# 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奖共同获得了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 者通过对吖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，已经有巨大的努力投入到了制备更高效的 有机太阳能电池的研究中去。 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] ，从而制成了最早的共轭聚合物光电转换材料的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。1992年， Sariciftci 等人在共轭聚合物与富勒烯的连接处观察到了一种极度高效的电荷超快转移现象。 [40] 在这一现象的启发下，人们研制出了聚合物与富勒烯为材料的双层体异质结太阳能电池。 [41-44]

有机导电聚合物场效应管的研究起源于日本科学家赤松、井口在1954年的一个研究工作。他们在 芳香族碳水化合物薄膜中掺入氯后，发现该薄膜具有导电性，其电导率大致为 0.1 S/cm。[45] 1986年，Tsumura等人用聚噻吩为材料研制出了世界上第一个有机场效应管。[46] 因为有机聚合 物场效应管的载流子迁移率低的原因，人们把有机场效应管的研究方向转移到了有机小分子上面 。其中， Garnier 用 为工作原料制备出的场效应管，其载流子迁移率比之前高出了103个数量级。[47] 有机小分子高性 能场效应管与无极材料硅为基础的场效应管在载流子迁移率已以及开关电流方面非常接近。但有 机场效应管的制作成本更低，制作工艺简单，使得其应用前进非常被看好。

可以看到，有机材料为基础的各种设备在业界的应用会越来越广。而有机导电聚合物材料的研究 更是其中最为重要的课题之一。本文将主要关注点放在了共轭聚合物材料导电性质的探究上，对 有机太阳能电池中**激子的形成过程**，**弛豫过程**，以及以极化子为代表的**载流子输运过 程**进行细致的计算，分析，对有机聚合物太阳能电池的研究中出现的一些问题做出的解释。

## 1.2 体异质结有机太阳能电池的工作原理

有机太阳能电池究竟是如何将光能转化成了电能？ 这个过程通常分为四个步骤： **(1)**在外外界光场的作用下，来自光激发层的处于基态的电子吸收光子的能量而被激发到能 带中的导导带层 , 同时在价带中会留出一个空位，这个空位成为空穴，空穴带有正电荷。如果在此时撤去光场的作 用，那么这个电子空穴对会因为静电场的相互作用而使得被激发的电子重新回到基态。正是由于 光场的作用与静电场的作用的叠加，使得电子空穴对可以一直保持存在并有可能因为弛豫现象而 形成一个能量稳定的电子空穴对状态，这个状态称为激子态。[48] **(2)** 在聚合物链中的激子会扩散到电子给体与电子受体的接触层。**(3)** 在接触层，激子会被解离成为独立的电子与空穴。电子进入受体，空穴保留在给体。该电子在聚 合物中会形成一种称为极化子的准粒子。极化子受到物质内部电场的作用下发生运动，形成载流 子。**(4)** 载流子在经过输运后会到达电极而为电池完成一个充电的过程。此过程中，载流子 本身是一个带有负电荷的极化子，我们成为负极化子。 因此，有机导电聚合物太阳能电池的与 原理可以概括为四个步骤：激子的形成，激子的扩散，激子的分离，和载流子的输运。

为了得到更高效率的有机太阳能电池，以上的四个步骤中的每一个都值得去研究。在自发辐射已 以及非辐射跃迁的条件下，激子会在扩散的过程中衰减。因此，对于减少激子的衰减的数量，现 现在科学家们采用了减少激子扩散距离的做法。体异质结太阳能电池的结构被认为是很好的减少 了激子扩散的距离。如图1所示的是理想情况下的有机体异质结太阳能电池的结构。[49,50] 给体与受体之间有非常理想的充分融合，但是这种组织良好的体异质结结构在纳米尺度下却很难 成型。因此，一般来说，现实工艺下的结果是近一维形态的聚合物受体材料被溶解在给体材料的 体系当中形成的。现实中的体异质结太阳能电池的结构如图 2。正是由于这种结构，体异质结随 机地充满了太阳能电池电极之间的空间，这样的形态使得充满这个空间中的被外界光强激发的激 子可以再形成后实现极高几率的分离，因为激子在形成的地方很有可能就是受体与给体的接触面 而使得激子分离前的扩散距离非常短, 降低了激子扩散中途衰减的可能性。实验中，在等规性 P3HT (RR-P3HT) 与 PCBM 相分离混合薄膜中可以发现，大部分激子如前文所述一般被分解成为 自由运动的极化子。[51] 在混合薄膜的界面处除了产生带有电荷的极化子，相比较与激子的数量来说，超快光谱测量还发 现一种极化子对的产生。[52] 导致对于共轭聚合物中的载流子而言，似乎存在着一种带有双倍电荷的载流子，例如双极化子。 在2011年，通过拉曼光谱，人们在寡聚噻吩二价阳离子中观察到了双极化子转换成为极化子对的 现象。[53] 因此，在激子分离后产生的准粒子中，扮演着载流子角色的实际上是极化子。

## 1.3 探究思路

### 1.3.1 激子形成的研究思路

对于有机异质结太阳能电池而的探究而言，本文将关注其原理中的四个环节里的两个环节: 激子 的形成过程与载流子的输运过程。在实验中，人们在 MEH-PPV 或者 P3HT的薄膜以及溶液里进行了超快辐射研究发现，激子的自局域过程是一个小于100飞秒超快过 程。[54,55] 但是，与自局域过程相比而言，激子的形成却是一个相对较为缓慢的过程，大致在 1皮秒，即1000飞秒左右。在体异质结太阳能电池中，激子的局域与形成都发生在给体材料与受 体材料的界面处。在光激发的条件下，基态电子被激发而形成能带中的电子空穴对，同时因 为电子与声子的相互作用而在聚合物链中形成局域的激子雏形，但如果在此时，这个电子空穴对 就已经发生了分离，那么激子的形成对于产生载流子而言，并非是一个充分条件。更严格的说， 其实只要电子空穴对形成，就已经为产生载流子提供了条件。为了在理论上区分开激子局域与激 子形成，我们将重点研究激子形成的整个过程。同样在实验中观察到的去极化，光谱红移以及振 动结构等现象，可以得到激子的形成过程中涉及到与较低能态的声子或者与聚合物链的产生相互 作用，这种聚合物链间以及聚合物链内的相互作用被认为是一种弛豫过程。因此，我们猜测正是 这个弛豫过程造成了电子空穴对形成与激子形成的不同步。因此，探究的问题转化成为了我们需 要对弛豫过程做出动力学描述，并且明确地区分出它与光激发形成的自局域动力学过程的差别， 尤其是在对太阳能电池的探究上。

在方法上, 尽管聚合物链位型在外界光激发下的含时变化可以由传统的分子动力学过程来计算。 但是，在考虑聚合物链的位型明显变化前，我们必须描述出电子空穴对的超快形成过程。而这个 过程涉及到电子受激跃迁导致的电子能带占据数(电子在分子轨道上的占据数)变化，而聚合物链 体系又是一个电子与声子相互作用明显的体系。并非可以由简单的考虑分子的动力学来计算。本 文将为解决这个理论上的不足提供计算方案。这一方案的依据是在2009年，Devizis 等人提出的 电子跃迁偶极矩很可能在与电子声子耦合下的聚合物链运动有直接的关系。[56] 因此，作为电 子跃迁直接原因的外界光强将会被引入分子动力学，从而为探究激子形成的过程提供了一套方案 。

### 1.3.2 光激发下载流子运动的研究思路

对于实际的有机聚合物体异质结太阳能电池而言，激子分离产生的载流子会沿着聚合物链运动。 与理想形态的有机体异质结太阳能电池相比，更为物质分布随机的实际太阳能电池中的载流子输 运距离更长，尽管这样的设计大大缩减了激子扩散的长度。这也意味着，一维情况下聚合物中载 流子的运动对于揭示体异质结太阳能电池的效率将变得非常重要。

作为聚合物链上载流子输运的决定因素，在实验中已经观察到了载流子输运受两个因素的影响： 一个是在聚合物链中由于分子线极化导致的单体之间的电荷转移积分；另一个是由减少能量无序 引起。[57] 但除此以外，还有没有同样关键的因素对载流子的跃迁起影响？我们考虑这样一个 情形：一个正在工作的太阳能电池就势必会暴露在外界光强的作用下，在太阳能电池中的聚合物 链上作运动的载流子将会受到外界光激发的作用。加之聚合物链的长度比较长，那么在载流子输 运的过程中，载流子极有可能吸收外界光子的能量而被激发。对于受激发载流子运动对聚合物太 阳能电池的影响在最近考虑了 P3HT/PC60BM NPs 中光激发导致的 NP/电介质界面处电子深度自局域的实验中得到了支持。[58] 不仅如此，这个实验中还报道了一 种机制，即光激发条件下的载流子被再激发而形成了一个更深的聚合物链晶格畸变。由此，我们 可以看到，一维情况下的一个载流子在外界光激发的条件下是如何运动的课题对于研究有机体异 质结阳能的工作效率至关重要。 在方法上，我们将同样考虑含时电子受外界光激发引起的跃迁过程，并结合传统的分子动力学方 法，旨在深化外界光激发下的载流子在有机光伏器件，尤其是体异质结太阳能电池中的运动规律 ，即载流子的深度自陷效应为有机聚合物太阳能电池的研究提供了一个研究纬度。

# 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

有机共轭聚合物的典型模型是由聚合物分子晶格以及 电子所组成，其总能量包括晶格的 能量和电子的能量两个部分。如果有 代表整个聚合物链体系的总能量， 和 代 表晶格部分的哈密顿量和电子部分的哈密顿量，那么有机共轭聚合物链的哈密顿量可以表示为这 两个部分能量之和

其中，晶格部分的能量可以写成晶格所具有的动能 以及晶格的势能 之和，

晶格的动能涉及到晶格位移, 记作 $\bm{u\_n}$， 其代表第 n 个晶格距离其平衡位置发生的位移。其移动的速度用该位移表示为

所有晶格的动能之和可以写成

考虑所有晶格之间的弹性势能，

在这里，K代表弹性常量。因此，晶格系统的整体哈密顿量为

我们现在考虑电子部分的哈密顿量。电子是在以电子声子相互作用的周期势场下运动的。 同样地，我们用第n个晶格位移来表征其对第i个电子的势能作用。如果原子所在的位置为平 平衡位置，我们设其位移为$\bm{R\_n^{0}}$，它相对于平衡位置移动了$\bm{u\_n}$，那么原子的 新位移位于

我们用$\bm{r\_i}$代表第i个电子的位置坐标，$V(\bm{r\_i} - \bm{R\_n})$代表第n个晶格 上的原子对第i个原子上的电子所作用的势能，那么整个晶格链上的所有原子对该电 子的势能之和为

如果用$\bm{p\_i}$代表电子的动量，表示电子的质量，那么电子的动能可以表示为

在得到第i个位置上的电子势能以及其动能后，我们将可以把描述该电子的哈密顿量写成

如果把所有电子的能量相加，我们可以把描述聚合物链上的所有电子的哈密顿量写成

由于原子的质量比电子的质量要大的多，所以其量子效应较小，在哈密顿量中，原子的动量不需 要代换成算符，这就使得原子部分的哈密顿量是经典的。电子部分的哈密顿量则要复杂得多，因 为它的动量必须是替换成算符。薛定谔方程的解的难度也要大的多。在这里 ，我们考虑聚合物链的特点，采适当的近似方法，简化体系的哈密顿量。

在相邻的聚合物单体之间，电子的电子云(波函数)会互相交叠，因而只有相邻的原子之间 的相互作用需要被考虑，此时的相互作用能我们设为函数 $-t(\Delta\bm{R\_n})$，其中$\Delta\bm{R\_n} = \bm{R\_{n+1}} - \bm{R\_n}$，函数t是相邻两 个原子之间距离的函数。受此相互作用，电子可以从某个原子出发，跳向临近的原子。因 此，在聚合物链上，电子的运动可以被描述为在聚合物单体上的跳跃组成。现在我们来看 电子的某一次跳跃，即从第n个原子的位置跳向近临的第 n+1 个原子的位置。此时，在第n个 原子的位置上，一个电子消失，而在第 n+1 个位置上增加了一个电子。在量子力学中，这种跳跃 过程可以被"产生算符" 与"湮灭算符" 描述。 表示在第 n+1 个原子的位置上增加了一个电子，而 表示在第n个原子的位置上减少一个电子。那么，当电 子从第n个位置跳向第n+1个位置的过程就可以表示为 。相反，电子从第 n+1 个原子跳回第 n 个原子的过程是 。发生这种跳跃的几率取决于 相邻两个原子之间的相互作用$-t(\Delta\bm{R\_n})$，其中 $\Delta\bm{R\_n}=\bm{R\_{n+1}} - \bm{R\_{n}}$。该相互作用越强，表示跳跃的几率越大。因此，电子的哈密顿量可以写为

在这里，略做一点补充：因为电子具有自旋，为了表示跳跃电子的自旋状态，把产生与湮灭算符写成和 ，说明在第n个原子上增加或减少了一个自旋为的电子。此时，考虑到原子离开平 衡位置$\bm{R\_n^{(0)}}$的位移非常小，这时候相邻原子间的距离 $\Delta\bm{R\_n}=\bm{R\_{n+1}} - \bm{R\_{n}} = (\bm{R\_{n+1}^{(0)}} - \bm{R\_{n}^{(0)}}) + (\bm{u\_{n+1}}-\bm{u\_n})$非常接近平衡位置$\bm{R\_{n+1}^{(0)}} - \bm{R\_n^{(0)}}$，即 $\left|\bm{u\_{n+1}} - \bm{u\_n}\right|$。因此，我们可以把相互作用的跳跃几率 $t(\bm{R\_{n+1}}-\bm{R\_n})$展开为

其中，$t\_0 = t(\Delta\bm{R\_n^{(0)}}) = t(\bm{R\_{n+1}^{(0)}} - \bm{R\_{n}^{(0)}})$，把 该式带入公式()，可以得到哈密顿量

此时，整个聚合物链的哈密顿量变为

这个哈密顿量被称为 Su-Schrieffer-Heeger 哈密顿量，简称为SSH哈密顿量。它是由W.P. Su, Schrieffer和Heeger三个人共同提出来的。[59]

在包含有的一项中，同时包括了电子的产生湮灭算符与和晶格运动的位 移，所以这一项是用来描述晶格原子与电子之间的相互作用。包含项的只有电子的产生 与湮灭算符，因此，它只表示电子跳跃的能量。哈密顿量最后的两项之包括晶格原子的位移，它 表示的是原子的势能和动能。

此外，补充一下产生与湮灭算符变化为矩阵的对应法则:

其中的波函数我们用Dirac符号表述，我们做如下规定， 表示在第n个晶格上有一 个电子， 表示在晶格链对应位置上没有电子。因此， 代表在第m个晶格位置上减少一个电子； 表示在第m个位置上 (本身没有电子的占据)再减小一个电子，这样是不允许的，所以这个变换的值是。相反， 表示在原来没有电子占据的第m个位置增加了一个电 子， 表示在有电子占据的第m个位置上再增加一个电子，这是 不允许的，因此这个变换的值也是。

## 2.2 电子本征谱与晶格动力学的计算

在得到了电子部分与晶格部分的哈密顿量后，我们就要对体系的能量与波函数进行定量的计算。 晶格部分，前面已经提到过，采用“紧束缚近似”的经典处理，但考虑到晶格运动的位移不仅影响 了电子部分的哈密顿量，反过来，电子的能谱和波函数也会决定晶格运动下一时刻的位置和速度 。因此，我们先把焦点放在求解电子部分的能谱和波函数。

参考式 (),我们必须先对它进行矩阵化：首先，我们对于原子的位移做一个代换，即 $\bm{u\_n} = (-1)^n \bm{\phi\_n}$，代换后的物理量代表第n个位置上的位移序参量。然后，对于一维的共 轭聚合物而言，我们把该哈密顿量代入矩阵的表达式

利用关系式()，我们分别计算出,

其中,

我们可以得到，

因此， 数值上来说， 将变成

在得到该的矩阵形式后，我们可以通过对该矩阵对角化而得到聚合物中电子运动的本征能 谱和本征波函数。

在得到电子哈密顿量对应矩阵之后， 我们就可以得到该电 子在聚合物中运动的本征波函数，其中 。 同时，本征能谱中的第n个能级也可以被得到，记作。

这里，我们可以考虑某时刻聚合物链体系的位移序参量$\bm{\phi\_n} (n = 1, 2, ...)$在 时间段之后的状态$\bm{\phi\_n^{t+1}} (n = 1, 2, ...)$。通过对经典的牛顿运动方程进行运算，我们可以知道 :假设在质点群中有一个标记为第n个的质点，它的位置为$\bm{x\_n^t}$，速度为$\bm{v\_n^t}$， 质量为。并同时假设，在此时刻，该质点在势场$U(\bm{x\_n^t})$中运动，因此该质点将受 到$\bm{F\_n^t} = - \dfrac{\delta U(\bm{x\_n^t})}{\delta \bm{x\_n^t}}$的作用。从该时刻起，该质 点的运动方程即为

类似的，我们将其中的$\bm{x\_n^t}$代换成为即可以得到晶格位移序参量的 含时演化，

## 2.3 电子与晶格的耦合方程

首先，我们利用电子部分的哈密顿量，可以得到电子在聚合物链体系下的本征能谱和本征波函数 。然后，我们利用经典牛顿力学得到了晶格的位移序参量含时演化的方程。但是，考虑到电子和 晶格的相互作用，即在某一时刻的电子的本征能谱与本征波函数将和该时刻的晶格位移有函数关 系，该关系直接影响了

## 2.4 电子间相互作用Hatree Fock近似

## 2.5 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. Obrien, 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.

40. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, *Science*, **(1992)**, 258: 1474–1476.

41. L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger and F. Wudl, *Phys. Rev. B.*, **(1993)**, 47: 13835–13842.

42. C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger and F. Wudl, *Phys. Rev. B.*, **(1993)**, 48, 15425–15433.

43. S. Morita, A. A. Zakhidov and K. Yoshino, *Solid State Commun.*, **(1992)**, 82: 249–252.

44. S. Morita, S. Kiyomatsu, X. H. Yin, A. A. Zakhidov, T. Noguchi, T. Ohnishi and K. Yoshino, *J. Appl. Phys.*, **(1993)**, 74: 2860–2865.

45. S.M. Zhang, *Sem. Opto*, **(2003)**, 24:84.

46. A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **(1986)**, 49:1210.

47. G. Horowitz, *Adv. Mat.*, **(1996)**, 8:242.

48. W.Y. Liang, Excitons, *Physics Education.* **(1970)** 5: 226–228. doi:10.1088/0031-9120/5/4/003.

49. C. Y. Yang and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **(1996)**, 83: 85–88.

50. M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.*, **(2013)**, 38: 1929– 1940.

51. J. Guo, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **(2010)**, 132: 6154–6164.

52. R. Tautz, E. D. Como, C. Wiebeler, G. Soavi, I. Dumsch, N. Frohlich, G. Grancini, S. Allard, U. Scherf, G. Cerullo, S. Schumacher and Jochen Feldmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **(2013)**, 135: 4282–4290.

53. S. R. Gonzalez, Y. Ie, Y. Aso, J. T. L. Navarrete and J. Casado, *J. Am. Chem. Soc*., **(2011)**, 133: 16350–16353.

54. Banerji, N.; Cowan, S.; Heeger, A. J. Exciton Formation, Relaxation, and Decay in PCDTBT. *J. Am. Chem. Soc.*, **(2010)**, 132: 17459−17470.

55. Banerji, N.; Cowan, S.; Vauthey, E.; Heeger, A. J. Ultrafast Relaxation of the Poly(3-hexylthiophene) Emission Spectrum. *J. Phys. Chem. C*, **(2011)**, 115: 9726−9739.

56. Devižis, A.; Serbenta, A.; Meerholz, K.; Hertel, D.; Gulbinas, V. Excited State Relaxation in Poly(spirobifluorene-co-benzothiadiazole) Films. *J. Chem. Phys.*, **(2009)**, 131: 104902/1−7.

57. A. A. Kocherzhenko, S. Patwardhan, F. C. Grozema, H. L. Anderson and L. D. A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.*, **(2009)**, 131: 5522–5529.

58. Z. Hu and A. J. Gesquiere, *J. Am. Chem. Soc.*, **(2011)**, 133: 20850–20856.

59. W.P. Su, J. Schrieffer, A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett*, **(1979)**, 42:1698.