

聚合物在纳米半导体材料中的应用¹

刘引烽^{*}, 陈 静, 桑文斌, 华家栋, 孟中岩
(上海大学高分子材料系, 上海 201800)

摘要: 半导体纳米材料在光、电、磁、催化等方面具有不同于本体的一系列特性。在纳米材料及其器件制备中, 聚合物有着重要的应用。它不仅可以有效地稳定纳米晶粒尺寸, 而且可以钝化表面, 增强纳米微粒的发光效果。而纳米半导体对光导聚合物的光电特性也有增强作用。将电致发光聚合物与纳米半导体微粒组合而成双层异质结 EL 器件, 可提高器件效率和寿命, 甚至可以构成光导与电致发光双功能器件。

关键词: 聚合物; 纳米材料; 半导体; 器件; 制备

引言

CdS、CdSe 等 II-VI 族半导体晶体可用作荧光发光体、可见光范围的光过滤器、光电阻、光调制器、高效太阳能电池等, 而在 CdS 晶体中首次发现的电子束泵浦激光效应使之可以用于激光材料, 因而对其晶体的生长方法及其光荧光性能的研究从未停止过。

当半导体晶粒尺寸小于其本体激发子半径时, 光谱不再是恒定的本征带隙, 而代之以与尺寸有关的吸收阈值。随着尺寸的减小, 其阈值移向高频, 且在阈值处产生一个峰, 这是由电子和空穴波函数被限制在一个狭小范围内产生交迭而形成的。这种现象就是所谓的“量子尺寸效应”。此时, 材料的光学特性与其本体材料特性有很大的差别, 如带边吸收、光致发光、阴极发光等; 同时, 由于结合能大, 振动强度强, 其光学非线性特性非常显著, 辐射响应时间短, 从而使之在催化反应、电、光等方面显示出独特的性能, 可以用作高效光化学反应催化剂、电致发光器件(如平板发光显示器)、光电导或光电池(如用于照相复印机和激光打印机)、全光(非线性光学)器件(如用于光开关), 以及磁光器件(如在可擦除光数据存储中的应用)等, 在医学上, 用 SiO₂ 包覆的核壳型 CdS-CdSe 纳米晶粒也可用作生物体系的荧光标记, 等等, 因此无论是纳米材料的制备, 还是基于纳米晶粒与其他固体基体复合形成的各种功能材料或器件都引起了人们的关注^[1~6]。

但是, 半导体纳米微粒材料在实现光电磁等器件前还必须满足一些重要的原则。首先就是高浓度单分散粒子的制备。粒子的尺寸与形状对其吸收波长及光发射有影响。而光发射可由选择粒子尺寸来调节。同时, 若要得到纯净的发光, 首先要求尺寸窄分布; 其次, 表面(粒界)控制相当重要。由于纳米晶粒中配位不饱和的表面所占比例很大, 对其化学物理性能产生重要影响(即表面效应)。在晶格缺陷位点处造成的发光猝灭^[7]是这类材料中必须解决的关键问题。而为了避免发射

基金项目: 国家自然科学基金(69871017); 上海市教委青年基金(98QN54)资助项目

作者简介: 刘引烽(1964—), 男, 江苏江宁人, 上海大学高分子材料系副教授。主要从事高分子金属络合物、聚合物/纳米半导体材料、聚合物人造肌筋等功能高分子材料研究。

^{*} 通讯联系人, Email: liuyf@sh163.net.

光波长更长,也必须清除表面态。

纳米晶粒可以在液相中通过化学反应而制备,合成的关键是在最小的晶种均匀成核后立即停止晶体生长。为此,可以采取降低反应温度、减小反应物浓度、加速物料流动、调节适当的 pH 环境、用多孔介质来提供有限的反应场所,采用表面活性剂进行表面修饰、以及采用聚合物来增大体系粘度、形成稳定的限制性网络等方法来控制反应离子间的接触。如反相胶束和微胶囊法^[8,9]、单分子前体溶液^[10,11]、LB 膜^[12]、溶胶凝胶法、离子转化、络合转化等^[13],合成的介质有沸石、二氧化硅、玻璃和各种有机聚合物^[13]。而为了消除表面态,防止发光猝灭,制造有效的半导体纳米微粒发光材料,人们曾采用树枝状保护剂来制备 CdS 纳米复合材料,据报道,它具有有效的蓝色发光特性^[14]。采用有机保护基团包覆纳米半导体微粒后,可以增进表面电子状态的钝化效果,同时改善材料的光谱性能。通过在原始 CdSe 纳米晶粒表面上再生长一薄层 ZnS 或 CdS 后,可进一步改善其 PL 性能,CdSe-ZnS 或 CdSe-CdS 核壳纳米晶粒的 PL 产率可高达 48%~80%^[15~17]。

利用聚合物进行控制的方法,是目前制备纳米材料的一种比较有效的方法。聚合物可以提供稳定的网络空间,限制晶粒的继续生长,防止粒子聚集,给纳米晶粒带来高动力学稳定性。聚合物还可以钝化材料,为粒子提供良好的表面状态。如用聚合物来钝化金纳米微粒表面^[18,19]、用含硫酚醛树脂钝化 CdS 纳米微粒^[20]、用共聚物微胶囊作纳米反应器来制备单分散粒子^[21~24]等。除了尺寸、形态和取向可控外,聚合物还可提供优良的机械特性和光学特性,使之所形成的纳米复合体系具有良好的可加工性和优良的综合光学性能;在光电导及电致发光器件中,聚合物还可以促进电荷转移等。因而聚合物是控制纳米晶粒生长和在薄膜中组装的重要手段。这种纳米晶粒聚合物体系又称为杂化无机-有机高分子纳米复合材料。

下面作者就聚合物在纳米 CdS 等 II-VI 族半导体材料及器件制备中的应用作一个综合的介绍。

1 离子型聚合物

在聚合物中制备纳米半导体粒子时通常需要两步,第一步是将金属离子引入高分子中。它是通过有机单体和金属离子先反应再聚合,如先制备甲基丙烯酸镉、丙烯酸锌等,再将这些单体通过适当的聚合方法转化而成高分子盐;或者先制备带有羧酸基团或磺酸基团的高分子,再将待转化的半导体离子如锌或镉离子等与之反应而形成高分子盐。第二步则是引入硫原子,通入硫化钠、硫化氢或硫脲等硫源,将高分子所结合的离子转化成具有纳米尺寸的硫化物微晶体。这类方法所利用的分散介质分本体和表面两种。本体型是在聚合物本体网络中制备纳米晶粒,利用聚合物的微相分离区域保护纳米微粒的稳定性。通过调节浓度、反应时间等参数可以控制粒子分散性和尺寸大小及其分布。而表面型则仅利用聚合物膜表面来制备。由于这种方法是在非均相中进行的,因此,如果聚合物薄膜的形态控制不好,则只能负载很少的半导体粒子,金属/硫化物配比也不易控制。由于室温下制得的产物大多是无定形的,在制作器件时,往往需要在较高温度或压力下进行后处理^[25]。

杨毅等^[26]用苯乙烯和甲基丙烯酸锌共聚合,以形成可溶性的含锌微凝胶,然后与 H₂S 反应,在聚合物基体中生成了 ZnS 纳米晶粒,并进一步制成发光器件。

Mahler^[27]用甲基丙烯酸-乙烯共聚物(E-MAA)作为基体来制备纳米半导体微粒 CdS、PbS,尺寸相当稳定,并随制备条件的变化而变化,从 4.5~12.5nm。沈家骢研究小组将苯乙烯共聚网络磺化形成带有磺酸基团的聚合物网络,然后用 CdCl₂ 溶液浸泡使 Cd²⁺ 交换吸附至聚合物网中,再通入

H_2S 气体使 Cd^{2+} 转变成 CdS 超微粒^[28]。

Wang 等^[29~31]则先把 Nafion 膜在 70% 硝酸溶液中加热至沸腾进行表面处理,然后将该膜在醋酸镉溶液中浸渍过夜,将 Cd^{2+} 转移至膜中,最后通入 H_2S 或加入 Na_2S 溶液将 Cd^{2+} 转化成 CdS 微晶,其尺寸大小取决于起始离子浓度的高低,粒子尺寸大小约 5.5nm,粒径分布为 $\pm 20\%$ 。对纳米 PbS 在 Nafion 膜中的组装,他们也做了相似的工作^[33]。周晓文等^[32]采用 Flemion 膜(含磺酸基的全氟膜)为基底,利用离子交换法将 Cd^{2+} 吸收到膜中并进一步通 H_2S 将其变为 CdS 超微粒。粒子尺寸约为 4.6~2.2nm。

ZnS 掺杂铜离子是典型的用于 LED 的无机材料,其 PL 和 EL 已有详细研究。黄金满等^[34]采用离子交换反应在磺化聚苯乙烯网络中合成了 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 纳米晶粒,利用高分子良好的机械性能、成膜性与光学性能,赋予了纳米晶粒以较高的动力学稳定性。该复合物用于 LED 的发光层时,室温下可以看到蓝色发光,启辉电压小于 4V。

含有强电负性原子的聚合物与阳离子有强相互作用,在负电性原子与金属阳离子间产生静电相互作用。而金属离子的卤化物如 ZnCl_2 等可以视作 Lewis 酸,因此这种相互作用也包括广义的酸碱相互作用。Cole-Hamilton 小组用均相催化剂使聚丁二烯带有各种 Lewis-碱基团而功能化,以形成可溶性的高分子配体。之后又报道了先制成可溶性的金属有机化合物/高分子体系,再与 H_2S 反应生成半导体胶体,经真空或过滤除去溶剂后,得到聚合物/半导体复合膜^[35~37]。

2 配位型聚合物

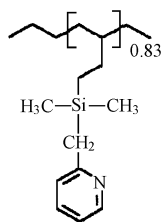
含有氧、氮、硫、磷等带有孤对电子的配位基团的聚合物,它与过渡金属离子间可以形成配位络合物,如 PEG、PVA、PVP、PAM、壳聚糖等。将此类配位聚合物与金属形成络合物,再与合适的硫源反应来制备纳米晶粒的方法称为络合转化法,已有很多报道^[38~40]。这种方法的优点是反应温度低,体系简单明了,而且无须进一步处理或进行尺寸分级,就可以得到粒径分布窄的聚合物纳米微粒复合物。其粒子的平均尺寸可通过改变反应参数特别是反应温度来控制调节,尺寸变化范围较宽。

Bekiaris 等^[9]用 PEG-200 作分散介质,将等摩尔数的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 PEG 溶液与 Na_2S 的 PEG-200 溶液混合,发现在反应物浓度为 $8.0 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ 时,样品可以发光,且在 10^{-3}M 时,发光最强。浓度过高,生成的粒子粒径较大,没有发光。发光谱很宽,表示溶液中有多种发光基体。荧光量子产率测定时,以罗丹明 B 为参比,测出在 370nm 处发射的荧光量子产率,PEG 中罗丹明 B 为 $\varphi = 0.86$,而 10^{-3}MCdS 的 φ 达 0.79。该产物还具有相对较长的荧光衰减时间 τ ,它随发射波长的增加而增加,而制备时若 Cd^{2+} 过量,则发光衰减时间比等摩尔反应所得 CdS 的发光衰减时间要长。

聚丙烯酰胺也是一种良好的聚合物配位体,而且它可以用丙烯酰胺在 γ 射线引发下聚合。用 γ 射线法制备纳米晶粒材料也有报道^[41,42]。钱逸泰等^[43]用 γ 射线一步合成纳米晶粒 CdS /聚丙烯酰胺复合物。他们将硫酸镉、硫代硫酸钠和聚丙烯酰胺均匀混合于异丙醇水溶液中,在 ^{60}Co 源,辐照剂量为 27kGy 作用下,制备了纳米 CdS 晶体。经 XRD、TEM 表征,所得 CdS 尺寸约 15nm,并接近单分散分布。

Yao 等^[44]则将 Chelex 100 螯合树脂(含亚胺二羧酸的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物)浸入醋酸镉溶液中,经超声波振荡后,在 Ar^+ 激光辐照下,用 N_2 保护,加入 Na_2S 溶液,光照 2h 后,收集沉淀并洗

净、干燥。结果表明,在光照下,CdS 晶粒生长的同时,存在着光阳极溶解过程,在同样的光强下,短波长光对 CdS 晶粒生长的限制更为显著。CdS 粒子在聚合物中的分散可以由单色光辐射及其光子的能量来控制。他们发现 CdS/聚合物在形成过程中,伴随有光诱导絮凝现象。在聚合物粒子的表面区域上,纳米晶粒均匀分布,而在聚合物内部则为一层一层分布的絮凝态结构。



2pySiPB

Haggata 等^[45]采用含有 2-吡啶取代的三甲基硅基的聚丁二烯(2pySiPB, 如图 所示)作为基体,用二甲基镉或二甲基锌为金属源,在金属与吡啶摩尔比为 0.5 时,甲苯作溶剂进行络合,然后在 H_2Se 气体的处理下,使金属源转化为 CdSe 或 ZnSe。这种高分子对纳米粒径控制的有效性顺序为: $\text{ZnS} > \text{CdS} > \text{CdSe} > \text{ZnSe}$ 。这与 Me_2M ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$) 与 H_2E ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) 的气相反应顺序一致。ZnS、CdS 中每个表面原子对应一个吡啶,而在 CdSe 表面吡啶则少得多,ZnSe 中,几乎不存在吡啶。 H_2Se 酸性比 H_2S 强,而 $\text{Zn}-\text{C}$ 的极性比 $\text{Cd}-\text{C}$ 键强,因此,对 ZnSe 晶体生长控制就更难。对 H_2S 而言,其酸性较弱,除去甲烷的速率较低,表面结合的 H_2S 在被吡

啶取代前有足够的使用寿命而终止生长。而 Zn 比 Cd 硬,吡啶比 H_2S 硬,因而以吡啶取代 H_2S 对 ZnS 比对 CdS 更容易。这种方法制备的纳米微粒尺寸与温度有关。

近年来,人们开始采用含硫功能基高分子作为纳米半导体微粒的稳定剂,已取得了重大进展。这是因为,聚合物可以起到多重功能:一是由于聚合物链与粒子相容性好,相互作用强,可以使粒子分散,有效地阻止了粒子的聚集;二是在粒子生长过程中,由于含有与硫属化合物同样的硫元素,可以有效地控制粒子的尺寸;三是由于其长度可以很好地控制调节,因此可以控制铸膜溶液中粒子的间距;四是在硫属纳米微粒生长反应的同时,含硫配体在团簇表面上与金属配位而覆盖其上,使纳米微粒的活性表面被有机配位体分子所钝化。优化反应条件可以良好地控制团簇的尺寸。Carrot 等^[46]用含巯基的引发剂引发己内酯开环聚合,或将己内酯开环聚合后用巯基乙酸酯化端羟基,得到巯基功能化的含硫聚合物($\text{PCL}-\text{SH}$)作纳米 CdS 的保护试剂。他们研究了 CdS 在保护试剂存在下的形成及生长动力学,比较了 DMF 和 THF 溶剂对铸膜中粒子尺寸的影响,发现在 THF 中,粒子比较稳定,随时间延长,其 UV 谱 CdS 的吸收边没有红移;而在 DMF 中则会随时间的推移而有轻度红移,说明 CdS 尺寸仍在增加。作者认为这是 DMF 与 CdS 表面作用较强,减少了聚合物在其表面的保护作用而致。

有机膦是较早用于钝化纳米材料的保护试剂。因此,将膦接于聚合物链上,可以起到相似的作用。Firth 等^[47]采用带有三甲膦二甲硅基的聚丁二烯为基体,以二甲基镉和硒化氢在聚合物的 THF 溶液中反应生成不同粒径的 CdSe 纳米晶粒,由发射谱证明其粒径分布是均匀的。同时他们还考察了潮气对材料 PL 强度的影响。Fogg 等^[48]则用二辛基膦功能化的聚降冰片烯-聚甲基四环十二碳烯嵌段共聚物来包埋 CdSe 量子点,发现铸膜时有微相分离现象。

聚合物对纳米微粒的保护作用,有一个临界浓度。这是因为聚合物网络是保护纳米微粒的有效结构,而聚合物溶液浓度对其所形成的网络尺寸有直接的影响。亚浓溶液是聚合物具有保护纳米微粒的临界浓度,在此浓度以上,聚合物溶液浓度越高,所形成的网络尺寸就越小,由其所保护的纳米微粒尺寸也就越小^[13]。不同的发光要求纳米微粒的尺寸不同,可由此来选择聚合物溶液的浓度。Bekiani 等^[49]将 Eu^{3+} 在水中和在 PEO 中的发光情况加以对比,由于水是 Eu^{3+} 的强猝灭剂,其发光衰减时间在纯水中为 $123\mu\text{s}$,而在纯 PEO 中为 $568\mu\text{s}$ 。在水溶液中,当 PEO 浓度增加时, Eu^{3+} 的发光强度也相应增加,到 PEO 含量增加至 80%(wt)以后,其发光强度趋于饱和,而发光衰减时间也在

该浓度时产生突变,说明 80%(wt) 的浓度即是 PEO 对 Eu^{3+} 的临界保护浓度。

3 聚合物微胶囊

运用聚合物微胶囊所提供的微小空间可以稳定纳米微粒。由于聚合物与纳米微粒间缺乏足够的相互作用,因此,常需另加有机保护试剂来钝化纳米微粒的表面。用作纳米反应器的包括 PMMA、PS 及 An-St 等共聚物^[21~24,50]。实验表明,在 PMMA 中 CdS 纳米微粒所具有的发光衰减时间较长^[51]。

更简单的方法是将预先制备好的粒子与合适的聚合物混合,再用此复合物成膜^[52,53]。如 Artemyev 等^[54]在 300℃ 下,在三辛基磷氧(TOPO)和三辛基磷(TOP)混合溶液中,将硒和镉的元素有机化合物进行热解,合成了高度分散的约 3nm 的 CdSe,其室温 PL 量子产率高达 80%。表面单分子层 TOPO 保护的 CdSe 量子点在各种有机溶剂中是稳定的。在各种高分子中,PMMA 具有 PL 小,UV 透过性高等特性,这样通过 Ar 离子或 He-Cd 激光就可以激发其中的量子点。他们将纳米 CdSe 量子点分散于 MMA 中,并用乳液聚合法使之聚合,再将形成的掺杂 CdSe 量子点的 PMMA 乳液在石英玻璃上沉积,得到每个光子点一个单量子点的体系。实验表明一些高分子粒子具有理想的表面平整性,在球边缘产生清晰的反射光亮环,大多数球粒的 PL 图呈无规光斑,也有约 20% 的粒子显示 WG 模出现在粒子的赤道区域。作者用 Lorentz 拟合腔模线宽得 $2h\nu=0.004\text{eV}$,品质因子 Q 在 $h\nu=2.23\text{eV}$ 时约为 500。这种光子点有望作为新型脉冲光源而得以应用。

然而微胶束易受各种环境因素的影响,如加入的试剂、所用的溶剂等,温度变化时胶束会发生重排,可能会使电荷在表面态被捕获,这与光电特性相抵触。研究表明,当纳米微粒与高分子胶束的作用较弱时,表面层电子状态就显得十分重要^[55,56]。而若相互作用较强,这些影响可能就不存在^[57]。

利用高分子等微胶束来制备纳米点时,胶束形成的是一个微米或亚微米的空腔。而在这种微型空腔中,通过激发量子点来激发的光子,其能量也是量子化的。这可以通过下列方法来证明。将一个光子点光源置于一个完美的无吸收的微球内,其折射率比环境要高,在此直径为几微米的微球内,存在着一些分立的共振光模,所谓“whispering gallery modes, WGMs”(低语高响廊模式)。与量子点类似,这类微球可称为“光子点”。完善的玻璃、高分子或其他类型的光子点都具有高光学品质。如果将量子点的“模”与光子点的“WG 模”相耦合,从而开辟一条精确控制半导体量子点发光性能的途径是很具挑战性的。已有报道证实共振 WG 模和发射激光是存在的,例如由 CuCl 本征半导体球制成的球形微振荡器^[58],掺杂稀土离子^[59]、或在表面包覆纳米晶粒或单分子层的高分子球或玻璃球^[60]等。所用的介电材料的折射指数限制在 1.5 附近。由于目前还难以改变包埋物的发射能量,只能调节光子点的尺寸。而纳米半导体晶体的量子尺寸效应使人们可以同时调节光子和量子模,使之发生共振。

4 光导聚合物

典型的光导聚合物是聚乙烯基吡啶(PVK)。早在 1957 年,人们就发现 PVK 具有有效的光导性能,可用于光电图象过程。其光导机理以空穴传输为主。但在未掺杂时,它在可见光区域电荷产生效率低,应用时往往需要掺杂一些具有电荷注入能力的物质,如 C_{60} 等^[61]。但 PVK/ C_{60} 体系也还受到一些限制,例如,缺乏形成电荷输运复合物的能力, C_{60} 分子在用光敏试剂时还缺乏可调节光谱

范围的能力等。而纳米半导体的光谱响应具有尺寸依赖性,用纳米晶粒 CdS 掺杂后,不仅可以对 PVK 进行增感,而且由于 CdS 的吸收谱可以通过其尺寸加以剪裁调节,使这种光导复合物可以有广泛的适应性。以它作纳米晶粒的基体,可能会产生一些特殊的效应,因而也引起了一些学者的关注^[3,5]。在这类复合物中,PVK 用作电荷传输介质,而 CdS 量子点表面钝化后可用作光生载流子的增感剂。Winiaz 等^[3]制备了 PVK/纳米晶粒 CdS 光导聚合物复合膜,研究了其发光、电荷转移和光导电性能。并将之与 PVK/C₆₀体系进行了比较,发现光生电荷的量子效率在合适的封端情况下前者比后者高得多。采用 Onsager 模型进行模拟的结果与实验完全吻合,表明该体系满足 Onsager 光电导理论,其光生载流子的量子效率 ϕ 为:

$$\phi(r_0, E) = \phi_0 \left[1 - \frac{1}{2\xi} \sum_{j=0}^{\infty} A_j(\eta) A_j(2\xi) \right]$$

式中, r_0 为电子-空穴对的起始热解离距离; E 为电场强度;吸收光子产生电子-空穴对的量子产率定义为 ϕ_0 。式中括号内各项表示了电子-空穴对在电场中的分布函数及其解离为载流子的几率函数。其表达式分别为:

$$\begin{cases} 2\xi = \frac{eEr_0}{kT} \\ A_{j+1}(\eta) = A_j(\eta) - \frac{\eta^{j+1}e^{-\eta}}{j+1} \\ A_0(\eta) = 1 - e^{-\eta} \\ \eta = \frac{e^2}{\epsilon kTr_0} \end{cases}$$

式中, e 为一个电子的电量; ϵ 为材料的介电常数; k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度。模拟的结果如表 1 所示(其中 RS⁻表示封端试剂双(2-乙基己基)硫代琥珀酸钠, S²⁻是合成 CdS 时所加入的硫化钠)。

采用 PVK 与纳米半导体晶粒的复合体系作为电致发光器件,也有报道,如 Dabbousi 等^[52]制作了 PVK 和噻二唑衍生物中分散的 CdSe 量子点,再与 ITO 和 Al 电极构成 EL 器件,测定了其发光效率。

表 1 PVK/CdS 体系与 PVK/C₆₀体系光生电荷量子效率与电子-空穴对起始热解离距离^[3]

	PVK/CdS		PVK/C ₆₀
	S ²⁻ ;RS ⁻ =1:2	S ²⁻ ;RS ⁻ =1:0.2	
ϕ_0	0.017	0.6	0.0067
r_0	19	13	28

5 电致发光聚合物

自从 Helflich 和 Schneider^[62]首次报道了有机材料 EL 以来,已有大量有机聚合物的 EL、荧光掺杂聚合物体系的报道。一个最简单的有机 EL 器件是在两个具有不同功函的电极材料间放置一个活性发光层的三明治结构。由于必须采用高活性金属电极如 Mg、Ca 等来向发光聚合物注入电子,这样,电极金属与聚合物间的界面就是个问题。界面上的相互作用会导致“暗点”缺陷(即没有发光性的 LED 区域),增加了器件的总阻抗。而且,有机半导体的电荷传输性较差,化学稳定性较低。在较高电压下,注入电流较大,有机半导体中可能会因为焦耳热而破坏有机薄膜与金属的界面,影响器件的稳定性和使用寿命。人们开始研究用较低活性的金属和电荷传输层并用,发展能在低电压下操作、较低活性金属以及无暗点缺陷的电化电池,以致力解决界面问题。Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnk>

业已证明,纳米半导体具有优良的发光性能,通过控制合成条件,改变纳米半导体晶粒的尺寸可以使之具有不同的发光色、电子亲和能及电离势。与具有电致发光特性的有机高分子相比,其电子亲和能大,发光谱窄。将纳米半导体团簇分散于有机高分子中,可以将有机高分子的易加工成型性(包括旋涂性和可用于大面积柔性基体上)与无机材料的热电稳定性相结合,从而制作性能优异的 EL 器件^[2,52,26,63]。采用具有电致发光性能的高分子与纳米发光半导体一起构成多层异质结构的新颖 EL 器件,其制造方法、电荷传输与发光机制等的报道日见增多。如 Alivisatos 研究小组采用 CdSe 纳米晶粒与发光半导体聚合物聚对亚苯乙炔(PPV)一起构成双层复合异质结体系的 EL 器件,其启辉电压低,而发光色则依赖于电压,量子效率在 $0.001\% \sim 0.01\%$ 范围内^[2]。

Kumar 等^[64]将纯 PPV 薄膜用作空穴传输层和发射层,CdS 薄膜旋涂于 PPV 层上,形成电子传输层。用 ITO 和 Al 分别制成电极。室温下在 10V 电压作用下,电流密度为 $1.6\text{mA}/\text{cm}^2$,发光亮度为 $150\text{Cd}/\text{m}^2$,量子效率为 1% 。1200h 连续操作,发光强度减半,电流密度也减小,这是由于 Al 电极氧化腐蚀造成无效电荷注入而致。CdS 可防止电子空穴在电极/发光层界面上复合。能级图如图 1 所示。

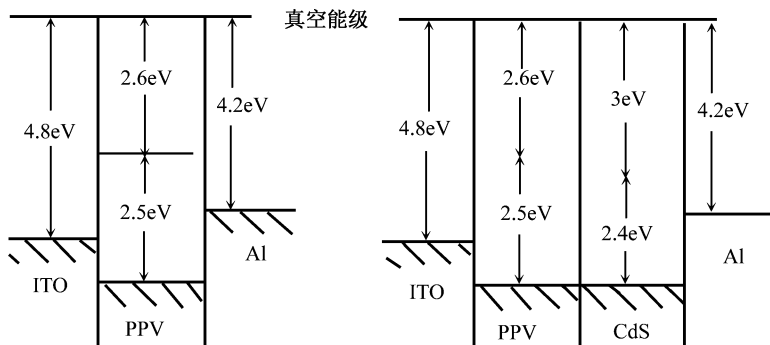


图 1 ITO/PPV/Al 与 ITO/PPV/CdS/Al

由图中可见,对于 ITO/PPV/Al 器件而言,其电子注入的位垒约为 1.6eV ,而空穴注入的仅 0.3eV ,即空穴注入强,而电子在聚合物中运动能力较弱,因此导致在 PPV/金属界面处复合,使结退化。对 ITO/PPV/CdS/Al 而言,CdS 层增强了电子的注入,因为 CdS 有较强的电子亲和势(3eV)(PPV 仅 2.6eV),这样电子注入位垒减小到 1.2eV ,使更多的电子可以注入器件。CdS 层还可帮助阻止注入的空穴向负极流动,而电子的向正极移动则被 PPV 层阻遏。正电荷在 PPV/CdS 界面上的积累使穿越 CdS 层的电场增强,结果进一步增强了电子注入,而 PPV/CdS 界面上能级不匹配也帮助电子和空穴于异质结附近的局域化效应,从而增强了载流子在 PPV/CdS 界面附近的复合,这也增强了器件的效率和寿命。

与上述的用纳米半导体对光导聚合物进行增感相对应,采用电致发光聚合物与无机光电导材料复合,则既可以保留纳米微粒的光生电流作用,同时,纳米半导体也增强了电致发光聚合物的发光性能,从而制备所谓的双功能的单器件。例如,Narayan 等^[65]选择的电致发光聚合物分别是聚 3-己基噻吩(P^3HT)、聚-2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-对苯乙炔(MEHPV)和聚 6-氟-双氧癸基苯并噻唑(6FPBO)。其光谱吸收边分别为 605nm , 560nm 和 495nm 。典型的器件制作方法是将聚合物溶液旋涂于 ITO 玻璃板上,厚度约 $30 \sim 50\text{nm}$ 。无机半导体 CdS 纳米微粒用 1-硫-甘油做封端剂,将其分散于 DMF 中,然后旋涂于聚合物膜表面上。将 Al 真空蒸镀于纳米微粒层上形成电子注入电

极。在聚合物和ITO玻璃间引入PVK层,以改善其空穴注入效率。器件活性面积为 0.5cm^2 。这种杂化器件中CdS纳米晶粒的EL效率较低,约 $0.5\text{Cd}/\text{m}^2$,而光电流效率仍很高,可与本体CdS相当,在入射光强为 $1.0\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时约为 100nA ;而不同的聚合物其EL响应不同,且与纯聚合物EL响应相似,但其效率则比单聚合物器件或单CdS器件高出约一个数量级。纳米CdS层增强了聚合物的发射特性,最大亮度为 $30\text{Cd}/\text{m}^2$,外部效率在电流水平为 20mA 时为 $10^{-3}\text{lm}/\text{m}^2$ 。可见,器件的光导特性受无机半导体的量子尺寸控制,电致发光性能则受聚合物组分的支配。如果采用Ca、Li/Al等作电极,同时增加电子注入层来优化器件,可以预见,其效率还可以增加。通过改变纳米尺寸以及改变聚合物的化学结构,这种器件可用于检测和发光。

6 共轭聚合物作模板

晶体生长控制仍然是许多现代研究的焦点。借鉴生物体系的方法,人们采用有机聚合物“模板”或晶体“改性剂”,即所谓“生物矿化作用”来精确控制晶体生长,已被证明是有效的。生物学方法控制晶体成核过程的突出特征是通过长程有序的有机基体为模板进行沉积,可以使晶粒共同排列,形成一个有序的队列。生物矿化材料的其他特征包括:增加了机械强度(因为其复合特性)、单一的晶粒尺寸和形态、无机物的形态与其晶相结构间的相关性等^[66~69]。

仿照生物材料,可以选用更简单的有机模板结构,如发泡、反相胶束、表面活性剂薄膜等,都可以令在其界面上生长的大量晶体发生取向^[70]。近来,这一方法扩展到了半导体粒子的取向及尺寸控制,研究的目的在于调节带隙能及光学性能。粒子的尺寸及掺杂后的表面对这些性能都有影响。研究表明,表面活性剂尤其是脂肪酸薄膜可以控制半导体CdS或CdSe纳米微粒或纳米薄膜尺寸量子化^[71,72]。此外,LB膜的详细结构特征及其诱导三维晶体在气-液界面处生长的能力也都有相应研究^[73]。

Beman等^[74]以共轭聚合物PDA,即10,12-二炔二十五烷酸聚合物为模板,制备纳米CdS晶粒。共轭聚合物提供了刚性,并具有良好的模板形貌,其刚性的主链与规则的羧酸端基提供了单方向模板。PDA制成薄膜后,可以限制晶体的生长面。由于双折射和长程有序,使晶体的分子排列与聚合物的取向有关。在模板上,CdS晶核沿(011)方向排列,而这一方向有可能就是PDA主链的轴向。

7 在聚合物研究中的应用

在诸如涂料、粘接剂、色谱分离、胶体稳定性以及传感器等场合,需要对聚合物吸附情况进行表征。发光半导体如CdSe等的PL强度对表面上所吸附的物质及其与基体的相互作用很敏感,因而可用来监测多种界面过程。其做法是用化学刻蚀剂对CdSe表面进行刻蚀,产生物理化学非均相表面,从而提供大量的活性位点。通过系统研究一系列吸附剂在吸附前后,其立体结构和电子性能上的变化,可以表征吸附物的键接特征。用该原理,人们已经测定了许多分子体系——包括胺、酮、过渡金属络合物、表面活性剂等等的吸附行为^[75~79]。而所谓“光荧光石蕊试验”,则利用CdSe所产生的PL强度的变化情况,判断吸附物是Lewis酸还是Lewis碱,因为,前者使PL强度降低,而后者使PL强度增强^[80]。

在电子工业方面,研究聚合物在半导体表面的吸附情况也是十分必要的。利用发光半导体的PL光强的变化,可以监测高分子在半导体表面的吸附情况。Seker等^[80]用CdSe来探测聚丙烯酸的吸附,结果表明,柔性聚丙烯酸链在CdSe表面上所占用的结合部位分布与其他模型化合物如丙烯

酸、丙酸等相似,与链长无关。

理论与实验研究都证明,通过大量竞争性的吸附过程,可以使聚合物实现分级。这种分级过程可以通过热力学的焓、熵及动力学机制的各种组合来实现。

参考文献:

- [1] Hori H, Johnson F P A, et al. J Chem Soc, Dalton Trans, 1997, 1019.
- [2] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. Nature, 1994, 370, 354.
- [3] Winiaiz J G, Zheng L, Lal M, et al. Chemical Physics, 1999, 245, 417.
- [4] Bruchez M, Moronne M, Gin P, et al. Science, 1998, 281, 2013.
- [5] Wang Y, Herron N. J Limin, 1996, 70, 48.
- [6] Braun P V, Osenar P, Stupp S I. Nature, 1996, 380, 325.
- [7] Spanhel L, Haase M, Weller H, et al. J Am Chem Soc, 1987, 109, 5649.
- [8] Kortan A R, Hull R, Opila R L, et al. J Am Chem Soc, 1990, 112, 1327.
- [9] Robinson J N, Cole-Hamilton D J. Chem Soc Rev, 1991, 20, 49.
- [10] Brennan J G, Siegrist T, Carroll P J, et al. J Am Chem Soc, 1989, 111, 4141.
- [11] Trindade T, Brien P O. Chem Mater, 1997, 9, 257.
- [12] Zhao X K, McCormick L, Fendler J H. Chem Mater, 1991, 3, 922.
- [13] 刘引烽, 桑文斌, 钱永彪, 等. 高分子通报, 1998, (1), 18.
- [14] Sooklal K, Hanns L H, Ploehn J, et al. Adv Mater, 1998, 10, 1083.
- [15] Hines M A, Guyot-Sionnest P. J Phys Cehm, 1996, 100, 468.
- [16] Dabbousi B O, Rodriguez-Viejo J, Mikulec F V, et al. J Phys Chem, 1997, 101, 9463.
- [17] Peng X, Schlamp M C, Kadavanich A V, et al. J Am Chem soc, 1997, 119, 7019.
- [18] Mucic R C, Storhoff J J, Mirkin C A, et al. J Am Chem Soc, 1998, 120, 12674.
- [19] Wuelfing W P, Gross S M, Miles D T, et al. J Am Chem Soc, 1998, 120, 12696.
- [20] Premachandran R, Banerjee S, John V T, et al. 1997, 9, 1342.
- [21] Antonietti M, Wenz E, Bronstein L, et al. Adv Mater, 1995, 7, 1000.
- [22] Spatz J P, Rocscher A, Moller M. Adv Mater, 1996, 8, 337.
- [23] Yue J, Schrock R R, Cohen R E. J Am Chem Soc, 1993, 115, 4409.
- [24] Carrot G, Valmalette J C, Plummer C J G, et al. Colloid Polym Sci, 1998, 276, 853.
- [25] Lin J, Cates E, Bianconi P A. J Am Chem Soc, 1994, 116, 4738.
- [26] Yang Y, Huang J, Liu S, et al. J Mater Chem, 1997, 7, 131.
- [27] Mahler W. Inorg Chem, 1988, 27, 435.
- [28] 黄金满, 杨毅, 杨柏, 等. 高等学校化学学报, 1995, 16, 1976.
- [29] Hilinski E, Lucas P, Wang Y. J Chem Phys, 1988, 89, 3435.
- [30] Wang Y and Mahler W. Opt Commun, 1987, 61, 233.
- [31] Wang Y, Suna A, Mahler W, et al. J Chem Phys, 1987, 87, 7315.
- [32] 周晓文, 李学萍, 林原, 等. 半导体学报, 1994, 15, 858.
- [33] Wang Y, Suna A, McHugh J, et al. J Chem Phys, 1990, 92, 6927.
- [34] Huang J, Yang Y, Xue S, et al. Appl Phys Lett, 1997, 70, 2335.
- [35] Iraqi A, Cole-Hamilton D J. J Mater Chem, 1992, 2, 183 and referenced therein.
- [36] Li X, Fryer J R, Cole-Hamilton D J. J Chem Soc, Chem Commun, 1994, 1715.
- [37] Haggata S W, Li X, Fryer J R, et al. J Mater Chem, 1996, 6, 1771.

- [38] Bekiari V, Lianos P. *Adv Mater*, 1998, 10, 1455.
- [39] Liu Y, Chen L, Su B, et al. *Appl Polym Sci*, 2002, on line.
- [40] 刘引烽, 桑文斌, 钱永彪, 等, 发光学报, 1997, 18, 248.
- [41] Zhu Y J, Qian Y T, Zhang M W, et al. *Mater Res Lett*, 1994, 29, 377.
- [42] Yin Y, Xu X, Ge X, et al. *Chem Commun*, 1998, 1641.
- [43] Qiao Z P, Xie Y, Li G, et al. *J Mater Sci*, 2000, 35, 285.
- [44] Yao H, Takada Y, Ito A, et al. *Polymer J*, 1999, 31(11-2), 1133.
- [45] Haggata S W, Cole-Hamilton D J, Fryer J R. *J Mater Chem*, 1997, 7(10), 1969.
- [46] Carrot G, Scholz S M, Plummer C J G, et al. *Chem Mater*, 1999, 11, 3571.
- [47] Firth A V, Cole-Hamilton D J, Allen J W. *Appl Phys Lett*, 1999, 75, 3120.
- [48] Fogg D E, Radzilowski L H, Schrock R R, et al. *Macromol*, 1997, 30, 417.
- [49] Bekiari V, Lianos P, Langmuir, 2000, 16(7), 3561.
- [50] Yao H, Takahara S, Mizuma H, et al. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35 part 1, 4633.
- [51] Huang J, Lianos P, Yang Y, et al. *Langmuir*, 1998, 14, 4342.
- [52] Dabbousi B O, Bawendi M G, Onitsuka O, et al. *Appl Phys Lett*, 1995, 66, 1316.
- [53] Chevreau A, Phillips B, Higgins B G, et al. *J Mater Chem*, 1996, 6, 1643.
- [54] Artemyev M V, Woggon U. *Appl Phys Lett*, 2000, 76, 1353.
- [55] Weller H. *Adv Mater*, 1993, 5, 2, 88.
- [56] Weller H. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1993, 32, 41.
- [57] Majetich S A, Carter A C. *J Phys Chem*, 1993, 97, 8727.
- [58] Nagai M, Hoshino F, Yamamoto S, et al. *Opt Lett*, 1997, 22, 1630.
- [59] Fujiwara H, Sasaki K. *J Appl Phys*, 1999, 86, 2385.
- [60] Norris D J, Kuwata-Gonokami M, Moerner W E. *Appl Phys Lett*, 1998, 71, 297.
- [61] Wang Y, West R, Yuan C H. *J Am Chem Soc*, 1993, 115, 3844.
- [62] Helflich W, Schneider W G. *Phys Rev Lett*, 1965, 14, 229.
- [63] Huang J M, Yang Y, Xue S H, et al. *Appl Phys Lett*, 1997, 70, 2335.
- [64] Kumar N D, Joshi M P, Friend C S, et al. *Appl Phys Lett*, 1997, 71, 1388.
- [65] Narayan K S, Manoj A G, Nanda J, et al. *Appl Phys Lett*, 1999, 74, 871.
- [66] Addadi L, Weiner S. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1992, 31, 153.
- [67] Lowenstem H A, Weiner S. *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [68] Wang R Z, Addadi L, Weiner S. *Philos Trans, R Soc London B*, 1997, 352, 469.
- [69] Baer E, Hiltner A, Moregan R J. *Phys Today*, 1992, 45, 60.
- [70] Mann S, Archibald D D, Didymus J M, et al. *Science*, 1993, 261, 1286.
- [71] Fendler J H. *Isr J Chem*, 1993, 33, 41.
- [72] Bianconni P A, Lin J, Stzlelecki A R. *Nature*, 1991, 349, 315.
- [73] Weissbuch I, Popovitz-Biro R, Lahav M, et al. *Acta Crystallogr B*, 1995, 51, 115.
- [74] Berman A, Charych D. *Adv Mater (Weinheim)*, 1999, 11, 296.
- [75] Lisensky G C, Penn R L, Murphy C J, et al. *Science*, 1990, 248, 840.
- [76] Leung L K, Meyer G J, Lisensky G C, et al. *J Phys Chem*, 1990, 94, 1214.
- [77] Kepler K D, Lisensky G C, Ptel M, et al. *J Phys Chem*, 1995, 99, 16011.
- [78] Moore D E, Lisensky G C, Ellis A B. *J Am Chem Soc*, 1994, 116, 9487.
- [79] Lorenz J K, Ellis A B. *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 10970.
- [80] Seker F, Ellis A B. *Macromol*, 2000, 33, 582.

Development of Nanosized Semiconductor-Polymer Composites

LIU Yin-feng, CHEN Jing, SANG Wen-bin, HUA Jia-dong, MENG Zhong-yan

(*Department of Polymer Science, Shanghai University, Shanghai 201800, China*)

Abstract: Nanosized semiconductors/polymer composite materials possess some novel optical, electronic, magnetic and catalytic properties. The polymers have been employed as both steric stabilizers and passivating agents. The nanosized semiconductor could enhance the emission efficiency of the EL polymer. The multilayer heterostructures based on nanosized semiconductor and an EL polymer could increase the efficiency and lifetime of the device, and especially, could make it possible to design a dual function hybrid devices.

Key words: Polymer; Nanosized material; Semiconductor; Device; Manufacture

新书介绍

2002 年 8 月后由中国石油化工出版社出版一本新书, 名为: “成纤聚合物的合成与改性”, 该书综合和总结了国内外近年的研究工作, 特别是我国研究工作者及包括本书作者的科研成果, 系统阐述了可制成合成纤维聚合物的合成和改性的理论、规律及应用。全书共十一章, 除了缩聚型和连锁聚合型聚合物聚合和共聚理论, 其它分别按品种讲述合成和改性, 这些品种是聚酯、聚酰胺 6 和聚酰胺 66、芳族聚酰胺和芳族聚酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇和聚丙烯, 本书还以较大篇幅对共混和添加改性进行了阐述, 书中不仅阐明理论和规律, 而且也介绍了改性新产品及其应用。

本书对象是从事高分子和化纤生产、科研、教学的技术人员, 以及大专院校的研究生、本科生, 也可以作为研究生教材。本书的第一、三、五、六、七、十、十一章由武荣瑞教授撰写, 二、四、八、九章由张天骄博士撰写。

如有订购者请按以下地址联系: 北京市安定门外大街五十八号, 邮编: 100011, 联系人: 车 平, 电话: (010)84289977