

# 1. 有机导电聚合物太阳能电池材料介绍

## 1.1 有机导电聚合物的研究进展

有机导电聚合物在通过掺杂等手段处理后，会使其导电性能介于半导体与导体之间。它既有传统的聚合物所具备的柔韧性、机械性和功能结构易于控制等特性，同时拥有不逊于金属的导电性。[1] 有机导电聚合物可以分为两大类，共轭聚合物与复合型聚合物。如果聚合物本身拥有或经过掺杂处理后具有导电性，这类聚合物称为共轭聚合物；如果聚合物本身无法通过简单的掺杂等手段使其具有导电性，这类聚合物称为复合型聚合物。复合型聚合物在一定方式下通过加入导电材料复合而成。[2-4]

有机导电聚合物链一般由单双键交替组成了一种共轭体系，这种共轭体系称为 $\pi$  体系。这种体系下的电子可以在聚合物链上运动而使得该聚合物具备了导电性。虽然 $\pi$  电子的存在为聚合物的导电性提供了基础，但正如前文提到过的一样，并非所有聚合物都拥有易导电的特性。这还需要从能带结构来给予解释：如果在聚合物链中，派尔斯不稳定性会使得导带与价带之间的能隙比较大，导致 $\pi$  电子通过简单的激发并达到导带的几率非常低。因此，在室温常压等条件下，导带中的电子占据就会很少，所以电导率会变得非常低，没有表现出可观的导电性。如果通过氧化反应使得聚合物链失去电子（或者通过还原反应使得聚合物链得到电子），聚合物链的能隙中间就会出现新的载流子：激子，极化子或者双极化子；从而使得聚合物链产生导电性。[5-6] 除了对聚合物进行氧化还原反应激发新的载流子使其导电以外，A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid 和 Hideki Shirakawa 等在 1977 年发现，聚乙炔中掺杂碘后其导电性提高了几个甚至几十个数量级。这一发现不仅让这三位科学家共同获得了 2000 年诺贝尔化学奖 [7-9]，而且使得有机导电聚合物得到了空前的关注，并逐渐使其发展为一个新型的交叉学科领域。在随后的研究中发现，除了聚乙炔具备掺杂后的强导电性，还有非常多的具有共轭 $\pi$  体系的有机聚合物在掺杂后获得了良好的导电性，例如聚对苯，聚对苯撑乙烯，聚噻吩等。

有机导电聚合物优良的导电性以及特殊的光学特性使其本身在自然科学领域中成为理想的应用材料。有机导电聚合物的常见应用有：聚合物发光二极管 (Polymer Light Emitting Diodes), 聚合物太阳能电池 (Polymer Solar Cell), 和聚合物场效应管 (organic field-effect transistor)。聚合物发光二极管的研究可以追溯到 20 世纪 50 年代。A. Bernanose 以及其合作者通过对吡啶橙类物质加电压后发现了电致发光现象。[10-13] 1960 到 1963 年，Martin Pope 以及其在 New York University 的合作者发现了空穴被

注入到了有机晶体蒽 (Anthracene Crystal) 的现象, 并对电子与空穴的注入接触做了解释。[14-16] 在此期间, 他们还首次从有机晶体蒽中观察到了通电引起的发光现象。[17] 1965 年, 加拿大科学家 W. Helfrich 和 W.G. Schneider 第一次实现了有机单晶蒽中的双注入重合的电致发光。[18] 最早的聚合物薄膜电致发光器件是由英国科学家 Roger Partridge 在 1975 年制成的, 其结果发表于 1983 年。[19-22] 就在不久后的 1987 年, Eastman Kodak 公司的 Ching W. Tang 与 Steven Van Slyke 共同制备了首个聚合物发光二极管。[23] 这标志了现代聚合物发光二极管研究领域的开始。在随后的 1990 年, 剑桥大学卡文迪许实验室 (Cavendish Laboratory) 的 J.H. Burroughes 等人报道了首个较高效率的有机发光二极管, 他们的材料是基于聚对亚苯基亚乙烯基 – poly(p-phenylene vinylene)。[24] 他们制备的器件在直流驱动偏压小于 14V 的时候有蓝绿色光输出, 其量子效率达到了 0.05%。为了提高有机物发光的量子效率, 1988 年 Baldo 等人让单重态激子 (singlet exciton) 激子与三重态激子 (triplet exciton) 同时参与能量的传递, 从而使得其内部能量的传输效率提高到 90%。[25] 1999 年, Yong Cao 等人通过在共轭聚合物中掺杂改善电子传输材料的基团, 使得量子效率增加到 50%。[26] 聚合物太阳能电池的研究也可以追溯到上世纪 50 年代, D. Kearns 等利用有机小分子材料镁酞菁制成最早的有机太阳能电池 [27-29]。到了上世纪 70 年代, 随着多种共轭聚合物薄膜材料的成功合成, 如聚乙炔薄膜, 为制备高分子太阳能电池的提供了新型候选材料 [30-32], 制成了最早的共轭聚合物光电转换材料 - 聚乙炔薄膜太阳能电池 [33]。早期有机太阳能电池被设计成三明治结构, 即两个金属电极中间夹着一层有机活性层 [34]。通过不同功函数的两个金属电极形成的内电场, 拆分光致激子。然而, 仅仅依靠利用上述的器件中两个电极上不同功函数形成的内电场拆分激子极为不易 [35-38]。为了克服上述困难, Tang 等在 1986 年率先使用共轭聚合物材料 PV 和铜酞菁制成聚合物异质结, 通过异质结拆分光致激子, 将光电转换效率提高到 1% 左右 [39]。这类材料也被称为共轭聚合物异质结光电转换材料, 它们的工作原理可以分解为: 四步: 共轭聚合物吸收光子产生激子; 激子的扩散; 异质结对激子的分离; 电荷的输运和收集。由此, 共轭聚合物光电转换材料研究的主要着眼点自然是上述的四个步骤, 与激发态相关的研究则主要集中在与激子相关的步骤, 而研究的核心聚焦在如何更有效的提升了激子在异质结上分离的效率。

## 1.2 有机太阳能电池进展与原理

## 1.3 探究思路

# 2. 有机共轭聚合物的理论模型与动力学方法

## 2.1 有机共轭聚合物的 **Su Schrieffer Heeger** 模型

## 2.2 有机共轭聚合物的动力学理论

## 2.3 电子间相互作用 **Hatree Fock** 近似

## 2.4 有机共轭聚合物中电子跃迁的偶极矩计算

# 3. 有机导电聚合物中的激子形成

# 4. 有机导电聚合物中的载流子输运

## 参考文献

1. 孙鑫. 高聚物中的孤子和极化子 [M], 四川教育出版社,1988:1-115.
2. V.K. Sachdev, R. Kumar, A. Singh, et al. *Proc. ICSMT*. **1996**, 104-109.
3. C. Hotta, *Physica. B*, **2003**(329), 1164-1165.
4. N. Dupuis, V.M. Yakovenko, *Physica. B*, **1999(259)**, 1013-1014.
5. R.E. Peierls, “Quantum Theory of Solids” (Oxford University Press, London 1955)
6. Z. Wang, C.Q. Wu, X. Sun, *Chinese Phys. Lett.*, **(1985)**, 141
7. H.L.E.J. Shirakawa, A.G. MacDiarmid and A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1977**, 578-580.
8. 诸平, 张文根, 白川英树与导电聚合物发现力学纪学, **(2003)**, 18(1): 60-62.

9. J. Lippe, R. Holze, *synth. met.* **(1991)**, 43(2): 2927-2936.
10. A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* **(1953)**, 50, 64.
11. A. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* **(1953)**, 50, 261.
12. A. Bernanose, *J. Chim. Phys.* **(1955)**, 52, 396.
13. A. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* **(1955)**, 52, 509.
14. H. Kallmann, M. Pope, Bulk Conductivity in Organic Crystals, *Nature*. 186 **(1960)** 31–33. doi:10.1038/186031a0.
15. M. Pope, H.P. Kallmann, P. Magnante, Electroluminescence in Organic Crystals, *The Journal of Chemical Physics*. 38 **(1963)** 2042. doi:10.1063/1.1733929.
16. H. Kallmann, M. Pope, Positive Hole Injection into Organic Crystals, *The Journal of Chemical Physics*. 32 (1960) 300. doi:10.1063/1.1700925.
17. P. Mark, W. Helfrich, Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals, *Journal of Applied Physics*. 33 (1962) 205. doi:10.1063/1.1728487.
18. W. Helfrich, W. Schneider, Recombination Radiation in Anthracene Crystals, *Physical Review Letters*. 14 (1965) 229–231. doi:10.1103/PhysRevLett.14.229.
19. R. Partridge, *Polymer* **(1983)**, 24 (6): 733.
20. R. Partridge, *Polymer* **(1983)**, 24 (6): 739.
21. R. Partridge, *Polymer* **(1983)**, 24 (6): 748.
22. R. Partridge, *Polymer* **(1983)**, 24 (6): 755.
23. C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Applied Physics Letters* **(1987)**, 51 (12): 913.
24. J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, et al., Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*. 347 **(1990)** 539–541. doi:10.1038/347539a0.
25. M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, *Nature*, **(1988)**, 395(10): 151-154.
26. Y. Cao, I.D. Parker, G. Yu, *Nature*, **(1999)**, 397(6718): 414-417.
27. D. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, **(1958)**, 29: 950-951.
28. H. Kallmann, M. Pope, *J. Chem. Phys.*, **(1959)**, 30: 585-586.

- 29. A.K. Ghosh *et al*, *J. Appl. Phys.*, **(1974)**, 45: 230-236.
- 30. H. Shirakawa *et al*, *Synthetic Metal*, **(1980)**, 1: 175-184
- 31. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, *Chem Commun*, **(1977)**, 39: 1098-1101.
- 32. C.K. Chiang, C.R. Fincher Jr, Y.W. Park, *Phys. Rev. Lett.* **(1977)**, 39: 1098-1101.
- 33. B.R. Weinberger *et al*, *Synth. Metals.*, **(1982)**, 4: 187-197.
- 34. A. Haugeneder *et al*, *Phys. Rev. B.*, **(1999)**, 59: 15346-15351.
- 35. T. Stubinger, W. Brutting, *J. Appl. Phys.*, **(2001)**, 90: 3632-3641.
- 36. M. Theander *et al*, *Phys. Rev. B.*, **(2000)**, 61: 12957-12963.
- 37. E.S. Maniloff, V.I. Klimov, D.W. McBranch, *Phys. Rev. B.*, **(1997)**, 56: 1876-1881.
- 38. D. Vacar, E.S. Maniloff, D.W. McBranch, A.J. Heeger, *Phys. Rev. B.*, **(1997)**, 56: 4573-4577.
- 39. C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett*, **(1986)**, 48: 183-185.