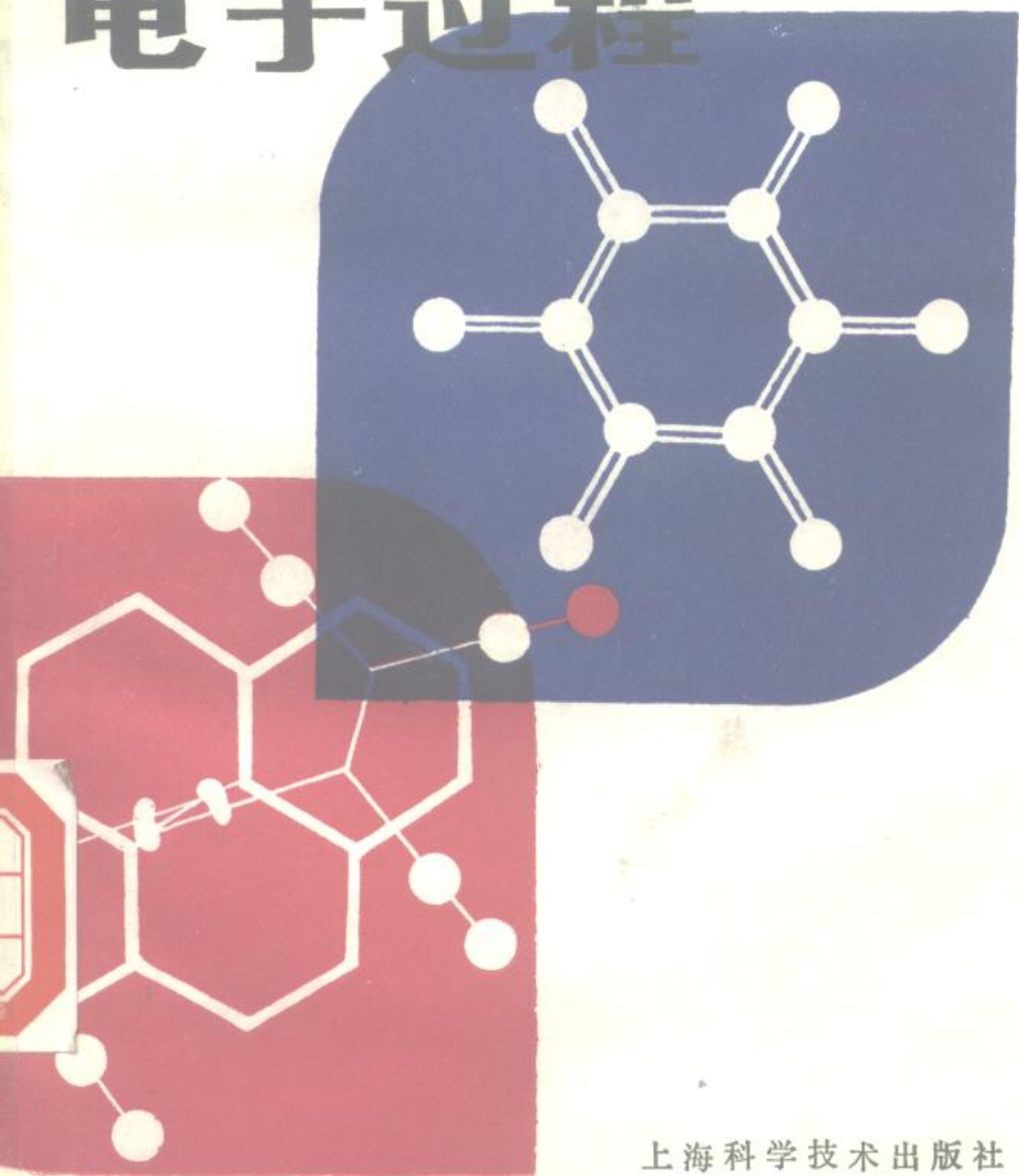


马丁·波普 钱人元 等著

有机晶体中的 电子过程



上海科学技术出版社

54.5121

465

有机晶体中的电子过程

马丁·波普 著
钱人元 等



上海科学技术出版社

8810414

Dt04/1817

有机晶体中的电子过程

马丁·波普

钱人元 译

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行

江苏泗阳印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 9.375 字数 24,000

1987年9月第1版 1987年9月第1次印刷

印数 1—3,000

统一书号: 13119·1415

定价: 1.90 元

1120198

前 言

1978年8月美国纽约大学马丁·波普(Martin Pope)教授应中国科学院化学研究所的邀请,来北京作为期一个月的关于“有机晶体中的电子过程”系统讲演。参加学习的有来自研究所和各高等院校的同志共四十余人。马丁·波普教授在讲演中对有机晶体中的电子光谱、载流子产生、载流子输运等作了深入浅出地全面而系统地阐述和论证。当时,有机金属导体和高聚物导体发现仅几年,有关有机晶体中电子过程的资料只散见于各专门期刊,对初学者极为不便,很难系统全面地掌握。马丁·波普教授的讲演给我国有机晶体电子过程这一新兴领域的研究工作打下了一个很好的理论基础。1978年以来,我国已取得了不少这方面的研究成果和学术进展,这应部分归功于这一园地的播种者——马丁·波普教授。

1982年马丁·波普教授已出版了他的专著(M. Pope, C. E. Swenberg, “Electronic Processes in Organic Crystals”, Oxford, 822, 1982)。但在中国的讲稿较精炼扼要,更适合于初学者的需要。因此,中国科学院化学研究所有机固体电导研究室的同志们把马丁·波普教授的讲稿译出,介绍给大家,以供国内学者学习和参考。

由于近几年来对有机及高分子的金属导体和超导体研究的迅速发展,我和曹镛同志合写了附篇——有机金属导体,以补第五章的不足。

参加马丁·波普教授讲稿翻译和整理工作的有李素珍(引

言),崔跃、吴国桢、叶成、毕先同(第一章),杨达林、周淑琴、石祖荣(第二章),金祥凤(第三章),常友明(第四章),叶成(第五章)。此外,吕纯青、金祥凤同志花费了很多时间精心核对马丁·波普教授的讲演录音,特此致谢。

本书错误之处,真诚希望广大读者批评指正。

钱人元

一九八六年五月

目 录

引言——固体的一般性质	1
第一章 晶体中的激子态	14
第一节 分子中的电子跃迁	14
第二节 晶体中的电子跃迁	28
一、凝聚态的波函数	32
二、激基缔合物	39
三、电荷转移态	40
四、陷阱中的被俘激子	45
第三节 激子的产生	50
第四节 激子的寿命——理论与实验	55
一、辐射寿命	55
二、自然寿命	57
第五节 激子的运动	62
一、激子的迁移	62
二、激子迁移看作无规行走方式的跳跃	64
三、扩散常数和扩散长度	65
第六节 激子的反应	66
一、激子与基态分子的反应	66
二、激子与激子的反应	67
三、激子与表面的反应	70
四、激子与自由电荷和受陷电荷间的反应	75
第二章 晶体中的正电荷载流子或负电荷载流子	78
第一节 晶体中产生载流子的能量关系	78
第二节 在表面的电荷注入机理	90

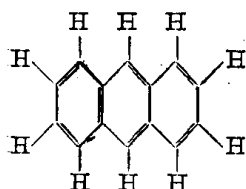
一、热注入	90
二、用光激发电极而注入	96
三、用光激发晶体而注入	97
四、高电场注入	99
五、光生伏打效应(PVE)	99
六、肖特基(Schottky)效应	102
第三节 陷阱中的被俘电荷	107
一、俘获机理	107
二、脱陷机理	114
第四节 稳态电流——体电流	126
一、迁移率和霍尔(Hall)效应	126
二、低电场下的电流	142
三、表面电流	159
第五节 瞬态电流	160
第六节 晶体表面电子和空穴电荷的释放	162
第三章 晶体中载流子对的产生	165
第一节 在分子晶体中产生正负离子	165
第二节 载流子产生机理	172
一、由高能辐射产生载流子	172
二、由吸收光产生载流子	173
三、由强电场产生载流子	179
第三节 载流子的复合	180
一、单分子复合(低电场和高电场效应)	180
二、双分子复合	184
第四章 外光电效应	188
第一节 光发射电子的能量分布测定	188
第二节 光电子发射机理	195
第五章 具有高暗电导的体系	201
第一节 CT 复合物	207
第二节 TCNQ- 阴离子自由基盐	212

第三节 其它	221
附篇 有机金属导体	225
第一节 小分子有机金属导体	226
一、晶体结构与金属电导	226
二、有机金属的电导特性	232
三、金属-绝缘体相变	234
四、电荷转移	238
五、顺磁共振	242
六、应用	246
第二节 有机超导体	247
一、 $(\text{TMTSeF})_2\text{X}$ 系列电荷转移复合物的结构与相变 ...	249
二、 $(\text{TMTSeF})_2\text{X}$ 的基态与超导起伏	250
第三节 高分子导体	253
一、导电高分子材料的主要类型	254
二、聚乙炔	260
三、导电高聚物的稳定性	278
四、导电高聚物的加工性	279
五、导电高分子材料的应用	280
参考文献	283

引言——固体的一般性质

二十年来有关有机晶体中电子过程的论文已发表了三千多篇。在目前已知的二百多万种化合物中,有机化合物就占了90%以上,因此,我们研究有机晶体中的电子过程是十分有意义的。

共轭多环芳香族化合物蒽($C_{14}H_{10}$)的化学结构是



,多环是指在分子中有两个以上的芳环结

构。芳香族化合物都有特殊的气味, 是可以由 C_nH_m 表示的碳氢化合物。本书将讨论在这些共轭多环芳香族化合物固体中的电子过程, 而不考虑其原子核的运动。

一、测量技术

1. 电导率

测量光电流的夹心池(Sandwich cell)示于图0-1。(a)是一种常用的形式;(b)用于易被空气氧化的强还原性溶液的测量。用聚四氟乙烯做池体,片状晶体和下部窗口与池体的接触面之间涂以硅脂膜。池上部窗孔的直径一般在0.5~5mm之间,这取决于晶体的尺寸。在装置(a)的上部,电极是晶体与覆盖玻璃片(如在远紫外测量需用石英玻璃)之间的一薄层电解质溶液,以0.05mm金丝线引出。覆盖玻璃片通过电解质溶液膜粘附在晶体上。

8810414

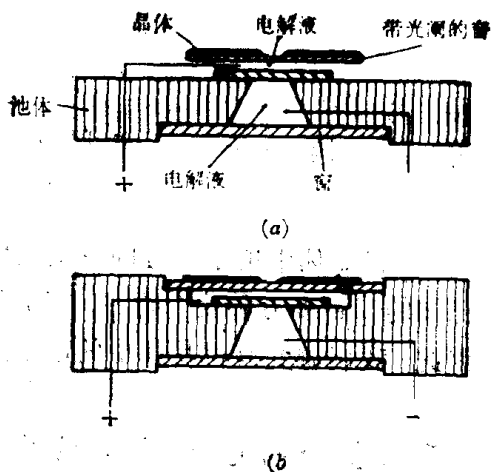


图 0-1 用于测量光电流的夹心池

(a) 是常用形式; (b) 是使用易被空气氧化的强还原性电解质溶液作电极接触时的形式

M.J.Mulder, Philips Research Repts, Suppl. No. 4, 1968.

电导率 $\sigma = ne\mu$; 当存在两种电荷载流子时,

$$\sigma = (n_e\mu_e + n_h\mu_h)e \quad (0-1)$$

式中 n ——自由载流子的电荷密度, 电荷数/cm³; e ——电荷量, 库仑/载流子; μ ——迁移率, cm²/V·s; σ 的单位是 (Ω·cm)⁻¹。

根据欧姆定律, 电流密度 $J = \sigma \cdot E = \sigma \cdot \frac{V}{L}$

式中 J 的单位是 A/cm², σ 是 (Ω·cm)⁻¹, E 是 V/cm, 这样 J 应与 $\frac{1}{L}$ 成正比。但欧姆定律在晶体中只有小的电场范围可满足, 即 σ 不是常数。

2. 光学吸收系数

测量光学吸收系数的装置方框图示于图 0-2。

吸收现象可以用比尔(Beer)定律表示:

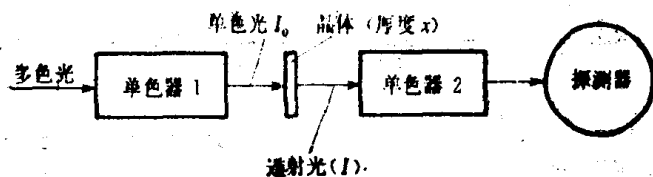


图 0-2 测量光学吸收系数的示意图

$$I = I_0 e^{-kx}$$

k 的单位是 $1/\text{cm}$ 。如试样是溶液, 则上式为:

$$I = I_0 10^{-\epsilon c x} \quad (0-2)$$

$\epsilon c x$ 定义为光密度(O.D.), c —— mol/l , ϵ —— $1/\text{mol} \cdot \text{cm}$ 。

3. 荧光强度

荧光强度的测定方法示于图 0-3, 入射方向与测量方向相垂直, 以减小再吸收及由于激发光带来的噪声本底。

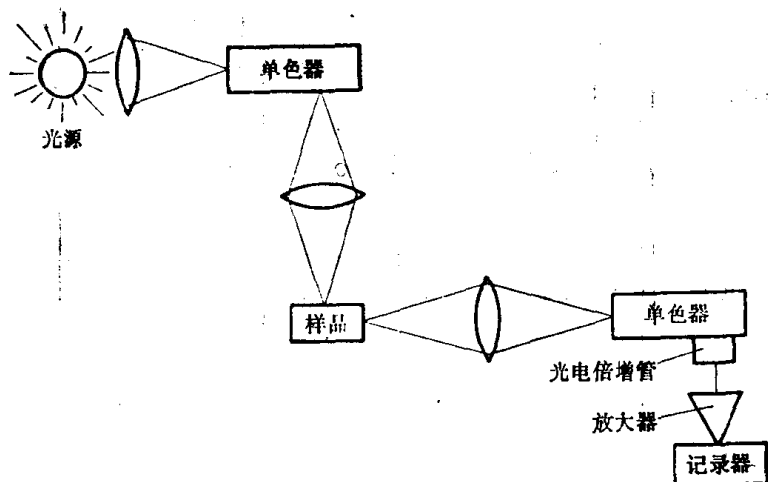


图 0-3 测量荧光强度的示意图

那么为什么近来人们对有机固体的电子过程很感兴趣呢? 目的当然在于寻找塑料与导电相结合的有机导电材料。美国的 IBM、Kodak 等公司已开始采用有机超导体、光生伏打

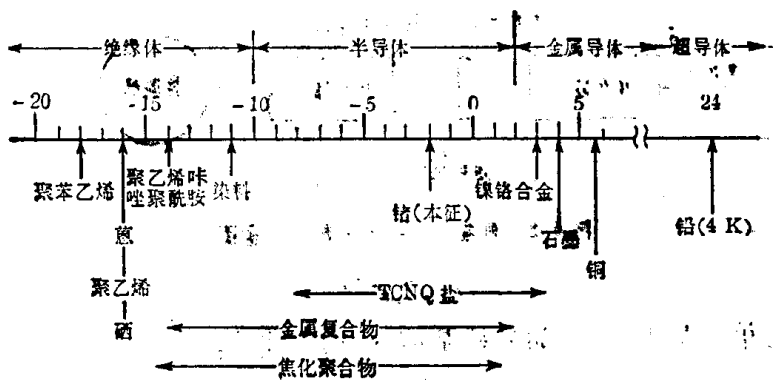


图 0-4 室温下一些物质的电导率 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

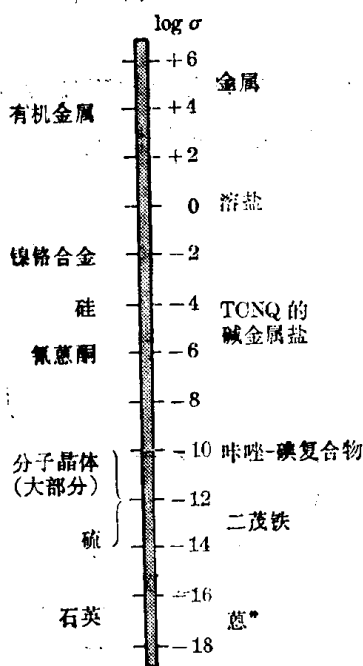


图 0-5 一些材料的电导率 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

* 芘的本征电导率接近 $10^{-22} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ E.M. Engler, Chem, Tech, 6, 274 (1976).

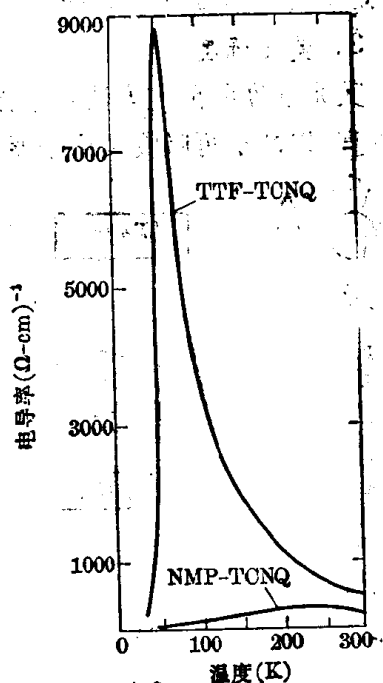
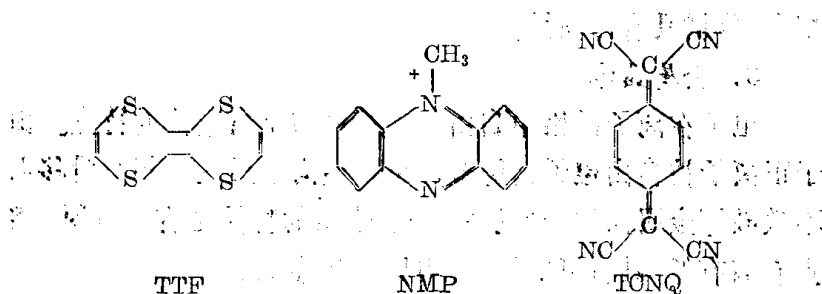


图 0-6 TTF-TCNQ 与 NMP-TCNQ 的电导率

温度依赖性比较(图的来源同图 0-5)

效应器件和光敏静电复印等新技术。光导体、光电化学能量转换(即把光能直接转化为一种还原性物质如氢的化学能)、电致发光、荧光、闪烁体、用于特殊电极的暗导体(透明导体)以及能量转换模型(生物方面的应用)等技术也有很多进展。

图 0-4 和图 0-5 表示各种材料电导率的比较。葱的本征电导率是 $10^{-22}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 而 TTF-TCNQ 的电导率可达 $10^4(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ (图 0-6), 因此这两种物质电导率的比值是一个天文数字 10^{26} ! 目前观测到的离地球最远的天体——类星体在约 10^{26} 米之外。TTF-TCNQ 与以往所知导电最好的有机固体 NMP-TCNQ 的电导率的温度依赖性比较见图 0-6。



二、晶体性质

我们如何预言某一特殊有机晶体的性质呢? 晶体的类型按其结合力的不同分为四类: 离子型、共价型、金属型、范德华型(分子晶体)。

1. 离子晶体

晶体中的电荷转移完全, 自由载流子极少, 借库仑力结合成晶体。晶体中离子的堆砌方式, 务使带相同电荷的离子之间的斥力最小。如果迫使离子晶体的层与层之间相对滑移, 如图 0-7 所示, 则由于层间的相同电荷间的排斥力, 将导致晶体破裂。离子晶体的特性是有较高熔点 (NaCl 约为 800°C),

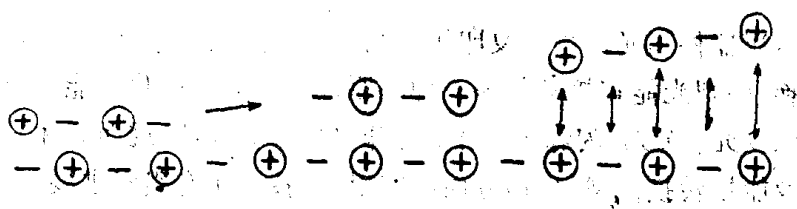


图 0-7 迫使离子晶体的层与层之间作相对滑移时，层间排斥力将导致晶体破裂。

脆，低温时为非导体，高温时有离子电导。

2. 共价键晶体

晶体中的电子为相邻原子所共有。金刚石是最典型的晶体。共价键晶体的特点是硬度高，脆，低电导率，高(或没有)熔点，价键具有方向性。

3. 金属晶体

电子在离子晶格中自由移动是典型金属结构的特点。由于正离子被自由电子云屏蔽，可以使离子层发生相对滑移而不致破坏金属晶格，参见图 0-8。金属的特性是有软有硬，熔点有高有低，具有可展性、高电导率和高反射率。

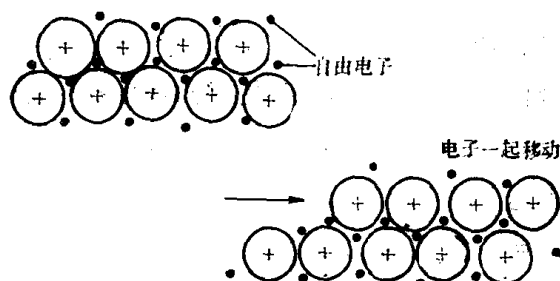


图 0-8 金属中正离子层滑移时，负电子起屏蔽作用

4. 分子晶体

分子间的结合力是范德华力。图0-9是氯分子(分子晶体)结构示意图。范德华相互作用的起因的经典说法示于图0-

10. 设原子 1 的瞬态偶极矩为 p_1 , 在距离为 R 的原子 2 的中心位置产生电场 E , 大小为 $2P_1/R^3$ 。同时此电场将使原子 2 获得诱导瞬态偶极矩 $p_2 = \alpha E = 2\alpha P_1/R^3$, 式中 α 为电子极化率。偶极矩间的位能

$$U(R) \approx -\frac{2P_1P_2}{R^3} = -\frac{4\alpha P_1^2}{R^6} \quad (0-3)$$

这种相互作用是吸引的, 与原子间距的六次方成反比。因此范德华力很弱, 这就决定了分子晶体的特点: 软, 低熔点, 低电导率。

因为 $P_2 = 2\alpha P_1/R^3$, 所以 α 的量纲为 $[L]^3$ 。设分子大小为 r_0 , P 的大小为 er_0 。蒽晶体中 $R \approx 6 \sim 7 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $\alpha = 25.1 \times 10^{-24}$, 所以 $U(R) \sim 200^\circ\text{C}$ (即蒽的熔点)。300K 时, $kT =$

表 0-1 蒽与锗的性质比较

性 质	锗(原子晶体)	蒽(分子晶体)
熔点($^\circ\text{C}$)	937	217
密度(g/cm^3)	5.3	1.25
原子量或分子量	72.6	178.2
晶格常数(nm)	0.566	0.604~1.116
每 cm^3 分子数($\times 10^{22}$)	4.42	0.42
体积压缩率(cm^3/dyn)	1.3×10^{-7}	10^{-6}
相对介电常数	16	3.4
禁带宽度 $E_g(\text{eV})$	0.78	4
电导率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) $^{-1}$	0.02	$\sim 10^{-23}$
电子迁移率 [$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$]	3800	0.88
空穴迁移率 [$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$]	1800	0.44
载流子浓度 (cm^{-3})	5.2×10^{13}	$\sim 10^{-4}$
热膨胀系数 ($\times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)	6.1	145
热导率 [$\text{W}/(\text{K} \cdot \text{cm})$]	1	10^{-3}
比热 [$\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$]	0.309	1.30
电离能 $I_c(\text{eV})$	4.8	5.8

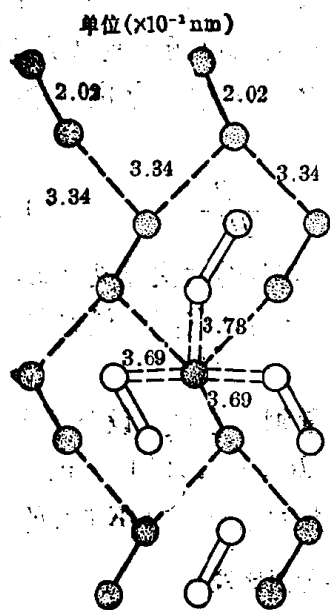


图 0-9 分子晶体——氯

●—分子所组成的平面;

○—分子在下层平面内

G. C. Pimentel, R. D. Spratley,

"Understanding Chemistry"

Holden-Day, p. 67, 1971.

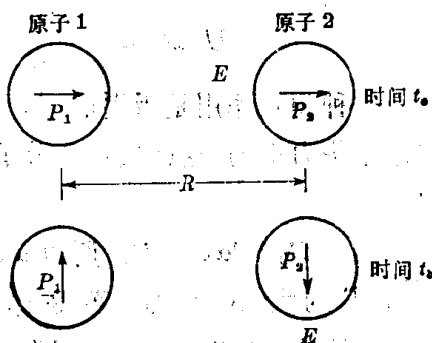


图 0-10 范德华力相互作用

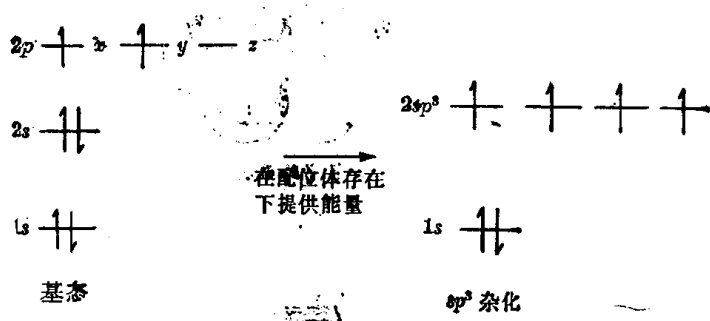
P_1 —瞬态偶极矩;

P_2 —由诱导产生的瞬态偶极矩

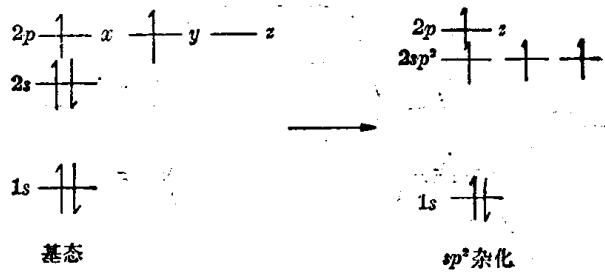
$$1.381 \times 10^{-16} \times 300 = 4.2 \times 10^{-21} \text{ J}.$$

分子晶体的显著特征是分子间的相互作用能很小。这意味着固体的电子性质，将与分子的电子性质相似。因此我们必须了解分子的性质。我们先从碳原子的电子结构谈起。

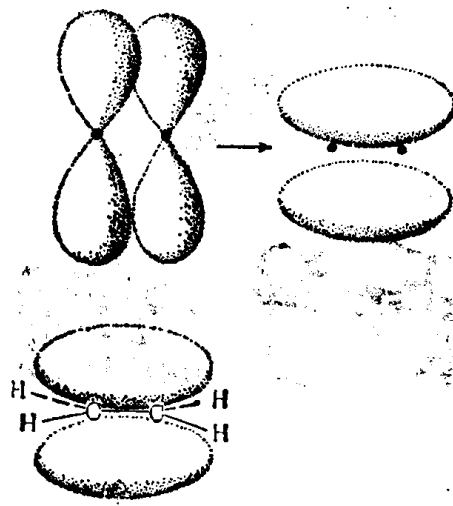
碳原子轨道的基态是 $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p^2$ ， s 轨道与 p 轨道在成键过程中共同提供能量形成杂化轨道。在甲烷中一个 s 轨道和三个 p 轨道在成键过程中杂化成四个等价的 sp^3 轨道，指向四面体的四个顶角。甲烷 (CH_4) 分子则由氢的 $1s$ 轨道与碳的 sp^3 杂化轨道重叠而成。



(a)



(b)



(c)

图 0-11 乙烯分子中两个碳原子的 p 轨道重叠形成 π 键