

综 述

与聚合物发光器相关的若干问题的研究^{**}万梅香^{*} 李永明 申有青 黄 洁

(中国科学院化学研究所, 有机固体开放实验室, 北京, 100080)

提要 结合作者在聚合物发光器相关的若干问题的研究结果, 评述新型可溶性导电高聚物、透明导电高聚物薄膜, 多孔硅与导电高聚物异质结的研究进展。

关键词 发光二极管, 聚苯胺, 聚吡咯, 肖特基整流二极管, 导电高聚物微管, 可溶性导电高聚物

自从 1990 年英国剑桥大学 Friend^[1]首次报道 Al/PPV/SnO₂ 夹心电池在外加电压的条件下可发出黄绿光以来, 聚合物发光二极管(LED)已成为导电高聚物领域的研究热点。与无机发光二极管相比, 聚合物发光二极管具有发光颜色易调、可弯曲、大面积和低成本等优点。尤其以聚对苯乙烯(PPV)及其衍生物为代表的发光层的聚合物发光二极管的研究更为突出。特别是美、日、德等世界大国公司的投入使研究正向实用化方向迈进。

但是, 作为典型的导电高聚物-聚苯胺(PANI)或聚吡咯(PPy)却在 LED 的研究中处于“配角”地位。作者对 PANI 开展了长时期的研究, 并已有丰富的学术积累。为此, 作者试图发挥 PANI 或 PPy 在 LED 上的作用。事实上, 关于 PANI 在 LED 器件上的特殊作用在文献中已有报道。例如, Cao 等^[2]报道以樟脑磺酸(CSA)和十二烷基苯磺酸(DBSA)为掺杂剂的聚苯胺(PANI-CSA 或 PANI-DBSA)可作为 LED 透明电极。MacDiarmid^[3]和 Angelopoulos^[4]等发现, 聚苯胺的中间氧化态(emeraldine base form, 简称 EB)的引入有助于改善 LED 的稳定性。特别有趣的是, 我国台

湾学者陈寿安教授^[5]发现, 聚苯胺的全还原态(lecumeraldine Base form, LEB)可以发白光。这些报道的结果充分说明聚苯胺在 LED 中是占有一席之地的。另外, 在发现聚合物发光器的同时, Canham 等^[6]于 1990 年发现多孔硅(简称 PS)具有高效的光致发光性能。Hirschman 等^[7]首次实现了硅基光电子集成。由于硅基的发光二极管具有能利用现有的微电子工艺和设备便于光电子集成的突出优点。因此, 近年来已掀起了多孔硅发光二极管的研究热潮。但是, 与聚合物发光二极管相比, 无论在量子效率, 亮度和寿命上都有不足之处。为此, 作者设想如果能将多孔硅和导电高聚物组成异质结, 以充分发挥各自优势, 则有可能开辟制备发光器件的新途径。关于这方面的研究文献也已有少许报道^[8~11]。这些研究结果表明导电高聚物不仅能起表面纯化作用, 提高稳定性, 而且能降低起亮电压和提高发光亮度等。

本论文以多孔硅与导电聚苯胺或聚吡咯构成的异质结为研究对象, 评述与异质结相关的基本科学问题, 例如新型可溶性导电高聚物, 透明导电高聚物薄膜, 金属-半导体 Schottky 接触, 导电高聚物的主链结构, 掺杂剂性质和掺杂程度, 薄膜制备方法和厚度, 多孔硅的制备工艺以及多孔硅氧化等因素对异质结器件特性的影响。

^{**} * 中国科学院基础重大项目;

^{*} 通讯联系人。

1 可溶性导电高聚物

可溶性导电高聚物是制备异质结整流和发光器件的关键。作者采用以下途径实现掺杂态导电高聚物的可溶性。

1.1 现场掺杂聚合法 (in-situ doping polymerization)

以往的经验告之,导电聚合物的合成方法,掺杂剂性质和合成条件是决定导电高聚物的结构、微观形貌、聚集态结构和物理化学性质的重要因素。Cao 等^[12]报道由樟脑磺酸(CSA)掺杂的聚苯胺(PANI-CSA)不仅具有高的室温电导率 $[\sigma(300\sim 400)\text{ S/cm}]$,而且可溶。这表明有机功能酸由于大尺寸有利于降低链间的相互作用,而且功能酸所呈现的“表面活性剂”效应有利于提高高聚物链与溶剂的相互作用。二者的共同作用导致掺杂态导电高聚物可溶。根据上述设想,作者选择一系列的有机功能酸作为掺杂剂,并采用现场掺杂聚合方法实现了聚苯胺和聚吡咯^[13]的可溶性。实验结果表明,掺杂剂的种类和浓度影响掺杂态聚吡咯在间甲酚溶剂中的溶解性(图1)。更为有趣的是发现在特定

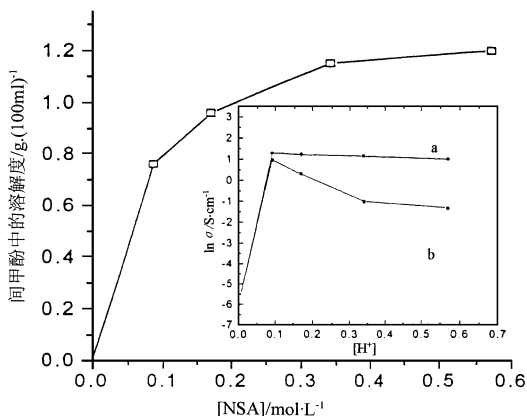


图1 聚吡咯的室温电导率和在间甲酚中的溶解度随掺杂剂浓度的变化

a—NSA ; b—DBSA

的功能酸存在下,用现场掺杂聚合法可以得到导电聚苯胺和导电聚吡咯微管^[14](图2)。其微管的形成条件强烈依赖于掺杂方法、掺杂剂的性质和掺杂条件。通常“模板合成”(template synthesis)是制备导电高聚物微管的有效方法^[15],并且 Martin 等用这种方法成功地得到聚乙炔^[15]、聚噻吩^[16]、聚吡咯^[17]和聚苯胺^[18]微管。“模板合成”制备导电高聚物微管的突出优

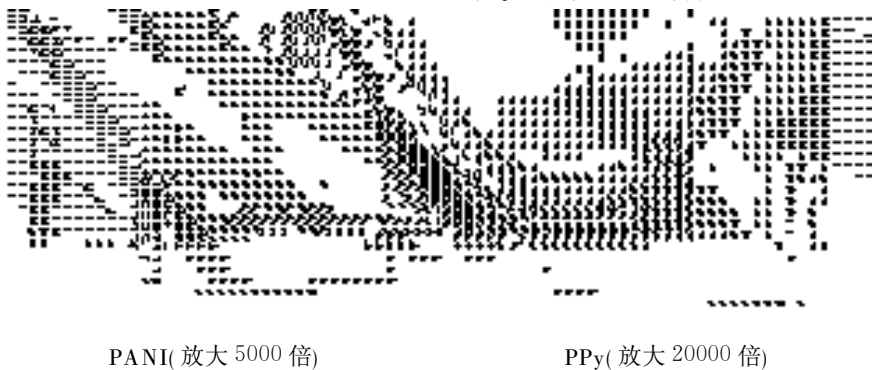


图2 有机功能酸存在下原位聚合得到的聚吡咯和聚苯胺透射电镜(TEM)照片

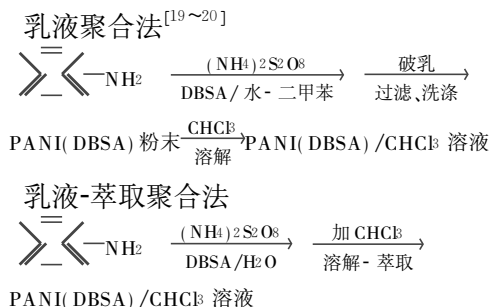
点是微管的直径和长度可通过控制模板的直径和长度来调节。为此所得的导电高聚物微管比较规整。但是,该方法也有以下的不足:首先,模板是必不可少的,而且必须可溶以便反应完毕后去除模板得到纯净的微管。显然,这就要求微管在所选的溶剂中是不溶的;其二,当模板的

孔径变小,如纳米量级,由于毛细现象,需要引入特殊的“分子锚”以便使单体在模板管壁内聚合;其三,反应完毕必须除去模板以便得到纯净的微管。如上所述,模板合成方法虽然是制备导电高聚物微管的有效方法,但是该方法步骤繁杂,条件苛刻,与传统的模板合成方法相比,作

者所提出的方法无需模板和“分子锚”等苛刻条件而更为简便。不仅如此,现场掺杂聚合法所得的聚苯胺和聚吡咯微管均具有高的电导率[(4~27) S/cm]和可溶性。作者提出了具有平面结构和大尺寸掺杂剂与现场掺杂聚合的“协同”作用而起“类模板”作用的微管形成机理,并初步解释了在无模板的条件下形成导电高聚物微管的实验现象。这一研究为无模板聚合导电高聚物微管开辟新途径。

1.2 乳液-萃取聚合法

Osterholm 等^[19]采用十二烷基苯磺酸(DBSA)作为掺杂剂和乳化剂,在水-二甲苯乳液体系中直接制备出掺杂态的聚苯胺(PANI-DBSA),再经溶剂溶解得到掺杂态聚苯胺溶液。这种方法必须经过破乳、萃取和溶解3个步骤。作者采用兼有破乳、萃取和溶解“三步合一”的乳液-萃取合成法,成功地一步获得掺杂态聚苯胺溶液。上述两种方法的合成路线比较如下:



结构表征证实用乳液-萃取法制得的掺杂态聚苯胺具有典型的聚苯胺结构,这证实了该方法的可靠性。它与多孔硅异质结的整流特性优于常规方法,又证实了该方法的实用性。

2 透明导电的聚苯胺薄膜

透明导电的聚苯胺薄膜可以由电化学、spin coating、LB 技术、等离子体聚合、真空蒸镀和 layer by layer 等方法制备。但是,这些方法各具有其优缺点。例如,LB 技术是制备超薄和自组装膜的有效方法。但是,它不仅需要昂贵的设备,而且聚苯胺要作适当的结构修饰以便

适于用 LB 技术成膜。电化学方法是制备聚苯胺薄膜的有效方法,但它同样也需要电化学设备,而且薄膜的性质强烈依赖于电化学反应条件,并受电极限制。与上述两种方法相比,虽然 spin coating 方法较为方便,但是要求掺杂态聚苯胺具有良好的可溶性和成膜性。最近,现场吸附聚合(in-situ absorption polymerization)或称“浸渍聚合”(dipping polymerization)^[21~23]法引起了人们极大的兴趣。这主要因为该方法具有不需要特殊设备,操作简便,膜厚可控,并可涂布于各种形态的表面等优点。该方法尤其对找不到合适的溶剂和某些特殊的表面具有极大的优越性。作者采用这一方法成功地制备出透明导电聚苯胺薄膜^[24]。在最佳条件下所得到的厚度为 0.5 μm 的导电透明聚苯胺薄膜在 450 至 650 nm 透光窗口内透光率可达 80%,其薄膜电导率可达(1~5) S/cm,并与基片有良好的粘附力。根据薄膜生长过程颜色的变化,薄膜电阻(Ω/□),UV-Vis 光谱和微观形貌(SEM)与反应时间的变化等实验结果揭示用“浸渍”聚合法制备的透明导电的聚苯胺薄膜生长经历成核-长大-饱和三个阶段^[23]。用这种方法所得的掺杂态导电聚苯胺(PANI-HCl)与多孔硅构成的异质结具有良好的整流效应,证明该方法的实用性^[25]。

3 多孔硅与导电高聚物异质结的整流特性

制备了 Au/PANI(DBSA)-PS/Al, Au/PANI(HCl)-PS/Al, 和 Au/PPy(DBSA)-PS/Al 异质结。其中,多孔硅是由单面抛光的 n 型单晶硅片[(6×15) mm²,厚度为 0.51 mm, ρ=(3~5) Ω·cm,掺磷]在氢氟酸(HF)的乙醇溶液(40% HF:95% 乙醇=50:50/Vol)经阳极电化学氧化制成。经原子力显微照相(AFM)测量证实其 Si 晶粒的大小一般在(3~5) nm,与文献报道^[26]相近。导电高聚物薄膜除 PANI(HCl)采用浸渍法制膜外,其它均是先得到可溶的导电高聚物溶液,然后用 Spin Coating 法

制膜。薄膜厚度由 SEM 测量估算,Au 和 Al 电极是用真空蒸镀方法制备。异质结构示意图如图 3 所示。

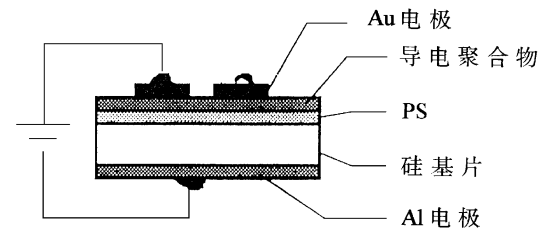


图 3 导电聚合物与多孔硅形成异质结示意图

实验发现上述的异质结都能观察到明显的整流效应,并且 $I \sim V$ 曲线服从热离子发射定律^[27],即

$$J = J_0[\exp(eV/nkT) - 1] \tag{1}$$

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-e\phi/kT) \tag{2}$$

式中 V —— 外加电压;

T —— 温度(K);

n —— 二极管的理想因子(理想条件为 $n = 1$);

J —— 电流密度;

J_0 —— 反向饱和电流密度;

K —— Boltzmann 常数;

A^* —— Richadsen 常数(常取 $120A/cm^2 K^2$);

ϕ —— 位垒高度。

与 Al/PS-PPy/Au 二极管相比,导电高聚物与 PS 构成的异质结(如 Al/PS-PPy/Au),其异质结的二极管整流特性得到明显的改善(图 4.)

另外,异质结的整流特性强烈依赖于多孔硅的制备条件(外加电压和阳极氧化时间),导电高聚物的主链结构,掺杂剂的性质和掺杂度,以及多孔硅与 Al 电极和多孔硅与异电高聚物界面特性等因素。表 1 给出掺杂度对 Al/PS-PANI(DBSA)/Au 异质结整流特性的影响。

从表 1 中可以看出异质结在 3V 时的整流比(γ_V)随掺杂度的增加而增加,这与聚苯胺的电导率随掺杂度的增加而增加的实验事实相吻合。而位垒高度 ϕ 与掺杂度的依赖关系不明显

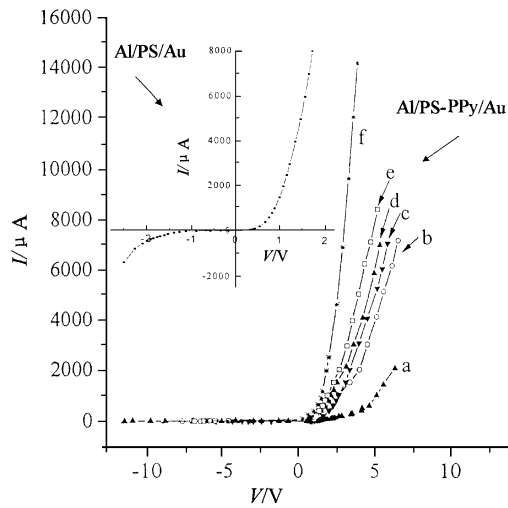


图 4 由各种有机磺酸掺杂的聚吡咯制造的器件 Au/PPy-PS/Al 的整流性能
NSA(a);QSA(b);ARA(c);HBNBSA(d);SIA(e);DBSA(f)

表 1 掺杂态聚苯胺对 Al/PS-PANI(DBSA)/Au 异质结整流参数的影响

No.	PANI: DBSA	ϕ/V	n	γ_V	$j_0/mA \cdot cm^{-2}$	$j_{3V}/mA \cdot cm^{-2}$
1	1:0.5	0.74	8.2	2900	3.3×10^{-3}	40
2	1:0.4	0.76	8.0	350	1.0×10^{-3}	10
3	1:0.3	0.76	7.3	208	1.5×10^{-3}	6.1

[在(0.74~0.76)V 之间变化]。在实验中作者发现,多孔硅的氧化对异质结的整流特性影响极大。例如在 Au/PPy(DBSA)-PS/Al 异质结中发现,随着多孔硅暴露于空气中时间的增加,异质结的整流比明显下降。XPS 和 FTIR 光谱的测量结果表明暴露于空气中 24h 的多孔硅片存在硅的氧化物(SiO_2)。例如,在 FTIR 谱中 Si-O-Si 特征峰($1108cm^{-1}$)和 Si_{2p} 的 XPS 谱出现明显的 SiO_2 峰($102.5eV$)和 Si_2O_3 峰($101.3eV$)。这些结果表明尽量避免多孔硅的氧化有利于改善多孔硅/导电高聚物异质结整流特性。

4 结论

(1) 在有机功能酸(掺杂剂)存在条件下,采

用现场掺杂聚合方法可以实现掺杂态聚苯胺和聚吡咯的可溶性,其溶解性和电学性能强烈依赖质子化程度。

(2) 在特定条件下,用现场掺杂聚合方法可以制备出导电聚苯胺和聚吡咯微管,微管的生成强烈依赖于聚合方法、掺杂剂性质和浓度以及聚合条件。与传统的“模板合成”方法相比,作者所提出的方法不仅无需“模板”和“分子锚”等苛刻条件而更为简便,而且所得的微管具有高电导率[(4~27) S/cm]和可溶等特点。

(3) 用乳液-萃取聚合法可直接得到掺杂态聚苯胺溶液,结构表征证实该方法的可靠性,与多孔硅构成异质结的整流特性证实该方法的实用性。

(4) 采用“浸渍法”一步制备透明导电聚苯胺薄膜。在(450~650) nm 透光窗口内,厚度为0.5 μm 的薄膜的透光率可达80%,电导率为5 S/cm,为制备有机的透明导电电极提供了一种有效方法。

(5) 多孔硅/导电高聚物异质结,如 Al/PS-PANI(HCl)/Au, Al/PS-PANI(DBS-A)/Au, Al/PS-PPy(DBSA)/Au,均呈现良好的整流效应,其器件最高水平可达3V 时的整流比为 1×10^5 ,而理想因子 n 为3。实验发现尽量避免多孔硅的氧化是改善异质结整流特性的有效途径。

致谢:本项目是中国科学院基础性重大项目

5 参考文献

- Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A D. *Nature*, 1990, 347, 539~541
- Gao J, Heeger A J, Lee J Y, Kim C Y. *Synth Met*, 1996, 82, 221~223
- Wang H L, Macdiarmid A G, Wang Y Z, Gebler D D, Epstein A J. *Synth Met*, 1996, 78, 33~37
- Karg S, Scott J C, Salem J R, Angelopoulos M. *Synth Met*, 1996, 80, 111~117
- Chen S, Chuang K, Chao C, Lee H. *Synth Met*, 1996, 82, 207~210
- Canham L T. *Appl Phys Lett*, 1990, 57, 1046~1048
- Hirschman K D, Tsybeskov L, Dutttagupta S P, Fauchet P M. *Nature*, 1996, 384, 338~341
- Koshida N, Koyama H, Yamamoto Y. *Appl Phys Lett*, 1993, 63, 2655~2657
- Mtveeva E, Parkhutik V P, Calleja R D, Martinez-Duart J M. *J Lumin*, 1993, 57, 175~180
- Halliday D P, Holland E R, Eggleston J M, Adams P N, Cox S E, Monkman A P. *Thin Solid Films*, 1996, 276, 299~302
- Bisey A, Nicolau Y E, Ernoileff A, Muller F, Gaspard F. *Thin Solid Films*, 1995, 255, 43~48
- Cao Y, Smith P, Heeger A J. *Synth Met*, 1992, 48, 91~97
- Shen Youqing(申有青), Wan Meixiang(万梅香). *J Polym Sci*, 1997, 35, 3689~3695
- Wan Meixiang(万梅香), Shen Youqing(申有青), Huang Jie(黄洁). 中国专利, 98 1099165. 1998
- Martin C R, Parthasarathy R, Menon V. *Synth Met*, 1993, 55, 1165~1171
- Cai Z, Martin C R. *J Am Chem Soc*, 1989, 111, 4138~4139
- Cai Z, Lei J, Liang W, Menon V, Martin C R. *Chem Mater*, 1990, 3, 960~964
- Parthasarathy R V, Martin C R. *Chem Mater*, 1994, 6(10), 1627~1632
- Osterholm J E, Cao Y, Klavtter F, Smith P. *Polymer*, 1994, 35, 2902~2906
- Osterholm J E, Cao Y, Klavtter F, Smith P. *Synth Met*, 1993, 55-57, 1034~1039
- Saurin M, Armes S P. *J Appl Polym Sci*, 1995, 56, 41~50
- Schoch K F, Byers W A, Buckley L J. *Synth Met*, 1995, 72, 13~23
- Avlyanov J K, Josefowicz J Y, MacDiarmid A G. *Synth Met*, 1995, 73, 205~208
- Li Yongming(李永明), Wan Meixiang(万梅香). *ACTA Polymerica SINICA*, 2(1998), 177
- Li Yongming(李永明), Wan Meixiang(万梅香). *Chin J Polym Sci* (高分子科学), in press
- Bao Ximao(鲍希茂). *Physics(物理)*, 1997, 26, 198~203
- Sze S M. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience, New York, 1981, 264

Studies on Some Problems Related to Light Emitting Diodes of Polymers

Wan Meixiang, Li Yongming, Shen Youqing, Huang Jie

(Organic Solid Laboratory, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Summary This paper reviews on progress of soluble conducting polymers, transparent and conducting thin film of polymers, and heterojunction devices of porous silicon (PS) with conducting polymers, which are related to light emitting diodes (LED).

Key words Light emitting diode (LED), Polyaniline, Polypyrrole, Schottky rectifying diode, Microtubes of conducting polymer, Soluble conducting polymer

会议与信息动态

第六届太平洋地区高分子会议将在我国举行

太平洋地区高分子联合会(PPF)自1987年成立,目前成员包括17个国家和地区的学术组织,并分别在美国、日本、澳大利亚和韩国举办了五届学术会议。第六届会议(PPC-6)是本世纪最后一次,也是第一次在我国举办的太平洋地区高分子科学与工程方面的学术盛会,由中国化学会高分子委员会和华南理工大学联合组织和筹备,将于1999年12月7日至11日在广州花园酒店举行。会议主题为:1.高分子合成与反应(精细聚合与高分子反应、高分子的结构改性、精细设计的高分子、烯烃聚合新进展);2.聚合物的结构与性能(聚合物结构与形态、结构-性能关系、分子模拟和设计、聚合物表征);3.高分子共混物与复合材料(多组份聚合物体系、聚合物的表面与界面、高性能高分子复合材料、有机-无机掺合材料);4.功能高分子(导电和光活性高分子、液晶高分子、高分子膜、高分子电子材料);5.生物和医学高分子(生物降解和环境友好高分子、高分子溶液和凝胶、医用高分子、天然高分子);6.高分子工程和加工(流变学和高分子加工、特殊加工技术、反应性加工、聚合物回收利用)。竭诚欢迎国内同行踊跃参加和垂询。截稿日期:1999.8.31.,联系人:中国科学院 化学研究所 何嘉松(地址:北京市中关村100080,电话:010-62613251,传真:010-62562417)。