

武汉

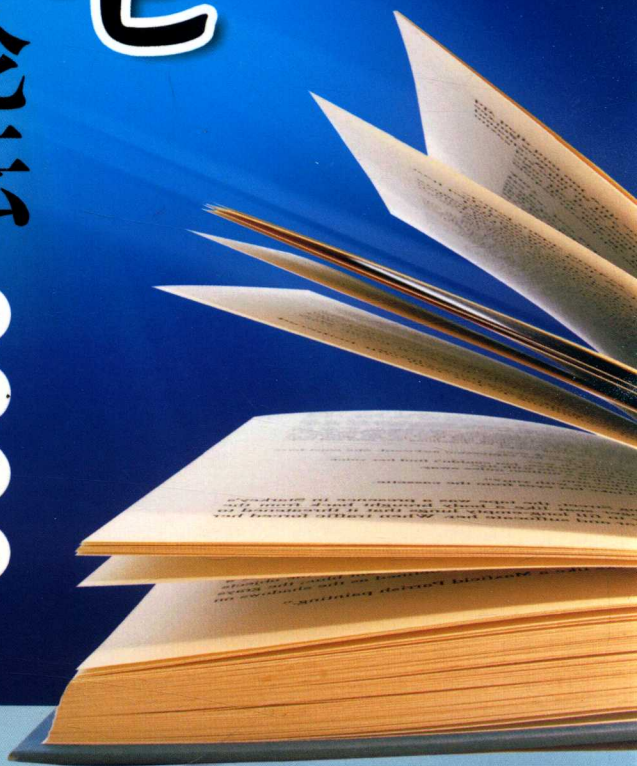
光电

叶朝辉 / 主编

论坛

第三辑

系列文集



交融思想

砥砺前行



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

武汉

主 编 叶朝辉

光电

论坛

系列文集
第三辑



交融思想 砥砺前行



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

中国·武汉

图书在版编目(CIP)数据

武汉光电论坛系列文集. 第三辑/叶朝辉主编. —武汉:华中科技大学出版社, 2016. 10

ISBN 978-7-5680-2044-2

I. ①武… II. ①叶… III. ①光电子技术-文集 IV. ①TN2-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 155543 号

武汉光电论坛系列文集(第三辑)

Wuhan Guangdian Luntan Xilie Wenji(Di-san Ji)

叶朝辉 主编

策划编辑:徐晓琦

责任编辑:谢婧

封面设计:原色设计

责任校对:马燕红

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

电话:(027)81321913

武汉市东湖新技术开发区华工科技园

邮编:430223

录排:武汉楚海文化传播有限公司

印刷:武汉鑫昶文化有限公司

开本:710mm×1000mm 1/16

印张:13.75

字数:293千字

版次:2016年10月第1版第1次印刷

定价:34.80元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

《武汉光电论坛系列文集》(第三辑)

编 委 会

主 任:

叶朝辉

副主任:

骆清铭 林 林 夏 松

编 委:(以姓氏笔画为序)

王 芳 冯 丹 朱 荇 孙军强 李进延 张智红 张新亮

周 军 唐 江 曾绍群 曾晓雁 谢长生

参 编:(以姓氏笔画为序)

王 健 王 磊 申 燕 杨孝全 杨振宇 李向宁 余 宇

沈国震 宋海胜 郜定山 夏 珉 徐 凌 郭连波 黄建忠

曹 强 屠国力 赖建军 戴江南 戴能利

编委会秘书:

施 华

2008年3月,武汉光电国家实验室(筹)(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, WNLO)发起并组织举办了“武汉光电论坛”系列学术讲座。截至2016年9月,该论坛已经成功举办了114期。

武汉光电国家实验室(筹)是科技部于2003年11月批准筹建的五个国家实验室之一,由教育部、湖北省和武汉市共建,依托华中科技大学,与武汉邮电科学研究院、中国科学院武汉物理与数学研究所、华中光电技术研究所等三家单位共同组建。武汉光电国家实验室(筹)是国家科技创新体系的重要组成部分,也是“武汉·中国光谷”的创新研究基地。

武汉光电国家实验室的定位是:以国家重大战略需求为导向,面向国际科技前沿,开展基础研究、竞争前战略高技术研究和社会公益研究。实验室建设目标包括:建成开放的国家公共实验研究平台;建成光电学科国际一流的科学研究与技术创新基地、国际一流人才的汇集与培养基地,以及国际学术交流与合作中心。此外,实验室还肩负着“探索跨部门、多单位组建国家实验室的运行管理模式”的重要使命。

作为光电领域的国家实验室,我们的中心任务是致力于光电领域自主创新能力建设。四家组建单位在优势互补、资源整合与共享的基础上,面向国家中长期发展规划和行业发展的重大需求,以社会 and 科技发展需求为主导,通过项目牵引,联合建立科研团队。除探索性研究外,重点开展光电领域竞争前战略高技术研究,并强调前瞻性、创新性、综合性,重视自主研制先进的仪器设备和开发新的测量分析方法。实验室强调学、研、产结合,一方面积极引导科研团队承接企业的课题,为企业发展解决难题;另一方面也鼓励科研成果通过工程中心和企业实验室实现技术转移。

根据国家实验室的定位和建设目标,我们强调“依托光谷、省部共建、资源整合、区域创新”,并为“武汉光电论坛”确立了“交融思想、砥砺创新”的宗旨。论坛邀请在光电领域取得重要学术成就的科技专家,面向光电学科与产业发展的重大需求,介绍光电学科前沿和专



业技术进展, 讨论关键科学问题与技术难点, 预测学科与产业发展趋势, 从而打造融汇光电智慧的思想库, 为促进“武汉·中国光谷”乃至全球的光电科技产业发展出谋划策。

为精益求精, 保证论坛的学术水平, 实验室制定了严格的流程, 指定专人认真组织和协调。每期论坛的筹备工作都超过一周, 旨在与主讲人充分沟通论坛要求和报告主题, 务求报告能紧扣主题, 介绍光电学科前沿和专业技术进展, 讨论关键科学问题与技术难点, 预测学科与产业发展趋势, 提供一份业界、项目管理者、学术界都感兴趣的热点问题的综述, 并能给相关行业或领域以启发。

“武汉光电论坛”目前已经引起业界的广泛关注, 专业人士纷纷慕名而来。为拓展知识传播途径、搭建信息沟通桥梁, 每期论坛的内容都会在有关部门和机构的网站上同步转发, 供相关研究人员下载。现将第 60~84 期论坛的主要内容整理成文, 并汇编出版 (第 1~59 期已于 2009 年和 2012 年分别出版), 借此使得所有信息对外公开, 以促进学术交流与合作, 引起共鸣。

感谢莅临“武汉光电论坛”并作出精彩演讲的各位教授和学者, 感谢长期以来为“武汉光电论坛”忙碌的武汉光电国家实验室 (筹) 办公室全体职员, 感谢参与“武汉光电论坛”的各位师生, 感谢为此文集付梓作出努力的华中科技大学出版社的编辑。没有你们的努力, “武汉光电论坛”的发展不会如此迅速; 没有你们的努力, 也不会有本文集的面世。感谢教育部、国家外国专家局“高等学校学科创新引智计划 (111 计划, B07038)”, 光电子技术湖北省协同创新中心建设专项, 以及华中科技大学校园文化品牌建设项目对“武汉光电论坛”的资助。

我们真诚希望能够通过本文集给大家带来一些思考和启示。知识的传递是一项崇高的事业, 是一种不尽的幸福, 更是一种无私的奉献。我们将不断完善“武汉光电论坛”, 通过学术交流与合作, 为大家奉献更加丰硕的成果。

武汉光电国家实验室 (筹) 主任

叶朝辉

2016 年 10 月

目录 contents

第 60 期 有机合成是光电子材料研究的重要工具

(Synthesis as a Key Tool in the Development of Novel and Improved
(Opto) Electronic Materials) /2

Ullrich Scherf

第 61 期 蓝相液晶显示：下一代颠覆性技术？

(Blue-phase Liquid Crystal Display: Next Disruptive Technology?) /16

Shin-Tson Wu

第 62 期 太阳能光催化制氢的科学机遇和挑战

(Research on Solar Hydrogen Production) /24

李灿

第 63 期 光纤参量器件研究进展

(Recent Advances in Fiber-Based Parametric Devices) /34

Colin J. McKinstrie

第 64 期 高温液滴外延生长先进光电材料

(High Temperature Droplet Epitaxy for Advanced Optoelectronic Materials) /46

王志明

第 65 期 光无线技术及其应用

(Optical Wireless Applications) /56

Mohsen Kavehrad



第 66 期 用于红外探测的极度非简并非线性光学

(Extremely Nondegenerate Nonlinear Optics for IR Detection) /66

David J. Hagan

第 67 期 用于下一代传感和光源的新型材料、光纤及器件

(Emerging Optical Materials, Fibres & Devices for Next Generation Sensor and Source Technologies) /80

Tanya Monro

第 68 期 非均匀偏振光场的应力工程及应用

(Stress Engineering and Applications of Inhomogeneously Polarized Optical Field) /86

Thomas G. Brown

第 69 期 忆阻器：一种具有革命性意义的技术

(Memristor: a Revolutionary Technology) /96

王智刚

第 70 期 燃料电池：从电催化到关键材料

(Fuel Cells: From Electrocatalysis to Key Materials) /102

庄林

第 71 期 四维超快电子衍射及显微成像：机遇与挑战

(Four Dimensional Electron Diffraction and Microscopy: Opportunities and Challenges) /110

仲冬平

第 72 期 变换物理学——原理与应用

(Transformation Physics: from Fundamentals to Applications) /122

Martin Wegener

第 73 期 基于垂直腔的通信波段短脉冲源

(Vertical Cavity Short Pulse Source Operating at Telecommunication Wavelengths) /128

Jean-Louis Oudar

第 74 期 构建 STT-RAM 的缓存结构以提升片上多处理器的性能

(Architecting STT-RAM Caches for Enhanced Performance in CMPs) /134

Chita R. Das

第 75 期 半透明有机太阳能电池

(Semitransparent Organic Solar Cells) /146

朱福荣

第 76 期 现场测量水下显微镜：一种海洋微生物观测的革新性技术

(In Situ Underwater Microscopy: A Transformative Technology for Observing Small Organisms in the Sea) /156

Jules Jaffe

第 77 期 GaN 基半导体新热点：从半导体照明到功率电子器件

(New Hotpoints of GaN-Based Wide Bandgap Semiconductors: from Solid State Lighting to Power Electronic Devices) /162

沈波



-
- 第 78 期 用于超快、高效系统的半导体纳米结构光子器件
(Semiconductor Nanostructure-Based Photonic Devices for Ultra-
fast, Power-Efficient Systems) /168

Osamu Wada

-
- 第 79 期 基于遗传学和光学技术的皮层环路解析
(Genetic and Optic Dissection of Cortical Circuits) /174

黄佐实

-
- 第 80 期 从玻璃到谷歌
(From Glass to Google) /180

David N. Payne

-
- 第 81 期 生物医学影像研究：展望未来
(Biomedical Imaging Research: Lookforward to the Future) /186

张艳天

-
- 第 82 期 光谱及其空间调控下的纳米结构材料合成技术研究
(Spectral and Spatial Control Technology in Nanostructure
Growth) /194

陆永枫

-
- 第 83 期 薄膜太阳能电池最新研究进展和挑战
(Status and Challenges of Thin-Film Solar Cells) /200

郇炎发

-
- 第 84 期 扩散光对大脑及乳腺的功能成像和监测
(Functional Imaging & Monitoring of Brain & Breast with Diffuse
Light) /206

Arjun G. Yodh

Ullrich Scherf 教授，德国高分子化学家。1988 年在德国耶拿大学化学系获得博士学位。1990—2000 年就职于德国美茵茨的马克思-普朗克高分子研究所，在 Klaus Muellen 教授的研究组从事共轭聚合物的合成研究。2000 年，他受聘到波茨坦大学担任教授，并于 2002 年到乌帕塔尔大学担任高分子首席教授。他的主要研究方向为半导体聚合物及大分子的合成及其在 OLED、有机固体聚合物激光、有机太阳能电池等方面的应用。他发明了梯形聚合物和全共轭嵌段聚合物，并在 1998 年和 2011 年分别获得 Meyer-Struckmann 研究奖和 Odysseus Senior Award，已发表学术论文 560 多篇、申请专利 14 个和出版专著 3 本。

**第60期****Synthesis as a Key Tool in the Development of Novel and Improved (Opto) Electronic Materials**

Keywords: conjugated polymer, organic light emitting diode (OLED), organic solar cell, morphology, self-assembly



有机合成是光电子材料研究的重要工具

Ulrich Scherf

近年来,有机半导体材料已经成功应用于发光二极管(OLED)、场效应管(OFET)、传感器和太阳能电池(OPV)等领域,吸引了世界各国科学家的关注。今天我将主要围绕应用于光电子领域的有机半导体材料的合成做一个简要的报告,介绍该领域的研究进展以及本课题组所做的一些工作。

1. 共轭聚合物的发展

20 世纪 70 年代, Shirakawa、McDiarmid 和 Heeger 合作研究发现,反式聚乙炔暴露在卤素蒸气中后,其导电率可得到惊人的提高。例如,若以碘进行处理,导电率可提高 7 个数量级(作为对比,不导电的聚四氟乙烯的导电率为 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$;未掺卤素的顺式聚乙炔的导电率为 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$;未掺卤素的反式聚乙炔为 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$;掺碘的反式聚乙炔的导电率为 $10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$;铜和银的导电率为 $10^8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$),并提出聚合物导电的孤子理论。他们在有机导电聚合物领域的这一开创性工作,奠定了有机导体/半导体的基础,因而分享了 2000 年的诺贝尔化学奖。有机导体/半导体也成为近年来研究的热点。

1.1 常见共轭聚合物及合成方法的进展

继反式聚乙炔之后,陆续合成出了各种共轭聚合物(单双键交替的聚合物),如聚吡咯(PPy)、聚茚(PF)、聚 3-烷基噻吩(PT)等,其结构式如图 60.1 所示。通过对这些共轭聚合物性质的研究发现,高分子量的聚合物($> 10\,000$)具有较好的导电性;为了获得较高的分子量,并且利于加工,都需要材料具有一定的溶解性。为了合成满足需要的有机导体和半导体材料,化学家们开创了各种新颖的合成方法:Wessling/Zimmermann/Gilch 法合成聚对苯乙烯(PPV);使用过渡金属(如 Pd、Ni、Cu 等)催化芳基-芳基、芳基-乙烯基、芳基-乙炔基耦合的各种人名反应,如 Suzuki 反应、Heck 反应、Sonogashira 反应、Still 反应、Yamamoto 反应等,可以合成聚对苯(PPP)、聚对苯乙炔(PPE)、聚噻吩(PT)、聚吡咯(PPy)、聚茚(PF),以及在有机太阳能电池中广泛应用的给体-受体交替共聚物;利用复分解反应可以合成 PPV、

PPE 以及聚酰胺 (PA) 等。通过图 60.2 所示的 Suzuki 反应或 Yamamoto 反应可以得到数均分子量高达 25 万的聚合物, 重复单元在 900 以上, 在常见溶剂如氯仿、甲苯、四氢呋喃等中, 具有优良的溶解性, 并且表现出良好的半导体特性。

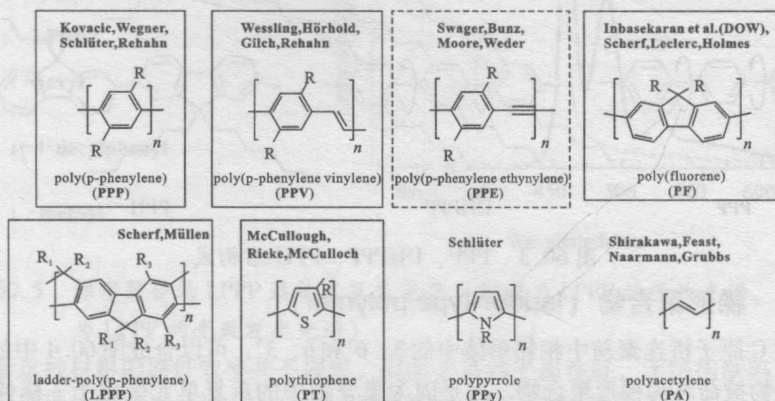


图 60.1 常见共轭聚合物结构式

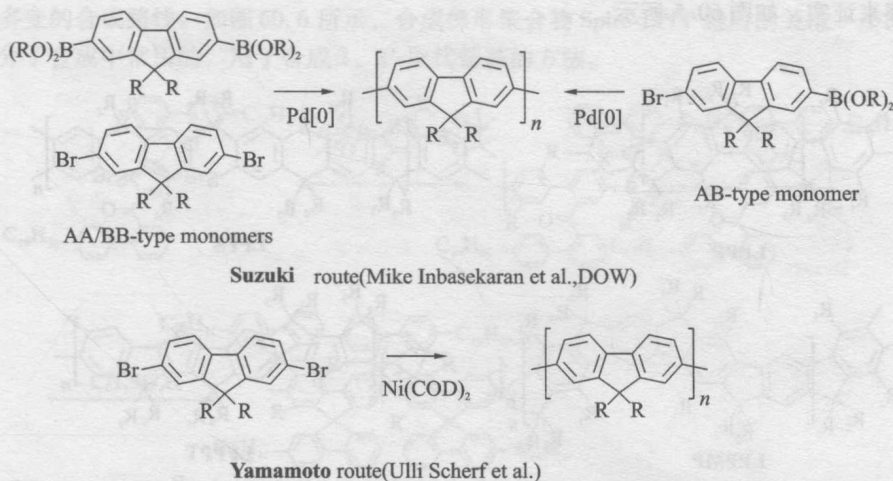


图 60.2 Suzuki 反应和 Yamamoto 反应合成聚芴的反应式

1.2 试管刷概念 (hairy-rod concept)

为了获得较高的分子量或者便于加工, 需要材料具有一定的溶解性, 这可以通过在聚合单体上引入柔性侧链来解决, 如烷基链。如图 60.3 中 DHPPP 所示, 直观地看, 整个分子犹如试管刷一样, 由刚性的主链和分散的侧链组成, 因而将这一分子设计理念称之为试管刷概念 (hairy-rod concept)。值得注意的是, 侧链的引入会产生空间位阻, 使相邻单体间的二面角增大, 如图 60.3 所示, 在 PPP 的 2, 5 位引入侧链, 将使

相邻苯环的二面角由 $15^\circ \sim 20^\circ$ 增大到约 80° ; 而在芴的 9 位引入烷基链, 在保证共轭聚合物溶解性的同时, 并不会造成显著的空间位阻, 能够使相邻的单体保持较好的共平面特性, 这对材料的半导体特性具有显著的积极影响。

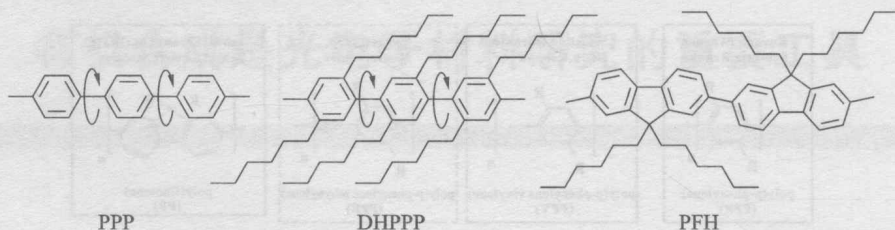


图 60.3 PPP、DHPPP、PFH 结构式

1.3 梯形聚合物 (ladder-type polymer)

通过 C 原子桥连聚芴中相邻单体中的 3, 6' 和 6, 3'', 可以合成图 60.4 中的 LPPP, 这种聚合物被命名为梯形聚合物, 这是因为聚合物中的重复单元像梯子一样伸展, 完全位于一个平面内, 因而具有更好的共轭效果。材料几乎不受位阻、热振动的影响, 即激发态具有较小的能量损耗, 这可通过材料吸收光谱与发射光谱间的较小的 Stokes 位移来证实, 如图 60.5 所示。

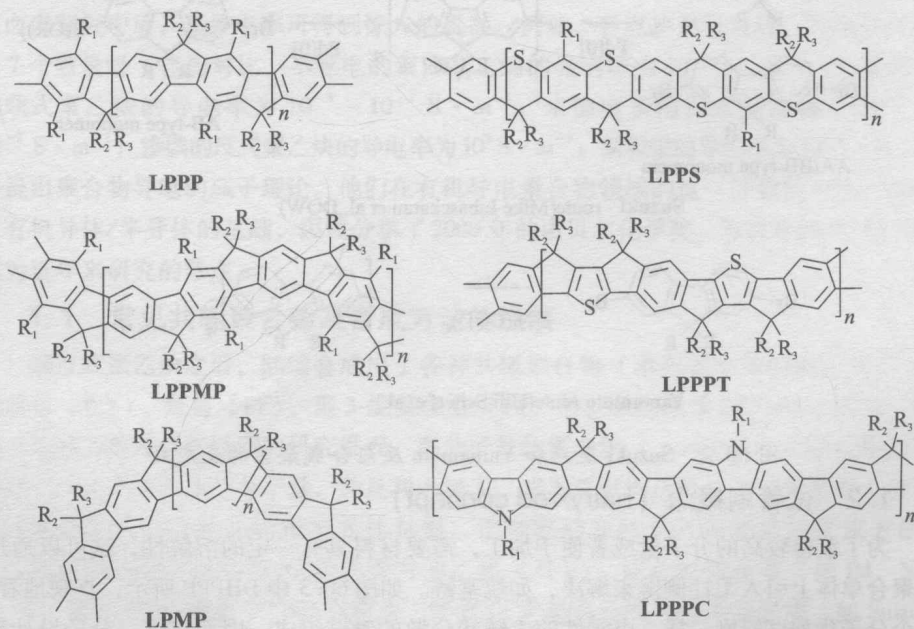


图 60.4 常见梯形聚合物的结构式

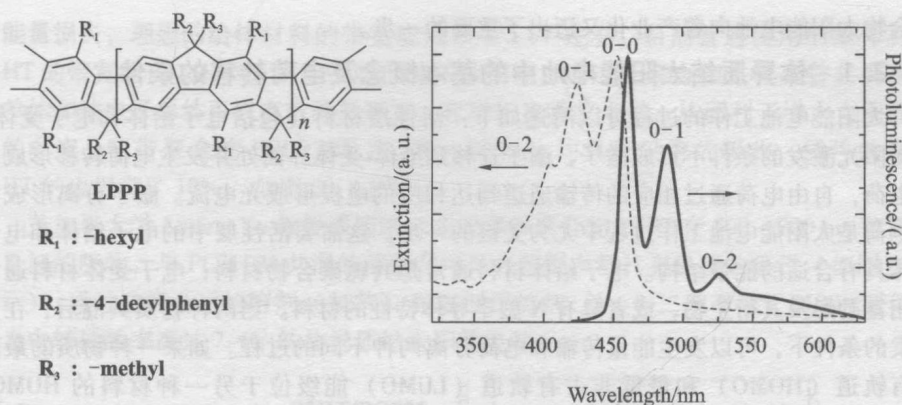


图 60.5 梯形聚合物 LPPP 结构式及其光谱 (虚线为 LPPP 的吸收光谱, 实线为 LPPP 的光致发光光谱)

尽管这种材料的器件效率并不理想,但由于其共平面性好,无结构缺陷,是研究有机半导体性能的理想材料。而且可以根据需要,利用不同的原子,如 C、N、S 等桥连相邻单体的不同位置,得到各种各样的梯形聚合物,如图 60.4 所示。同时我们可以将适用于小分子的合成方法用于合成新型的梯形聚合物,为梯形聚合物的合成提供丰富多变的合成路线。如图 60.6 所示,合成梯形聚合物 Spiro-LPPP 最后的关键一步即是小分子合成中常用的,用于合成 2,2'-取代螺茆的方法。

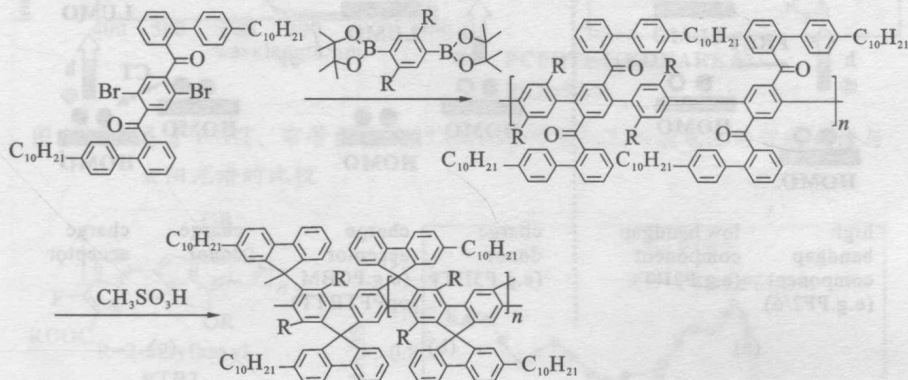


图 60.6 Spiro-LPPP 的合成路线

2. 共轭聚合物在有机太阳能电池中的应用

有机半导体材料已经成功应用于有机发光二极管、有机场效应管、有机太阳能电池等诸多半导体器件。本部分将主要就共轭聚合物在有机太阳能电池中的应用做简要介绍。聚合物太阳能电池由于具有材料易合成、来源广泛、制备过程简单、成本低、可挠曲等优点,成为新一代清洁能源发展的热点。2012 年初,加州大学洛杉矶分校的 Yang Yang 教授课题组报道了其已制备出转换效率达到 10.6% 的叠层太阳能电池,使

聚合物太阳能电池向着产业化又迈出了重要的一步。

2.1 体异质结太阳能电池中的基本概念及电荷转移的条件

太阳能电池工作的过程可以简述如下：活性层材料（包括电子给体和电子受体）在太阳光激发的条件下形成激子，激子迁移到给体-受体界面处并发生电荷转移形成自由电荷，自由电荷通过相应的传输通道到达相应的电极形成光电流。激子分离形成自由电荷是太阳能电池工作过程中尤为关键的一步。这需要活性层中的电子给体和电子受体具有合适的能带结构。电子给体材料通常是共轭聚合物材料；电子受体材料通常使用富勒烯及其衍生物，或者具有 N 型半导体特性的材料。当两种物质共混后，在光激发的条件下，可以发生能量传输和电荷分离两种不同的过程。如果一种物质的最高占有轨道（HOMO）和最低非占有轨道（LUMO）能级位于另一种材料的 HOMO、LUMO 能级之间，将会发生荧光共振（FRET）能量转移，即激子从带隙较宽的材料转移到带隙较窄的材料上，如图 60.7 (a) 所示，也就是激子被束缚在了窄带隙的材料上，这种情况是无法发生电荷分离的，无法形成光电流。只有当两种材料的 HOMO、LUMO 分别具有一定的能级差时，电子才会从给体材料的 LUMO 转移到受体材料的 LUMO 上（或者空穴由受体材料的 HOMO 转移到给体材料的 HOMO 上），从而形成自由电荷，产生光电流，如图 60.7(b)和图 60.7(c)所示。

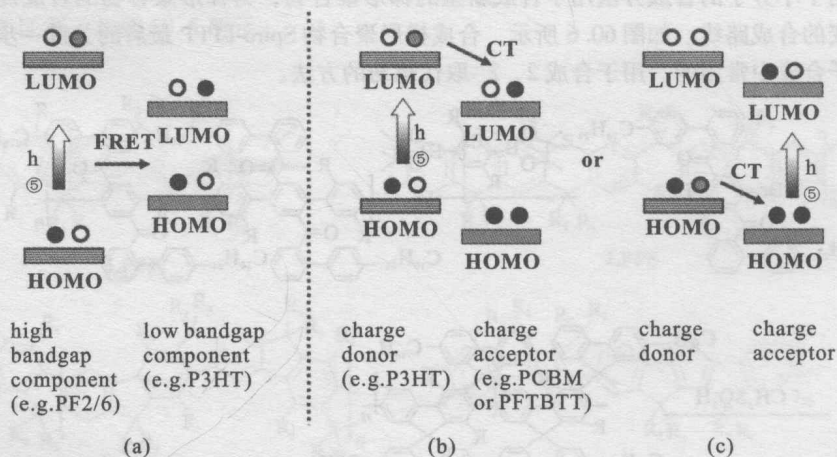


图 60.7 共混体系中能量转移和电荷分离过程能级结构示意图

有机太阳能电池通常采用三明治结构，即高功函的阳极与低功函的阴极夹着活性层的构造。而所谓的体异质结太阳能电池就是指活性层是由电子给体材料和电子受体材料共混涂膜，两种材料最终具有一定的相分离尺度，形成微观的异质结。这个结构的太阳能电池由于具有更大的给体/受体接触面积，易于激子分离形成自由电荷，是目前高效有机太阳能电池的主流结构。

2.2 窄带聚合物

太阳光的能量并不是均匀分布的，它在 700 nm 左右具有最大的能量密度，即太阳光谱中能量约为 1.7 eV 的光子所占的比例最大，考虑到太阳能电池中电荷转移过程中

的能量损失,理想的给体材料的带宽应该在 1.5 eV 左右。目前普遍使用的给体材料 P3HT 的带宽约在 2.1 eV,只能吸收部分的太阳光。通过在聚合物主链交替共聚富电子单体和缺电子单体可以有效降低带宽,有望拓宽吸收光谱,从而利于增大太阳能电池的电流,窄带聚合物 PCPDTBT 在 400 ~ 900 nm 均具有显著的吸收,器件效率比 P3HT 的也提高了 10%, 如图 60.8 所示。

芝加哥大学 Luping Yu 教授课题组合成的窄带聚合物 PTB7 在 500 ~ 700 nm 范围内有良好的吸收,与 PC71BM 共混的薄膜在可见光范围内都具有显著的吸收(如图 60.9 所示),通过选择合适的溶剂(氯苯)和溶剂添加剂(1,8-二碘辛烷, DIO)制备出了光电转换效率高达 7.4% 的体异质结太阳能电池。

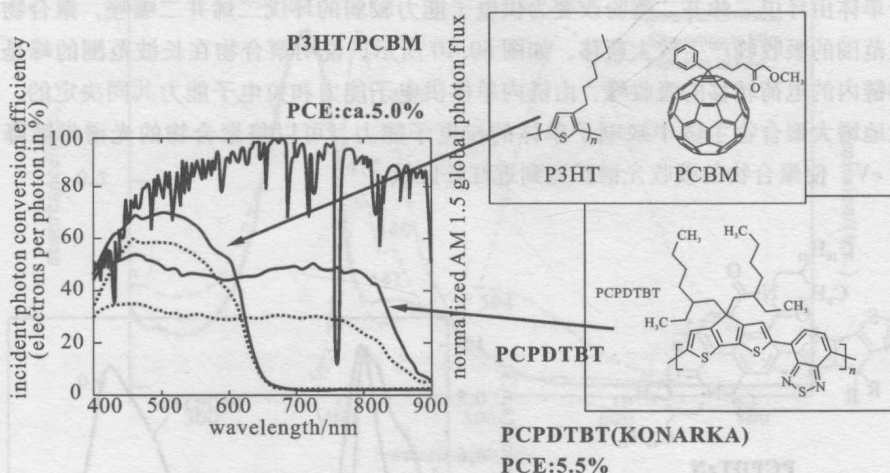


图 60.8 基于 P3HT、窄带聚合物 PCPDTBT 的有机太阳能电池的吸收光谱与太阳光谱的比较

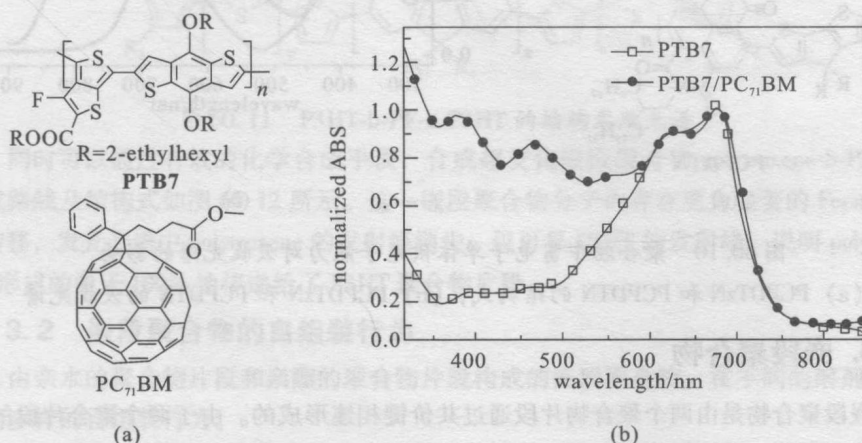


图 60.9 基于 PTB7:PC₇₁BM 太阳能电池中所用材料的结构式和吸收光谱