

Organic Electronics

有机电子学概论

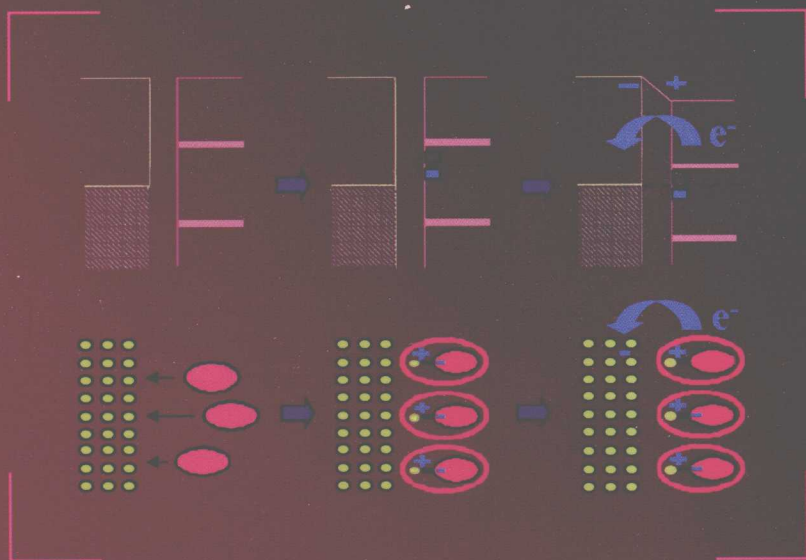
吴世康 汪鹏飞 编著

.....

.....

.....

.....



化学工业出版社

Organic Electronics

有机电子学概论

吴世康 汪鹏飞 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

有机电子学中涉及有机导体和超导体、有机半导体、有机绝缘体等方面的研究,目前有机电子学的研究主要集中在有机半导体等领域,相关的材料和器件的应用研究得到了日新月异的发展。

本书重点阐述了有机电子器件的材料、器件的制作和原理及所涉及的相关机制问题。主要内容包括:有机电子学的一般性讨论;光化学与光物理,以及有机电子器件中的材料及电子过程等。有机电致发光二极管(OLED);有机场效应晶体管;有机光生伏打电池;荧光化学敏感器;有机半导体激光器。

本书适合化学、物理、材料、电子学等领域的研究生及科研人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

有机电子学概论/吴世康,汪鹏飞编著. —北京:
化学工业出版社, 2010.1
ISBN 978-7-122-06909-2

I. 有… II. ①吴…②汪… III. 有机结构化学
IV. 0621.13

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第192592号

责任编辑:李晓红
责任校对:宋 玮

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张19¼ 字数512千字 2010年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:58.00元

版权所有 违者必究

前 言

在《有机电子学概论》一书即将出版之际，作者认为有必要将一些相关问题，简单地加以说明。

首先，是本书的书名。近年来“有机电子学”一词的应用十分广泛。不论在有关的学术专著、科学论文或商业广告上，都可见到大量的以“有机电子学”一词来泛称相应的材料，或相关器件的开发与研究。甚至，如 PPV 的发明人之一，英国剑桥大学的 R. Friend 教授，也在为“Physics Today”所撰写的文章“An Organic Electronic Primer”中以有机电子学作为文章的题目名称。因此，本书用《有机电子学导论》作为书名，似无不可。但仔细想来，它多少存在些问题。因为从内容上看，本书所侧重的是对有机电子器件的材料，器件的制作和原理，以及所涉及的相关机制问题的讨论。它与以研究电子元件、线路、网络等问题为主线的传统电子学，并不完全一致。因此，可以看出：用“有机电子学”来概括以有机分子和高分子材料为基的电子器件及相关问题，似乎并不全面。当然，在器件的制作中也会涉及对基本电子元件问题的一些讨论。

其次，本书是一本属于编著性的书籍。虽说书中的部分内容与作者过去的研究工作相关。但更多的内容则是参考和借鉴近年来国内外大量学者的研究论文和相关的综述文章。作者等不敢掠他人之美，特于此郑重地加以说明。

本书共分十章。前五章属于基础性部分，内容包括：有机电子学的一般性讨论；光化学与光物理，以及有机电子器件中的材料及电子过程等。由于电子材料与器件往往和光电子材料与器件相联系，如 OLED，有机半导体激光器，以及光生伏打效应——有机太阳能电池等。因此，本书特别对光化学及光物理相关的基础问题介绍，给以较多注意。同时也适当地对有关器件制作和器件工作中存在的诸如：有机异质结的形成；电子与能量的转移；有机材料中载流子的输运、等与物理及物理化学有更多联系的问题进行介绍。后五章则是对具体有机电子器件的讨论，内容包括：有机电致发光二极管（OLED）；有机场效应晶体管（OFET）；有机光生伏打电池；荧光化学传感器；有机半导体激光器等。值得指出的是：在对本书材料的组织上，除注意有关内容的介绍外，还对研究体系中所出现的某些新的科学现象比较重视。例如在器件内，在固体材料主-客体体系中所出现的新的能量转移机制等。这里可以看出：虽说“有机电子学”是一门应用性很强的学科，但在其研究和开发过程的大量工作中，仍然会对基础科学提供有价值的规律性结果。

在本书的写作过程中，承化学工业出版社编辑的大力支持与鼓励，使本书得以顺利出版，作者等深表谢忱。作者也衷心感谢中国科学院理化技术研究所对于本书出版所给予的出版经费的支持。

最后，必须提到的是：“有机电子学”不仅是一门新兴的学科，而且还是一门综合了诸如有机化学、导电高分子化学、材料科学、光化学与光物理、半导体物理学，以及界面物理与界面化学等多种学科交叉的边缘科学。限于作者的知识与水平，在本书的编写中，缺点与错误在所难免。尚祈读者不吝指正，是以为感。

吴世康，汪鹏飞

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 有机电子学的进展	1
1.2 有机电子材料的基本特征	4
1.3 有机半导体材料的结构	6
1.4 有机电子材料聚集体的行为特征	11
1.5 有机半导体(固体)中载流子的传输和极化子问题	14
1.6 有机电子器件生产制备的特点	17
1.7 展望	18
参考文献	18
第 2 章 光化学与光物理基础	20
2.1 引言	20
2.2 分子激发态的形成与衰变(辐射衰变与非辐射衰变)	21
2.3 分子的跃迁矩与分子内电子跃迁的选择规则	25
2.4 激发态的能量转移——Förster 转移、Dexter 转移以及其他转移机制	28
2.4.1 Förster 能量转移机制	30
2.4.2 Dexter 的电子交换能量转移机制	32
2.4.3 载流子捕获的能量转移机制	32
2.4.4 能量转移的敏化机制	35
2.5 激发态的电子转移——Weller 经验公式与 Marcus 的经典电子转移理论	36
2.5.1 Marcus 电子转移理论	38
2.5.2 电子转移的敏化问题: 有机分子的异质结	41
2.6 分子聚集态的光谱行为	43
2.7 偏振光的形成、检测与应用	46
2.8 瞬态光谱测定	48
2.8.1 闪光光解技术	48
2.8.2 时间相关单光子计数技术对荧光寿命的测定	50
参考文献	51
第 3 章 有机电子材料的合成、结构和性能	52
3.1 引言	52
3.2 高分子电子(半导体)材料	55
3.2.1 聚乙炔	57
3.2.2 聚对亚苯	60
3.2.3 聚亚苯基亚乙烯	62
3.2.4 聚杂环类 π -共轭导电聚合物	63
3.3 有机小分子电子(半导体)材料	66

3.4	电子给体与受体间的相互作用——电荷转移络合物的形成与“合成金属”	70
3.5	有机分子在不同基底上的沉积与聚集(晶体)结构的形成	73
3.5.1	吸附分子与基底间的相互作用	74
3.5.2	有机小分子半导体在基底上的成膜	75
	参考文献	79
第4章	具有荧光发射能力的有机化合物的光化学	81
4.1	引言	81
4.2	有机化合物发光过程的讨论	81
4.2.1	Stokes 位移和 Franck-Condon 原理	83
4.2.2	荧光量子产率与分子的刚性平面结构	84
4.2.3	分子荧光发射的物理参数	85
4.2.4	从分子势能曲线来讨论分子激发态的衰变行为	86
4.2.5	分子内电荷转移化合物的重要性及其电荷密度的分布	87
4.2.6	有关具有 π -共轭电子结构化合物的精细调节	88
4.3	典型化合物——芪激发态的衰变	90
4.4	具有反式苯乙烯类结构的发光化合物	92
4.4.1	化合物分子内电荷转移和发光的关系	93
4.4.2	分子结构的受阻和桥键的引入	93
4.5	扭曲的分子内电荷转移	96
4.6	环境因素对有机化合物发光行为的影响	100
4.6.1	溶致变色效应	100
4.6.2	溶剂和溶质的相互作用以及激发态偶极矩的测定	103
4.6.3	溶剂极性的经验性标尺	105
4.7	有机化合物的发光行为与溶剂极性的关系	107
4.8	发光化合物的分子构象和发光行为的关系	109
4.8.1	吡啶啉化合物	109
4.8.2	苯乙烯基吡嗪化合物结构受阻与其发光行为的研究	111
4.8.3	结构受阻的席夫碱类化合物	112
4.8.4	氧鎓盐化合物的发光问题	113
	参考文献	114
第5章	有机电子材料的电子过程	117
5.1	引言	117
5.2	有机电子器件电流-电压关系的两种基本模式	119
5.3	界面的电子结构与能级排布	123
5.3.1	界面电子能级的一些基本概念	124
5.3.2	真空能级的定义	125
5.3.3	金属与有机材料界面的电子结构	127
5.3.4	有机层能带的弯曲	134
5.4	XPS (及 UPS) 的简介与界面偶极的生成问题	135
5.4.1	XPS 的基本原理	135
5.4.2	UPS 研究界面的几个实例	138

5.4.3	有机-有机界面问题的讨论	139
5.4.4	真空能级位移变化的趋向和偶极层的来源	140
5.5	有机层内载流子的传输问题	142
5.5.1	无序诱导局域态模型	143
5.5.2	转移积分 t 的讨论	144
5.5.3	有关共轭高分子链极化子问题的讨论	145
5.5.4	有关态密度问题的讨论	146
5.5.5	高斯态密度	146
5.5.6	指数态密度	149
5.5.7	有机晶体材料中载流子迁移过程	150
	参考文献	151
第 6 章	有机电致发光二极管	153
6.1	引言	153
6.2	OLED 的发展历史概况	156
6.3	小分子 OLED 的器件结构	158
6.3.1	器件中的异质结和能级关系	158
6.3.2	染料掺杂的 OLED 和能量转移问题	159
6.3.3	OLED 器件的功能评价与功率效率	165
6.4	高分子的电致发光器件和发射磷光的 OLED	166
6.4.1	三重态激子的形成和发射磷光的 OLED	167
6.4.2	蓝色三重态发光化合物的研究及吸热的能量转移	172
6.5	器件量子产率的提高	176
6.5.1	器件的输出耦合	177
6.5.2	在电极与有机层间插入缓冲层以提高器件工作效率的问题	178
6.6	有关 OLED 的老化和破坏问题	178
	参考文献	179
第 7 章	有机场效应晶体管	181
7.1	引言	181
7.2	OFET 的基本结构模式和工作原理	184
7.3	OFET 中的各种影响因子	186
7.4	OFET 中的材料问题	188
7.4.1	聚合物材料	189
7.4.2	小分子材料	190
7.4.3	n-型有机半导体材料	191
7.4.4	电荷转移络合物与 TTF 型材料	192
7.4.5	单晶材料	195
7.5	OFET 源、漏电极的两种接触方式: 顶接触和底接触	196
7.6	OFET 器件的制备方法和应用	198
7.6.1	OFET 器件的制备	198
7.6.2	OFET 应用举例	202

7.7 结语	203
参考文献	203
第8章 有机光生伏打电池	206
8.1 引言	206
8.2 有机光生伏打电池的发展历史	208
8.3 有机光生伏打电池的材料问题	212
8.4 有机光生伏打电池的工作过程及光-电转换的基本原理	217
8.5 几种不同模式的有机光生伏打电池	221
8.5.1 单层及双层异质结的有机光生伏打电池	221
8.5.2 体相异质结的有机光生伏打电池	222
8.5.3 扩散双层异质结	223
8.6 有机光生伏打电池中的一些重要参数	223
8.6.1 开路电压	223
8.6.2 短路光电流	224
8.6.3 填充因子	225
8.7 器件制备工艺的讨论	226
8.8 器件的改进	228
8.8.1 扩大阳光的吸收范围	228
8.8.2 器件工程和载流子传输的改进	228
8.8.3 纳米尺寸形貌学对器件工作的影响	229
8.8.4 纳米形貌的控制	231
8.9 有机-无机复合光子天线系统	233
参考文献	235
第9章 荧光化学敏感器	238
9.1 引言	238
9.2 分子接受体的原理和设计	239
9.2.1 阳离子接受体	239
9.2.2 阴离子接受体	243
9.2.3 中性分子接受体	249
9.3 中继传递的机制和设计	254
9.3.1 光诱导的电子转移机制	255
9.3.2 光诱导的能量转移机制	258
9.3.3 因构型转变而引起发光变化的机制	259
9.3.4 其他的作用机制	261
9.4 有关报告器的讨论	264
9.4.1 稠环芳烃化合物	265
9.4.2 分子内共轭的电荷转移化合物	266
9.4.3 金属中心的发光体系	267
9.5 荧光敏感器的一些新进展	268
9.6 结语	270
参考文献	271

第 10 章 有机半导体激光器	273
10.1 引言	273
10.2 有机半导体材料和器件内的光物理问题	275
10.3 有机半导体材料的增益问题	279
10.4 激光共振腔	282
10.4.1 微腔激光器	285
10.4.2 Fabry-Perot 波导激光器	286
10.4.3 微环及微球共振器	286
10.5 衍射共振器	287
10.5.1 一维的分布-反馈共振器	289
10.5.2 二维的分布-反馈共振器	290
10.6 有机半导体激光器的制备	290
10.7 激光器的工作特征	292
10.7.1 激光器输出的功率问题	292
10.7.2 激光器激光的时间特征	293
10.7.3 激光器的使用寿命问题	293
10.7.4 激光器的光谱性质	294
10.7.5 激光光束的性质	294
10.8 一些有机固体激光器的实例	294
10.8.1 以 D-C 电驱动的有机小分子发光二极管的放大自发发光现象	295
10.8.2 以分布 Bragg 反射器 (DBR) 为共振腔的有机固体激光器	296
10.8.3 光激发的以分布-反馈 (DFB) 结构为共振腔的有机固体激光器	297
10.8.4 以电脉冲激发 OLED 所得高亮度电致发光为激发光源的尝试	298
10.8.5 以电激发的有机固体激光腔实例	300
10.9 结语	302
参考文献	302

第 1 章 绪 论

1.1 有机电子学的进展

无机半导体材料及其器件的研究,经历了半个世纪的发展、完善和成熟的过程,已经形成了一个完整的科学体系和巨大的产业结构。它无论在工业生产、科学研究、金融管理,乃至人们的日常生活等中,都产生了巨大的影响,并创造出巨大的财富。随着科学的发展,近二十年来,一种可与之相竞争、并在一定程度上可取代它的新的科学领域——有机电子学,也以多姿多态的形式出现在世人的面前,而其迅猛的发展速度和巨大的潜在应用能力,使人们对它不能不刮目相看。可以简单地回顾一下有机电子学的发展历程。人们对有机半导体材料电子性质的兴趣,可以追溯到 20 世纪中期。1960 年前后,美国的 Martin Pope 对一些模型化合物分子,如蒽等化合物的基态和激发态电子性质所做的经典研究,可以看作是有机电子学研究的先驱。而由 Pope 和 Swenberg 所撰写的专著《有机晶体和高聚物中的电子过程》^[1],迄今仍是有机电子学研究中杰出的基本教材。另一方面,20 世纪 60 年代后,人们对有机分子的电荷转移络合物(CTC)和光诱导电子转移问题的研究,以及对高分子半导体的合成和性能研究等,也得到了迅速的发展,而这些与有机电子学密切相关。正是在这些重要研究工作的基础上,于 20 世纪 80 年代,随着有机静电复印技术的发展,有机材料,如有机的光接受体和有机光导材料^[2,3],在光拷贝中的实际应用获得了巨大的成功。有机材料和无机硒一样,可在光照下,通过光诱导的电子转移引起材料导电能力的变化,使处于有机复印材料表面的静电逸出成像,从而实现静电复印。以有机材料为基的静电复印和激光打印技术的出现,说明有机电子学的科学水平和在工业上的应用已逐步走向成熟。

在有机电子学的发展进程中,具有里程碑性质的研究报道是在 1986 年和 1987 年由 Eastman Kodak 的 Tang 等^[4,5]提出的有机光生伏打电池(OPVC)和有机发光二极管(OLED)。在这两项工作中,Tang 等将有机的 p-型半导体材料(电子给体)和 n-型半导体材料(电子受体)相互结合,构成了有机的异质结(Hetero-junction),并分别通过光的激发或电子与空穴的注入,实现有机器件的光/电转换和电致发光(见图 1-1),为有机电子材料的实际应用打下了坚实的基础。此外,基

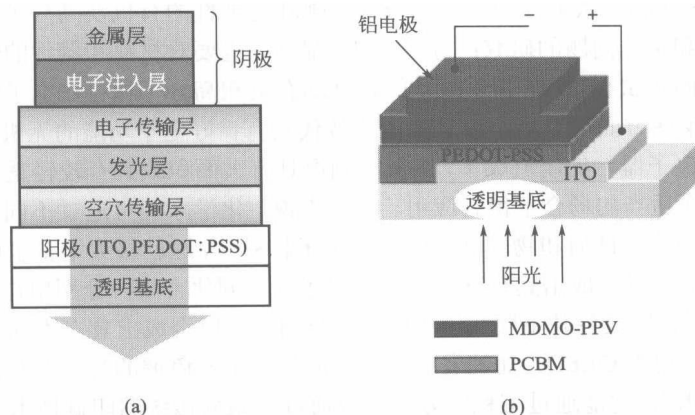
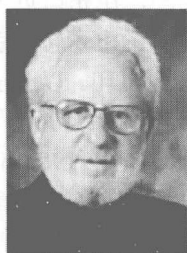


图 1-1 OLED (a) 与 OPVC (b) 的结构示意图

于有机半导体材料的场效应晶体管 (OFET) 也于 1986 年前后出现^[6], 当时, 还只是一种由聚噻吩共轭高分子材料所构成的器件。至此, 作为有机电子学中具有代表性的三类有机电子器件都已脱颖而出, 为以后有机电子学的发展奠定了基础。

有机电子学及其材料所以能受到半导体电子工业的青睐, 是因为有机材料具有一系列十分优异的特性, 如它具有广泛可调对光波的吸收能力、光致发光能力 (存在着易于变动的能隙) 以及在不同有机溶剂中具有很宽范围的溶解度 (即具有良好的加工性) 等。同时, 这些特性可以通过化学合成和修饰的方法, 实现精细的调节, 而这种可调节的能力将十分有利于在器件制备中, 满足某些特殊的需要。另一种显著的特性是它的加工性。高分子溶液的涂层不仅可方便地在一系列不同的基体上实现大面积的制作, 同时还可允许如通过印刷技术来实现器件的批量化生产。而有机材料所具有的良好机械柔顺性, 则允许人们能方便地制造出具有不同形状的电子器件, 适宜于在不同场合下应用。而和材料的易于加工性相关的, 则可以降低生产成本。目前, 采用由“像数阵列”法所制得的 OLED, 已在高性能显示器的制造上得到广泛的应用, 并已接近大规模的生产能力。

有机电子学及相关材料与器件的问世和迅速的发展, 并非是孤立的事件, 它与一系列学科, 诸如半导体科学、光化学与光物理学、有机导体与导电材料、以及有机半导体聚合物材料等的研究和进展密切相关。如上面提及的首次用于 OFET 的有机半导体活性层材料——聚噻吩, 就是导电聚合物家族中的成员之一。由于共轭高分子材料所具有的特征导电能力, 显然, 它将在有机电子学中占有重要的一席^[7]。剑桥的科学家们^[8,9] 在 1990 年提出的由高分子材料所构成的聚合物发光二极管 (PLED), 也是很好的例子之一。正因如此, 在导电高分子领域中, 做出重要贡献的三位科学家 Heeger、MacDiarmid 和 Shirakawa, 获得了 2000 年诺贝尔化学奖^[10]。



Alan J. Heeger

Alan G.
MacDiarmidHiderki
Shirakawa

在有机电子学领域中, 人们致力于对合成的共轭和功能性的有机及高分子化合物以及由它们所构成的相关器件和工艺问题的研究; 与此同时, 显然, 也要对材料和器件的性能和功能特征进行物理和化学方面的测试与表征。最终的目的是推动有机和高分子材料在电子学的各个不同领域中得到应用, 即在某些方面用有机材料来补充或替代具有良好电子功能的无机半导体材料, 从而能更大幅度地降低电子器件的制造成本, 以及能制得具有大面积或具有较轻重量的和良好柔顺性的电子材料, 使之在适当的场合下得到应用。一般来说, 化学家们可通过不同的合成技术, 合成出无限多的具有不同化学性质和物理结构的有机电子材料^[11], 这就极大丰富了可应用的电子材料的内容。例如: 人们可以合成出具有富电子和缺电子的不同化合物, 分别用作不同类型 (p-型和 n-型) 的半导体材料, 以及各种不同载流子的传输材料; 可以合成出具有不同共轭程度的分子内电荷转移化合物, 应用于 OLED, 而能发射出不同波长和不同色调的光; 当然也可合成出可溶性的有机半导体“墨水”, 它能通过沉积的方法, 或通过一系列传统的印刷技术, 来实现器件的图像化加工和生产 (例如采用喷墨印刷或丝网印刷术等)。所有这些都表明, 有机电子材料具有丰

富的内容, 存在着一系列有望进一步推动有机半导体材料发展的契机。许多有机半导体材料在器件中是以薄层的形式^[12]进行工作的, 从而可构成高分子或小分子有机材料的薄层结构和异质结。但是为提高器件的工作效率, 近年来也发展出所谓的“体型”(bulk)结构的器件形式^[13](将在本书有关章节中介绍)。这些都充分表明在有机电子学领域中, 与传统的无机材料相比, 不仅存在大量可供利用的新型材料, 同时在器件的制作工艺上, 也存在多种可供选择的方法。这是有机电子学材料和工艺学上的一大优点。当然, 与传统的无机半导体电子材料相比, 目前的有机半导体电子材料还存在许多不足之处。一个明显而突出的问题是, 它的载流子迁移率比无机材料要低几个数量级。因此还不能设想, 在不久的将来, 能将有机半导体材料应用于要求高速运转的器件之中。但有机材料仍然可在某些重要的应用场合大显身手, 可与无机材料在电子技术领域中相互补充, 发挥它的作用。同时, 由于有机电子材料还存在上述不足, 也促使人们来进一步研究出现这类现象的原因, 包括对不同材料所具有的不同载流子的传输机制, 即所谓的有机材料的电子过程问题的深入研究^[14,15]。

在大量的有机电子材料中, 除上述的共轭导电高分子外, 并芳类化合物也是备受人们关注的材料, 如并戊苯^[16]、并四苯^[17]等已被认为是在大量类似低性能的材料中所发现的一类具有多种用途的有机材料。目前, 以并戊苯为活性材料所构成的场效应管(见图 1-2), 其载流子迁移率已超过 $10 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。

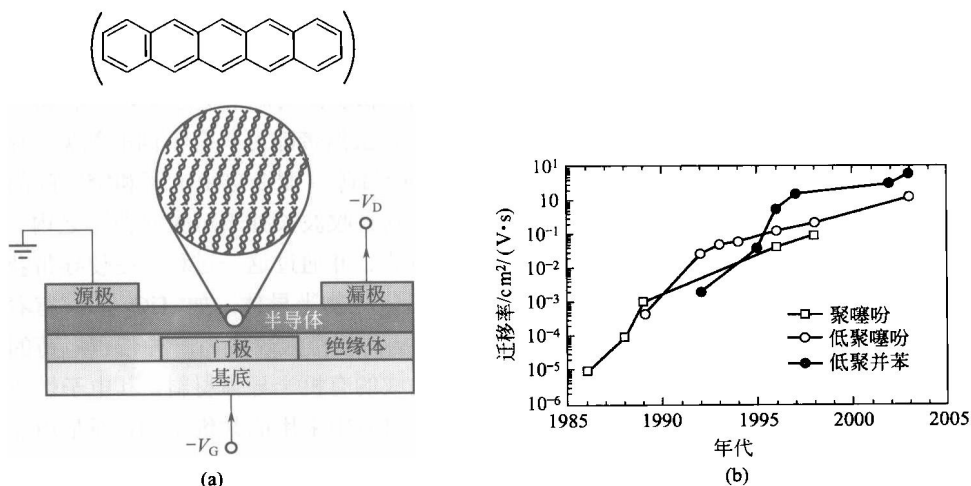


图 1-2 以并戊苯为活性层的 OFET 结构示意图 (a) 以及并戊苯等有机材料迁移率的逐年增长情况 (b)

在有机电子学领域中, 对场效应管器件的研究具有特殊的意义。它不仅可在平板显示中作为控制元件应用, 也可在如无线电频率的“信用”卡(Radio frequency identification card, RFID)中^[18,19], 作为重要的元件之一而得到应用。另外, 有机场效应晶体管还可对测定有机半导体材料的某些重要参数(如迁移率等)发挥重要的作用。

应当看到, 在有机电子学领域中, 具有优良空穴和电子传输性能的许多有机半导体材料, 已在大面积的有机光伏打器件^[20,21]中得到广泛的应用。在太阳能光/电转换中应用有机材料, 同样可以得到大面积的器件, 以代替传统的硅基太阳能电池。而轻质的有机材料, 则使这类器件可方便地进行迁移和搬运, 这无论是在军用或民用上, 都是富有吸引力的。目前, 某些以共轭高分子为基的太阳能电池, 其效率已超过 4%。

有机电致发光材料^[22,24]作为平板显示器件（如 OLED、PLED）用以代替液晶显示，不仅可大大降低能耗，提供更宽视角和更薄、更柔顺的显示器件外，还可在照明灯具工业上提供低能耗、长寿命的照明光源或灯具。有人认为，照明器材从高能耗的白炽灯发展到弧光（放电）灯是一个重大的进步。而目前的 LED 和 OLED 的应用，则应看作是照明领域的一场革命。此外，有关对不同激励方式的有机固体激光器的研制，目前也已成为有机电子学研究中一个十分重要的研究方向。由于激光器作为一种特殊的光源和能，在许多方面如通信、仪表、医学、军事等领域得到应用。

有机半导体材料的另一独特功能还被开发应用于传感器领域^[25]。用于公众场合要求对有害（剧毒或易爆燃）物种能准确进行识别的灵敏传感器件，对近年来为防止恐怖袭击有着重要意义。

随着新型有机和聚合物半导体材料的不断涌现，以及有机电子学研究工作的日益发展和进步，具有各种不同功能的有机电子学器件将会持续不断地问世，如新型的信息贮存材料等，有机电子学的发展将给人们提供一个十分重要而崭新的机遇。

1.2 有机电子材料的基本特征^[1]

在有机电子材料中，有机半导体材料占有特别重要的位置，因此它也是本节中要重点讨论的，特别是有关材料的载流子传输问题。对于无机半导体材料，由于它们是典型的共价键结合的原子晶体，属于强的相互作用体系。因而可采用能带理论对载流子的传输机制加以描述。对于理想的半导体材料，其能带结构是由带隙分离的导带和价带所组成；而带隙的大小则随材料特征而有所变化。如硅的带隙为 1.12 eV，而砷化镓的带隙为 1.4 eV。虽然带隙可具有不同的类型（如间接的或直接的），为简单起见，此处所讨论的材料都限于直接带隙（即以自由电子和空穴间的光跃迁为准）。许多典型无机半导体材料的带隙在 1 eV 左右，其吸收波长处于可见光范围之内，即可见光已具有足够的能量，可激发材料价带中的电子进入导带；并通过这一过程，在使导带获得一个电子的同时，价带产生一个空穴（应当指出，一些无机氧化物半导体，如 TiO_2 等，有着较宽的带隙）。由于所产生的空穴可接纳价带中的其他电子，从而使空穴表现为一种带正电荷的独立载流子的行为。但对于共轭的有机分子和导电聚合物所构成的有机半导体材料，其电子性质和无机半导体有着很大的不同。这类材料的构成不是通过无机材料中采用的共价结构，而是由非共价的弱相互作用力所构成，形成了有别于原子晶体的分子晶体。由于有机分子或导电聚合物材料缺乏实现能带结构所需共价结合的要求，因而这类材料的半导体性质应认为与分子中存在着大的共轭 π 结构有关。这种大的 π 结构使得电子在分子中是离域的。它是由原子中 p_z 轨道的相互作用，而形成所谓的成键（ π ）轨道和反键（ π^* ）轨道。而具有较低能量的 π 轨道类似于价带，而有着较高能量的 π^* 轨道，则类似导带。两个轨道能级间的能量差，即为决定材料光学性质的带隙。许多有机与高分子半导体材料的带隙处于 1.5~3.0 eV 之间，这是十分理想的可见光的频率范围，同时将这类材料用作太阳能电池也是十分合适的。然而从有机分子和导电聚合物所构成的固体材料而言，其电荷传输的机制和无机材料有着很大的不同。由有机分子和导电聚合物所构成的固体材料，虽说组成材料的每个分子结点均具共轭结构，允许载流子在分子结点内实现离域，但由它所构成的固体材料却并非是整体离域的。因此，对于这类材料载流子的传输机制，应是载流子在晶体内各定域结点间的跳跃机制（图 1-3），这就限定了有机和高分子材料的载流子迁移率大大低于由无机材料所构成的体系，因而成为有机或高分子电子材料的一个重要薄弱环节^[26]。

在有机或聚合物材料中,通过光激发而使一个电子从分子的 HOMO 轨道跃迁进入 LUMO 轨道,由此而形成的(偕生的)电子/空穴对,则被束缚于一个分子内,它们在材料中的运动或迁移也是成对地进行。这种偶合体可称为激子(Exciton),或更明确地称为 Frenkel 激子。它对材料以及所构成器件的电子性质和行为,起到了关键性的作用。但是要指出的是,在常规的无机半导体中,因光激发而产生的电子/空穴对(被称为 Wannier 激子),它们比有机材料所形成的 Frenkel 激子的束缚能小,因而能方便的彼此分离,并流向其对电极,实现电荷分离。然而在有机或导电高分子体系中,由光照所产生的电子/空穴对两者间有着较高的束缚能,因此它们的分离相对就比较困难。表 1-1 中列出了无机及有机半导体材料的一些基本性质的数据。

无机半导体材料与有机半导体材料因光激发而生成激子的情况,如图 1-4 所示。

表 1-1 无机及有机半导体材料的特征与性能上的差异

性 质	无机半导体	有机半导体
形成晶体时的相互作用	共价相互作用 (2~4 eV)	范德华力 ($10^{-3} \sim 10^{-2}$ eV)
载流子传输机制	能带机制	跳跃机制
迁移率(室温)/[$\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$]	100~10000	$10^{-5} \sim 1$
激子名称	Wannier-Mott	Frenkel
激子的束缚能	约 10 meV	约 1 eV

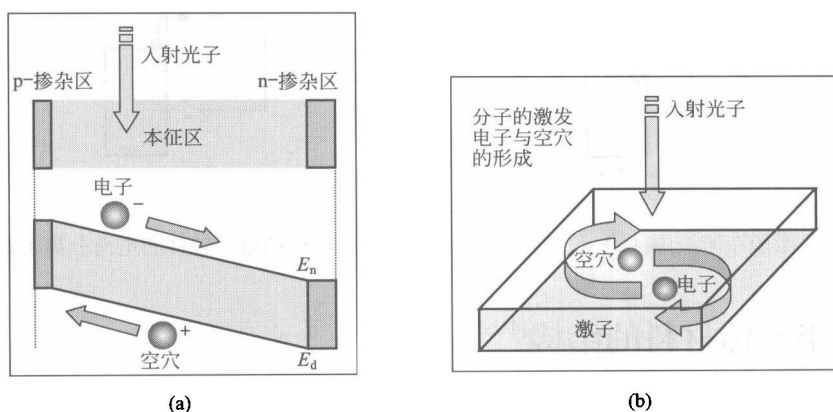


图 1-4 在无机半导体材料 (a) 和有机半导体材料 (b) 中因光激发而生成激子的情况

对于无机半导体材料,激子的形成是通过光激发将价带上的一个电子通过跃迁而进入导带,同时使价带中产生一个空穴,形成了 Wannier 激子 [图 1-5(a)]。Wannier 激子是无机半导体材料中典型的激子,它可在很宽的晶格结点范围内存在,直径可达 10 nm (100 Å),显然其载流子间的束缚能较小(约 10 meV)。然而对于有机半导体材料,通过辐照生成的则是 Frenkel 激子 [图 1-5(b)],它是通过有机分子吸收光子,引起电子从分子的 HOMO 轨道向 LUMO 轨道的跃迁而形成的(即形成分子的激发态)。Frenkel 激子是有机半导体材料中的典型激子,其直径约 1 nm,而束缚能则远大于前者,可达 1 eV。(有机材料也可通过载流子的注入而得到激子,但是否生成的:先为

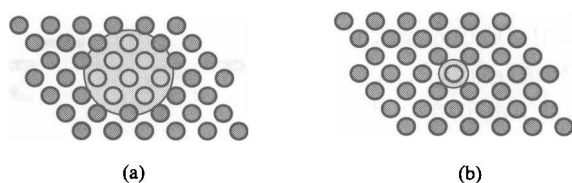


图 1-5 在晶体材料中 (a) Wannier 激子和 (b) Frenkel 激子的形成示意图

Wannier 激子，然后再形成 Frenkel 激子，尚待进一步研究）。由于后者比前者有着大得多的束缚能，因此，如果要使 Frenkel 激子实现电子/空穴对的分离，就必须借助于分子间的光诱导电子转移，或异质结的帮助方能实现。在器件中，则是要借助于由两种异质材料（电子给体与电子受体材料）所构成的异质结来实现电荷分离（有关此将在光诱导电子转移问题的章节中详细讨论）。这充分说明要从激子中取得有用功时，必须要将激子放在一定的界面上，实现激子的电荷分离，方能使正、负电子分别从不同电极向外传输（如图 1-6 所示）。

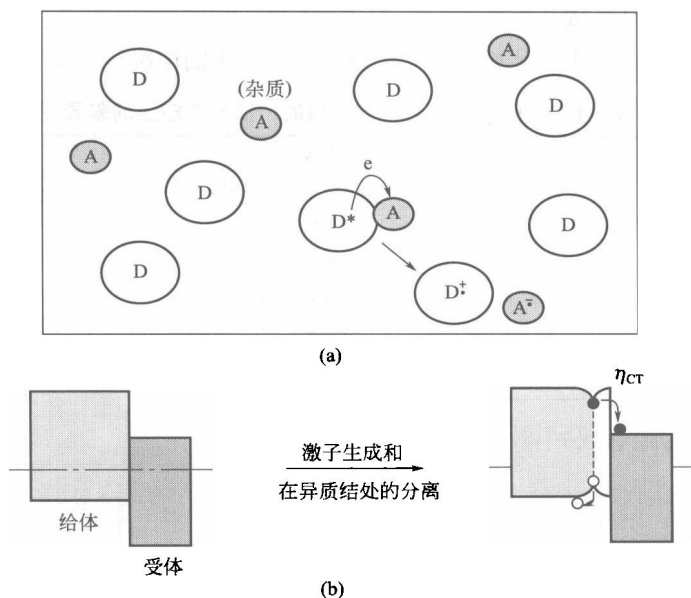


图 1-6 激子在溶液中 (a) 和在固体材料 (b) 异质结处的电子转移和电荷分离示意图

1.3 有机半导体材料的结构^[10,27]

长期以来，有机材料在电子工业中的应用，都是以作为绝缘或介电材料的形式出现的。这是因为以 σ 键构成的这类化合物的结构中，电子并非离域，这就决定了它们在用作电子材料时，起到的只能是诱导感应的电容器作用，而不能有效地传输电流。有机化合物是由碳与其他元素，通过化学键而相互连接并组织起来的分子或高分子化合物。对于化学键的形成，又联系到轨道理论问题——即原子轨道和分子轨道。按量子力学的说法，原子轨道是对接近于原子核处的电子密度概率的描述。电子在原子核的周围存在着 s、p、d、f 等轨道。其中，s 轨道能量最低，呈球状，而 p 轨道则呈哑铃状。每个轨道最多可有两个电子，即所谓轨道的充满。而按 Pauli 独占原理，每个轨道则可被两个自旋方向相反的电子所占有。另外按 Aufbau 原理，电子总是首先占据那些能量最低的轨道。由于碳原子的原子序为 6，它有 6 个电子，电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$ (如图 1-7 所示)。

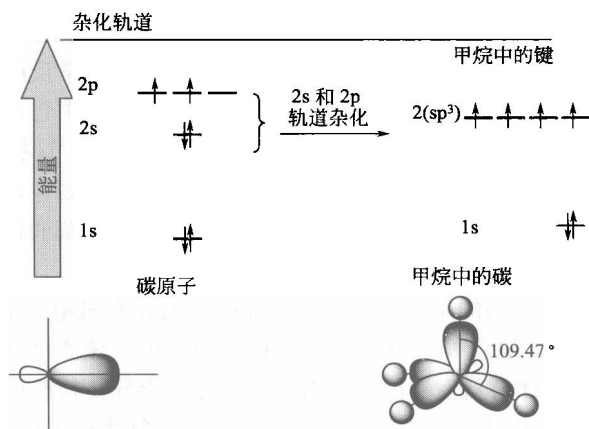
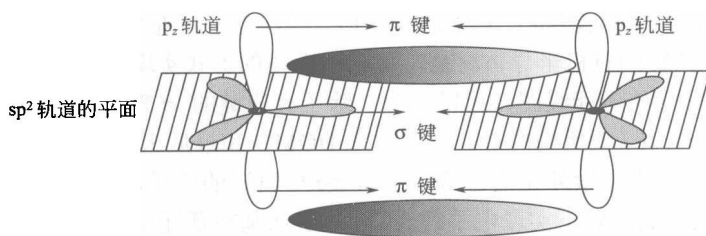
图 1-7 碳原子轨道及其 sp^3 杂化轨道

图 1-7 的左上侧为碳原子中电子在不同轨道上的分布状况;而右侧则为碳原子在甲烷分子中,电子经杂化而形成的所谓 sp^3 杂化的分子模式。所谓 sp^3 杂化就是将一个 s 轨道上的电子和三个 p 轨道上的电子混合而构成能量相等,并具有四面体构型的 sp^3 轨道。图中还可见到,碳原子所形成的 sp^3 杂化轨道间分别具有 109.47° 的角度。按原子轨道重叠,体系能量降低的观点,它可与 4 个氢原子的 $1s$ 轨道相重叠,而形成 CH_4 分子。如图 1-7 所示。

碳原子除了有 sp^3 杂化外,还可有 sp^2 杂化。碳的 sp^2 杂化和 sp^3 杂化一样,也有一大一小两个通过中间结点而分开的电子密度突出部。此外,它还有一个垂直于 sp^2 平面的 p_z 轨道。当碳原子的 sp^2 轨道和相邻碳原子的 sp^2 相重叠时,可以生成一个 σ 键,而上述的 p 轨道也可和其相邻碳原子的 p 轨道间发生重叠,而形成所谓的 π 键 (如图 1-8 所示)。

图 1-8 由相邻 sp^2 杂化碳原子 p_z 轨道重叠而形成的 π 键

按照上面的讨论,如果将形成 π 键的结构单元相互连接起来,则可得到在主链上单键和双键交替出现的共轭高分子化合物。也就是所谓的具有共轭结构、电子离域的大 π 键体系。如目前已合成得到的聚乙炔、聚苯乙炔、聚亚苯基乙烯、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等导电高分子材料。正是由于这些材料的出现,为有机半导体科学的问世奠定了重要的物质基础。图 1-9 列出的为聚乙炔的结构。

1977 年 Heeger、MacDiarmid、Shirakawa 等^[28]在上述的基础上,研究了聚乙炔高分子的掺杂问题,提出所谓氧化还原的化学掺杂过程,如下式:



聚乙炔经上述的掺杂修饰后,可使其电导率从 10^{-10} S/cm 提高到 10^5 S/cm ,并使材料在电池制造、静电流失以及电磁屏蔽等方面得到应用。这样

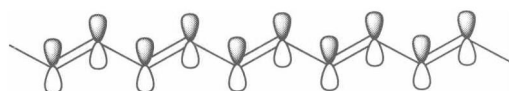


图 1-9 聚乙炔高分子链单双键交替的共轭结构