

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

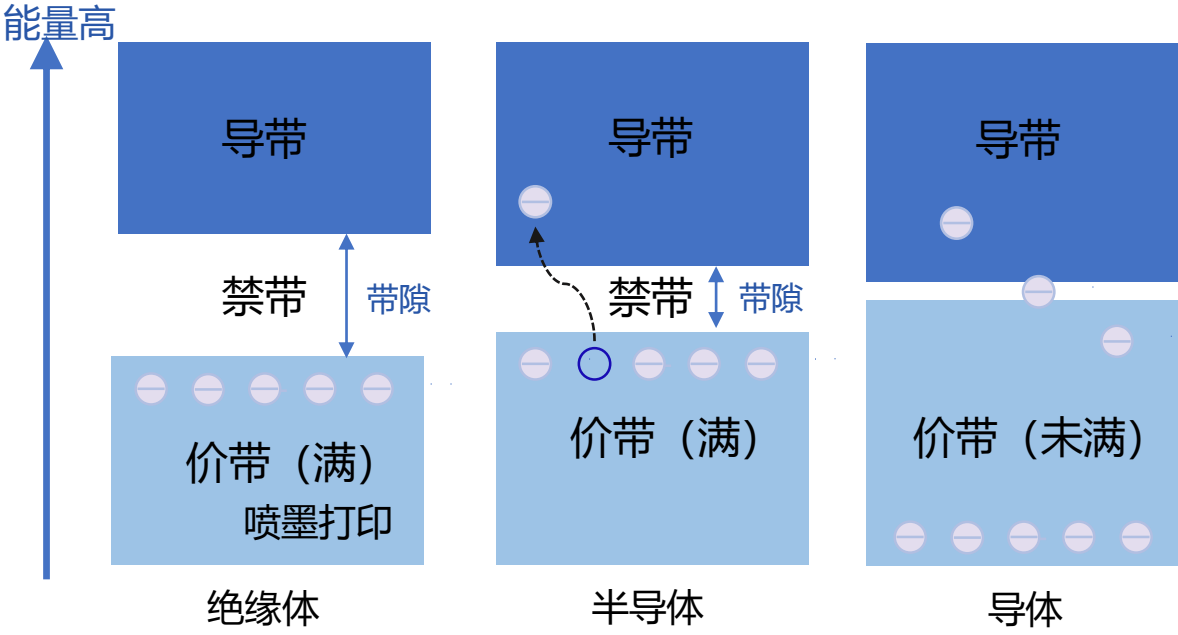
汇报时间：2025.10.24



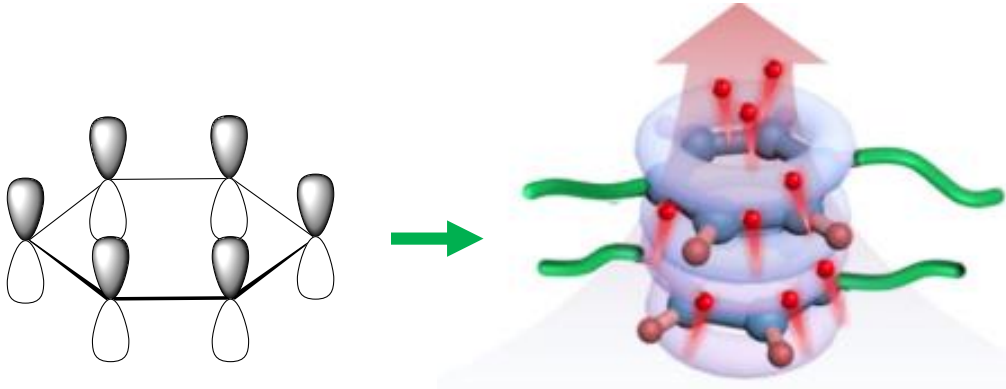
- **研究背景**
- **研究方法**
- **侧链工程在有机半导体上的修饰策略**
 - 策略一：烷基链
 - 策略二：改变芳环类型
 - 策略三：低聚乙二醇链
 - 策略四：柔性链上引入官能团
- **总结与展望**

- **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**



**π - π 堆叠
(面对面堆叠)**

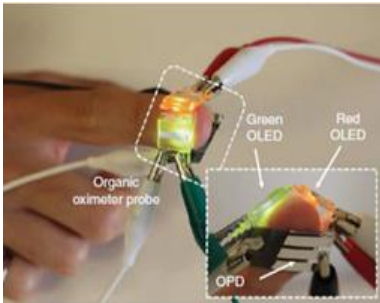
有机半导体具有柔性，可溶液加工和生物相容的特点



可折叠屏幕



喷墨打印

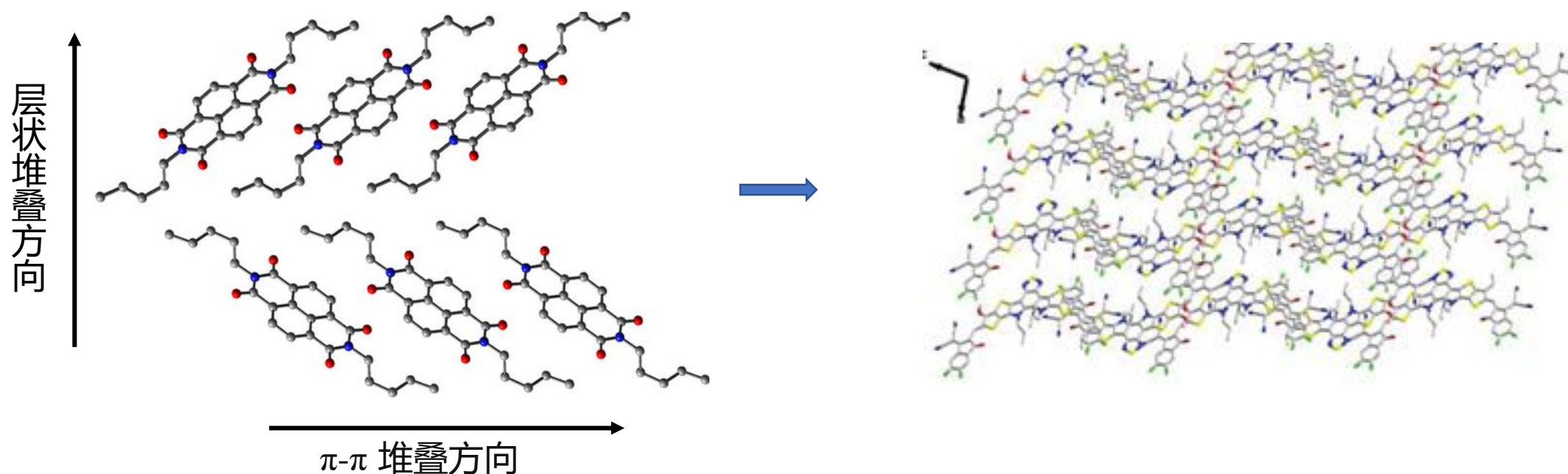


有机脉搏血氧饱和传感器

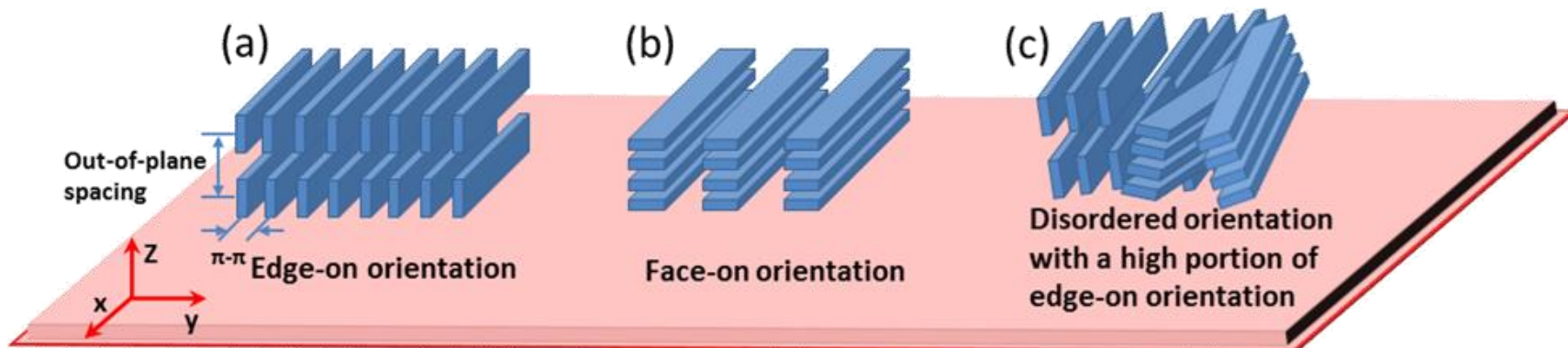
Liu, Y., et al. *Chem. Eng. J.* **2025**, 521, 166430.

- 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

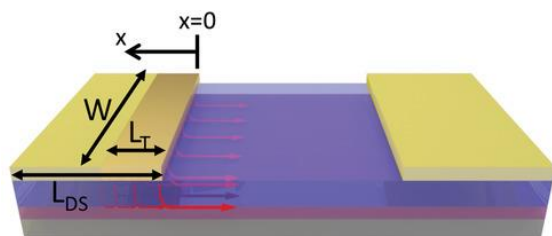


➤ π - π 堆叠方向与基底平面的排列角度决定了有机半导体的分子取向，也决定了载流子的传输方向。



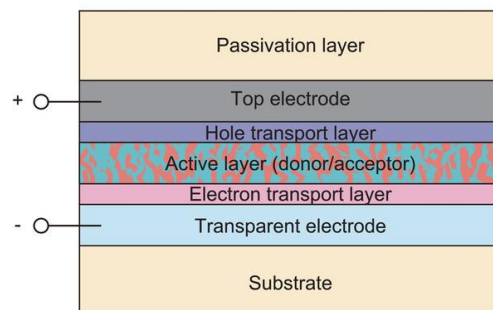
(a) 边缘取向

π - π 堆叠：平行基底
层状堆叠：垂直基底
有机场效应晶体管



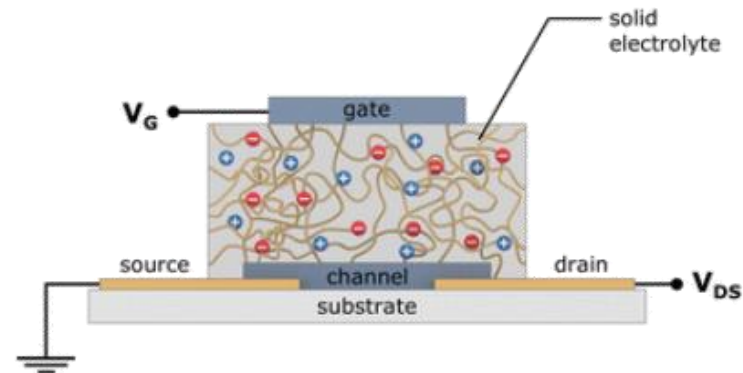
(b) 面取向

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



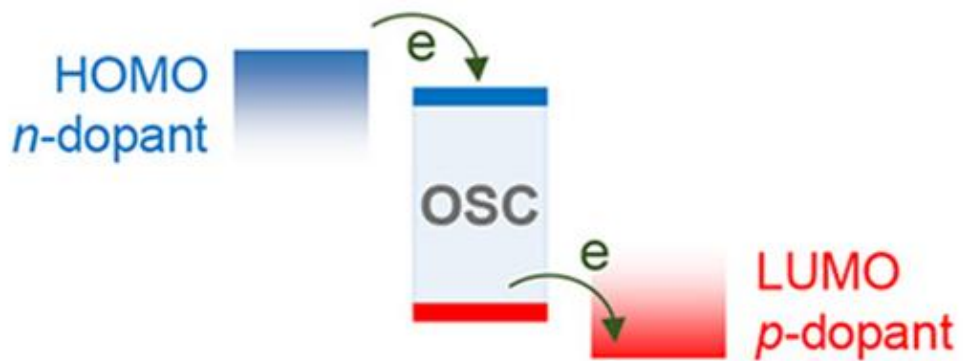
(c) 双峰取向

同时具有边缘取向与面取向
有机电化学晶体管

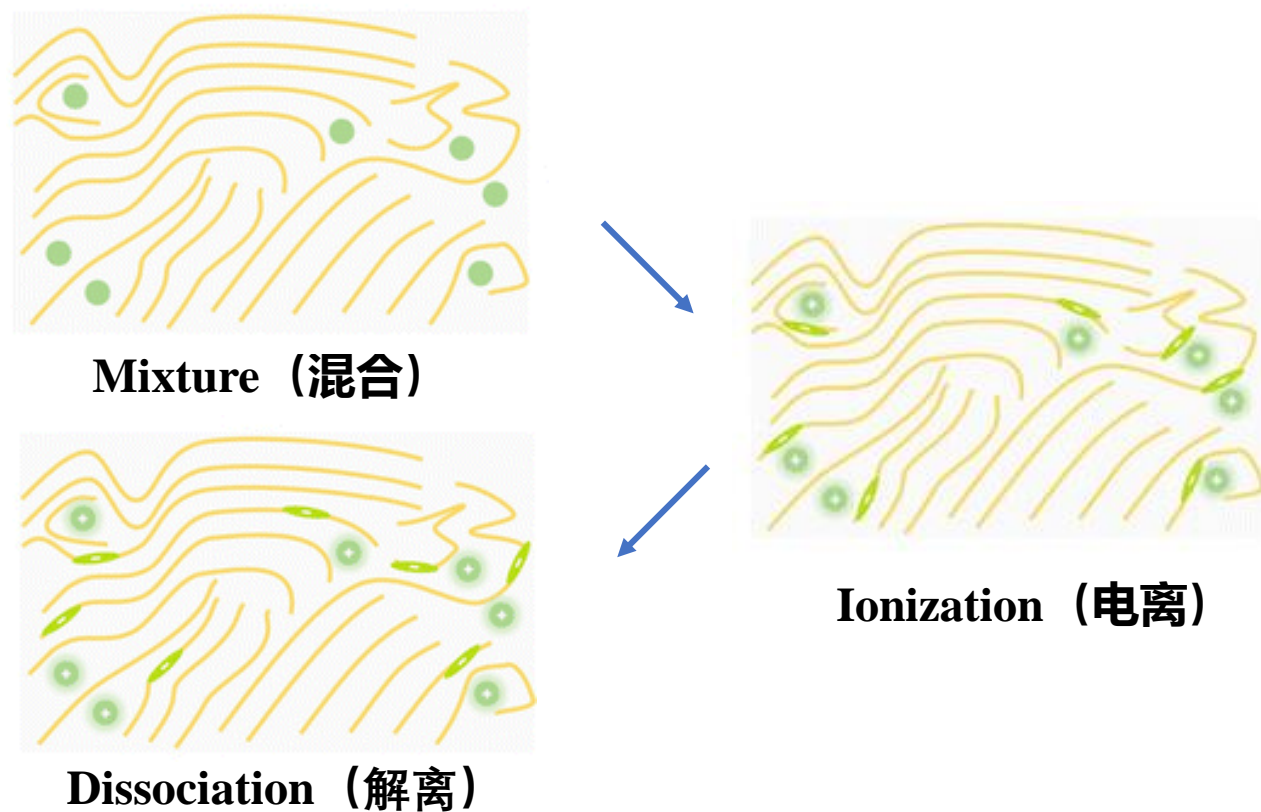


在有机半导体分子中常引入掺杂剂分子来提高电荷载流子的浓度。

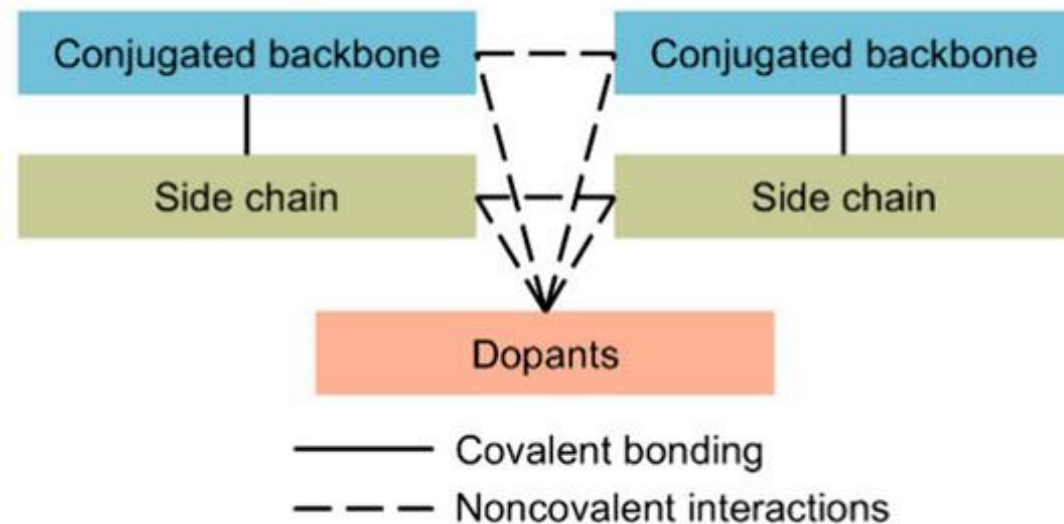
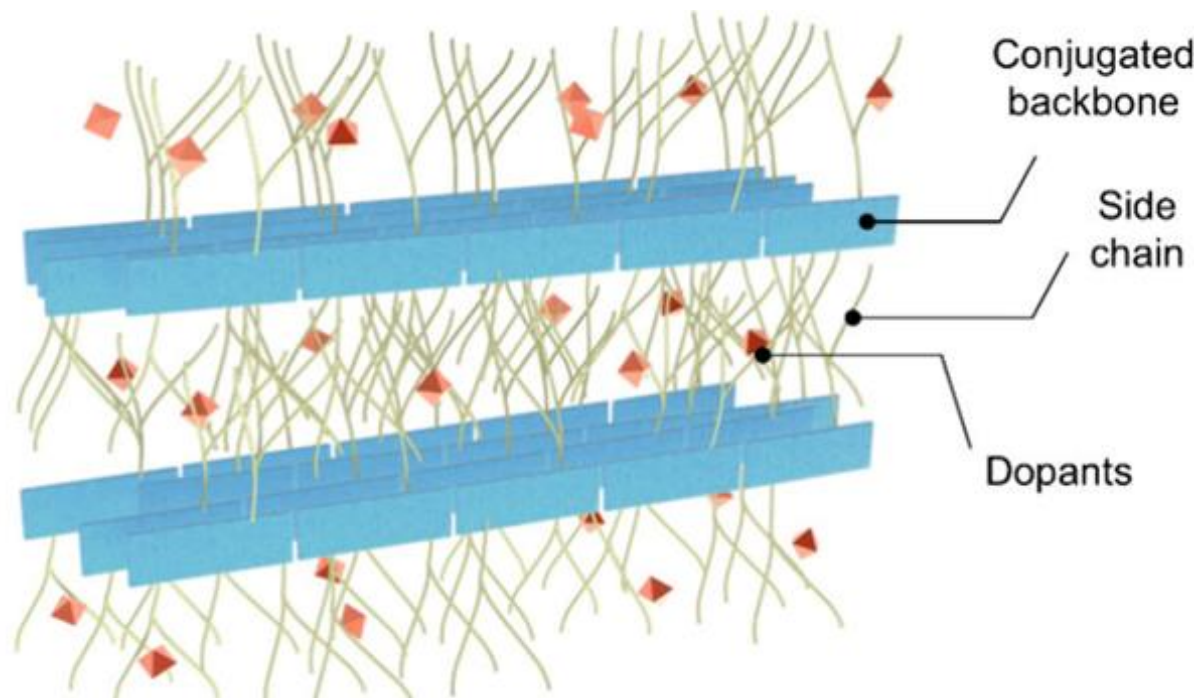
➤ 按**载流子类型**分类：n型半导体（电子），p型半导体（空穴），双极性半导体（电子和空穴）



掺杂剂和有机半导体分子的作用机制



掺杂剂和有机半导体分子从物理接触到产生自由载流子过程 ⁷

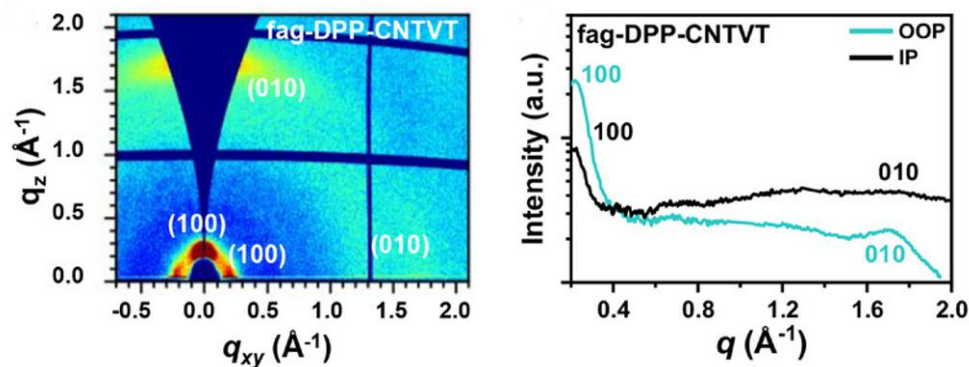


- 共轭骨架：延伸的共轭体系，决定了材料的**本征光电性质**（吸收光谱，前沿分子轨道能级）
- 侧链：溶解性与加工性，固态堆积结构与电荷传输效率，掺杂效率与稳定性

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。

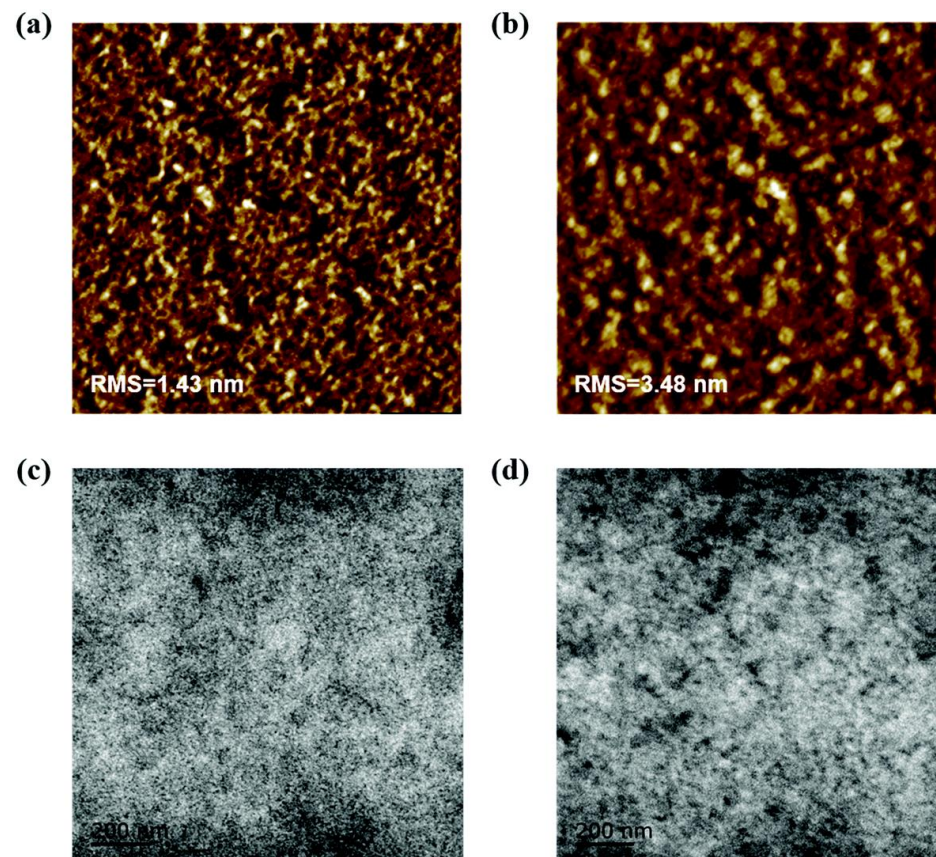
- 研究背景
- **研究方法**
- 侧链工程在有机半导体上的修饰策略
 - 策略一：烷基链
 - 策略二：改变芳环类型
 - 策略三：低聚乙二醇链
 - 策略四：柔性链上引入官能团
- 总结与展望

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

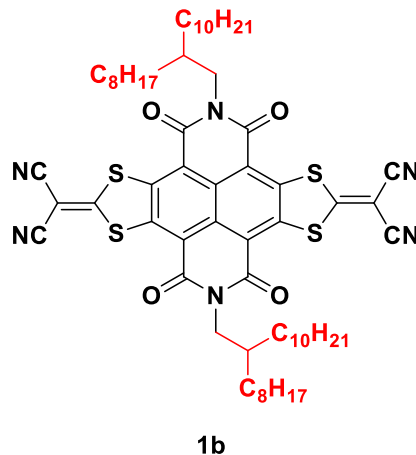
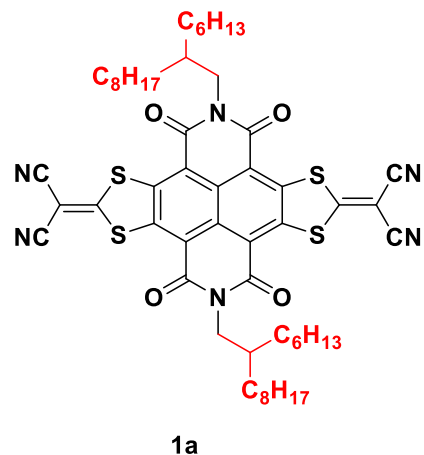
↓
长度

↓
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

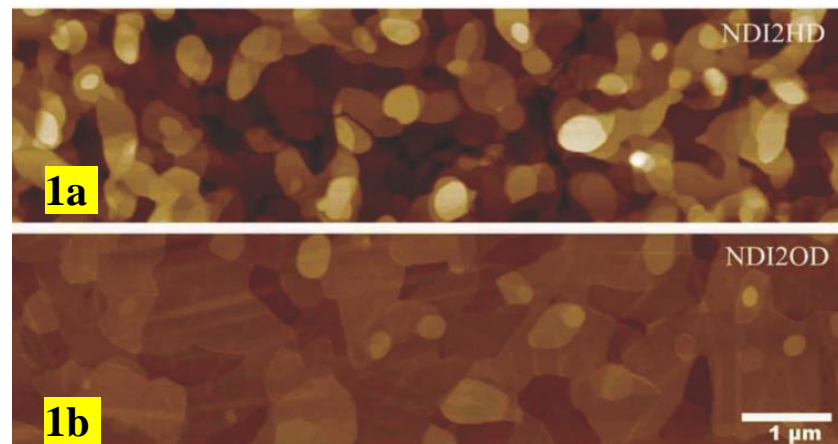
2018 Nguyen



	$\mu_{\text{FET}} [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$	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。

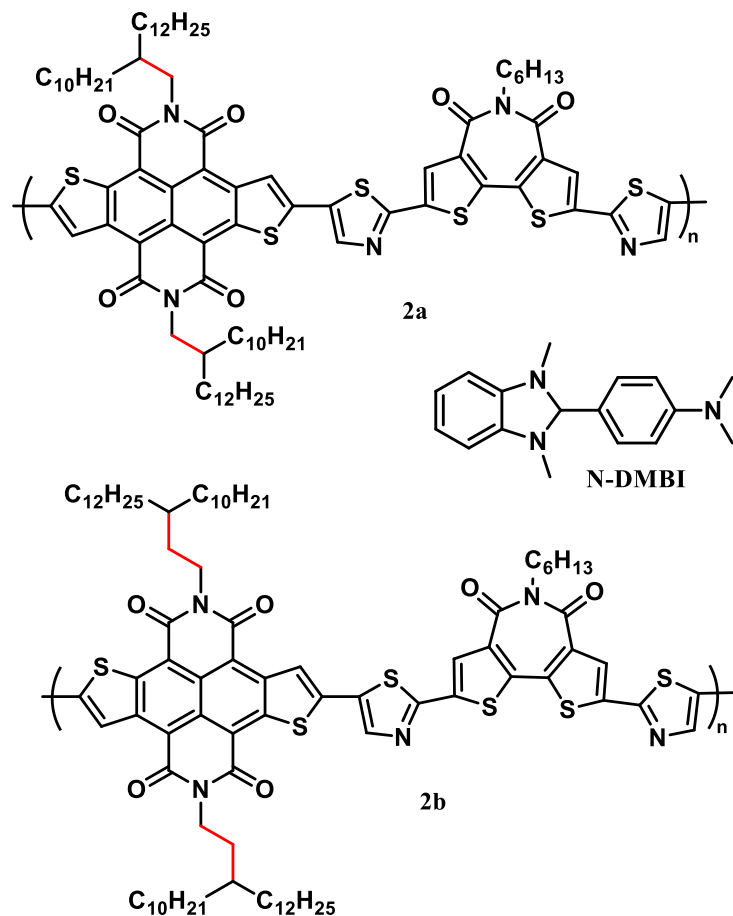
两种材料的晶粒尺寸：



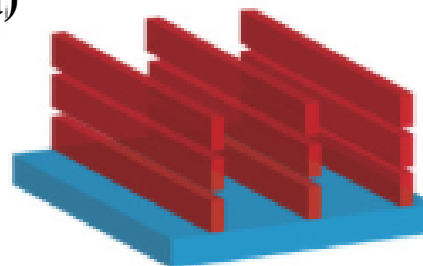
“减少晶界散射”

➤ 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

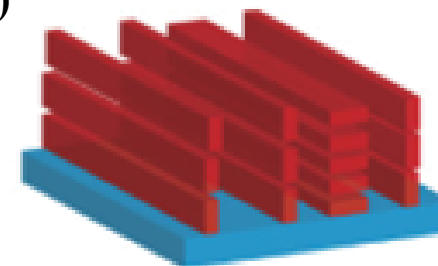


(a)



2a: edge-on backbone orientation

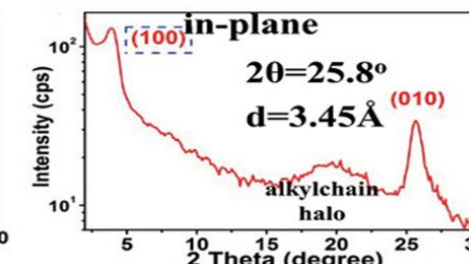
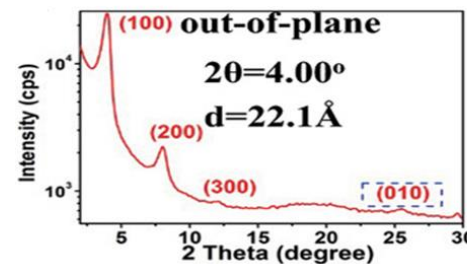
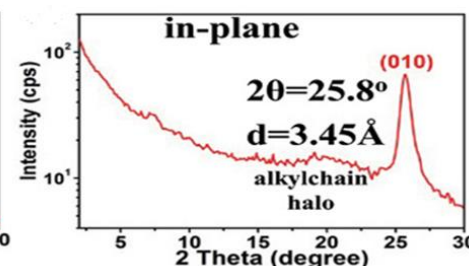
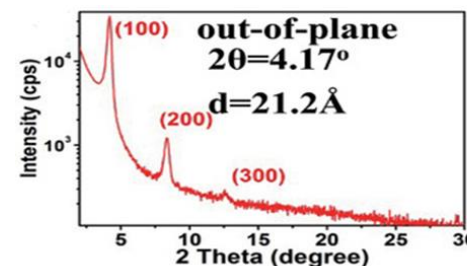
(b)



2b: bimodal backbone orientation

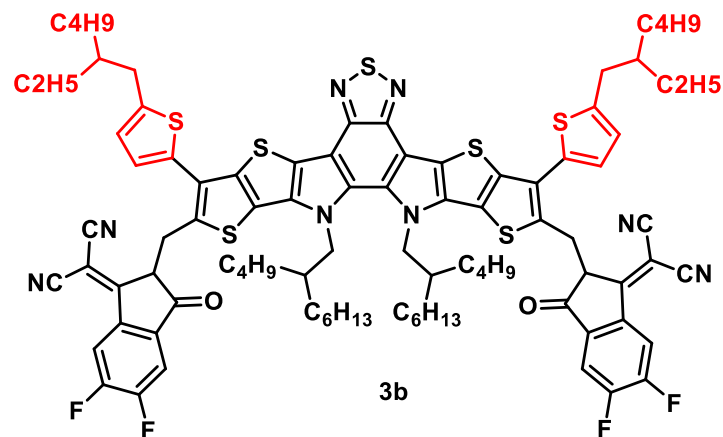
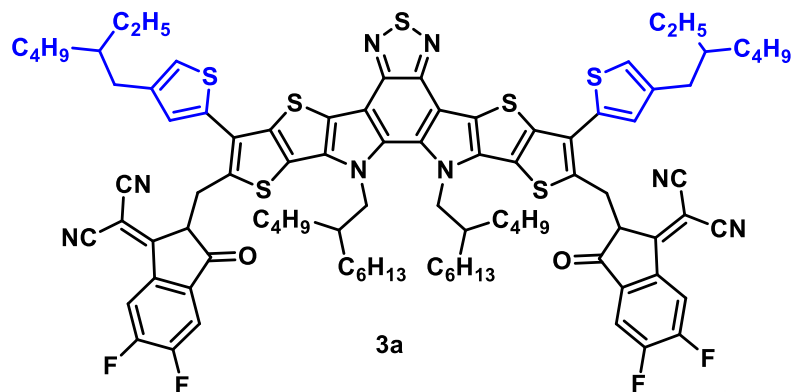
“三维导电通道”

“边缘取向” 到 “双峰取向”

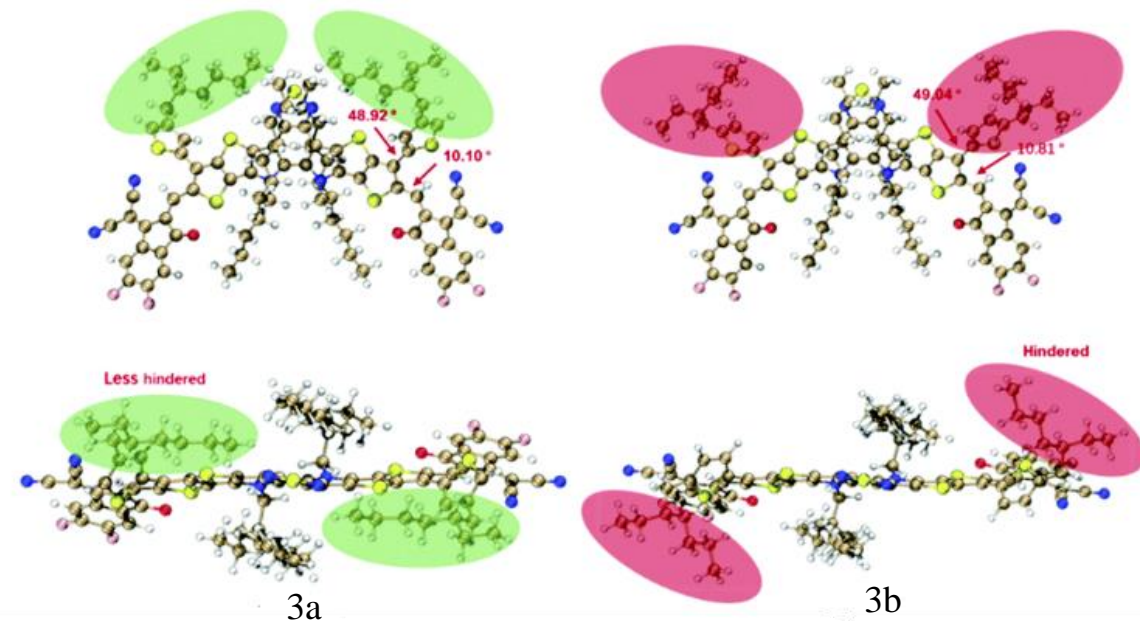
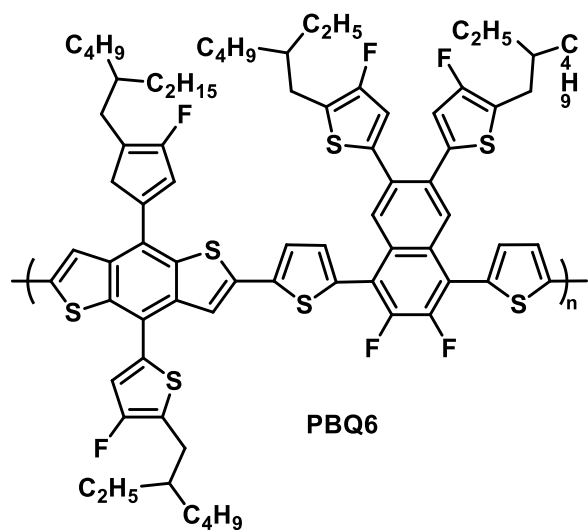


➤ 03 改变烷基链在主链上的位置来调节 π - π 堆叠距离

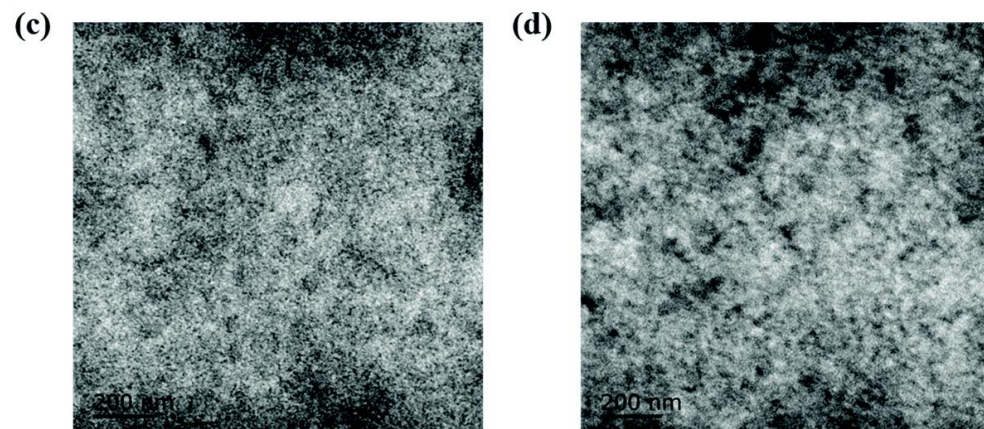
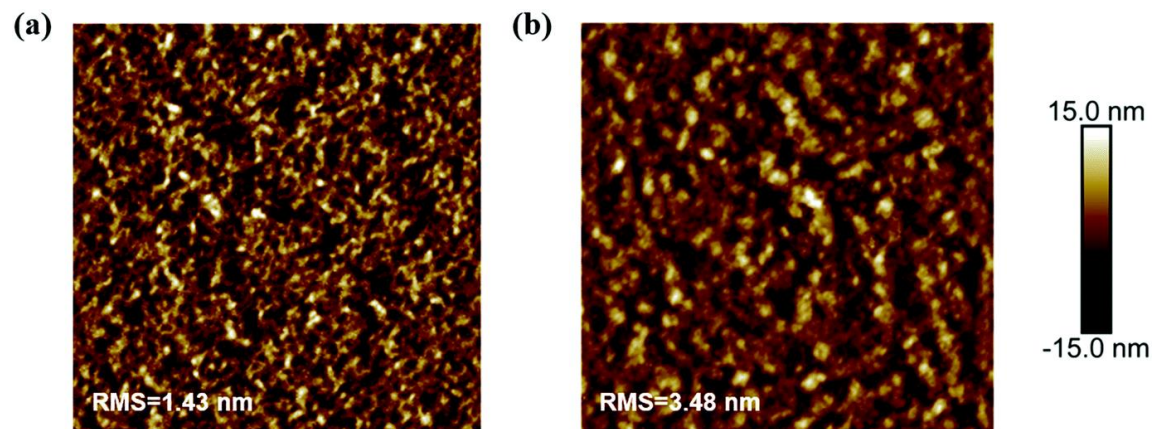
2022 Li and Wei



“空间位阻小”



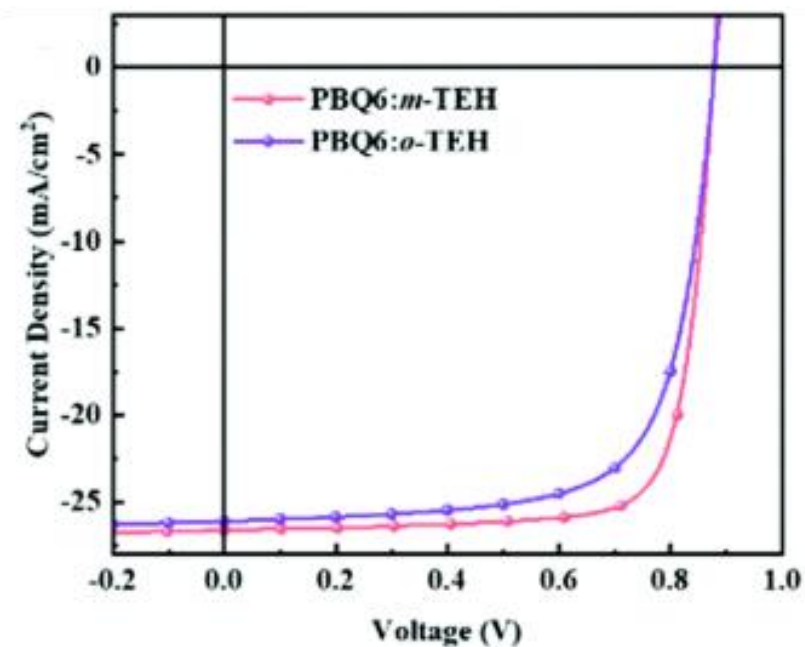
- 更短的 π - π 堆叠距离带来更高的FF值



3a

3b

J-V曲线图

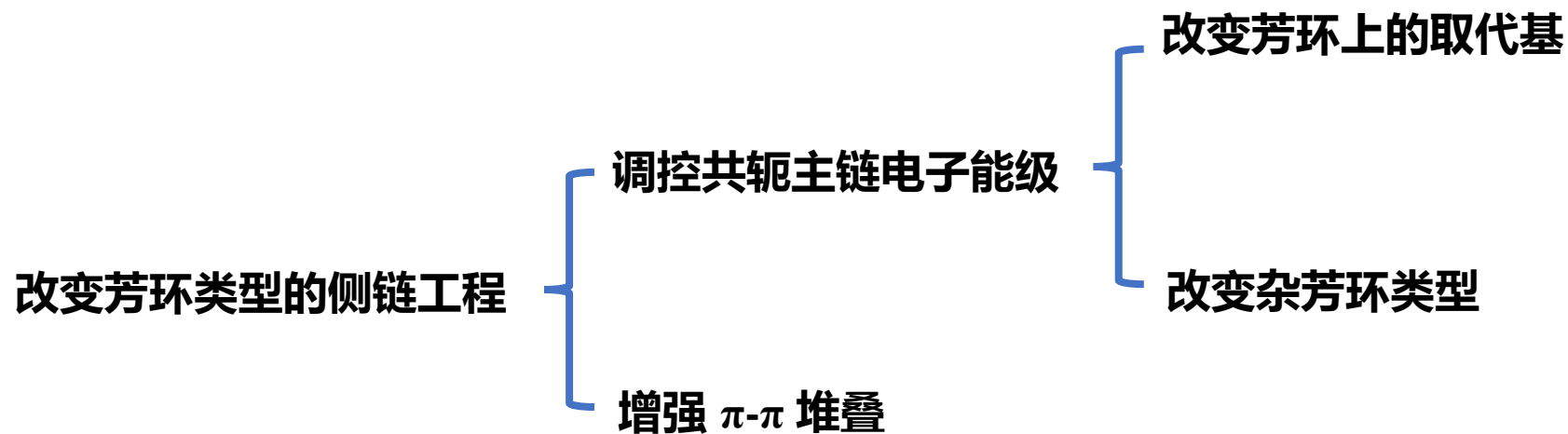


- 3a+PBQ6, 能形成**纳米尺度的互穿网络结构** (1.43nm) 。
- 3b+PBQ6, 形成了**过大的聚集体**
- (3.48nm, 粗糙度大)

- 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

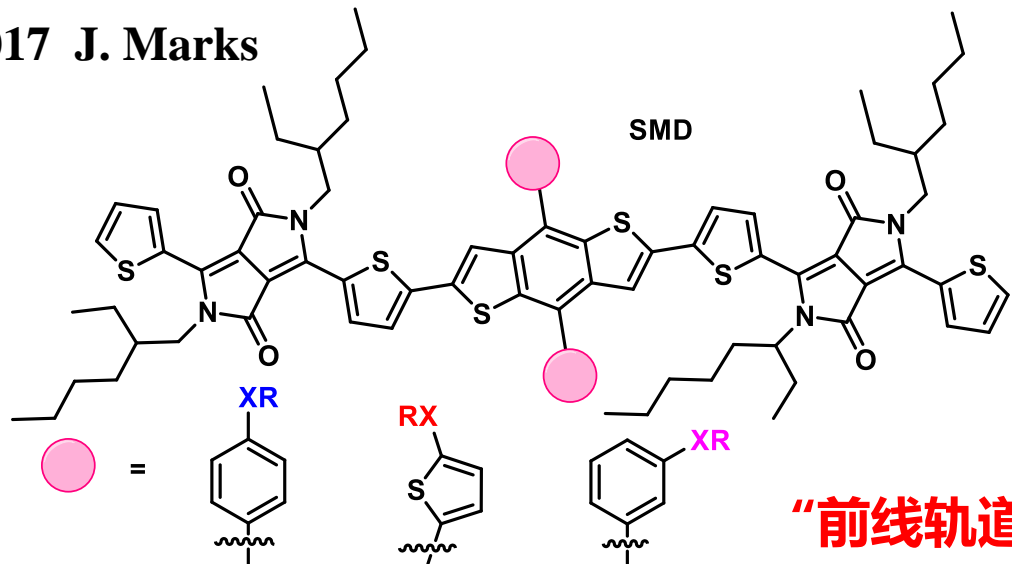
- 烷基链：优化溶解度和固态堆积结构✓ 主链电子能级×
- 芳基：调控共轭主链的电子能级



02 改变芳环类型

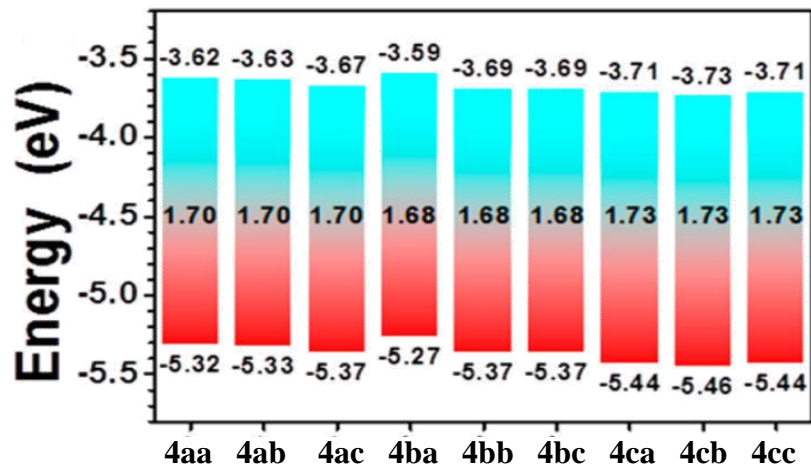
➤ 改变芳环上的取代基

2017 J. Marks



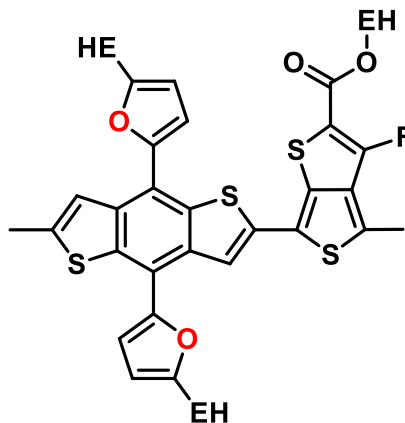
4aa : X = O 4ba : X = O 4ca : X = O
 4ab : X = S 4bb : X = S 4cb : X = S
 4ac : X = Se 4bc : X = Se 4cc : X = Se

“前线轨道能级”

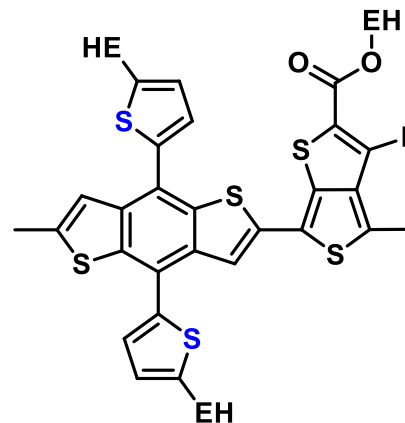


➤ 改变杂芳环类型

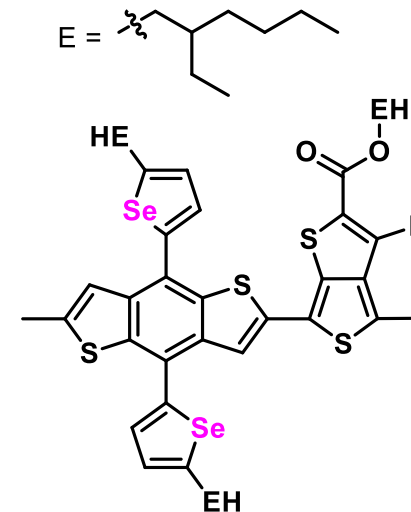
2014 Hou



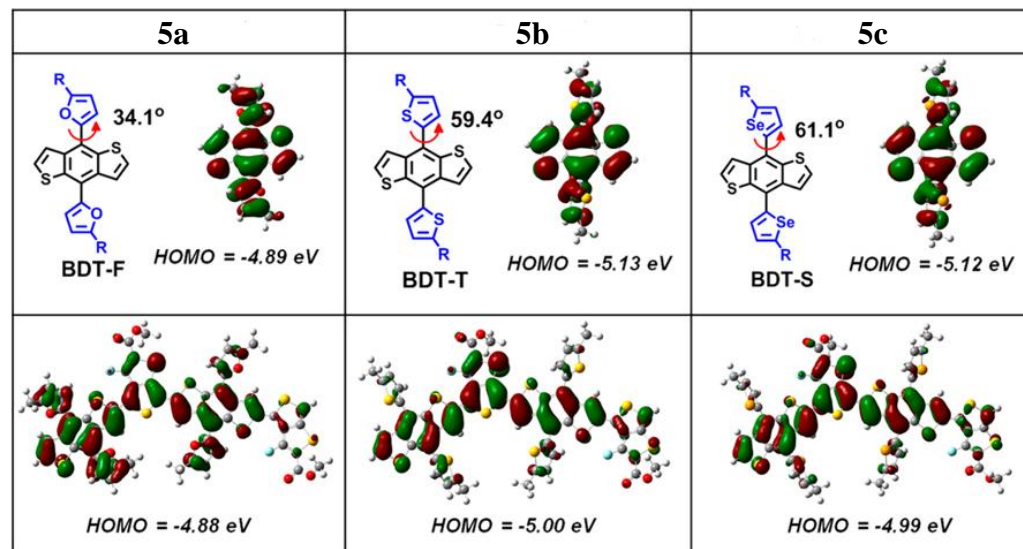
5a



5b



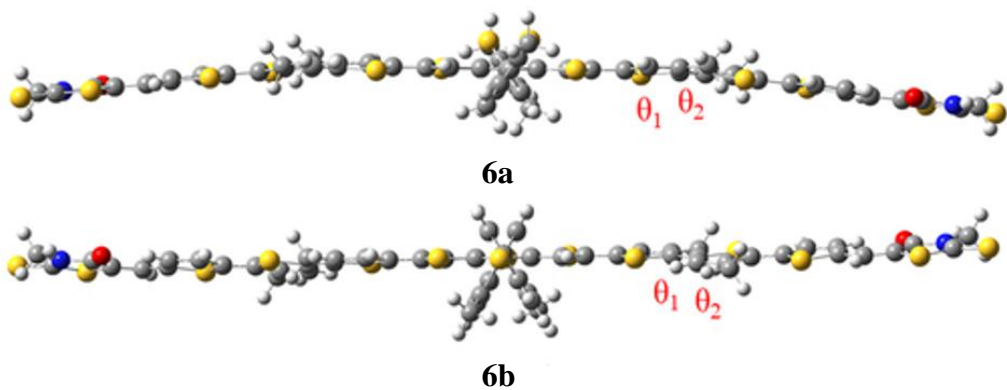
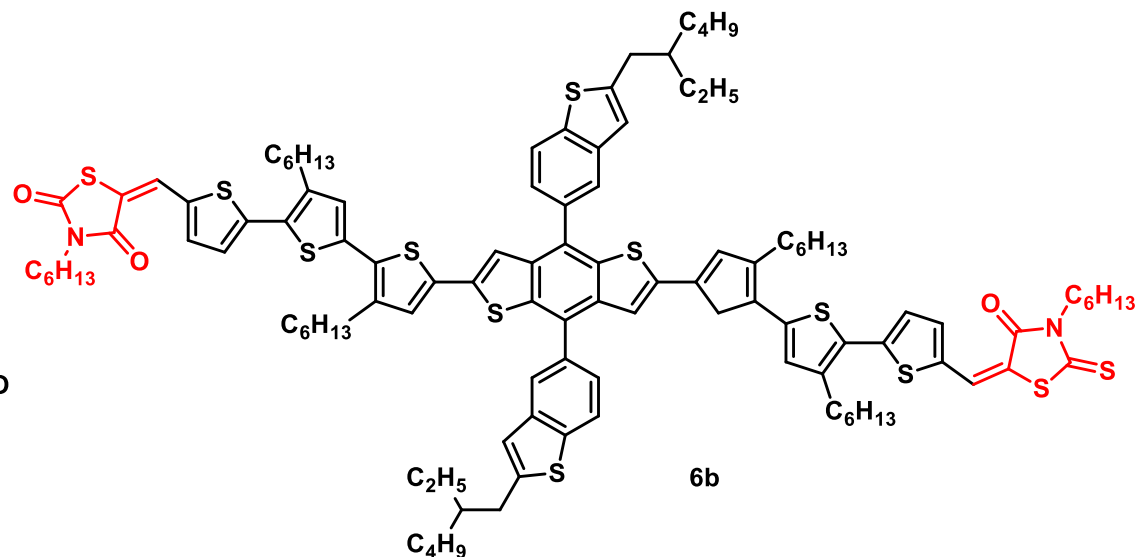
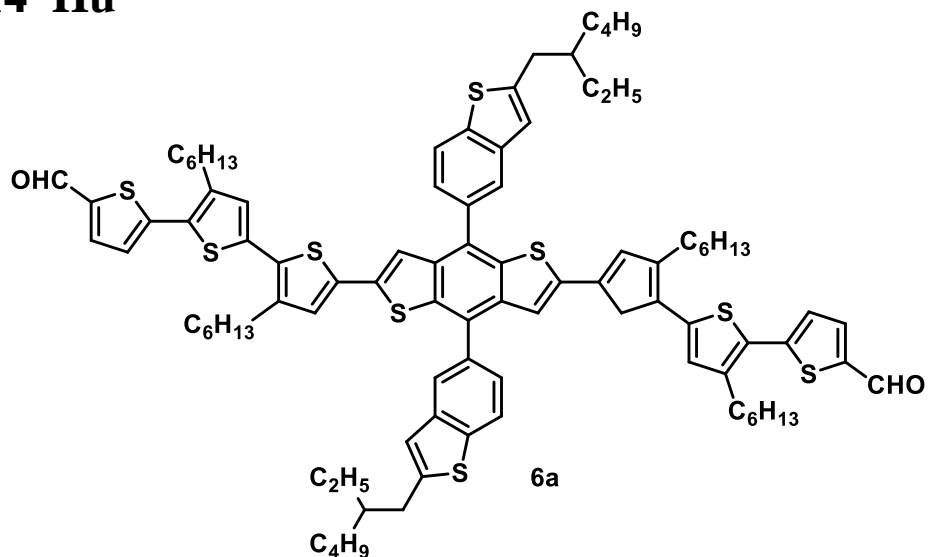
5c



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

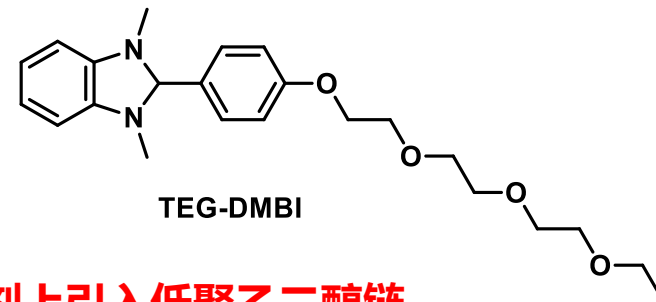
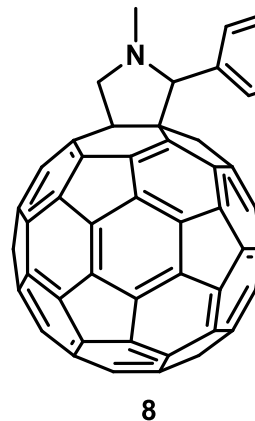
03 低聚乙二醇链

- 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

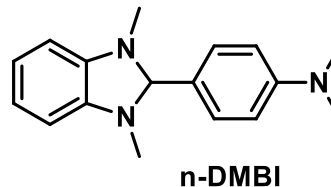
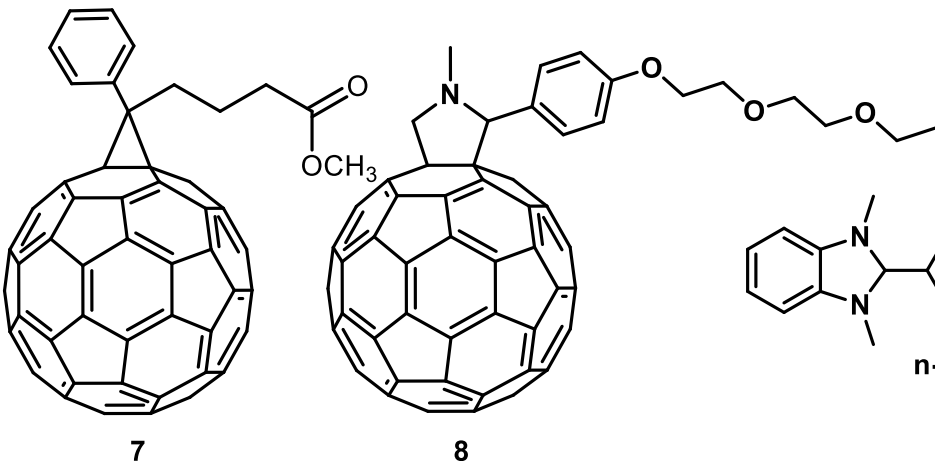
2017 Qiu



在掺杂剂上引入低聚乙二醇链

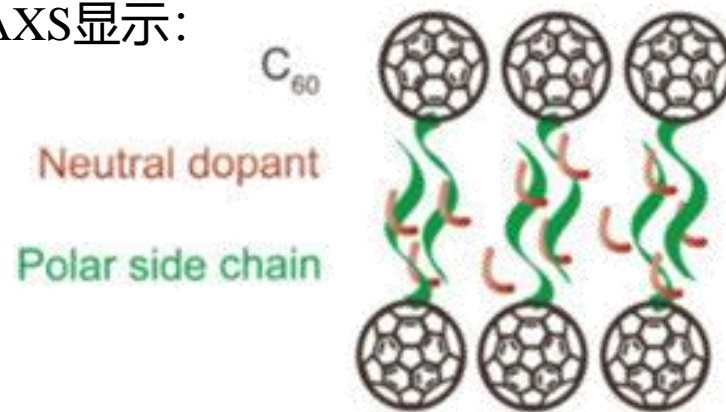
➤ 极性线性聚乙二醇链 2017 Koster and Liu

掺杂效率从<1%提高到18%

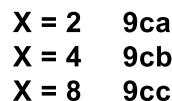


➤ AFM和SEM：8未出现相分离

➤ GIWAXS显示：



2021 Ye



主链-掺杂剂距离增大

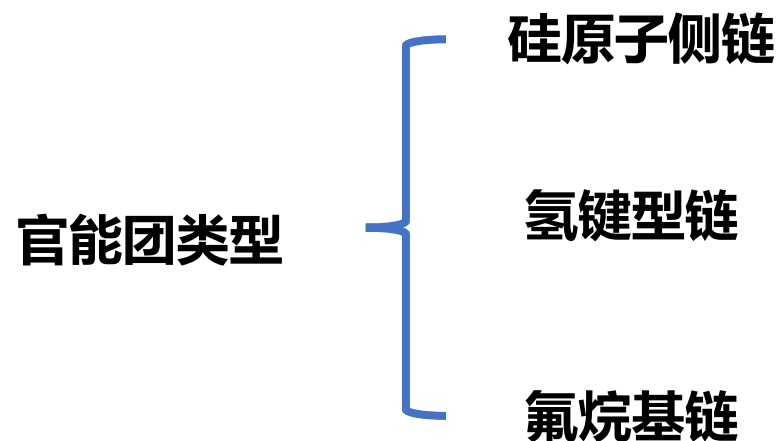


- Ye, G., et al. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2006694.

- 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

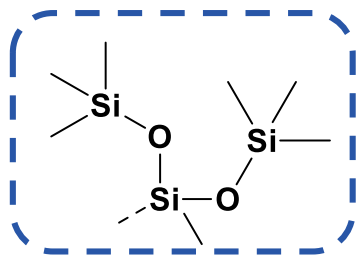
04 柔性链上引入官能团

- 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



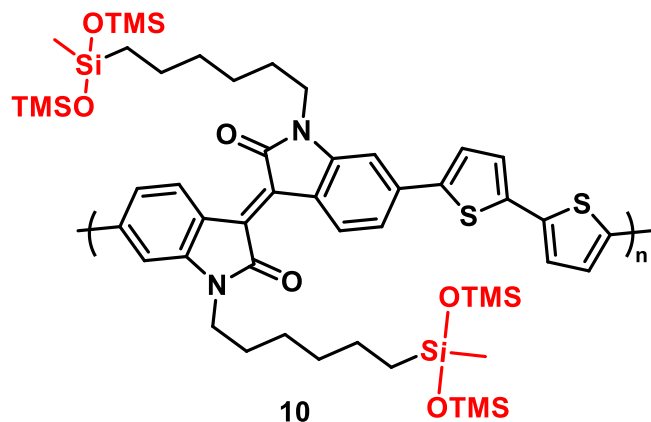
04 柔性链上引入官能团

➤ 硅原子侧链



“增溶基团”

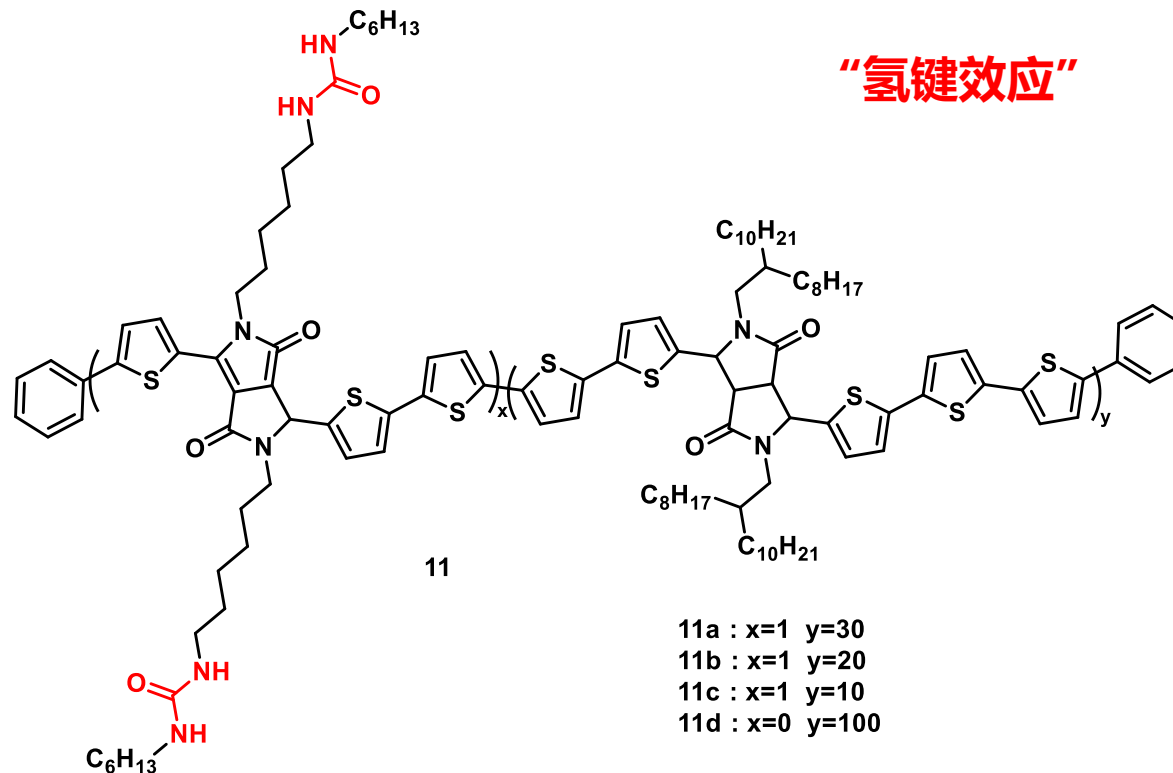
2011 Bao



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

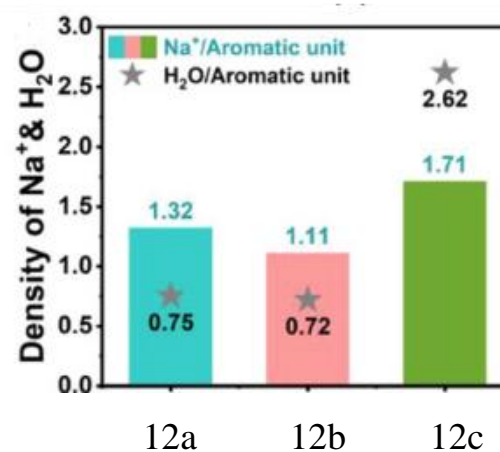
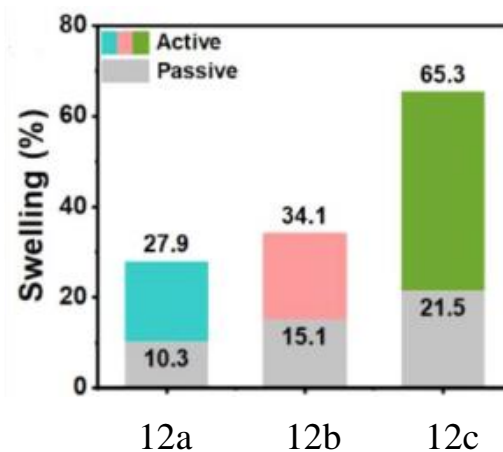
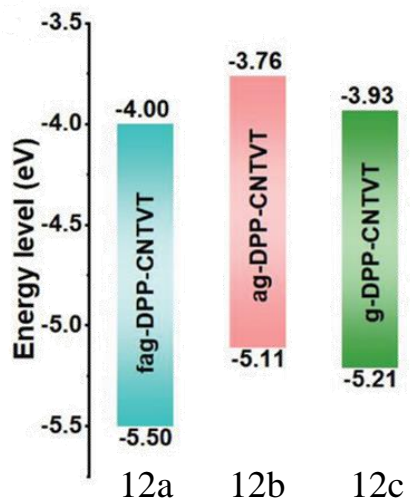
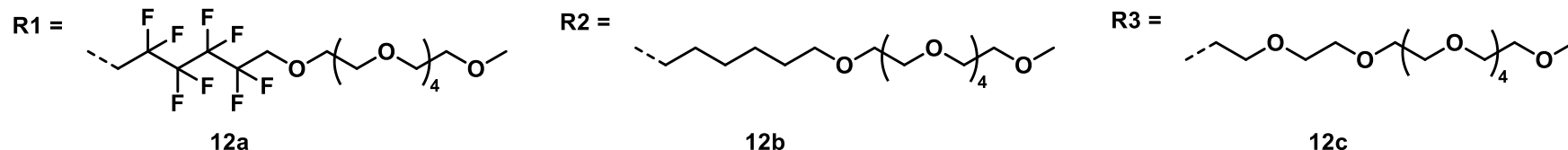
解决n型有机混合离子-电子导体 (OMIEC) 与水的相容性问题!

The reaction scheme illustrates the Stille polymerization of two monomers. On the left, the monomer R-DPP-Br is shown, which consists of a central pyrazole ring substituted with two 5-bromothiophenyl groups and two R groups. It reacts with the monomer CNTVT-Sn, which features a central trans-vinylene group connecting two 2-cyanothiophenyl rings, each substituted with a trimethylstannyl group. The reaction is catalyzed by Stille and results in a polymer chain. The polymer structure is shown on the right, where the two monomers are linked via their thiophene rings, forming a repeating unit with the pyrazole and cyanothiophene moieties.

R-DPP-Br + **CNTVT-Sn** $\xrightarrow{\text{Stille}}$ Polymer

更有序的组装结构

稳定性



强吸电子性显著降低LUMO能级

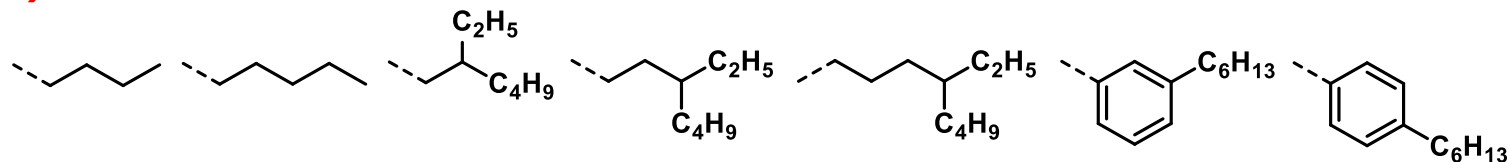
Chen, J. H., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202512395.

疏水性降低薄膜溶胀，保护晶体结构

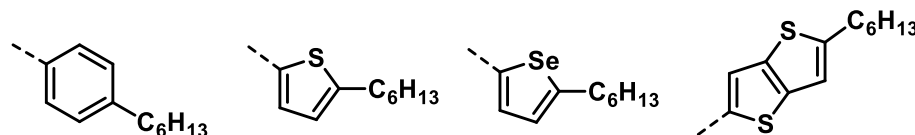
- 研究背景
- 研究方法
- 侧链工程在有机半导体上的修饰策略
 - 策略一：烷基链
 - 策略二：改变芳环类型
 - 策略三：低聚乙二醇链
 - 策略四：柔性链上引入官能团
- **总结与展望**

侧链工程在有机 半导体上的应用

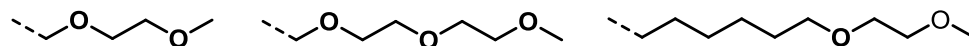
(a) 烷基链



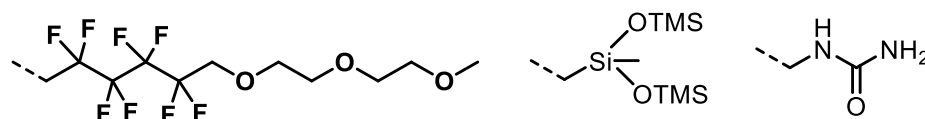
(b) 改变芳环类型



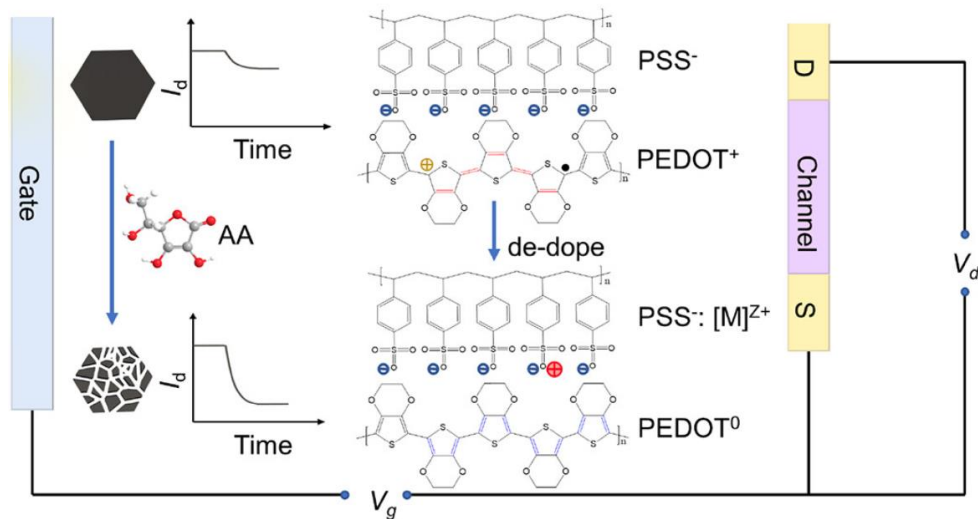
(c) 低聚乙二醇链



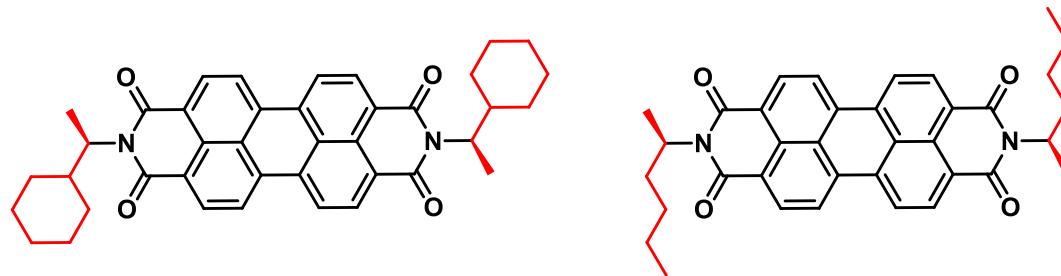
(d) 柔性链上官能团的引入



- ✓ 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

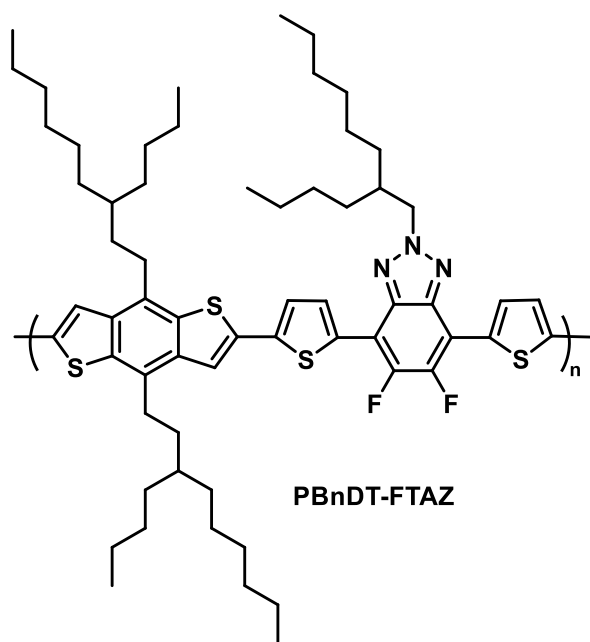


谢谢大家
请各位老师同学批评指正！

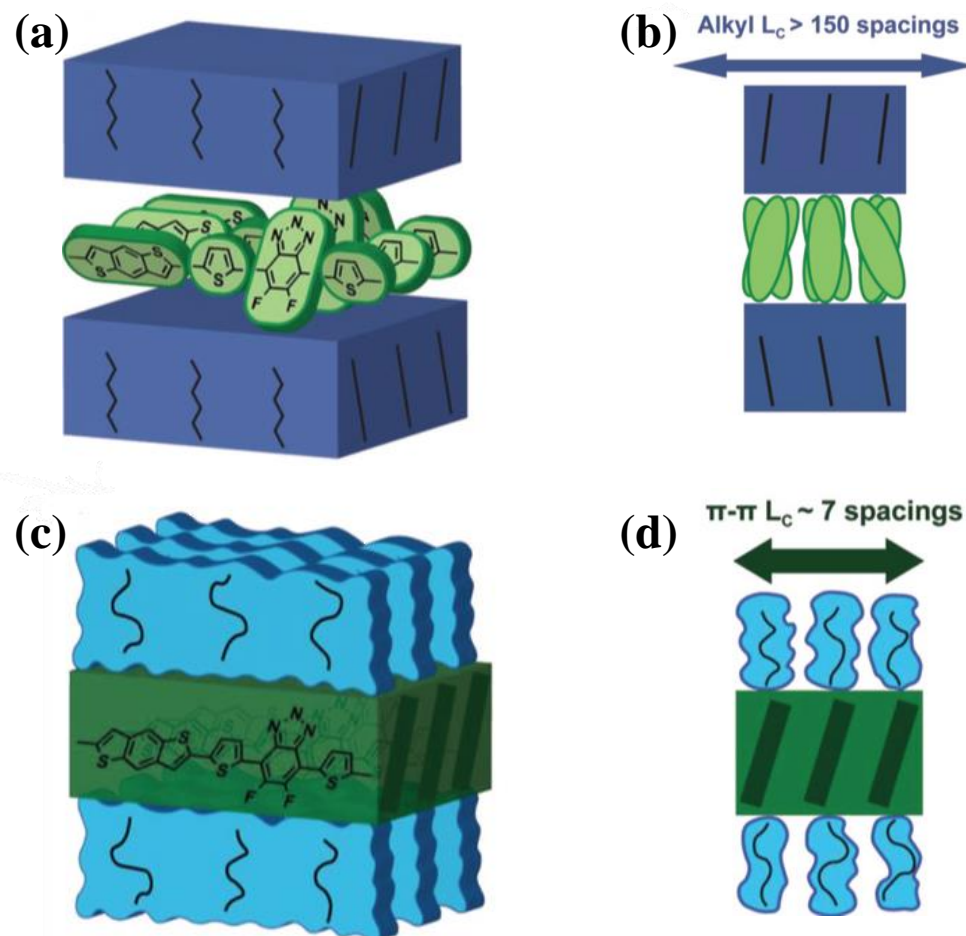


高度有序的侧链对主链链序和薄膜微观结构的影响

Harald Group



- 有机 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



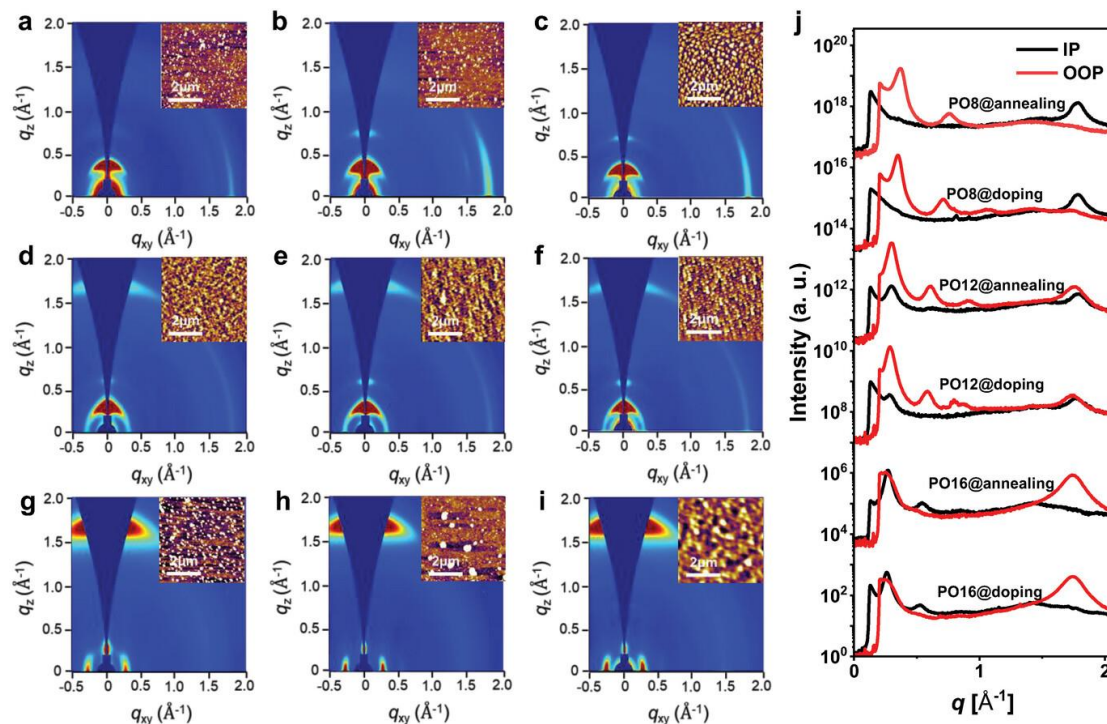
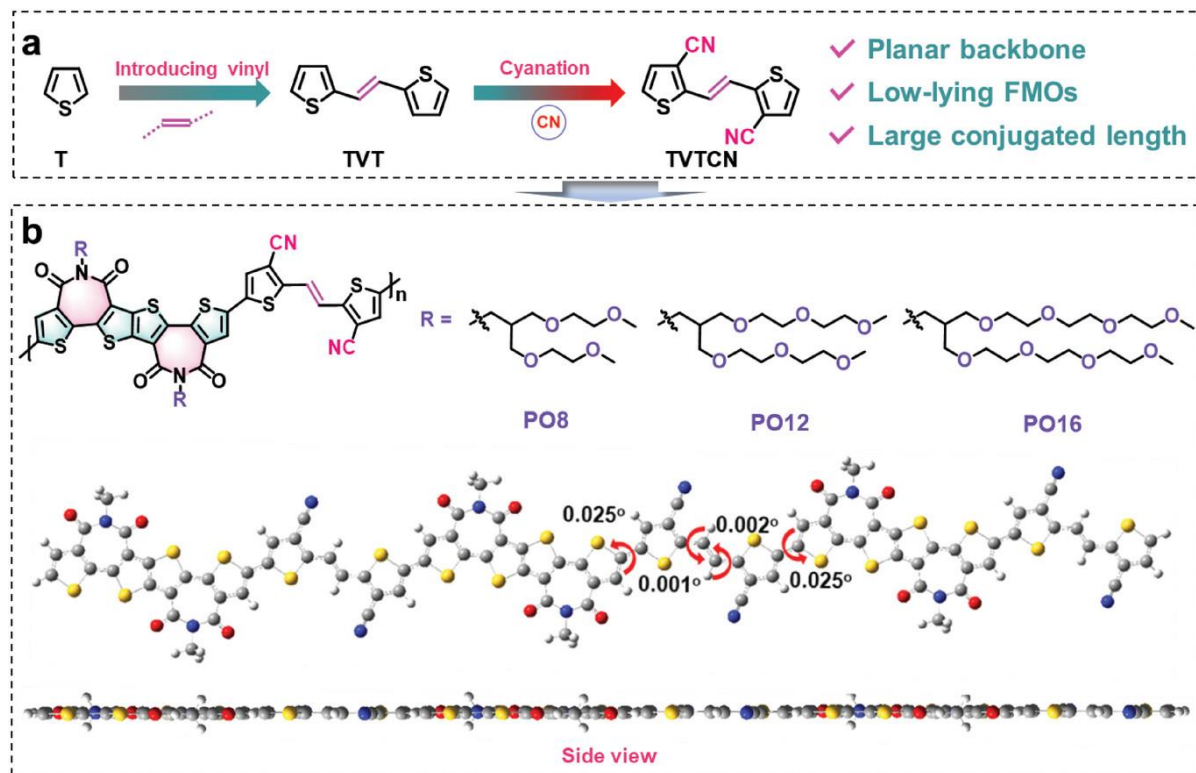
图(a)(b) FTAZ薄膜推断纳米结构;
图(c)(d)热退火后推断的纳米结构

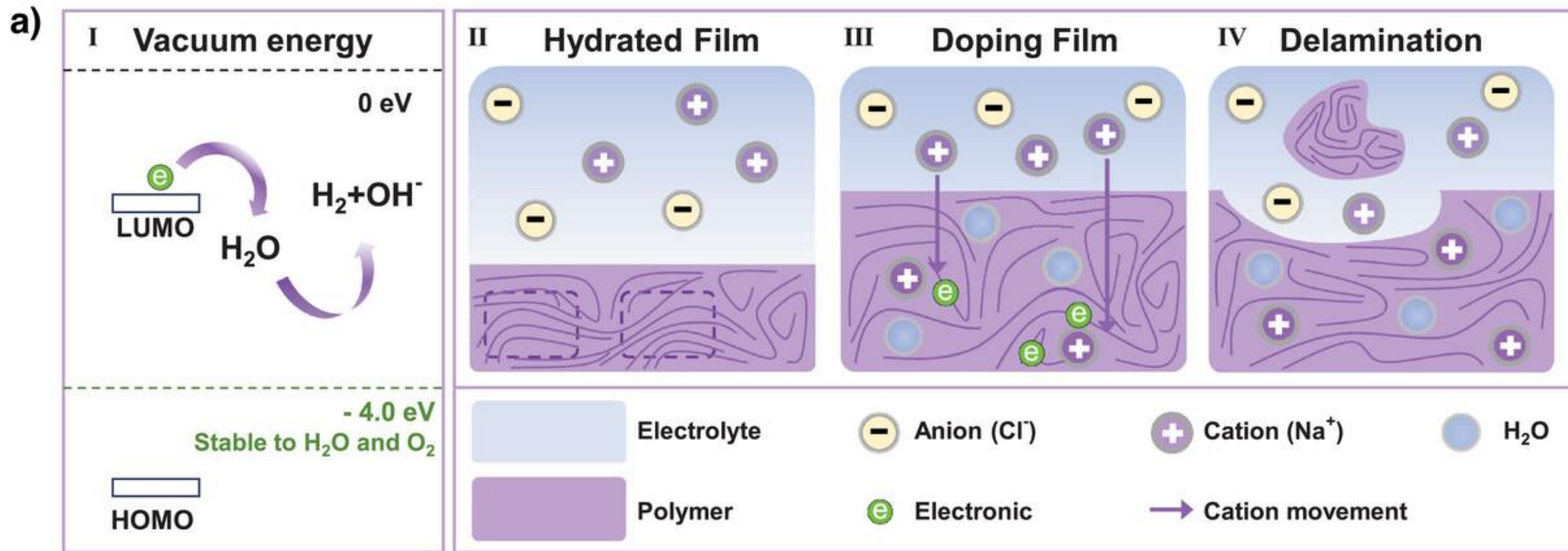
有机场效应晶体管(OFET)
中的电荷迁移率提高**2.5倍!**

➤ 除了富勒烯衍生物外，侧链的几何形状还可以调节共轲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，最终导致作稳定性降低，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。