## 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。

### 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.