

有机功能材料的进展*

吴长勤[†] 孙鑫

(复旦大学理论物理研究中心 上海 200433)

摘要 介绍了新学科——有机功能材料的发展动态,分析了此学科兴起的原因,具体说明了下述7个方面的进展(1)有机发光(2)有机场效应管(3)塑料电子学(4)有机激光(5)量子霍尔效应(6)有机超导(7)有机光生伏打效应.最后指出该学科存在的问题.

关键词 有机学 塑料电子学,有机超导,发光高分子

PROGRESS OF ORGANIC FUNCTIONAL MATERIALS

WU Chang-Qin[†] SUN Xin

(Research Center for Theoretical Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract This paper reviews recent progress in a new field centered on organic functional materials. The main achievements include: (1) organic luminescence, (2) organic field effect transistors, (3) plastic electronics, (4) organic lasers, (5) quantum Hall effect, (6) organic superconductivity, (7) organic photovoltaic effect. The motivation and challenges in this field are also pointed out.

Key words organics, plastic electronics, organic superconductivity, luminescent polymer

世纪之交,出现了一门快速发展的交叉学科“有机学(organics)”,主要研究有机光电功能材料和器件,它是由凝聚态物理、有机化学、高分子材料、光子工程、微电子工程等学科相互结合而形成的.有两件事表明此门新学科已受到普遍重视:第一件事是在2000年底,美国的Science杂志评选出十大科技成就,第四项是“有机学”;第二件事是在2001年,在纪念颁发诺贝尔奖100周年之际,科技界对评选诺贝尔奖的标准进行了一场争论.一种观点认为,近年有些授奖的内容虽属最新突破,但过于专门,与科技发展的主要方向和社会群众的认知程度产生了距离,这种倾向应该扭转.这种意见在2000年的物理学奖和化学奖中体现了出来.这次,不是授予近一两年在专门课题上的突破,而是奖励近几十年来重大的科技发展方向.物理学奖授予20世纪五六十年代开始的“微电子学”研究,化学奖授予20世纪70年代开始的“导电高分子”研究.

“导电高分子”的发现^[1]开辟了一个新的研究领域,有机高分子例如橡胶、塑料、尼龙等都不导电,在电气工业中广泛地用作优质绝缘材料.20世纪70年代,美国宾州大学的物理学家A. Heeger与化学家

A. G. MacDairmid合作研究新的导电材料,有一次在他们访问日本时,遇到高分子合成专家白川英树,他正在研究将聚乙炔粉末制成薄膜,他们就请他去美国合作.不久他们发现,通过掺杂可使不导电的聚乙炔高分子薄膜变成良导体.同时还发现,此种有机导体中的载流子不是无机导体中熟知的电子和空穴.他们又与理论物理学家J. R. Schrieffer和苏武沛合作,发现导电高分子中是一种新的载流子“孤子”(Soliton)^[2].由此可见,此新领域从一开始就是多种学科交叉结合而形成的.

有机光电材料和器件的兴起不是偶然的,这是由于有机分子有一系列的特点,它们在发展光子信息科学技术上具有如下优势(1)有机分子种类繁多,化学结构易于改变,这有利于材料和器件的设计,制备出具有所需功能的分子(2)有机高分子既能导电,又能发光,便于光电集成(3)制备简便,可通过化学反应进行制备(4)可制成大面积、完全柔

* 国家自然科学基金(批准号90103034)资助项目
2001-09-20收到

[†] 通讯联系人. E-mail: cqwu@fudan.ac.cn

性的器件 (5) 单个的有机分子可具有一定的光电功能, 便于制造分子器件. 分子的尺度是纳米, 这可大大提高器件的密集度, 也是纳米技术的重要组成部分 (6) 在物理上, 无机半导体与有机晶体还有一项重要差别. 前者为共价键结合而成, 后者由范德瓦耳斯力结合. 前者键结合力比后者强得多. 对于共价键, 表面层要出现悬空键 (dangling bond), 于是前者在能隙中有大量的表面态, 后者则没有. 当载流子密度变化时, 费米面要移动. 对于无机半导体, 由于能隙中存在大量的表面态, 费米面不能从价带移动至导带, 只能在价带 (注入空穴, p 型) 或导带 (注入电子, n 型) 中移动, 这是单极性的. 对于有机晶体, 费米面可从价带移动至导带, 既可注入空穴成为 p 型, 也能注入电子成为 n 型, 是双极性的 (ambipolar).

近年来, 有机学的发展非常快, 本文根据已报道的内容作一简要介绍. 新的成果还在不断涌现, 请读者及时注意. 例如, 在本文初稿完成之际, Science 和 Nature 在网上又报道了一项重要进展 (2001 年 8 月 30 日): 用甲烷掺入 C_{60} , 使超导转变温度从 52K 提高到 117K. 本文作者随即对第 6 节作了补充修改.

1 有机发光

继 20 世纪 80 年代发现有有机小分子的电致发光 (electroluminescence) 以后, 1990 年发现了电致发光高分子, 其典型是 PPV (poly phenylene vinylene)^[3]. 在这类高分子薄膜两边镀上电极, 加上数伏电压, 即能发光. 对 PPV 接上不同的侧链, 可发出不同颜色的光 (见图 1). 其亮度可高达数万 nit (烛光/米², 普通日光灯的亮度是几千 nit, 电视的亮度是 100nit), 寿命已达几万小时 (300nit 下), 发光效率为几十 lm/W. 由于高分子薄膜是完全柔性的, 面积可做得很大, 因而可制成大面积的任意弯曲的彩色显示器. 与液晶显示相比, 后者不发光, 需要背照明, 因而视角很小; 前者自身发光, 视角不受限制. 利用高分子发光制成的电视、移动电话、摄像机的样品已经问世.

2 有机场效应晶体管 (Field Effect Transistor, FET)

用来制造电子器件的材料, 对它的迁移率 (mobility) 有较高的要求. 对于一般的高分子, 由于分子排列的无序性, 加上含有大量杂质和缺陷, 其迁移率很低, 只有 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 远不能达到制备电子器件

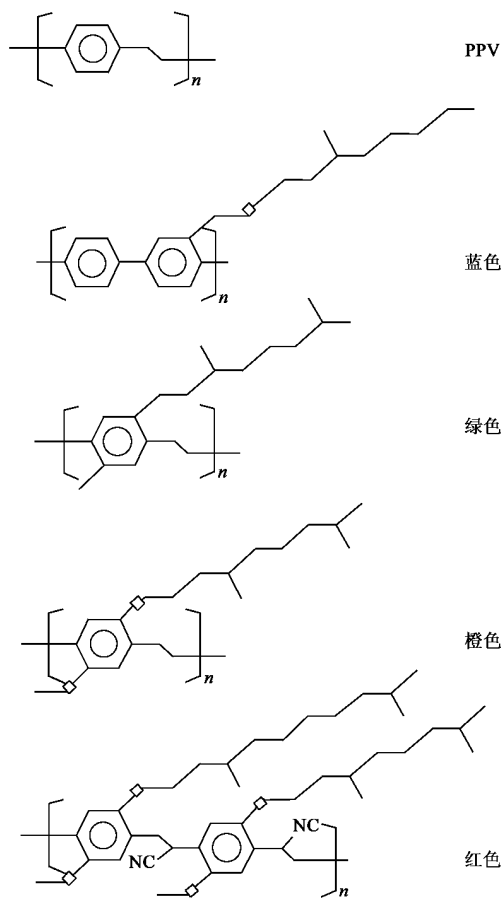


图 1 发光高分子的分子结构

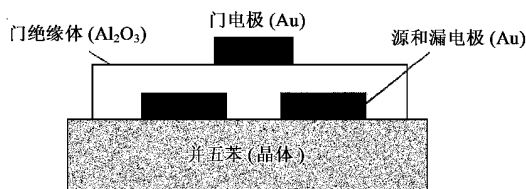
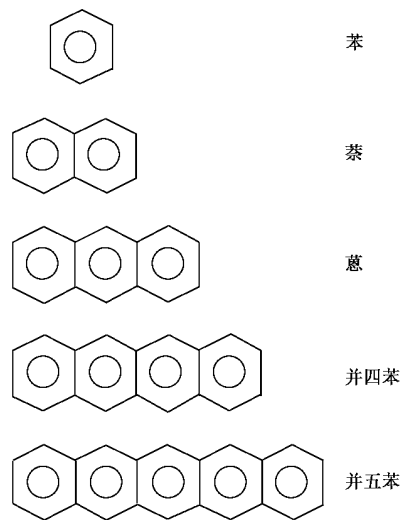


图 2 有机场效应晶体管 (附并苯分子式)
(取自 Science 2000, 287:1022)

的要求. 20 世纪 90 年代中期, 制成了并四苯(tetra-cene)和并五苯(pantacene)的单晶, 其室温迁移率可达 $3\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 低温(1.7K)下可达 $10^5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}^{[4-6]}$, 这已接近优良的二硫化镉晶体的迁移率($10^6\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). 利用这种高迁移率的有机材料制成了有机场效应晶体管^[7-18], 其结构类似于有机半导体硅的场效应管, 只是将硅片换成并苯, 其结构如图 2 所示. 这是 MOS (金属-氧化物-半导体) 结构. 下面的半导体是并苯单晶, 在它的表面上用金蒸发成“源”和“漏”(厚度为 50nm), 两者距离为 $25-50\mu\text{m}$, 长度为 $500-1500\mu\text{m}$, 然后上面沉积一层厚度为 250nm 的氧化层(Al_2O_3). 最后蒸上用金制成的门电极(厚度为 100nm).

利用场效应在并苯与氧化层界面上形成电子或空穴层, 这是一种对有机晶体注入载流子的有效途径, 这将产生新的有机超导和量子霍尔效应(见后面第 5、6 节).

与无机半导体场效应管相比, 并苯场效应管有一特性, 即双极性. 如在门电极上加上正偏压, 则在并苯和绝缘层的界面上感应起一层电子通道, 形成反型层(inversion layer); 如在门电极上加上负偏压, 则在并苯界面上产生空穴通道, 形成累积层(accumulation layer). 这一特性非常重要, 为有机激光创造了条件, 这将在后面详细介绍.

利用并五苯制成的场效应晶体管的特性曲线(在室温下)如图 3 所示, 其中纵坐标是漏极电流, 横坐标是门电压. 当源极和漏极之间的电压为 10V 时, 开路与闭路电流之比可达 10^6 (累积层)和 10^8 (反型层).

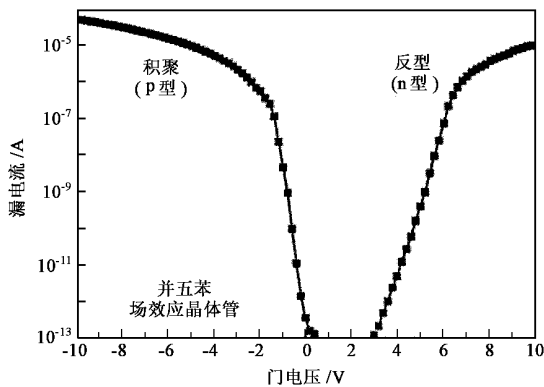


图 3 并五苯场效应晶体管的特性曲线
(取自 Science 2000 287 :1022)



3 塑料电子学(Plastic Electronics)

塑料电子学是用有机材料制成的电子学器件, 其优点是完全柔性的, 便于组装, 不易破损; 可用印刷技术来制成, 不像无机半导体器件需要高真空和光刻工艺, 因而成本低. 1994 年, Garnier 研究组用聚噻吩制成了第一个完全由有机材料构成的晶体管^[19](包括其电极). 即使将它弯曲 90° , 仍能正常工作. 单个晶体管并没有太大的用途, 必须进一步制成集成电路的芯片. 1998 年, 荷兰 Philips 实验室的 Dago de Leeuw 和他的同事们又跨进了一大步, 用有机晶体管制成了塑料集成电路^[20], 包含了 326 个高分子晶体管, 此种集成电路用来制成了类似于条形码的数字识别器, 并得到了商业应用. 2000 年, 利用互补逻辑电路(complementary-logic)已制成含有 864 个有机晶体管的集成电路, 运行速度为 $1000\text{Hz}^{[21-31]}$.

4 有机激光

在 1990 年发现了高分子的电致发光后, 人们立即进一步去研究如何用有机材料来产生激光. 国际上的许多实验室展开了竞争, 看谁能最先解决这一课题. 通过光泵来产生有机激光并不难^[32-37], 但是, 有价值的是用电激发来产生有机激光. 这时碰到了困难, 要想产生有机激光, 必须要有大流量的载流子注入, 有机电致发光的注入强度为 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$, 要提高 3 个数量级才能实现电致有机激光. 由于一般有机材料的迁移率很低, 提高载流子注入强度一方面降低了发光效率, 另一方面会产生大量热量使器件烧坏. 因而, 提高载流子注入强度的先决条件是提高有机材料的迁移率. 在制成了高迁移率的并苯单晶后, 为提高载流子的强度提供了条件. 2000 年, Bell 实验室的 Batlogg 研究组利用他们制造有机场效应管的经验, 解决了高强度的载流子注入这一技术关键, 第一次实现了有机激光^[38].

前面已提到, 用并苯制成的场效应晶体管具有双极性, 同一块单晶, 既能产生电子通道又能产生空穴通道. Batlogg 研究组巧妙地利用此特性在一片并四苯单晶的两边各做一个场效应晶体管, 如图 4 所示, 器件的具体结构为: 并四苯单晶厚 $5\mu\text{m}$, 长度为几百微米, 宽度为几十微米, 其迁移率为 $2\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. “源”和“漏”之间的距离为 $25\mu\text{m}$. 对于空穴通道, 源

极和漏极用金;对于电子通道,源极和漏极用铝。 Al_2O_3 绝缘层的厚度为 $0.15\mu\text{m}$ 。门电极用掺铝的 ZnO 制成。这实际上是将两个场效应晶体管对接。

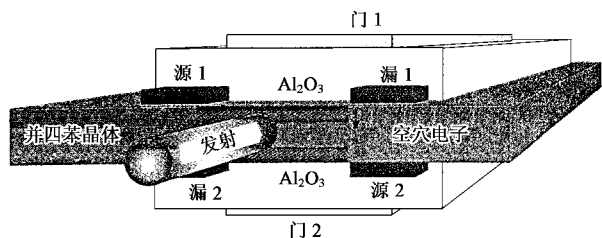


图4 有机激光器件
(取自 Science 2000 289 600)

在上面的门极上加上 -25V 的电压,在下面的门极上加上 $+25\text{V}$ 的电压。于是,在并四苯单晶的上表面中注入了空穴,下表面中注入了电子(见图4),电子和空穴的密度为 $10^{13}/\text{cm}^2$ 。同时在上方的“漏”与下方的“源”之间加上 5V 电压差,使上表面中的空穴向下运动,下表面中的电子向上运动。当电子与空穴在并四苯晶体中相遇时,两者复合而发光。

上述过程发出的光具有一定的频谱,中心为 575.7nm (2.154eV)。提高载流子注入的密度时,光的频宽变窄,相干性增加。在低温下(5K)对于脉冲性电激光(频率为 100Hz ,每个脉冲宽度为 $10\mu\text{s}$),发光的频谱宽度随注入的电流密度而变,如图5所示。当注入电流较低时(电流密度 $J < 10\text{A}/\text{cm}^2$),发射光的频谱宽度很宽,为 170meV ,没有相干性。增加注入的电流密度到 $30\text{A}/\text{cm}^2$ 后,频谱的宽度收缩到 10meV ,出现了放大的自发发射(amplified spontaneous emission)。当注入电流密度大于 $500\text{A}/\text{cm}^2$ 时,频谱宽度收缩至小于 1meV ,出现了激光。在室温下,也会出现类似的过程,但是出现激光的注入电流密度更高,

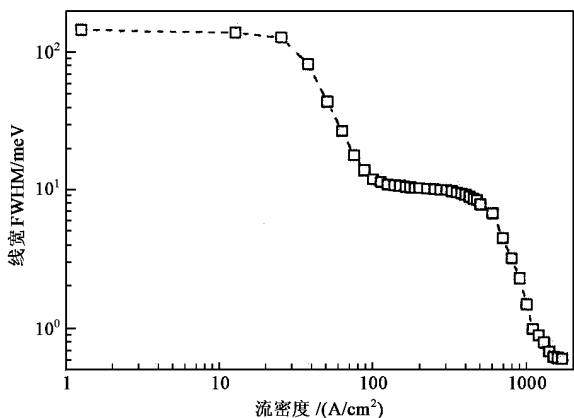


图5 频谱宽度与注入电流密度之间的关系
(取自 Science 2000 289 601)

要超过 $1600\text{A}/\text{cm}^2$ 。

在这里还没有利用共振腔来增加相干性。改进结构可使产生激光的电流密度降低2个量级,达到 $20\text{A}/\text{cm}^2$ 。这样就可以实现连续发射的有机激光。

5 量子霍尔效应

由于并苯单晶的迁移率在低温下已能达到 $10^5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,与无机半导体类似,利用场效应晶体管的原理(见第2节的介绍),可在并苯单晶与绝缘体的界面上形成高质量的二维电子或空穴层,加上磁场后在低温下可观察量子霍尔效应。

2000年Bell实验室的Batlogg 研究组首先在并四苯和并五苯中观察到了整数和分数量子霍尔效应^[39]。在他们的材料中,载流子密度是 $10^{11}/\text{cm}^2$ 。利用 Shubnikov-de Haas 振荡测得空穴的有效质量为 $m = 1.55 \pm 0.2m_e$ (在并五苯中)和 $1.3 \pm 0.3m_e$ (在并四苯中), m_e 是电子的质量。他们的实验结果如图6所示。在 $T = 1.7\text{K}$ 下,出现了整数 $j = 1, 2, 3$ 的平台和分数 $j = 1/3, 2/5$ 和 $2/3$ 的平台。值得注意的是,将有机材料与无机半导体中的量子霍尔效应相比较,前者的温度($T = 1.7\text{K}$)高于后者($T < 1\text{K}$);同时前者出现分数量子霍尔效应的磁场(约 7T)低于后者(约 15T)。其原因是,有机材料中载流子的有效质量大于电子质量 m_e ,而无机半导体中载流子的有效质量小于电子质量。

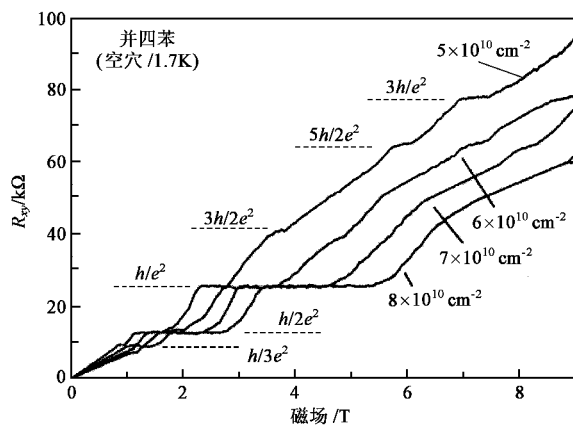


图6 量子霍尔效应
(取自 Science 2000 288 2339)

由于并苯是范德瓦耳斯力结合成的晶体,其中观察到的量子霍尔效应将对有机分子晶体的运输机理提供新的物理内容^[40-43]。

6 有机超导

1980年,在有机电荷转移盐(charge-transfer salts)中,第一次发现了有机超导体TMTSF^[44](tetramethyl tetraselenafulvalene,四甲基四硒富瓦烯),只有在12kbar压力下才出现超导,超导转变温度也很低,只有 $T_c = 0.9\text{K}$ 。随后制成另一类以BEDT(bisethylenedithiolo,二乙基二硫代)为基的有机超导体^[45],经过多年的改进,这类超导体的 T_c 可达到十几K。

C_{60} 发现后,20世纪90年代出现了碱金属掺杂的 A_3C_{60} 超导体^[46](A是钠、钾、铷等碱金属), T_c 可达到三十多度,因为 C_{60} 的电子亲和力(affinity)很高,容易接受电子,超导体 A_3C_{60} 是 C_{60} 的电子载流子的超导体(电子- C_{60})。

2000年以来又发现了三种有机超导体,下面将一一介绍。

6.1 并苯超导体

前面已几次提到,通过场效应可以在并苯单晶的表面上注入载流子形成导电的通道,利用此种通道已实现了有机激光和量子霍尔效应。Bell实验室还发现,用此方法还能在并苯中得到超导态^[47],图7是在蒽(anthracene,三并苯)、四并苯和五并苯中用场效应注入电子后,观察到的通道电阻率随温度的变化曲线。 T_c 为2—4K,它们是第二类超导体,高临界磁场 H_c2 为0.5T,其相干长度 ζ 为8nm。

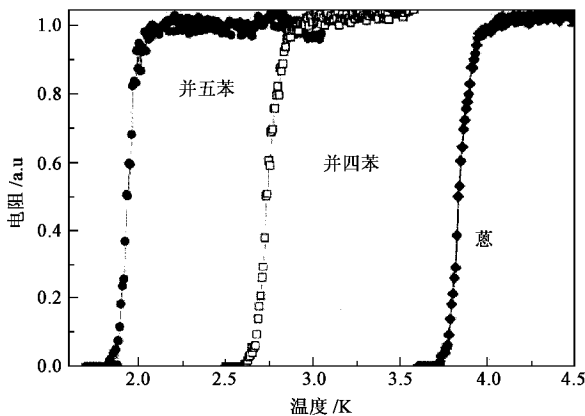


图7 并苯中的超导性
(取自 Nature 2000 406 :702)

6.2 空穴注入的 C_{60} 超导体

20世纪90年代发现的 C_{60} 超导体是用碱金属掺杂的 A_3C_{60} ,这是电子- C_{60} ,电子从碱金属转移到 C_{60} 的LUMO(lowest unoccupied molecular orbit,其译名为

最低的未占据的分子轨道)上。从 C_{60} 的能谱可以知道,它的LUMO能级是三重简并的,而HOMO(highest occupied molecular orbit,其译名为最高的已占据的分子轨道)能级是五重简并的,因而HOMO的状态密度高于LUMO的状态密度,如在HOMO上实现空穴载流子的超导, C_{60} 的超导转变温度会提高。但是,由于 C_{60} 的电子亲和势很高,它很容易得到电子,要它失去电子则很困难,因而难于靠掺杂来得到空穴型的 C_{60} (空穴- C_{60})。

场效应则提供了得到空穴- C_{60} 的途径,场效应将空穴注入到 C_{60} 晶体中去,于是在 C_{60} 的HOMO上产生了空穴载流子,由此可在 C_{60} 中实现空穴超导性,也是Bell实验室的Batlogg研究组实现了这一设想^[48]。其样品的制备方式仍是一般的场效应晶体管的结构,在 C_{60} 单晶上制成MOS(金属-氧化层-半导体)结构,这里用 C_{60} 代替半导体,其结构见图8中上方的插图。

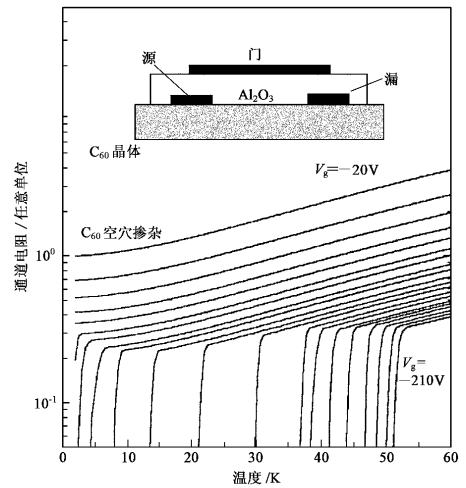


图8 C_{60} 的空穴注入及其超导性
(取自 Nature, 2000 408 :549)

在门电极上加上负电压,则在 C_{60} 与 Al_2O_3 的界面上产生了空穴层,增加门电压可提高注入的空穴的密度,当门电压 $V_g = -100\text{V}$ 时,空穴通道中每个 C_{60} 大约有1.2个空穴,当 $V_g = -200\text{V}$ 时,每个 C_{60} 有2.5个空穴。 C_{60} 空穴通道的电阻率随温度的变化曲线如图8所示,图中的不同曲线对应于不同的门电压 V_g 。最高的超导转变温度 T_c 是在 $V_g = -210\text{V}$ 下实现的,此时的 $T_c = 52\text{K}$,而对应的空穴密度是每个 C_{60} 有3.5个空穴。空穴 C_{60} 也是第二类超导体,其第二临界磁场为20T,相干长度 $\zeta = 4\text{nm}$ 。

对于电子- C_{60} 超导性(即 A_3C_{60}),掺入不同的

碱金属 A 时, C_{60} 晶体的晶格常数 a 不同, 其 T_c 也不一样. 实验数据表明, 在晶格常数 a 与 T_c 间, 大致有线性关系, a 增大时, T_c 上升^[49-51], 如图 9 所示. Bell 实验室认为, 空穴 - C_{60} 的超导性也应有类似的规律, 但其斜率更大, 如能增加空穴 - C_{60} 的晶格常数, 可以进一步提高空穴 C_{60} 的 T_c , 有希望超过 100K.

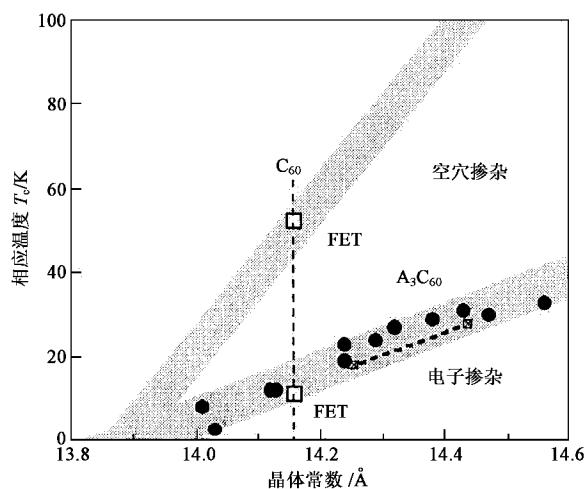


图 9 T_c 与晶格常数之间的关系
(取自 Nature, 2000 A08 549)

2001 年 8 月 30 日, Sicencepress 在网上发表了一篇题为“晶格膨胀中 C_{60} 的高温超导电性”的报道^[52] (几个星期后, 全文在 Science2001 年第 293 卷第 2432 页上发表), 证实了上面的设想. Bell 实验室的 J. H. Schön 等人在 C_{60} 晶体中的 C_{60} 分子之间插入三氯甲烷 ($CHCl_3$) 或三溴甲烷 ($CHBr_3$). 这样一来, C_{60} 分子之间的距离增大了, 从而增加了晶体的晶格常数. C_{60} 晶体原来的晶格常数是 1.416nm. 插入 $CHCl_3$ 后, 晶格常数增加到 1.428nm; 插入 $CHBr_3$ 后, 晶格常数增加到 1.443nm. 对插入三氯(溴)甲烷的 C_{60} 晶体, 采用场效应方法注入空穴. 实验发现: 对于插入三氯甲烷的空穴 C_{60} , 其 T_c 提高到 80K; 对于插入三溴甲烷的空穴 C_{60} , 其 T_c 达到 117K. 观察一下图 9, 可以看到, 这两种材料的 T_c 正好落在空穴 C_{60} 的那条斜线上.

可以预料, 改进这一类空穴 C_{60} 晶体的结构, 能够进一步提高 T_c , 可望赶上甚至超过无机的氧化物高温超导体的 T_c (常温下 134K, 高压下 164K).

这一新结果具有重要的应用价值和学术意义. 在应用上, 此类有机超导体的 T_c 超过了 77K, 可用液氮来工作. 在学术上它说明有机物质也能成为高温超导体.

对于 C_{60} , 它的超导机理有其特殊性. 目前的超导理论认为, 由电子 - 声子相互作用所形成的 T_c 不能超过 30K, 否则电子 - 声子相互作用太强, 要破坏晶体的稳定性. 对于超导体 A_3C_{60} (电子 C_{60}), 其 T_c 可达到 40K, 但其超导性仍是由电子 - 声子相互作用产生的. 其原因是, C_{60} 中的声子不同于一般固体中的声子. 在 C_{60} 晶体中, 在每个格点上不是一个原子或几个原子组成的原胞, 而是一个具有内部结构的 C_{60} 分子. 每个 C_{60} 分子自身有多种振动模 (重要的是 H_g 和 A_g 模), 这是分子内的振动模 (intra-molecule), 其频率很高, 对应的声子能量可达到 0.2eV. 而通常的声子是分子间的振动 (inter-mode), 其能量只有 0.02eV. 内声子的能量比一般声子的能量大得多. C_{60} 的超导性是由内声子与电子相互作用产生的, 因而 T_c 可高于 30K.

同时, 当电子或空穴进入 C_{60} 后, C_{60} 会发生畸变, 对称性从 I_h 降低为 D_{5d} . 畸变的晶格反过来产生电子束缚态, 这是自陷 (self-trapping) 效应. 自陷效应会引起电子 (或空穴) 之间的吸引^[53, 54]. 如果有两个电子 (或空穴), 它们可以分别转移到两个不同的 C_{60} 上, 也可以一起转移到同一个 C_{60} 上. 比较一下这两种情况的能量, 可以看到, 两个电子 (或空穴) 进入同一个 C_{60} 的能量比较低, 这说明两个电子 (或空穴) 有向同一个 C_{60} 转移的倾向, 这种有效吸引能促使电子 (或空穴) 配对.

前面已指出, HOMO 的态密度高于 LOMO, 空穴注入在 HOMO 上, 因而 C_{60} 中两个空穴之间的有效吸引大于两个电子之间的有效吸引, 这说明空穴 - C_{60} 的 T_c 要高于电子 - C_{60} 的 T_c .

6.3 高分子超导体

上面已发现的三种有机超导体 (电荷转移盐、富勒烯、并苯) 都是有机小分子, 高分子超导体直到 2001 年才发现, 仍旧是 Bell 实验室的 Batlogg 研究组, 首先用场效应注入载流子空穴的方法, 在一种聚噻吩 [poly(3-hexylthiophene)] 中观察到了超导性^[55]. 此种高分子的样品通过自组织 (self-organization) 效应提高了有序度, 从而具有较高的载流子迁移率 (在室温下为 0.05—0.1 $cm^2/V \cdot s$). 测试样品的结构仍是场效应晶体管的 MOS 结构, 在这里门电极 (M 层) 是用金属钼, 氧化层仍是 Al_2O_3 , S 层是聚噻吩.

当在门电极上加上负电压时, 聚噻吩表面上出

现空穴通道,随着门电压的增强,空穴层的密度增大.当空穴密度低于 $10^{13}/\text{cm}^2$ 时,聚噻吩的导电性质像半导体,它的电阻随温度的降低而升高.当空穴密度超过 $4 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 时,空穴通道变为金属性的,其电阻随着温度的降低而变小.这表明,随着空穴密度的增加,聚噻吩的空穴通道发生了从半导体(或绝缘性)到金属的相变.当空穴密度进一步提高,大于 $2.5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 后,空穴通道可发生正常金属态到超导态的相变.当温度降低时,在 2.35K,通道的电阻突然变为零,变成超导体,如图 10 所示.

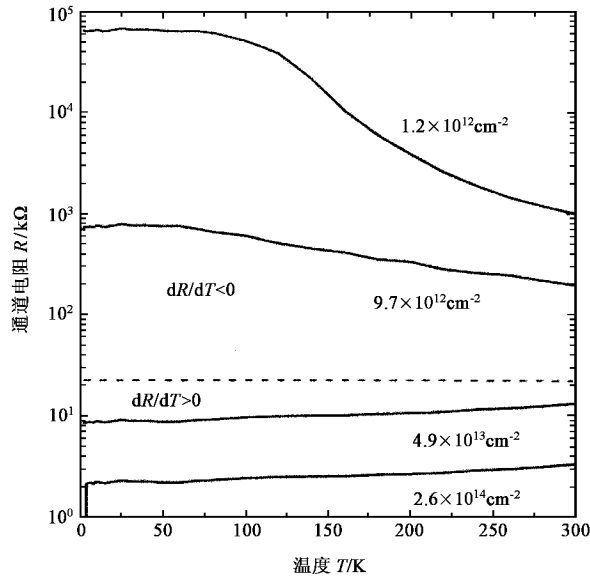


图 10 有机高分子的超导性
(取自 Nature 2000 410 :190)

此种超导体也是第二类超导体,它的临界电流密度大约为 $10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$,上临界磁场约 10T.由于空穴通道是层状的,其超导性是各向异性的,平行于层方向的相干长度是 3.5nm,垂直于层方向的相干长度是 1nm.

7 有机光伏打效应

将光能直接转变为电能,特别是用太阳光直接发电(太阳能电池)是开发新能源的重要途径.近年来在探索用有机材料制造太阳能电池方面已取得了重要进展^[56-62].目前,虽然无机太阳能电池的能量转换效率比有机的大得多,但有机太阳能电池有其优点,它是柔性可弯曲的,加工制备容易,成本低,因而仍在进行深入的研究.最近利用并五苯薄膜制成了太阳能电池^[63].在并五苯薄膜(厚 $1\mu\text{m}$)中掺入碘

或溴,可使内量子效率(每个光子产生的电子数)提高 5 个数量级,并使外能量转变效率(太阳光能转变为电能)达到 2.4%.

此种太阳能电池的电流-电压特性曲线如图 11 所示.由图可知,开路的光生伏打电压(电流为零时的电压)为 0.97V,短路电流密度(外电压降为零时的电流密度)为 5.3 掺溴)和 4.5 掺碘) mA/cm^2 .

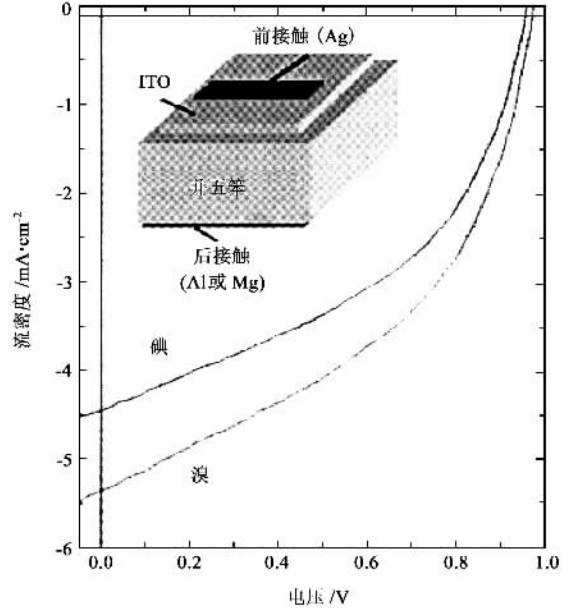


图 11 并苯中的光伏打特性曲线
(取自 Nature 2000 403 :408)

从上面的介绍可以看到,近年来有机光电功能材料和器件取得了重要的进展,并已有产品在市场上出售,进一步发展和应用的潜力也很诱人.但是,有机功能材料中的物理机理还不清楚.对于无机半导体材料,其晶体是由共价键结合成的,可以用能带论来理解各种物理性质和光电功能.然而有机分子晶体主要是由范德瓦耳斯力结合而成的,不能简单地用能带论来解释.如何描述有机分子晶体中电子的运动状态需要提出新的物理思想来建立适合的理论,然后才能可靠地解释有机材料中的运输和激发过程,理解上面讨论的各种光电现象.

对于超导理论,情况更为复杂.目前普遍认为,对于无机的氧化物高温超导体,其机理是电子-电子相互作用,而不是电子-声子相互作用.现在 C_{60} 也变成了高温超导体,在这里,电子-声子相互作用起了重要作用.这说明,无论是无机高温超导体,还是有机高温超导体,其机理都得重新深入研究.

致谢 在本文的撰写过程中,资料的收集和图形的物理

制作得到了李盛同学的大力帮助,在此向他表示感谢.

参 考 文 献

- [1] Chiang C K *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1977 39 :1098
- [2] Heeger A J ,Kivelson S ,Schrieffer J R *et al.* Rev. Mod. Phys. , 1988 60 :781
- [3] Burroughes J H *et al.* Nature ,1990 347 539
- [4] Tessler N. Adv. Mater. ,1999 ,11 363
- [5] Frolov S ,Shkunov M ,Fujii A *et al.* IEEE J. Quantum Electron , 2000 ,QE-36 2
- [6] Blom P W M ,de Jong M J M. IEEE J. Sel. Top. Quant. Electr. , 1998 4 :105
- [7] Schon J H ,Berg S ,Kloc Ch *et al.* Science 2000 287 :1022
- [8] Gamier F ,Horowitz G ,Fichou D *et al.* Synth. Met. ,1996 81 :163
- [9] Dimitrakopoulos C D ,Furman B K ,Graham T *et al.* Synth. Met. , 1998 92 47
- [10] Horowitz G. Adv. Mater. ,1998 ,10 365
- [11] Katz H E ,Bao Z ,Dodabalapur A. In : Handbook of Oligo-and Polythiophenes. Ed. Fichou D ,Weinheim ,Germany :Wiley-VCH , 1998. 459—489
- [12] Nelson S F ,Lin Y Y ,Gundlach D J *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1998 , 72 :1854
- [13] Lin Y Y ,Gundlach D J ,Nelson S F *et al.* IEEE Trans. Electron Devices ,1997 44 :1325
- [14] Dimitrakopoulos C. D. Purushothaman S. Kymissis J. *et al.* Science , 1999 283 822
- [15] De Leeuw D. Phys. World ,1999(3) 31
- [16] Klauk H ,Gundlach D J ,Nichols J A. *et al.* IEEE Trans ,Electron Devices ,1999 46 :1258
- [17] Siringhaus H ,Tessler N ,Friend R H. Science ,1998 280 :1741
- [18] Dodabalapur A *et al.* Appl. Phys. Lett ,1998 73 :142
- [19] Gamier F ,Hajlaoui R ,Yassar R *et al.* Science ,1994 265 :1684
- [20] Drury C ,Mutsaers C ,Hart C *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1998 73 :108
- [21] Crune B *et al.* Nature 2000 403 521 2000 407 443
- [22] Siringhaus H ,Tessler N ,Friend R H. Science ,1998 280 :1741
- [23] Dodabalapur A *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1998 73 :142
- [24] Jackson T N *et al.* IEEE J. Spec. Topics. Quant. Electron. ,1998 , 4 :100
- [25] Brown A R *et al.* Science ,1995 270 972
- [26] Drury C *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1999 73 :108
- [27] Ziemelis K. Nature ,1998 394 619
- [28] Gamier E *et al.* Chem. Phys. ,1996 228 253
- [29] Bao Z *et al.* Chem. Mater. ,1997 9 :1299
- [30] Dodabalapur A *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1996 69 4227
- [31] Lin Y -Y *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1999. 74 2714
- [32] Hide F ,Diaz-Garcia ,Heeger A J. Laser Focus World ,1997 33(5) : 151
- [33] Tessler N ,Denton G J ,Friend R H. Laser Opto-electronic ,1997 , 29 54
- [34] Dodabalapur A *et al.* IEEE J. Sel. Top Quant. Electr. ,1998 4 67
- [35] Zenz C *et al.* Appl Phys Lett ,1997 71 2566
- [36] Kallinger C *et al.* Adv. Mater. ,1998 ,10 920
- [37] Jabbour G E *et al.* IEEE J. Quantum Electron ,2000 ,QE-36 :12
- [38] Schon J H ,Kloc Ch ,Dodabalapur A *et al.* Science 2000 289 599
- [39] Schon J H ,Kloc Ch ,Batlogg B. Science 2000 288 2338
- [40] Kravchenko S V ,Kravchenko G V ,Fumeaux J E *et al.* Phys. Rev. B ,1994 50 8039
- [41] Akimichi H ,Inoshita T ,Hotta S *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1993 63 : 3158
- [42] Minakata T ,Mori Y. Pol. Adv. Technol. ,1995 6 611
- [43] So F F ,Forrest S R. Phys. Rev. Lett. ,1991 66 2649
- [44] Jerome D *et al.* J. Phys. Lett.(Paris) ,1980 41 :L95
- [45] Parkin S *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1983 50 270
- [46] Hebard A F *et al.* Nature ,1991 350 600
- [47] Schon J H *et al.* Nature 2000 406 702
- [48] Schon J H *et al.* Nature 2000 408 549
- [49] Seitz F ,Tumbull D. Solid State Physics(Vol 48). Ed. Ehrenreich H ,Spaepen F. Academic San Diego ,1994
- [50] Ramirez A P. Supercond. Rev. ,1994 1 :1
- [51] Gunnarsson O. Rev. Mod. Phys. ,1997 69 575
- [52] Schon J H *et al.* Scienceexpress (30 August 2001) ;Science ,2001 , 293 2432
- [53] Zhang G P *et al.* Phys. Rev. B ,1995 52 6081
- [54] Zhang G P *et al.* Phys. Lett. A ,1995 199 391
- [55] Schon J H *et al.* Nature 2001 410 189
- [56] Halls J J M *et al.* Nature ,1995 376 498
- [57] Yu G *et al.* Science ,1995 270 :1789
- [58] Grastrom M *et al.* Nature ,1998 395 257
- [59] Bach U *et al.* Nature ,1998 395 583
- [60] Chamberlain G A *et al.* Nature ,1981 289 45
- [61] Signerki *et al.* Nature ,1981 289 45
- [62] Videlot *et al.* J. Chem Phys. ,1998 95 :1335
- [63] Schon J H *et al.* Nature 2002 403 25

作者的话 近日,有关本文介绍的工作引起社会的极大关注,不管最终的结论如何,都要求我们更加重视有关科学道德和科学家诚信(2002年5月25日).