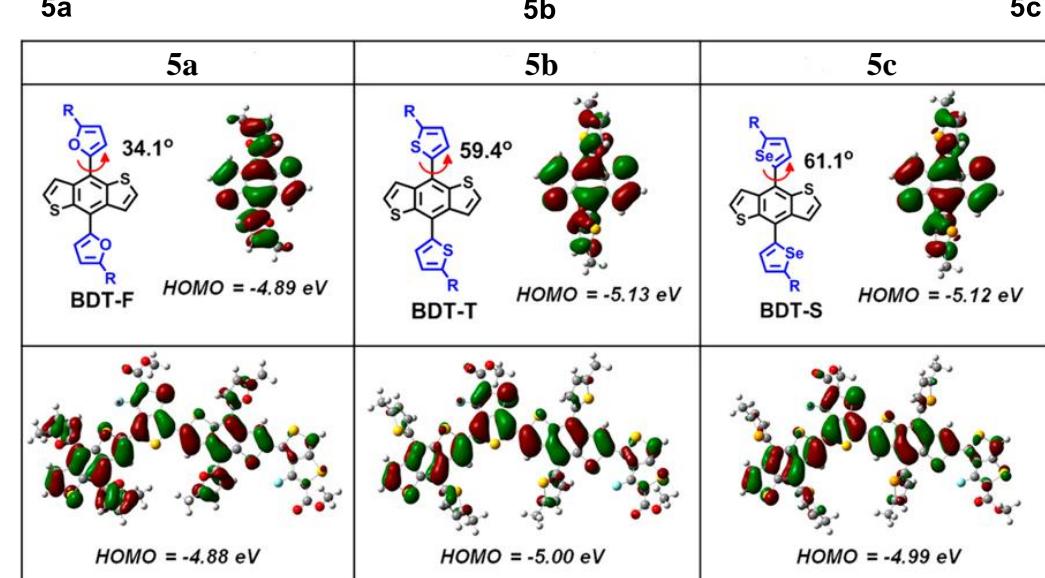
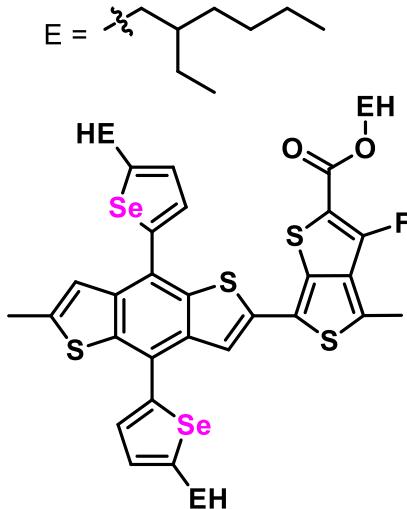
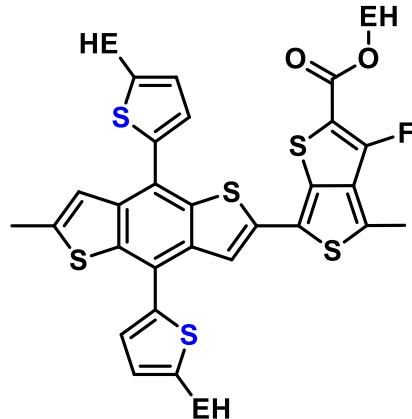
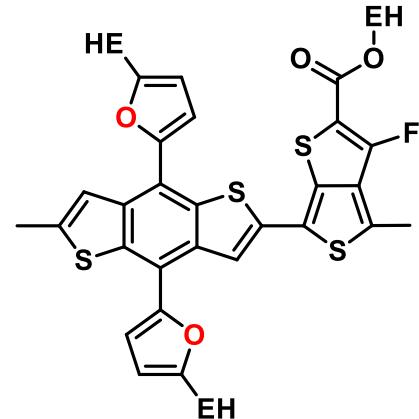


4aa : $\text{X} = \text{O}$ 4ba : $\text{X} = \text{O}$ 4ca : $\text{X} = \text{O}$
 4ab : $\text{X} = \text{S}$ 4bb : $\text{X} = \text{S}$ 4cb : $\text{X} = \text{S}$
 4ac : $\text{X} = \text{Se}$ 4bc : $\text{X} = \text{Se}$ 4cc : $\text{X} = \text{Se}$



➤ 改变杂芳环类型

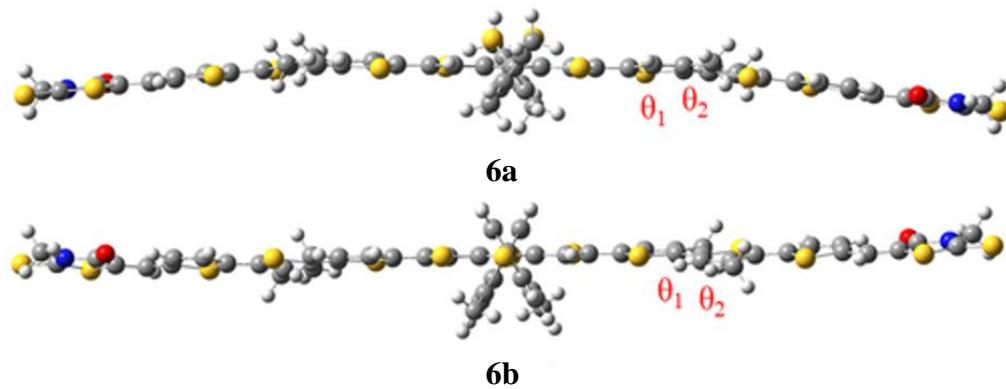
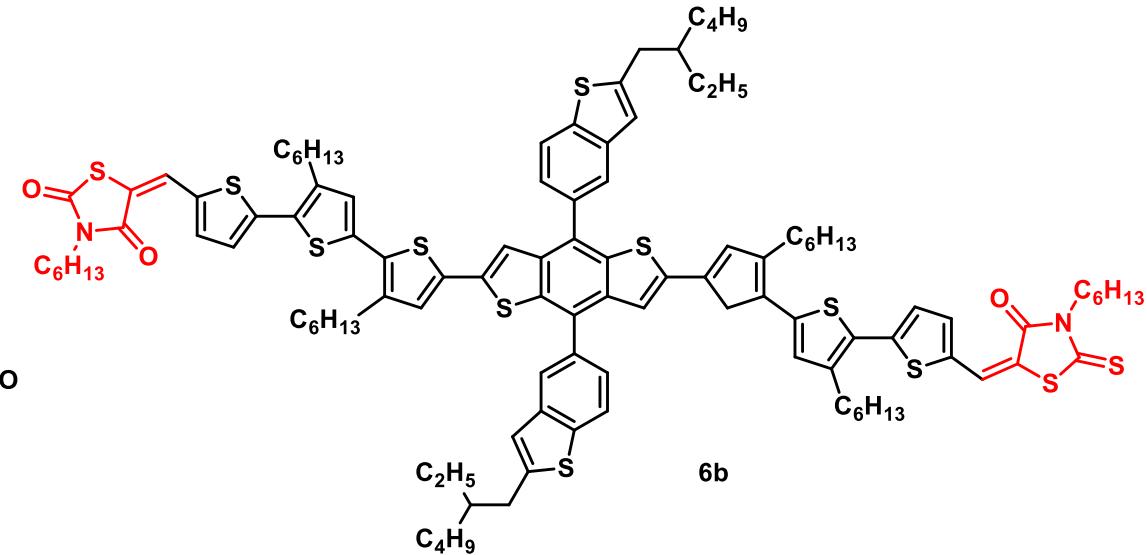
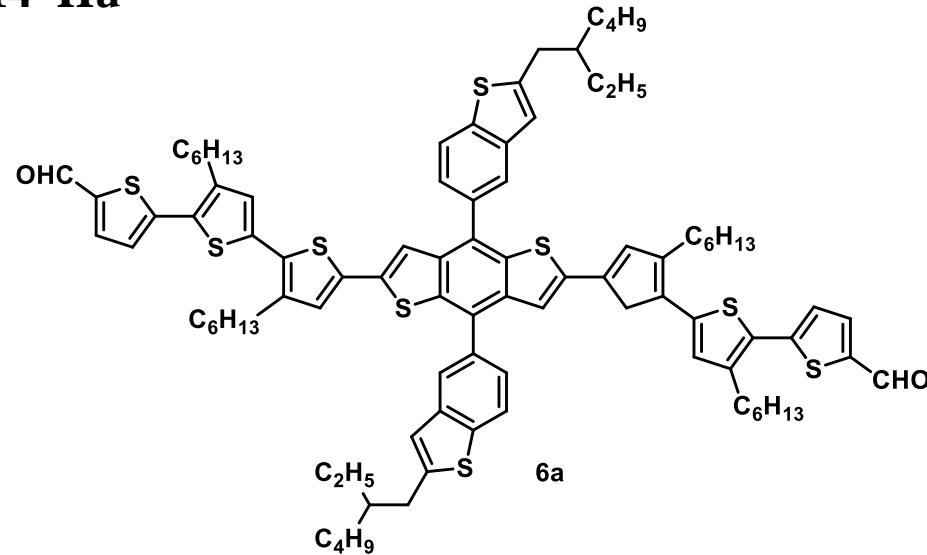
2014 Hou



02 改变芳环类型

➤ 增强 π - π 堆叠

2014 Hu



- GIWAXS显示, 6b的d间距更小
- DFT计算, 6b的共轭主链更加平面



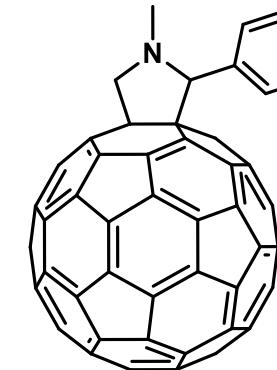
π - π 堆叠增强

- 研究背景
- 研究方法
- 侧链工程在有机半导体上的修饰策略
 - 策略一：烷基链
 - 策略二：改变芳环类型
 - 策略三：低聚乙二醇链**
 - 策略四：柔性链上引入官能团
- 总结与展望

03 低聚乙二醇链

- 掺杂剂：小平面分子或者柔性分子
 - 有机半导体：大平面，共轭的刚性结构

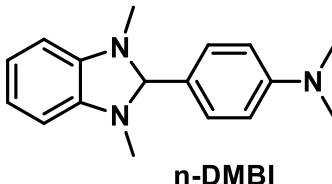
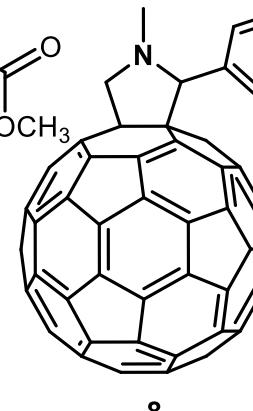
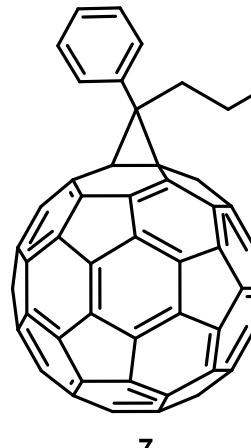
相分离 → 引入极性低聚乙二醇链



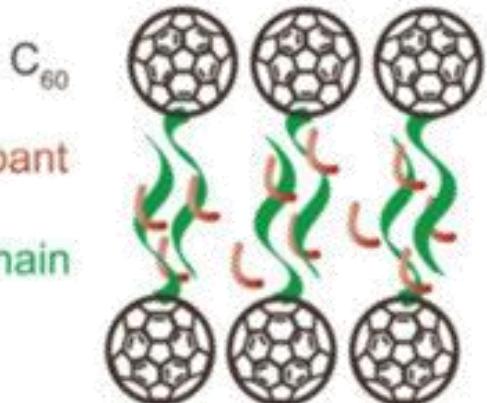
在掺杂剂上引入低聚乙二醇链

- 极性线性聚乙二醇链 2017 Koster and Liu

掺杂效率从<1%提高到18%



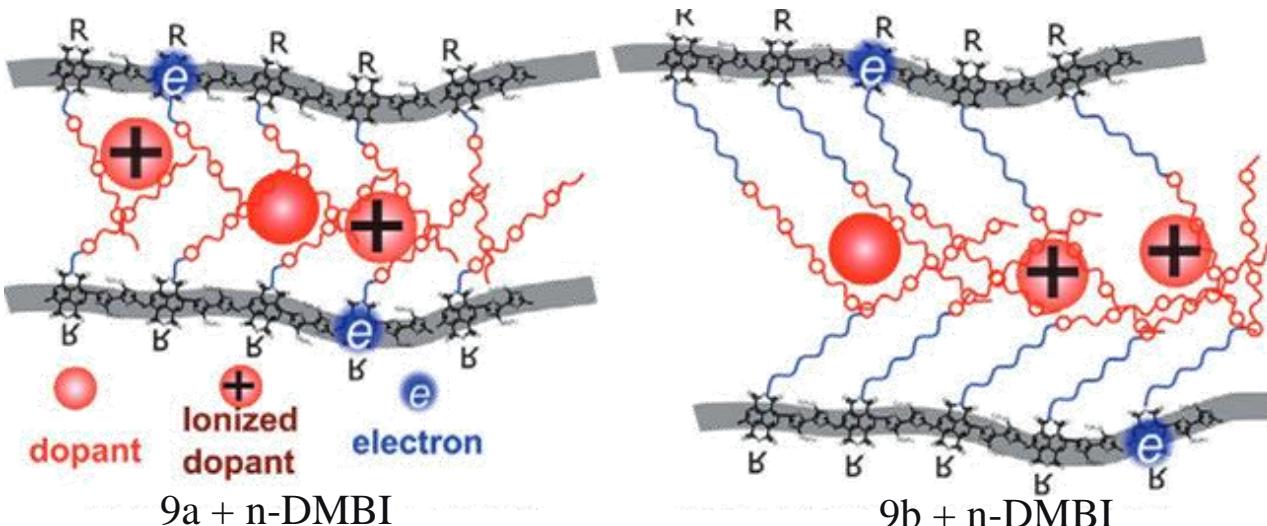
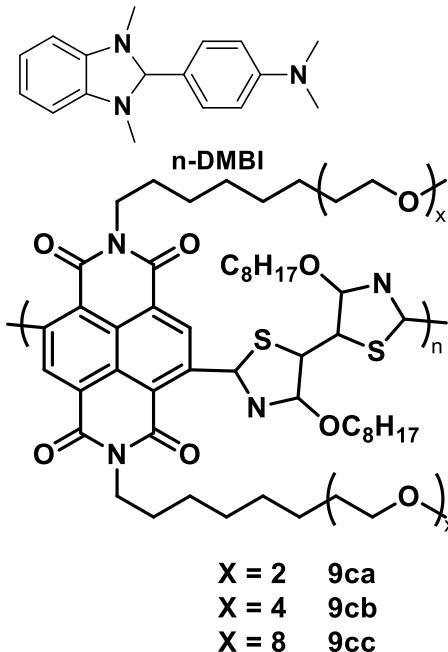
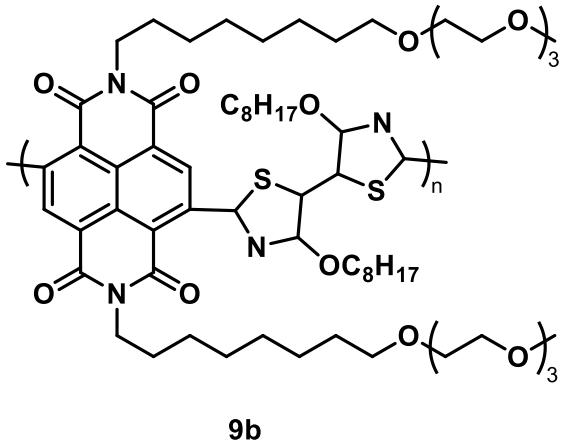
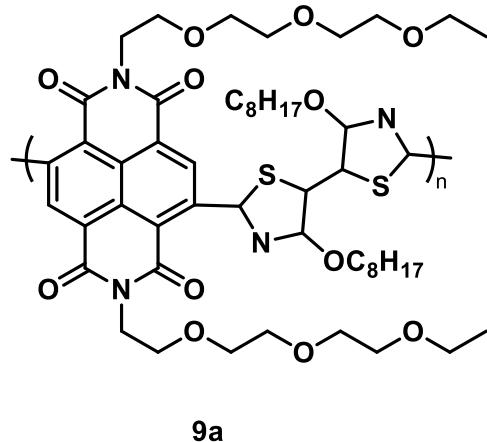
- AFM和SEM: 8未出现相分离
 - GIWAXS显示:



03 低聚乙二醇链

➤ 聚乙二醇的两亲性侧链

2021 Ye



“减少电荷转移复合物”

主链-掺杂剂距离增大



库仑相互作用减弱



掺杂效率增加

➤ 9a:

侧链为纯乙二醇链
与掺杂剂相容性好，但紧贴主链。

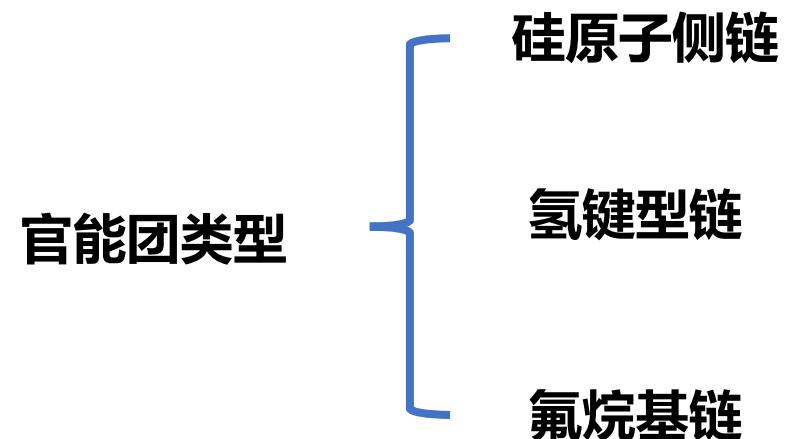
➤ 9b:

侧链为烷基链 + 乙二醇链（两亲性结构）
形成空间间隔，使掺杂剂远离导电主链。

- 研究背景
- 研究方法
- 侧链工程在有机半导体上的修饰策略
 - 策略一：烷基链
 - 策略二：改变芳环类型
 - 策略三：低聚乙二醇链
 - 策略四：柔性链上引入官能团**
- 总结与展望

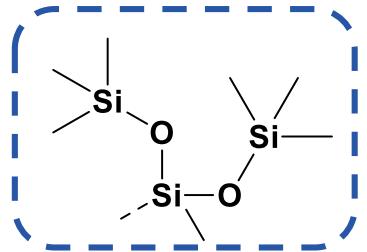
04 柔性链上引入官能团

- 芳基上引入官能团：改变有机半导体的前线轨道能量
- 柔性链上引入官能团：通过官能团自身性质来调控器件性能



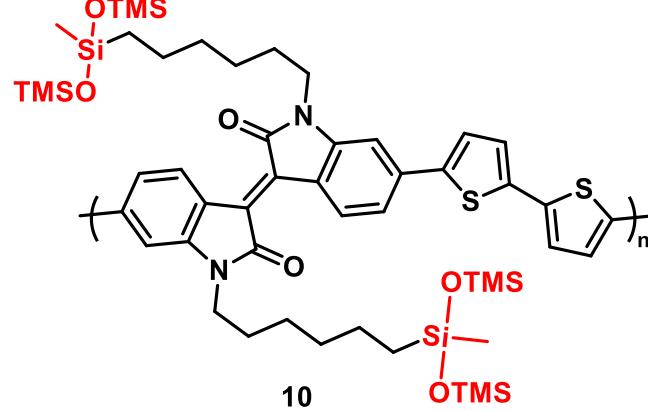
04 柔性链上引入官能团

➤ 硅原子侧链



“增溶基团”

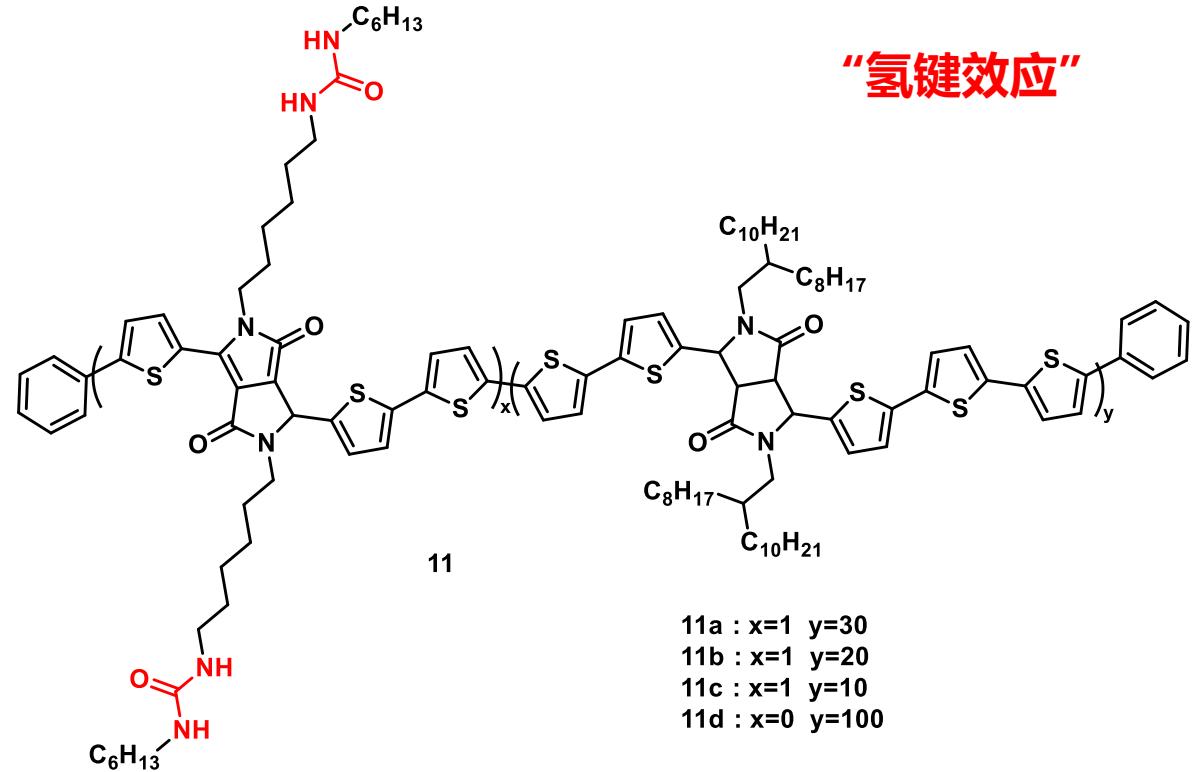
2011 Bao



增强可溶液加工性

➤ 氢键型链

2016 Zhang



“氢键效应”

氢键效应→纳米纤维状结构→减少电荷转移复合物的生成

04 柔性链上引入官能团

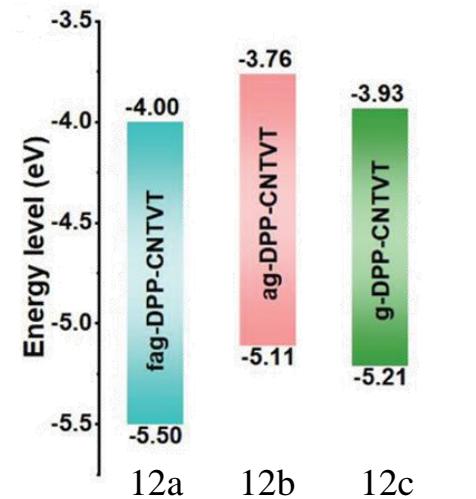
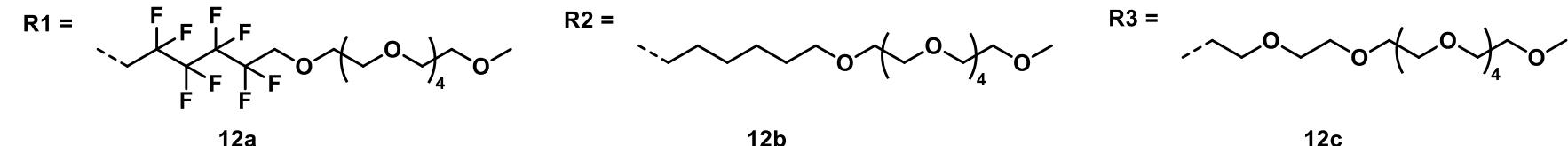
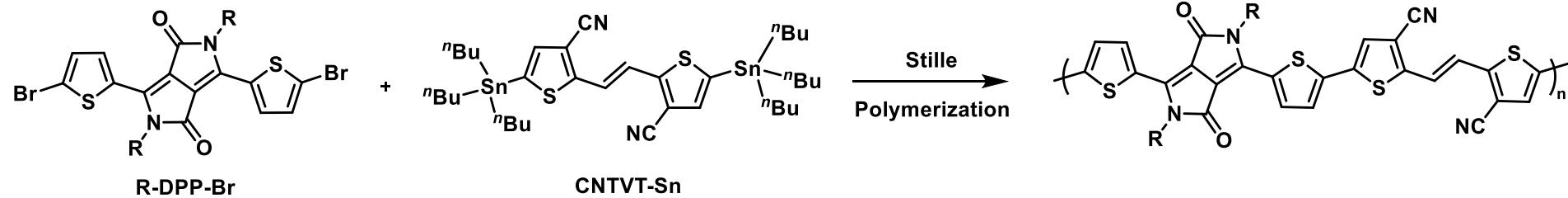
➤ 氟烷基链

疏氟相互作用
↓
更有序的组装结构

疏水效应
↓
稳定性

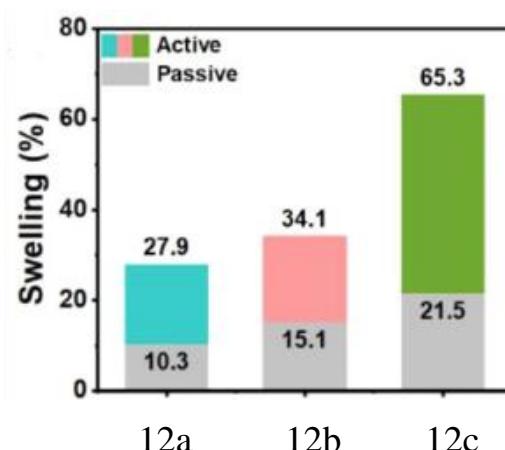
解决n型有机混合离子-电子导体 (OMIEC) 与水的相容性问题!

2025 Chen

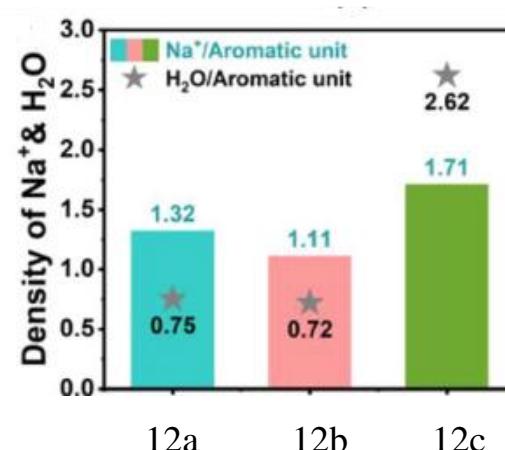


强吸电子性显著降低LUMO能级

Chen, J. H., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2025, 64, e202512395.



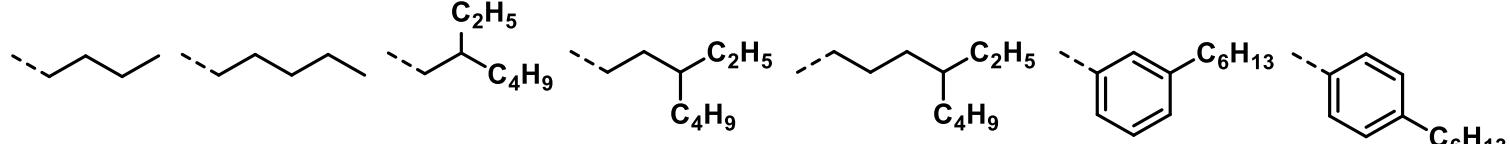
疏水性降低薄膜溶胀，保护晶体结构



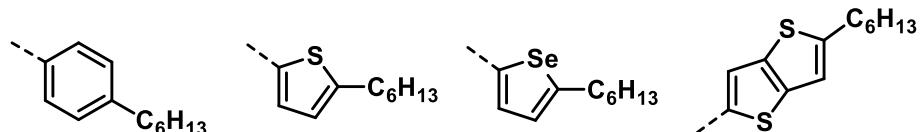
- 研究背景
- 研究方法
- 侧链工程在有机半导体上的修饰策略
 - 策略一：烷基链
 - 策略二：改变芳环类型
 - 策略三：低聚乙二醇链
 - 策略四：柔性链上引入官能团
- 总结与展望

侧链工程在有机半导体上的应用

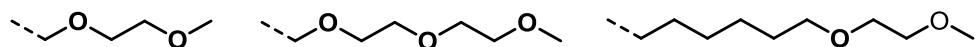
(a) 烷基链



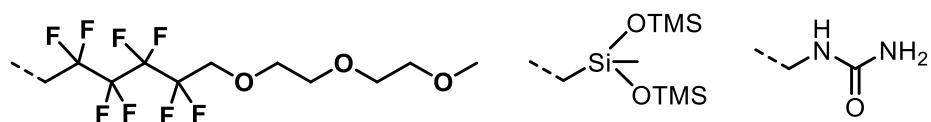
(b) 改变芳环类型



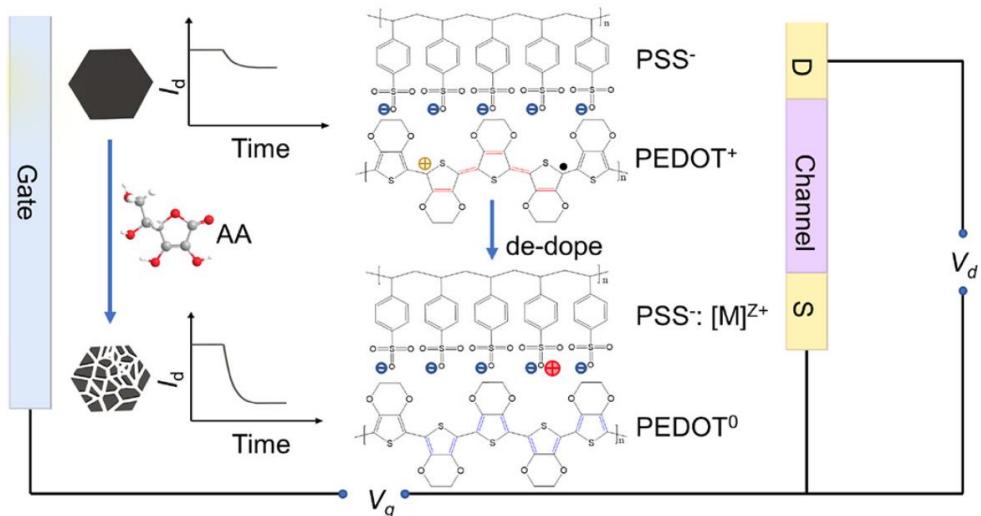
(c) 低聚乙二醇链



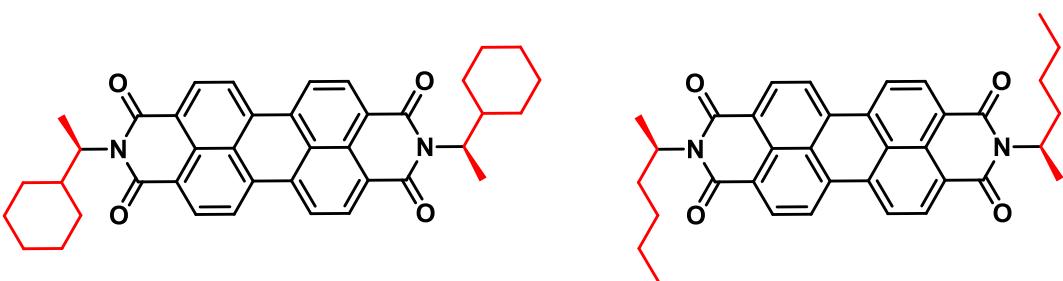
(d) 柔性链上官能团的引入



✓ 通过调制侧链开发新的功能FET，例如化学/生物传感器和存储设备



✓ 手性侧链的引入



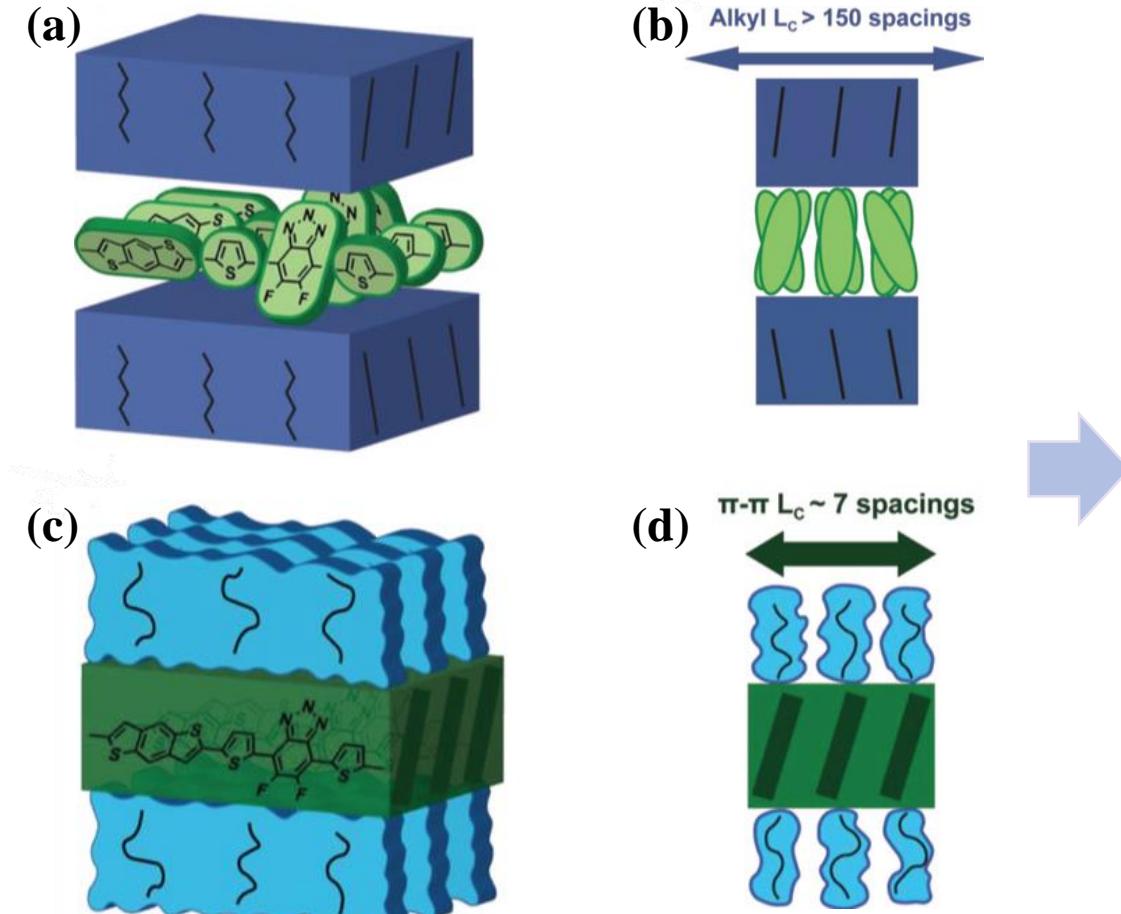
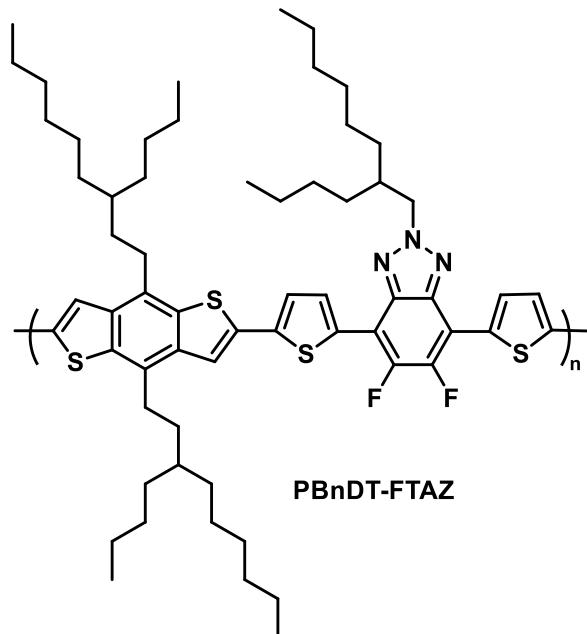
谢谢大家
请各位老师同学批评指正！



附录

高度有序的侧链对主链链序和薄膜微观结构的影响

Harald Group



有机场效应晶体管(OFET)
中的电荷迁移率提高2.5倍!

- 有机π共轭体系中强烈的π-π相互作用会显著降低其溶解度
- 柔性侧链可以提高其混溶性

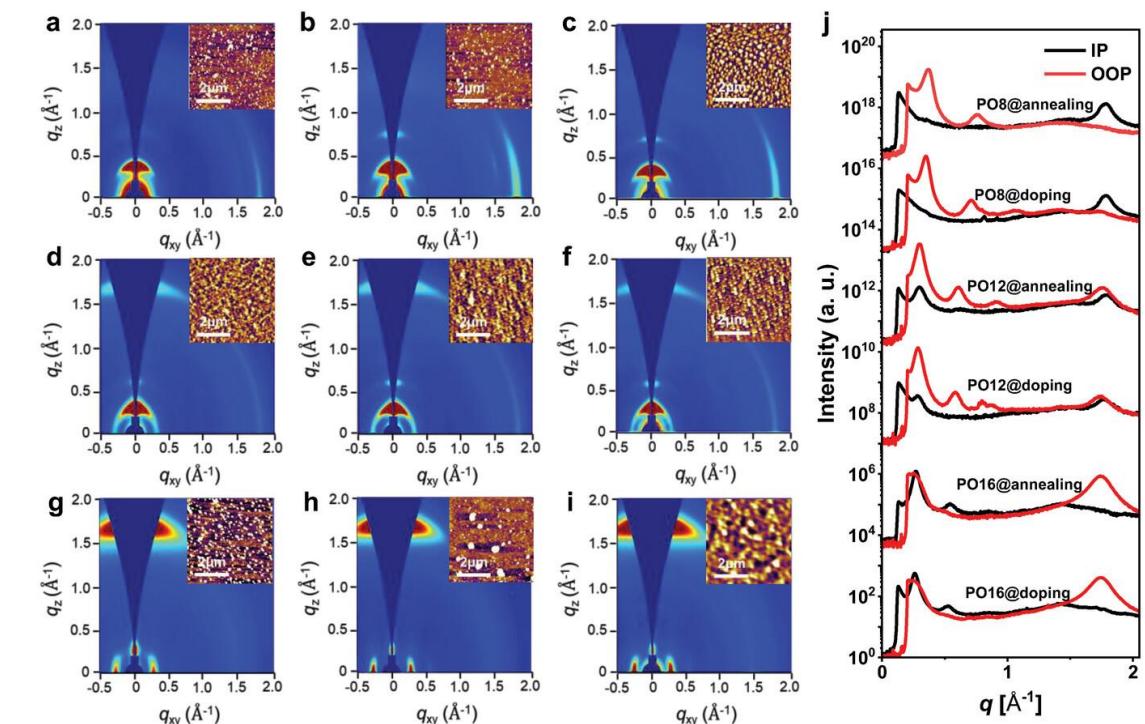
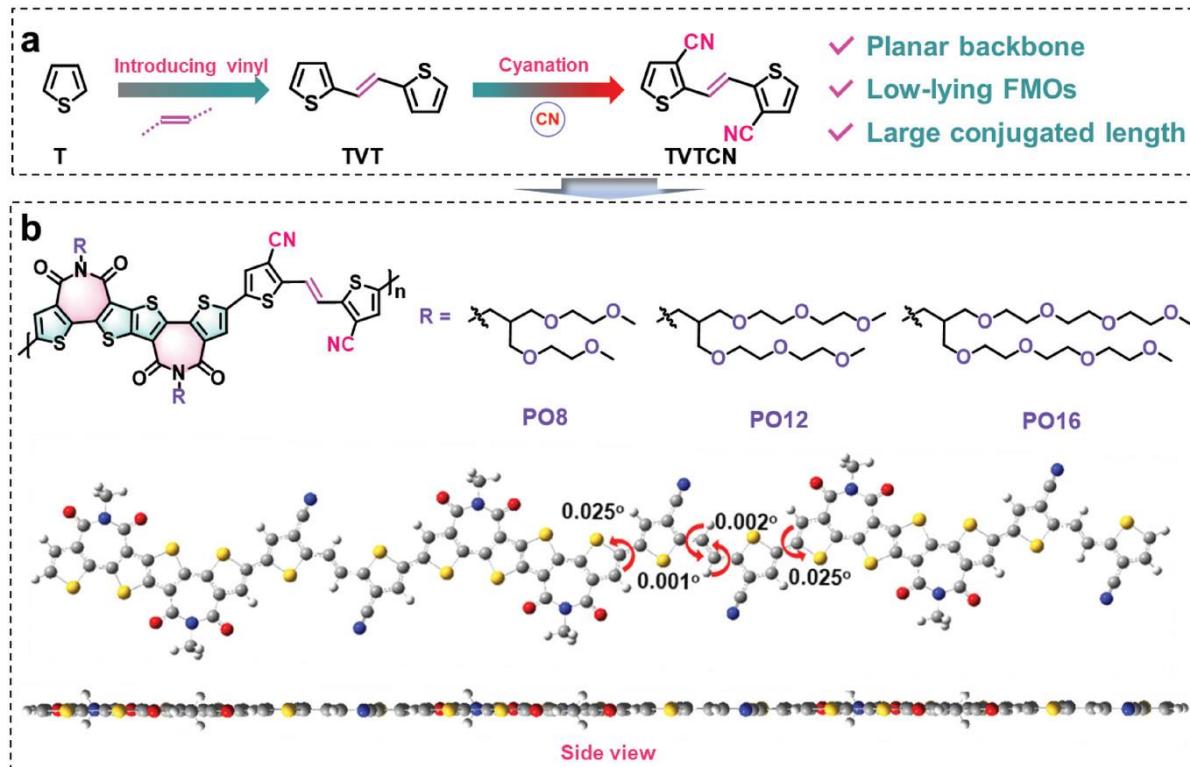
图(a)(b)FTAZ薄膜推断纳米结构;
图(c)(d)热退火后推断的纳米结构

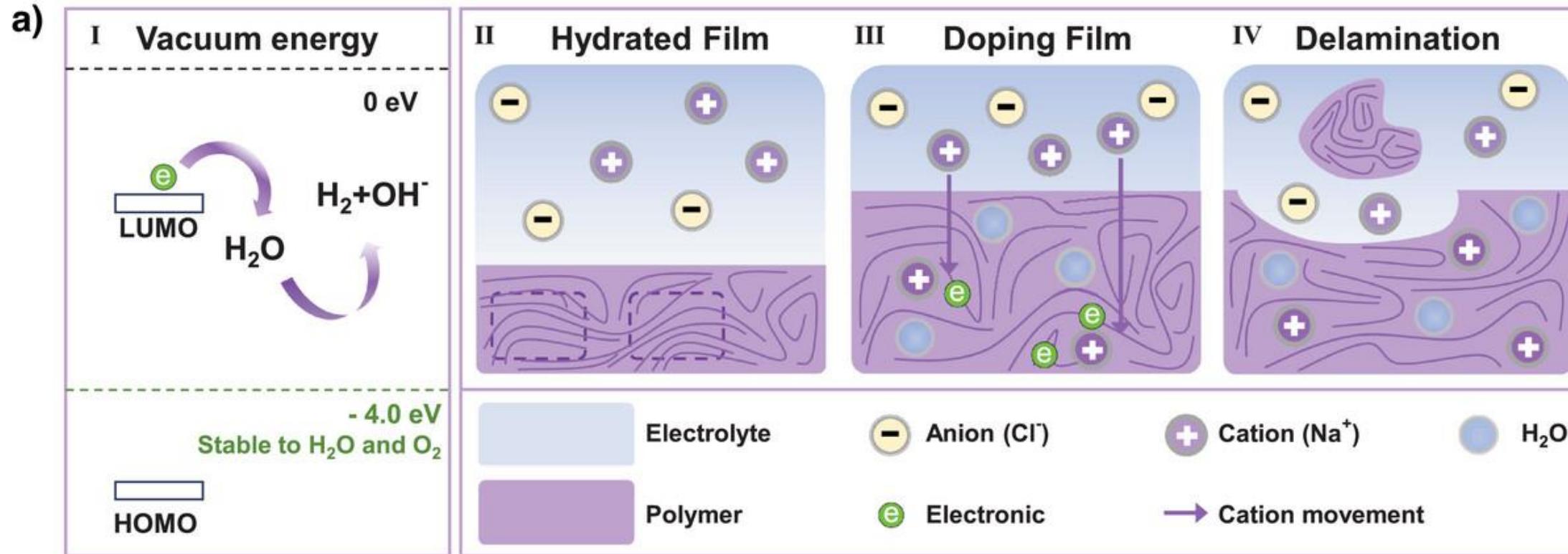
附录

➤ 除了富勒烯衍生物外，侧链的几何形状还可以调节共轭聚合物的分子堆积和掺杂

Müller Group

掺杂N-DIMB后，在40 mol%的掺杂浓度下电导率最大达到2.05 S/cm





这种情况下，水分子和水合离子可以穿透大部分 OMIECs 薄膜。结果，离子和电子分别通过 OMIEC 中的无定形和晶体区域传输。然而，研究表明，过多的水分吸收会导致 OMIECs 薄膜不可逆的膨胀。这种膨胀破坏了 OMIEC 晶体区域内的连通性，导致电子迁移率低下并损害 OECT 性能。如果继续膨胀，可能会导致 OMIEC 薄膜溶解或分层，最终导致稳定性降低，甚至设备完全退化。简而言之，水分子是 OMIEC 的双面刃，尤其是 n 型 OMIEC。因此，在新型 n 型 OMIECs 的分子设计中减轻水分子的不利影响至关重要。