http://pmse.scu.edu.cn

共轭高分子的带隙调控:用于有机光电器件

许 晋,任丽君,武金丹,冯传密,王 聪
(中国天辰工程有限公司,天津 300400)

摘要:共轭高分子的带隙是影响其光电性质和器件应用的重要因素。窄带隙共轭高分子具有独特的低最低空分子轨道(LUMO)/高最高占据分子轨道(HOMO)能级和近红外光响应的性质,在有机场效应晶体管、有机光探测器、有机太阳能电池等领域是一类重要的功能材料。窄带隙共轭高分子的设计策略主要有3种:醌式结构,给-受体(D-A)结构和平衡共振的硼氮共价键与硼氮配位键-共振硼氮键(N—B←N)结构。文中重点介绍了窄带隙共轭高分子的结构特征与性质,及有机光电器件应用。

关键词:共轭高分子;带隙调控;窄带隙;有机光电器件
中图分类号:O631 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7555(2025)04-0153-11

自19世纪70年代,Heeger,MacDiarmid和Shirakawa等报道了掺杂导电的聚乙炔开始,共轭高分子受到了广泛的关注与研究。共轭高分子主要指一类主链由sp^2杂化的碳原子或杂原子组成的高分子。原子间垂直于键轴的P_z轨道平行地重叠形成π键,π键的电子离域在共轭高分子主链上,构成了π共轭体系,使得共轭高分子展现出独特的电学、光学性质[1,2]。目前,共轭高分子已在有机光伏(OPV),有机场效应晶体管(OFET),有机光探测器(OPD)等有机光电领域中表现出优良的性能[3~8],其良好的可加工性和力学性能在制备柔性、质量轻、可拉伸的光电器件中具有很大的优势,有望实现对传统无机金属/半导体材料的替代。

共轭高分子的带隙是影响其光电性质和器件应用的重要因素。带隙指最高占据分子轨道(HOMO)能级与最低空分子轨道(LUMO)能级之间的能隙。共轭高分子的带隙大部分在1.5~3.6 eV,其光响应范围主要分布在紫外光区(200~400 nm)和可见光区(400~780 nm),并通常具有较高的HOMO能级,表现出p型传输性质。共轭高分子相关研究的深入和应用的扩展,使得开发带隙小于1.5 eV的窄带隙共轭高分子成为研究重点。带隙的降低会提高共轭主链的本征载流子浓度,从而提高共轭高分子的电导率,当带隙趋近于0 eV时,共轭高分子有望表现出本征有机导体的性质,这将是重大科学突破[9];带隙的降低也会影响共轭高分子的光学、电学性质,窄带隙共轭高分子在近红外OPD[10]、双极OFET[11,12]、有机太阳能电池(OSC)[13,14]等领域是不可或缺的重要功能材料,对有机光电领域的发展起到重要的推动作用。

本篇综述总结了共轭高分子的带隙调控方法,窄带隙共轭高分子的设计策略、应用领域。以聚噻吩类高分子为例讲述了影响共轭高分子带隙的结构因素。选取有代表性的高分子,描述了窄带隙共轭高分子的设计策略、结构特征、光电性质与应用领域。最后,简要讨论了新型窄带隙高分子开发目前面临的挑战和未来的发展前景。

1 共轭高分子的带隙调控

1.1 共轭高分子带隙的影响因素

在共轭高分子蓬勃发展的40余年中,OSC,

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0056
收稿日期:2024-03-13
基金项目:天津自然科学基金资助项目(S23DYZD11049)
通讯联系人:王聪,主要从事高分子化学与物理、化学工程、工业催化研究,E-mail: aa-wcong@cntcc.cn

OFET，OPD等有机光电领域取得了快速发展，这些光电器件应用需要具有特定光电性质的高分子材料。共轭高分子的带隙调控是其中重要的一环，总结分析影响共轭高分子带隙的结构因素能为定向合成具有特定性质的高分子材料提供指导。

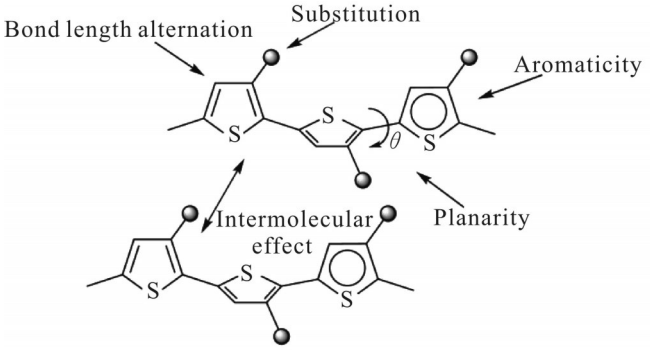


Fig. 1 Structural factors determining the bandgap of conjugated polymers[15]

2007年，Roncali通过总结以聚噻吩类高分子为代表的共轭高分子的构效关系，提出了影响共轭高分子带隙的5个结构因素：键长交替、重复单元间扭转角、重复单元的芳香共振能、取代基和高分子链间的相互作用（Fig.1），并认为这些因素会相互影响[15]。首先，共轭高分子的醌式结构相比于其芳香结构，具有更小的键长交替（BLA）值及更窄的带隙，说明增强共轭主链的醌式特性有利于减小高分子的带隙。其次，重复单元的芳香性越弱，越有利于π电子离域在整个共轭高分子主链中，而不是定域在重复单元的芳香环内部，这有利于减小共轭高分子的带隙。最后，重复单元间的轨道重叠程度与扭转角（θ）呈余弦定律关系，扭转角越小，共轭高分子的带隙越窄。

共轭高分子主链上的取代效应和分子间相互作用也会对其带隙产生影响。在共轭高分子主链中引入给电子基团有利于提升HOMO能级，引入缺电子基团有利于降低LUMO能级，使得材料的带隙减小；高分子链间的紧密堆积有利于减小派尔斯不稳定性，从而减小带隙。

1.2 窄带隙共轭高分子的设计策略

目前，开发窄带隙共轭高分子的高效设计策略主要有3种：醌式结构，给-受体（D-A）结构和共振硼氮键（N—B←N）结构[12,16]。本节将介绍这3种设计策略。

1.2.1 醌式结构：根据派尔斯预测，在共轭结构中，单双键键长交替值越小，π电子沿共轭主链越离域，其带隙越窄。醌式结构相比于芳香结构，共轭主链内的单双键键长交替变化小，π电子高度离域，HOMO能级显著提高，使得带隙变窄。因此，向共轭主链中引入具有强醌式性质的单元是一种设计窄带隙共轭高分子的有效策略。

Wudl等[17]在1984年首次以具有醌式性质的单元合成了高分子——聚异硫茚（PITN）。苯环的芳香共振能为1.56 eV，明显高于噻吩（1.26 eV），PITN的每个重复单元中，稠并在噻吩上的苯环更易于保持芳香结构，同时降低噻吩芳香共振结构的稳定性，提升噻吩醌式共振结构的稳定性质。PITN的带隙为1.1 eV，相比于聚噻吩，带隙降低了0.9 eV，这归因于其共轭主链更稳定的醌式共振结构。PITN的空气稳定性很差，这是由于共轭主链醌式性质的增强提高了HOMO能级，导致其易被空气中的氧气氧化。因此，之后开发的新型醌式单元都具有强缺电子性质，以降低材料的HOMO能级，提高空气稳定性。

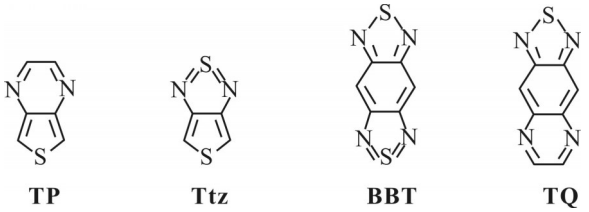


Fig. 2 Chemical structure of building blocks with quinoid properties

在稠并噻吩醌式单元中，噻吩并[3,4-b]吡嗪（TP）和噻吩[3,4-b][1,2,5]噻二唑（TTz）是最有代表性的（Fig.2）。TP单元易于修饰，可以实现高分子光电性质的调控，被广泛用于开发窄带隙共轭高分子（Fig.3）。2007年，Cheng等[18]在这基础上，进一步报道了重复单元中包含不同数目噻吩的含TP单元的系列高分子，发现随重复单元内噻吩数目的减少，带隙逐渐变窄。随着噻吩数目由4降至1，材料带隙由1.78 eV降至1.07 eV，吸收峰值从590 nm红移到790 nm。理论计算结构也表明，噻吩数目的减少使高分子BLA减小，醌式性质增强，带隙降低。TTz中含有高价硫原子，相比TP具有更强的缺电子性质和醌式性质，但由于缺少修饰位点，其溶解性很差。Yamashita等[19]报道了TTz联二噻吩单元通过电化学聚合合成的高分子P1，其带隙小于1.0 eV。

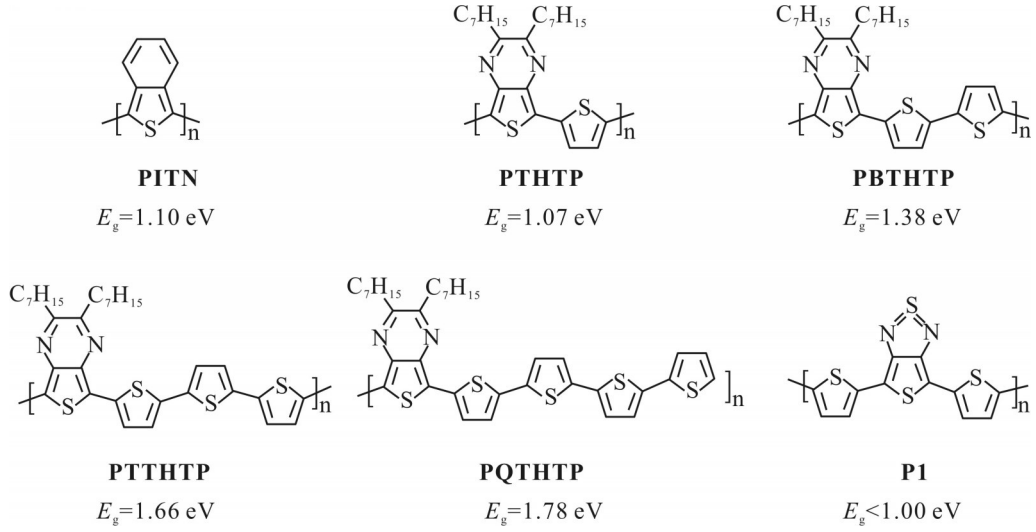


Fig. 3 Chemical structure and bandgap of conjugated polymers based on bicyclic quinoid structures[17~19]

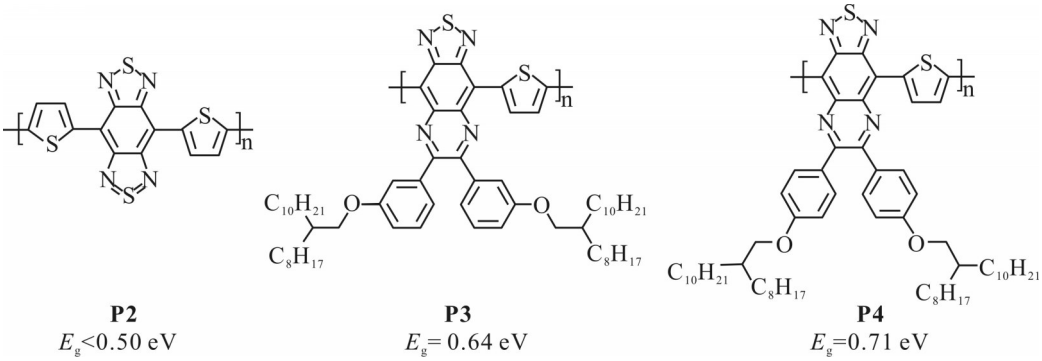


Fig. 4 Chemical structure and bandgap of conjugated polymers based on tricyclic quinoid structures[20,21]

三环醌式单元相比于稠并噻吩(双环)醌式单元,缺电子性质和醌式性质更强,更适合用于开发窄带隙共轭高分子。1995 年,Yamashita 等[20]首次以苯并[1,2-c:4,5-c']双([1,2,5]噻二唑)(BBT)为重复单元,通过电化学聚合合成了高分子 P2(Fig.4)。P2 的带隙仅为 0.5 eV,是当时带隙最窄的共轭高分子。作者研究了 P2 的电子性质和堆积性质,总结出 P2 带隙窄的原因。BBT 中含有 2 个稠并的噻二唑结构,具有很强的醌式特性和缺电子性质,使得共轭主链易于形成稳定的醌式共振结构;噻二唑较小的位阻保证了重复单元间良好的平面性,BBT 单元之间存在 S—N 非共价相互作用,这使得 P2 具有良好的平面性和紧密的链间堆积,这都会使材料的带隙减小。Andersson 等[21]在 2014 年报道了烷氧基苯基修饰的[1,2,5]噻二唑并[3,4-g]喹喔啉(TQ)与噻吩单元的共聚高分子 P3 和 P4(Fig.4)。TQ 相对于 BBT,可修饰的位点增多,易于开发溶解性良好的窄带隙高分子材料。P3 和 P4 的光学带隙分别为 0.64 eV 和 0.71 eV,作者将材料带隙的差异归因于烷氧基苯基侧链位置不同导致的高分子堆积性质的差异。

近年来,很多基于吡咯或噻吩结构的新型醌式单元也被用于开发窄带隙高分子材料(Fig.5)。2016 年,Matsumoto 等[22]基于吡咯类醌式单元合成了均聚高分子 P5 和 P6,P5 的带隙为 1.21 eV,P6 的带隙为 0.57 eV。作者通过理论计算对比发现,P6 相比于 P5,共轭主链内 BLA 更小,这说明 P6 具有更强的醌式性质。材料薄膜的 XRD 测试显示,P6 高分子链间的 π-π 堆积距离为 0.351 nm,P5 则无明显的(010)峰,这说明 P6 更紧密的链间相互作用可以抑制构象的无序性。这些原因使得 P6 相比于 P5 带隙更窄。同年,Takimiya 等[23]基于噻吩类醌式单元合成了 3 个高分子:PTTD4T,PBTD4T 和 PBDTD4T,带隙分别是

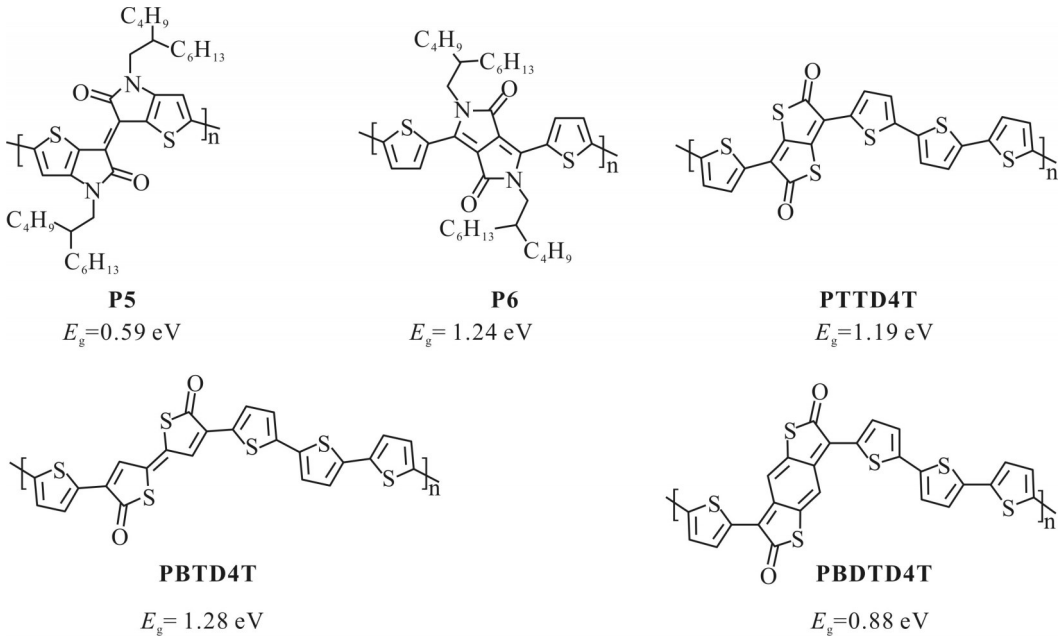


Fig. 5 Chemical structure and bandgap of conjugated polymers based on novel quinoid structures[22,23]

1.19 eV，1.28 eV和0.88 eV，PBDTD4T的带隙最窄。PBDTD4T重复单元中的苯环结构具有较高的芳香共振能，可以稳定共轭主链的醌式共振结构，使材料带隙显著降低。这一策略对开发窄带隙共轭高分子具有指导意义。

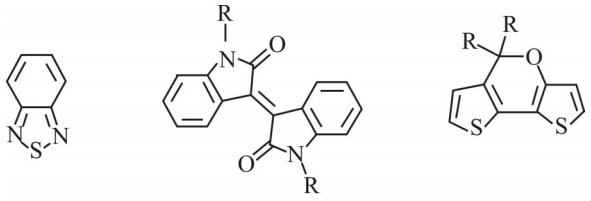


Fig. 6 Chemical structure of building blocks for D-A type narrow band gap conjugated polymers

1.2.2 D-A结构：D-A效应指在1个由给电子（D）单元与缺电子（A）单元交替共聚构成的共轭高分子中，D单元与A单元间存在分子内电荷转移，使共轭体系的带隙变窄。当电子由D单元转移到A单元时，其分子轨道发生耦合，导致高分子的HOMO能级高于D单元，LUMO能级低于A单元，带隙降低。D-A结构的优势还在于，可以通过选择不同的D和A单元实现对高分子光电性质的调控，因此被广泛用于开发窄带隙高分子材料。共轭高分子的构筑单元大部分为富电子的D单元，A单元数目较少，因此本小节将以A单元分类展开。

2,1,3-苯并噻二唑（BT）和异靛蓝（IID）是经典的A单元（Fig.6）。2013年，Dou等[24]通过在BT单元上引入氟原子、在CPDT单元上引入氧原子增强了高分子链内的D-A效应，合成了高分子PCPDT-BT，PDTP-DFBT和PCPDT-DFBT，其带隙分别为1.48 eV，1.38 eV和1.51 eV（Fig.7）。D单元给电子性质或A单元缺电子性质的增强对高分子带隙的影响较小。2010年，Reynolds等[25]合成了IID与不同D单元共聚的系列高分子P8和P9，带隙分别为1.60 eV和1.55 eV。P9中给电子性质更强的D单元对高分子带隙的影响很小，相比于P8仅降低了0.05 eV。D-A结构虽然有利于降低带隙，但是D单元与A单元的能级差异过大会导致分子内明显的轨道定域，HOMO电子云定域在D单元，LUMO电子云定域在A单元，这不利于分子轨道的杂化，导致D-A型共轭高分子的轨道能级、带隙结构难以发生变化[26]。醌式结构有利于提升共轭体系内的电荷离域程度，可以解决D-A型共轭高分子的轨道定域问题。因此，带隙小于1.0 eV的窄带隙高分子大多基于具有强醌式性质的A单元来进行设计（Fig.8）。

2011年，Wudl等[27]基于BBT单元合成了一系列D-A共聚高分子：PBBTFL，PBBTPD，PBBTSiD和PBBTCD。PBBTFL带隙最宽，为1.2 eV，这是由于D单元—芴具有较强的芳香性，不利于共轭主链内的电荷离域。PBBTPD，PBBTSiD和PBBTCD带隙

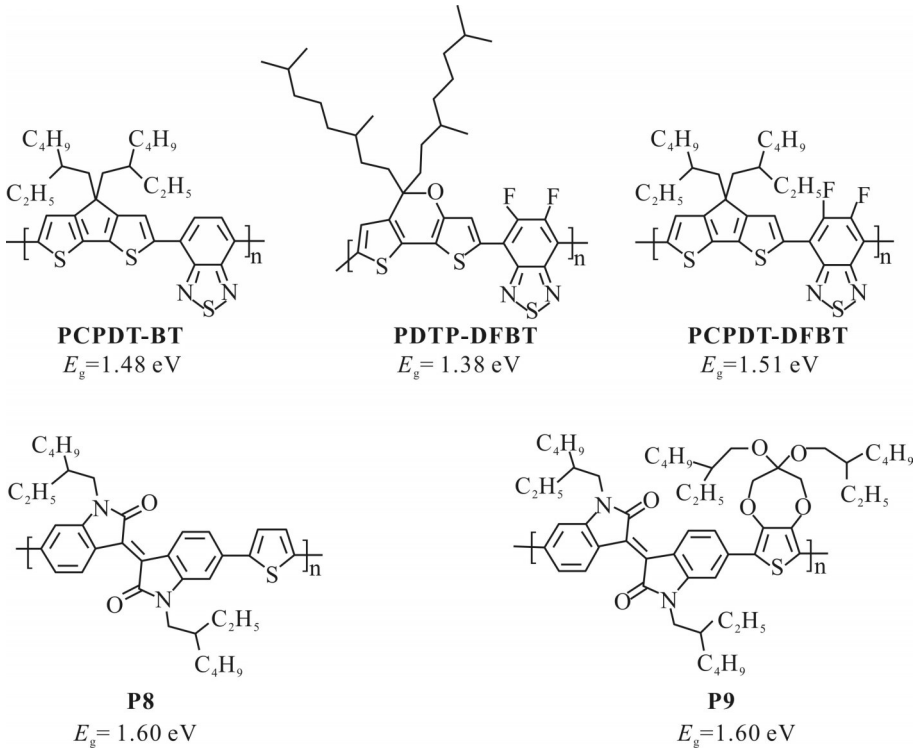


Fig. 7 Chemical structure and bandgap of conjugated polymers based on D-A structure[24,25]

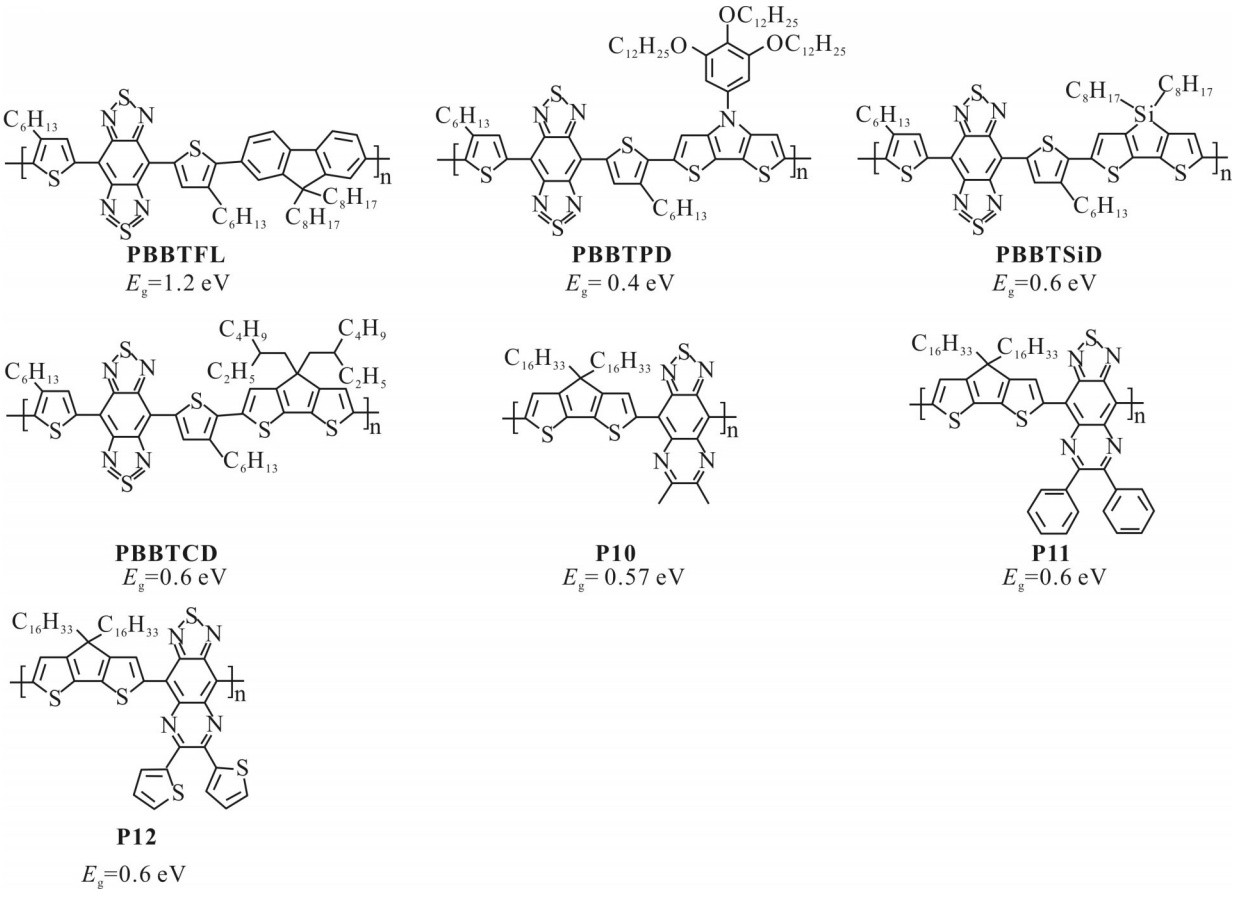
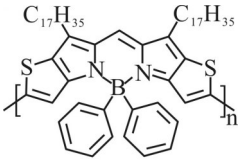


Fig. 8 Chemical structure and bandgap of D-A copolymer based on strong quinoid structures[9,27]

分别为0.4 eV，0.6 eV和0.6 eV。PBBTPD是目前已报道的带隙最窄的共轭高分子。作者认为BBT单元的强醌式性质和共轭主链内的强D-A效应是材料带隙极窄的核心原因。

2019年，Azoulay等[9]基于不同侧链修饰的TQ单元与CPDT单元合成了系列D-A共聚高分子：P10，P11和P12，材料带隙均在0.6 eV左右。该系列高分子的膜态本征电导率在10^{-1}~10^{-2} S/cm之间，作者将材料较高的本征电导率归因于共轭主链内良好的电荷离域与强分子内电荷转移性质，使高分子基态由闭壳单线态转变为开壳双线态。作者通过缓慢成膜的方式，促使P10高分子链间形成有序的紧密堆积，改善了电荷传输性质，使得P10的本征电导率提升至8.18 S/cm，这是已报道的共轭高分子本征电导率的最高值。

1.2.3 *共振N—B←N结构*：共振硼氮键（N—B←N）指共轭分子内硼氮共价键（B—N）与硼氮配位键（B←N）的等价共振现象，这一概念在2022年由Liu等提出。碳碳单键（C—C）与碳碳双键（C=C）的共振杂化是广泛存在于π共轭体系内的，这种共振结构可以使共轭体系内的键长平均化，有利于实现良好的电荷离域。B—N与C=C是等电子体，B←N与C—C是等电子体，因此，Liu等[28]合成了含B—N与B←N且平衡共振的共轭小分子，发现平衡共振的N—B←N结构可以提升共轭体系内的电荷离域程度，减小带隙。



IP1

E_g=0.88 eV

Fig. 9 Chemical structure and bandgap of conjugated polymers based on resonant N—B←N structure [29]

Liu等[29]在前期工作的基础上，基于共振N—B←N结构开发了窄带隙共轭高分子IP1，带隙为0.88 eV（Fig.9）。对该结构的理论计算结果显示，共振N—B←N结构的引入提升了高分子重复单元内部和重复单元之间的有效共轭程度，使得IP1具有很窄的带隙。共振N—B←N结构还具有强的缺电子性质，可以有效降低高分子的LUMO/HOMO能级，IP1的LUMO/HOMO能级分别为-4.00 eV/-5.23 eV，较低的HOMO能级使IP1表现出良好的环境稳定性。

2 窄带隙共轭高分子的有机光电器件应用

窄带隙共轭高分子通常具有更高的HOMO能级和更低的LUMO能级，良好的电荷离域及近红外（780~3000 nm）光响应的性质。这种独特的电学、光学性质使得窄带隙共轭高分子在有机近红外光探测器、有机双极场效应晶体管、有机太阳能电池等领域成为重要的功能材料。

2.1 有机近红外光探测器

光探测器是一种探测光信号、并将光信号转换为电信号的器件。目前，基于单晶硅的无机光探测器在400~1100 nm范围内已达到10^{13} Jones的比探测率（*D**），且工艺成熟、成本低。大于1100 nm的无机近红外光探测器主要使用砷化镓铟，在1100~1700 nm范围内*D**仅为10^{12} Jones，且成本高昂，工艺发展不成熟。窄带隙共轭高分子具有近红外光响应的性质，兼具低成本、光电性质可调的优点，使用窄带隙共轭高分子制备的近红外OPD在成本和性能上有望超越无机光探测器，从而实现在健康检测、光纤通讯等方面的应用[10,30,31]。

2009年，Heeger等[32]报道了首个光探测范围达到1000 nm以上的近红外OPD器件。PDDTT带隙为0.95 eV，光响应范围覆盖300~1450 nm（Fig.10）。基于PDDTT制备的OPD器件的光响应范围在300~1450 nm，并在300~1200 nm范围内实现了大于10^{13} Jones的*D**，超越了基于砷化镓铟的无机光探测器的性能，证明了近红外OPD有实现应用的潜力。

2018年，Wudl等[33]基于带隙最窄的共轭高分子——PBBTPD制备OPD器件，分子结构见Fig.10。PBBTPD带隙为0.4 eV，光响应范围在300~2500 nm（Fig.8）。基于PBBTPD制备的OPD器件在300~2200 nm范围内实现了大于10^{11} Jones的*D**，表现出极宽的光谱响应。

2022年，Gasparini等[34]基于共轭高分子TQ-T制备了OPD器件，发现器件可实现400~1800 nm范围

内的光响应,在1100~1800 nm近红外区域均可实现大于10^9 Jones的D^*(Fig.10);同年,Leem等[35]将共轭高分子P12用于制备OPD器件,并在1200 nm,－1 V偏压下实现了2.96 × 10^{10} Jones的D^*。这些实验结果都说明,已开发的窄带隙共轭高分子材料有望用于制备高性能近红外OPD。

2.2　有机双极场效应晶体管

场效应晶体管是一种通过控制电场变化来控制半导体导电性能变化的器件。相比于无机场效应晶体管,OFET因其柔性、易于大面积制备、可溶液加工和性能可调等优势受到广泛关注。OFET传输类型与其分子轨道能级相关,实现双极传输,需要共轭高分子的HOMO能级在(－5.1±0.4) eV、LUMO能级小于－4.0 eV,并与相应金属(一般为金,功函为－5.1

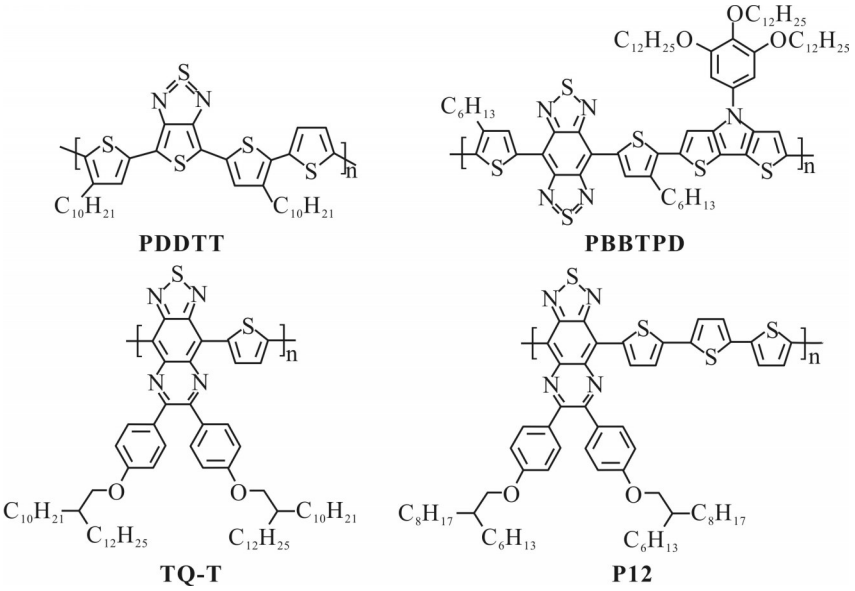


Fig. 10 Chemical structure of narrow bandgap conjugated polymers for organic photodetectors[32~35]

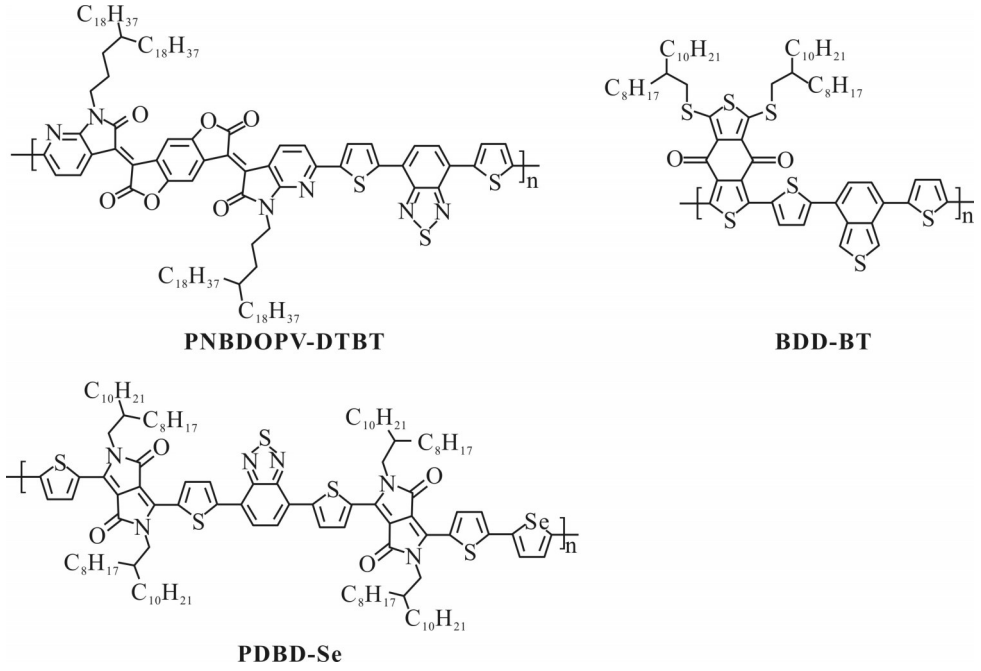


Fig. 11 Chemical structure of narrow bandgap conjugated polymers for organic bipolar field-effect transistors[36~38]

eV）源漏电极的功函匹配。窄带隙共轭高分子具有合适的轨道能级，具有用于有机双极场效应晶体管的潜力。这种既可以传输空穴，又可以传输电子的双极OFET在逻辑互补数字集成电路中具有广阔的应用前景[11,12]。

2018年，Yu等[36]报道了窄带隙共轭高分子PNBDOPV- DTBT，分子结构如Fig.11所示。PNBDOPV-DTBT的LUMO/HOMO能级分别为−4.38 eV/−5.64 eV，满足双极OFET对活性层材料的基本要求。基于PNBDOPV-DTBT的顶栅-底接触OFET器件表现出优异且平衡的双极传输性质，其空穴迁移率达到5.97 $cm^2/(V\cdot s)$，电子迁移率达到7.07 $cm^2/(V\cdot s)$。作者进一步基于PNBDOPV-DTBT在柔性基板上制备了互补反相器，增益值达到148。

2019年，Hu等[37]报道窄带隙共轭高分子PDBD-Se（Fig.11），其LUMO/HOMO能级分别为−3.85 eV/−5.03 eV。基于PDBD-Se的顶栅结构OFET器件具有优异的双极传输性质，其空穴迁移率达到8.90 $cm^2/(V\cdot s)$，电子迁移率达到7.71 $cm^2/(V\cdot s)$。PDBD-Se具有良好的溶解性，作者将其制备成半导体油墨，并在室外环境喷墨印刷制备成OFET器件，器件的空穴迁移率最高值为6.70 $cm^2/(V\cdot s)$，电子迁移率最高值为4.30 $cm^2/(V\cdot s)$。基于PDBD-Se制备的互补反相器和与非门的过渡电压位置接近VDD/2。

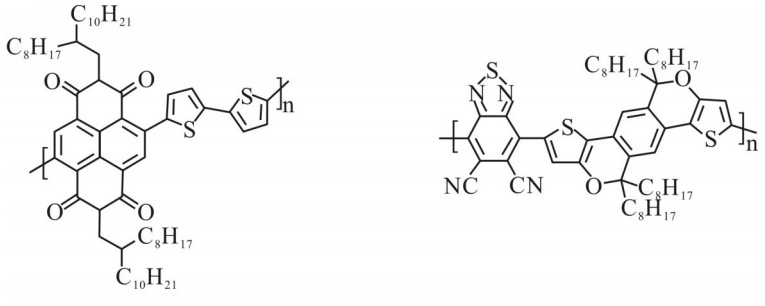
2023年，Park等[38]报道了窄带隙共轭高分子BDD-BT（Fig.11），通过在共轭骨架上引入硫代烷基侧链，增加了共轭骨架的平面性，并降低了带隙。基于BDD-BT制备的顶栅-底接触OFET器件表现出典型的双极电荷传输行为，空穴迁移率为0.51 $cm^2/(V\cdot s)$，电子迁移率为0.58 $cm^2/(V\cdot s)$。

2.3 有机太阳能电池

有机太阳能电池是一种将太阳光能转换为电能的器件。将活性层的吸收光谱扩展至近红外区，充分利用太阳近红外光能量是提高OSC能量转换效率（PCE）的重要策略之一[13,39]。需要注意的是，用于OSC的窄带隙共轭高分子的带隙通常在1.3~1.5 eV。活性层材料带隙的进一步降低将使得OSC器件的开路电压（V_{oc}）降低，导致PCE减小。

N2200是一种经典的窄带隙共轭高分子材料（Fig.12），带隙为1.47 eV，其吸收带分别位于300~450 nm处和600~850 nm处，可以与宽带隙材料形成互补吸收，同时具有较低的LUMO能级（−3.84 eV）。因此，N2200常被用于OSC的活性层电子受体材料。2017年，Huang等[40]开发了宽带隙共轭高分子PTzBI-Si。PTzBI-Si与N2200光谱互补，有利于充分吸收太阳辐射；PTzBI-Si与N2200能级匹配，N2200的低LUMO能级为激子解离提供了足够的驱动力。最终，以PTzBI-Si为电子给体材料，N2200为电子受体材料制备的全高分子太阳能电池器件的PCE达到10.1%。

2020年，Guo等[41]开发了一种具有强分子内D-A效应的窄带隙高分子DCNBT-TPIC（Fig.12）。强给电子单元TPIC与强缺电子单元DCNBT间的分子内电荷转移使得高分子DCNBT-TPIC的带隙减小至1.28 eV。DCNBT-TPIC在近红外一区具有强吸收性质，吸收范围覆盖600~950 nm，可以有效吸收太阳辐射能量。因此，以PBDTTT-E-T为电子给体材料，DCNBT-TPIC为电子受体材料制备的OSC器件具有



N2200 **DCNBT-TPIC**

Fig. 12 Chemical structure of narrow bandgap conjugated polymers for organic solar cells[40,41]

较高的短路电流密度(J_{sc}),为22.52 mA/cm^2,并实现了10.22%的PCE。

3 结语

随着有机光电领域的发展,具有近红外光响应性质、低LUMO/高HOMO能级的窄带隙共轭高分子成为不可或缺的重要功能材料。窄带隙共轭高分子在双极PFET、近红外OPD等领域取得了优异的器件性能,有实现应用的潜力。窄带隙共轭高分子开发面临的问题在于分子设计策略有限、强醌式单元数目较少,导致带隙小于1.0 eV的窄带隙共轭高分子种类和数目都很少,这限制了相关有机光电领域的发展。目前,带隙最窄的一类高分子材料是结合醌式结构和D-A结构2种设计策略开发出来的;未来,醌式结构、D-A结构和共振N—B←N结构3种设计方法的结合,将是一种开发新型窄带隙共轭高分子材料的思路。另一方面,基于共振N—B←N结构开发的高分子数量很少,通过合理的分子设计或分子结构修饰也能开发出一类新的窄带隙共轭高分子材料。本篇综述为未来新型窄带隙高分子设计策略或新型强醌式单元的开发提供了参考。

参考文献:

[1] 李彦军, 黄鹏程. 低带隙共轭聚合物的合成及光学性质[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(8): 44-47.
Li Y J, Huang P C. Synthesis and optical properties of a novel low band-gap conjugated polymer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(8): 44-47.

[2] 张庆辉, 杨慕杰, 路胜利. 低能带隙聚合物的设计[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 11-14.
Zhang Q H, Yang M J, Lu S L. The design of low band gap polymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2005, 21 (1): 11-14.

[3] Ding L, Yu Z D, Wang X Y, *et al*. Polymer semiconductors: synthesis, processing, and applications[J]. Chemical Reviews, 2023, 123: 7421-7497.

[4] Liu K, Ouyang B, Guo X, *et al*. Advances in flexible organic field-effect transistors and their applications for flexible electronics[J]. NPJ Flexible Electronics, 2022, 6: 1.

[5] Yang D, Ma D. Development of organic semiconductor photodetectors: from mechanism to applications[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7: 1800522.

[6] Jin J, Wang Q, Ma K, *et al*. Recent developments of polymer solar cells with photovoltaic performance over 17% [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33: 2213324.

[7] 郝彦忠, 武文俊, 康志敏. 导电聚合物在纳米太阳能电池中的应用研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(6): 46-50.
Hao Y Z, Wu W J, Kang Z M. A review on research of conducting polymer application in nanostructured solar cells[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2004, 20(6): 46-50.

[8] 刘南柳, 许伟, 王坚, 等. 有机电致发光材料的能隙计算[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(5): 153-156.
Liu N L, Xu W, Wang J, *et al*. Calculation of the energy gap of conjugated polymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(5): 153-156.

[9] Huang L, Eedugurala N, Benasco A, *et al*. Open-shell donor-acceptor conjugated polymers with high electrical conductivity [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 1909805.

[10] Li Q, Guo Y, Liu Y. Exploration of near-infrared organic photodetectors[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31: 6359-6379.

[11] Zhang Y, Wang Y, Gao C, *et al*. Recent advances in n-type and ambipolar organic semiconductors and their multi-functional applications[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52: 1331-1381.

[12] Li Y F, Guo Y L, Liu Y Q. Recent progress in donor-acceptor type conjugated polymers for organic field-effect transistors[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2023, 41: 652-670.

[13] Meng D, Zheng R, Zhao Y, *et al*. Near-infrared materials: the turning point of organic photovoltaics[J]. Advanced Materials, 2022, 34: 2107330.

[14] Liu C, Shao L, Chen S, *et al*. Recent progress in π-conjugated polymers for organic photovoltaics: solar cells and photodetectors [J]. Progress in Polymer Science, 2023, 143: 101711.

[15] Roncali J. Molecular engineering of the band gap of π-conjugated systems: facing technological applications[J].

Macromolecular Rapid Communications, 2007, 28: 1761-1775.

[16] Mikie T, Osaka I. Small-bandgap quinoid-based π-conjugated polymers[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8: 14262-14288.

[17] Wudl F, Kobayashi M, Heeger A J. Poly(isothianaphthene) [J]. The Journal of Organic Chemistry, 1984, 49: 3382-3384.

[18] Cheng K F, Liu C L, Chen W C. Small band gap conjugated polymers based on thiophene-thienopyrazine copolymers[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007, 45: 5872-5883.

[19] Tanaka S, Yamashita Y. Synthesis of a narrow band gap heterocyclic polymer: poly-4,6-di(2-thienyl)thieno[3,4-c][1,2,5] thiadiazole[J]. Synthetic Metals, 1993, 55: 1251-1254.

[20] Karikomi M, Kitamura C, Tanaka S, *et al*. New narrow-bandgap polymer composed of benzobis(1,2,5-thiadiazole) and thiophenes [J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117: 6791-6792.

[21] Steckler T T, Henriksson P, Mollinger S, *et al*. Very low band gap thiadiazoloquinoxaline donor-acceptor polymers as multi-tool conjugated polymers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136: 1190-1193.

[22] Hasegawa T, Ashizawa M, Hiyoshi J, *et al*. An ultra-narrow bandgap derived from thienoisoindigo polymers: structural influence on reducing the bandgap and self-organization[J]. Polymer Chemistry, 2016, 7: 1181-1190.

[23] Kawabata K, Saito M, Osaka I, *et al*. Very small bandgap π-conjugated polymers with extended thienoquinoids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138: 7725-7732.

[24] You J, Dou L, Yoshimura K, *et al*. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency[J]. Nature Communications, 2013, 4: 1446.

[25] Stalder R, Mei J, Reynolds J R. Isoindigo-based donor−acceptor conjugated polymers[J]. Macromolecules, 2010, 43: 8348-8352.

[26] Wei X, Zhang W, Yu G. Semiconducting polymers based on isoindigo and its derivatives: synthetic tactics, structural modifications, and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2010979.

[27] Yuen J D, Kumar R, Zakhidov D, *et al*. Ambipolarity in benzobisthiadiazole-based aonor-acceptor conjugated polymers [J]. Advanced Materials, 2011, 23: 3780-3785.

[28] Shao X, Liu M, Liu J, *et al*. A resonating B, N covalent bond and coordination bond in aromatic compounds and conjugated polymers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61: e202205893.

[29] Xu J, Liu J, Wang L. Ultra-small-bandgap conjugated polymers based on an N−B←N unit[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62: e202303870.

[30] Vanderspikken J, Maes W, Vandewal K. Wavelength-selective organic photodetectors[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2104060.

[31] Li T, Hu G, Tao L, *et al*. Sensitive photodetection below silicon bandgap using quinoid-capped organic semiconductors[J]. Science Advances, 2023, 9: eadf6152.

[32] Gong X, Tong M, Xia Y, *et al*. High-detectivity polymer photodetectors with spectral response from 300 nm to 1450 nm [J]. Science, 2009, 325: 1665-1667.

[33] Zheng L, Zhu T, Xu W, *et al*. Solution-processed broadband polymer photodetectors with a spectral response of up to 2.5 μm by a low bandgap donor-acceptor conjugated copolymer[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6: 3634-3641.

[34] Jacoutot P, Scaccabarozzi A, Zhang T, *et al*. Infrared organic photodetectors employing ultralow bandgap polymer and non-fullerene acceptors for biometric monitoring[J]. Small, 2022, 18: e2200580.

[35] Park I, Kim C, Kim R, *et al*. High performance shortwave infrared organic photodetectors adopting thiadiazole quinoxaline-based copolymers[J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10: e2200747.

[36] Shi K, Zhang W, Gao D, *et al*. Well-balanced ambipolar conjugated polymers featuring mild glass transition temperatures toward high-performance flexible field-effect transistors[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1705286.

[37] Ni Z, Wang H, Zhao Q, *et al*. Ambipolar conjugated polymers with ultrahigh balanced hole and electron mobility for printed

organic complementary logic via a two- step C- H activation strategy[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1806010.

[38] Patra D, Zhan X, Linthoinganbi R, *et al*. Synthesis and application of dual electron- deficient featured copolymers and their sequential fluorination for ambipolar organic thin film transistors[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2023, 11: 1457-1463.

[39] Wang G, Melkonyan F S, Facchetti A, *et al*. All- polymer solar cells: recent progress, challenges, and prospects[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58: 4129-4142.

[40] Fan B, Ying L, Zhu P, *et al*. All- polymer solar cells based on a conjugated polymer containing siloxane- functionalized side chains with efficiency over 10% [J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1703906.

[41] Feng K, Huang J, Zhang X, *et al*. High-performance all-polymer solar cells enabled by n- type polymers with an ultranarrow bandgap down to 1.28 eV[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 2001476.

Bandgap Control of Conjugated Polymers for Organic Optoelectronic Device

Jin Xu, Lijun Ren, Jindan Wu, Chuanmi Feng, Cong Wang

(*China Tianchen Engineering Corporation, Tianjin 300400, China*)

ABSTRACT: The bandgap (E_g) of conjugated polymers is an important factor affecting their opto- electronic properties and device applications. Narrow E_g conjugated polymers possess unique properties of low-lying lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)/high-lying highest occupied molecular orbital (HOMO) energy levels and near- infrared (NIR) photoresponse, which are important functional materials for organic field- effect transistors (OFETs), organic photodetectors (OPDs), organic solar cells (OSCs), etc. There are three strategies to design narrow E_g conjugated polymers: quinoid structure, donor- acceptor (D- A) structure, balanced resonant boron-nitrogen covalent bond and boron- nitrogen coordination bond, *i.e.* resonant N—B←N structure. This review focued on the structural features and properties of narrow E_g conjugated polymers, and the corresponding applications in organic optoelectronic devices.

Keywords: conjugated polymers; bandgap control; narrow bandgap; organic optoelectronic device