

- [8] Y. Ohmori, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31-5A (1992), L568.
- [9] Y. Ohmori et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30-11B (1991), L1941.
- [10] R. Friend and D. Bradley, *Phys. World*, 5-11 (1992), 142.
- [11] Y. Ohmori et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30-11E (1991), L1938.
- [12] D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, 58-18(1991), 1982.
- [13] C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, 57-6(1990), 531.

高分子共轭聚合物的结构和电子过程 (I)

——掺杂和电导

彭景翠

(湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

介绍了一类低维(准一维)材料——高分子共聚合物。在介绍其研究背景和现状的基础上, 结合它们的结构, 总结了其掺杂特点, 并对掺杂机理作了重点的介绍和评述。

人们对高分子共轭聚合物的研究, 已进行了几个世纪, 但仅限于化学家们进行研究。高聚物引起物理学家的注意, 是由于 Little 1964 年发表的一篇文章^[1]。他在文章中预言, 可找到低维(特别是一维)超导材料, 其临界温度可达 80K 以上, 而高分子共轭聚合物是理想的低维材料。1980 年前后, 低维高聚物超导材料的制备和理论研究, 是当时物理学界和化学界研究的热点之一, 只是自 1986 年以来, 由于含稀土元素氧化物高温超导材料研究的兴起, 这方面的研究才渐渐被冷漠。随着对新型有机导电材料需求的增加, 这方面的研究又有重新兴起的迹象。

高分子共轭聚合物过去一般都是当作绝缘材料来使用, 但是近年来发现, 很多共轭高聚物通过掺杂(受主杂质或施主杂质), 可以使电导率提高几个到十几个数量级, 特别是聚乙炔 (polyacetylene)。根据最近资料, 它掺杂后的直流电导率可达 $1.5 \times 10^5 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[2]。这已经达到了铜的水平。这样就为共聚物的应用显示了光明的前景。人们纷纷猜测, 可否利用共聚物来代替日益枯竭的金属资源, 如作为输电电缆或印刷电路板等。问题是目前正在开发中的导电高分子材料大都像聚乙炔那样, 环境稳定性较差, 脆性大, 加工性欠佳, 因此很难说这就充分发挥

了高分子材料的特点。解决上述问题以达到能实用的目的, 是今后主要的研究方向之一。

共轭体系是含有多个非定域的多重键且可具有几种结构的分子和自由基的总称。对于高分子化合物来说, 如果每个分子是共轭的, 由这样的分子组成的体系称作共轭聚合物。在聚合物中, 存在很多的自由度, 相互作用很复杂, 相互作用还与涨落和非线性现象相交联, 使得对这类物质的完整的描述几乎不可能。如果只考虑该体系的掺杂、电导和低能长波激发(如光激发), 那么我们可以构造一个简单的有效模型, 通常只考虑链基(即 C 原子链), 因为侧基团不易被激发。把每个碳原子上的四个价电子分成两类, 即 σ 电子和 π 电子。因为在每个碳原子的四个价电子中, 有三个是共平面结构, 相邻两碳原子间的这类电子相互交联, 组成 σ 键, 通常用弹性常数的大小来描述其键合的程度; 另一个电子的轨道垂直于该平面, 通常称为 π 电子。 π 键的轨道交叠比 σ 键要小, 各个 π 电子并不束缚在某个特定的格点上, 而是在分子间延展, 显示非定域的倾向。 σ 电子的能带位于 π 电子能带下面几个电子伏特处, 要激发 σ 电子一般需要 $6 \sim 8 \text{eV}$ 的能量, 而 π 电子容易被激发, 加上 π 电子和 σ 电子之间的相互作用很少, 因此在预测高聚物的物理、化学特性时, 常常只

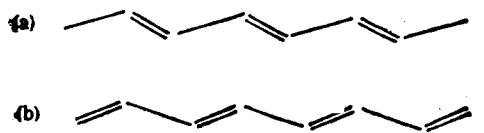


图1 反式聚乙炔的基态简并示意图
 [(a) 和 (b) 两种结构的基态能量是相等的]

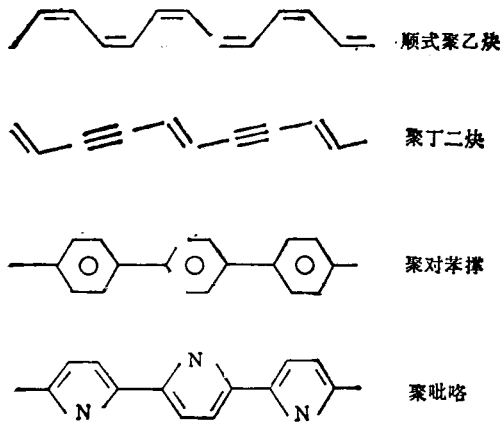


图2 常见的基态非简并共聚物的结构示意图
 需单独把 π 电子抽出来, 讨论它的电子状态就行了, 这就是所谓 π 电子近似。

常见的高分子聚合物中, 聚乙炔 (polyacetylene, 缩写为 PA) 的结构最为简单, 特别是反式聚乙炔 (trans-polyacetylene), 由于它的两种结构 (如图 1 所示) 的基态能量都是相等的, 我们称其基态是简并的, 人们对它研究得最为充分; 其他的共聚物的基态都是非简并的, 如聚丁二炔 (polydiacetylene, 缩写为 PDA)、聚噻吩 (polythiophene, 缩写为 PT)、聚吡咯 (polypyrrole, 缩写为 PPY)、聚对苯撑 [poly(p-phenylene), 缩写为 PPP] 等都属于这一类, 如图 2 所示。除聚丁二炔外, 它们都是以包含共轭双键为其主要特征。

一、高分子共聚物掺杂的特点

向聚合物中添加受体或给体杂质的反应称作“化学掺杂”。共聚物的掺杂与无机半导体掺杂有很大的不同。首先是它的掺杂浓度可以很高, 最高可达每个聚合物单元链节 0.1 个杂质分子, 由于掺杂的不均匀性, 很难定义掺杂杂质的百分比, 故有人认为, “掺杂”的概念不适合于

聚合物的情况。对共聚物来说, “插入” (intercalation) 的提法更合适, 这类似于夹层石墨。掺杂机制也不相同, 对无机半导体而言, 杂质原子在晶体中占据一定的格点; 而对共聚物而言, 杂质原子位于链间, 以共聚链和杂质原子之间的电荷转移的形式进行导电。

一般而言, 共聚物的能隙很小, 这意味着与饱和聚合物相比, 它的电离电位要小得多, 而电子亲和力非常大, 这表明它可以很容易与适当的电子受体或电子给体发生电荷转移。掺杂所引起的能带的变化如图 3 所示。图中的 π 表示聚合物中碳原子的 π 电子能带, π^* 是 π 电子的共轭能带, \mathcal{E}_{LUMO} 表示最低的未被占据的分子轨道, \mathcal{E}_{HOMO} 表示最高的被占据的分子轨道。

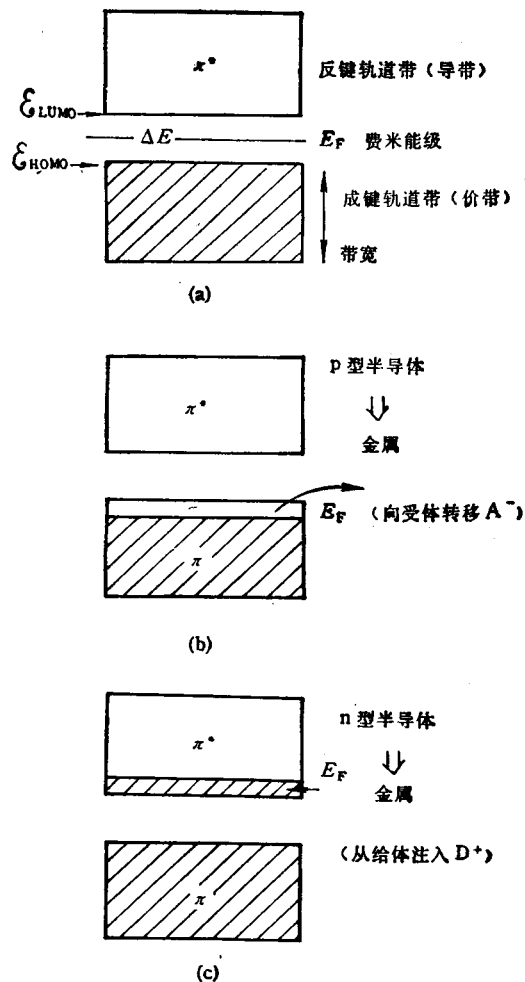


图3 化学掺杂共聚物引起的能带变化示意图
 (a) 掺杂前; (b) 受体掺杂; (c) 给体掺杂

道, A 代表受主, A⁻ 表示 A 接受一个电子, D 表示施主, D⁺ 表示 D 被离化。在没有掺杂时, 价带是满的, 导带是空的; 当进行受体掺杂时, 价带中部分电子向杂质原子转移, 顶部形成部分空穴; 当进行给体掺杂时, 杂质原子向共聚物转移部分电子, 使得导带底部有部分电子。

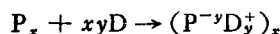
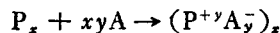
从以上的模型可以预料, 只有能隙小、带宽大的共聚物才有可能具有较高的导电性, 因为能隙小时, 电离电位小, 电子亲合力大, 容易进行掺杂, 带宽大则掺杂后的电子容易迁移。实验结果完全证实了这一点, 能隙与掺杂后的电导率间的关系见表 1。

表 1 几种常见的共聚物的能隙和掺杂后的最高电导率(实验结果取自参考文献[3])

共聚物	禁带宽度 (eV)	电离势 (eV)	掺杂后的最高电导率 (S·cm ⁻¹)	理论计算结果 (S·cm ⁻¹)
PPP	3.6	7.45	10 ⁻¹	10 ⁻¹
PT	1.71	7.01	10	8.5
PPY	2.99	5.68	10 ²	78.3

二、高分子共聚物的掺杂机制

迄今为止, 关于高分子共聚物的掺杂机制, 即掺杂过程中的详细的物理和化学图像, 人们并不清楚, 但有一点可以肯定, 即掺杂时, 高聚物链与杂质之间会发生电荷转移。如果用 P 表示共聚物的基本结构单元, 电子受体和给体分别用 A 和 D 表示, 则可用下述电荷转移反应来表示化学掺杂:



式中 P_x 代表共聚性。虽然受体或给体分别接受或给出一个电子, 变成负离子 A⁻ 或正离子 D⁺, 但共聚物中每个单元链节 (P) 却仅有 y (y ≤ 0.1) 个电子发生电子转移。这种部分电荷转移是共聚物出现高导电性的极重要因素。

伴随这种电荷转移过程, 在杂质附近, 共聚物链会发生局域形变, 且 π 键的有效共轭长度会发生变化, 这可以从分析其拉曼谱的外形而推算出来^[4]。由于伴随荷电缺陷的出现会发生晶

物理

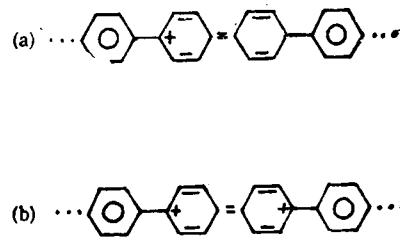


图 4 PPP 掺杂后的缺陷态
(a) 极化子态; (b) 双极化子态

格形变, 故荷电缺陷(电子或空穴)被极化云所包围, 电子(或空穴)加极化云形成一个整体, 叫做极化子, 故有电子极化子(带负电)和空穴极化子(带正电)之分, 也可由一个电子极化子和一个空穴极化子组成一个中性极化子; 另一类荷电(或中性)缺陷, 叫做孤子, 也有负电孤子、正电孤子和中性孤子之分。一般认为, PA 掺杂后所形成的缺陷即是孤子。以 PPP 掺杂为例, 它掺杂后的缺陷态如图 4 所示。由于 PPP 的基态非简并, 荷电的缺陷是被束缚的, 即 PPP 链电离后将产生一个极化子^[5]。当杂质浓度增加时, 极化子浓度也会增加, 同一链上两个相邻的极化子会结合成一个双极化子。当然, 它的激活势全依赖于缺陷浓度。由图 4 可见, 双极化子态使链的形变在 3—6 个单胞上发生, 即苯环链上有 3—6 个环变为醌式结构, 但中间部分的醌式结构比两边的苯式结构的能量高, 故中间部分的醌式结构是不稳定的, 因而这个缺陷态是可运动的。这也解释实验测得的载流子的自旋为 0^[6], 因为组成双极化子的两个极化子具有相反的自旋。

三、掺杂的高分子共聚物的电导

掺杂所引起的荷电缺陷能形成载流子, 在外加电场的作用下, 作定向运动, 产生电导。由于高分子共聚物除 PDA 等少数几种能形成较大的单晶外, 其余的都是由交错的纤维束组成, 即使是 PDA, 也是由平均链长约为 500 Å 的单链组成。在外加电场的作用下, 当载流子漂移到链端时又怎样向相邻的链迁移呢? 如果载流子不能实现链间运输的话, 即使单个共聚链

的电导率很高, 共聚物也只能是绝缘体. 那么链间运输的机制是什么呢?

近十多年来, 人们对这一问题进行了多方面的研究, 提出了很多模型. 一般认为, 对反式聚乙炔而言, 是孤子、反孤子对的链间跳跃, 对于其他的(即基态非简并)共聚物而言, 是双极化子的链间跃迁, 即双极化子可以等能地跳到邻近的链上去, 如图 5 所示. 图 5 给出了 PPP 中载流子链间运输的情况: 如果某一链上有一双极化子, 它能跳到邻近的另一链上, 使该链形成完整的苯环结构, 该链又会被附加的杂质感应而发生电离, 生成极化子和双极化子, 此链上的双极化子又会向另一链跃迁. 这样, 在外电场的定向作用下, 可实现整个共聚物的电导.

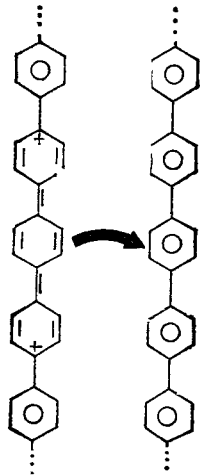


图 5 PPP 中载流子链间运输示意图

从上述模型出发, 可以计算其电导率^[6], 以便与实验比较. 首先简单估算载流子的链间跳跃几率 $P(x)$. $P(x)dx$ 表示沿 x (外场方向) 轴在 x 至 $x+dx$ 区间, 通过单位截面载流子从一条链跃迁至相邻链的几率. 设两个极化子相距 x 个碳原子(即环基), $F(x)$ 是两个极化子波函数重叠的平方, $Q_1(x)$ 是在同一链上从第一个极化子相距 x 找到第二个极化子的几率, $Q_2(x)$ 是在相邻的第二条链上找到合适的格点以接受相距为 x 的两个极化子(即双极化子)的几率, 于是有

$$P(x) = AF(x)Q_1(x)Q_2(x), \quad (1)$$

式中 A 是归一化常数. 显然, $Q_1(x)$ 与极化子

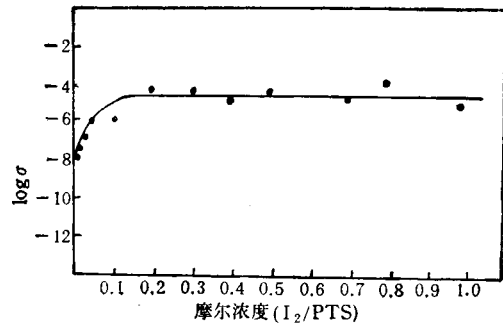


图 6

(圆点是实验测量值, 曲线是理论计算结果)

浓度 γ 有关, 作为一级近似, 可认为 $Q_1(x)$ 与 γ 成正比. 在低掺杂浓度下, 可认为 γ 就是杂质的浓度; 但当杂质浓度很高时, 有些杂质并不与共聚物反应, 而成为中性颗粒夹杂在共聚物之间. 此时, γ 低于杂质浓度, 因此对于不同的共聚物, 应确定一个截止浓度, 一般是以电导率完全饱和时的杂质浓度, 作为这个截止杂质浓度. 对于 $Q_2(x)$, 由于它涉及链间跃迁, 因此与链间距离有关, 通常假设它与链间距离是一指数关系, 即 $Q_2(x) \sim e^{-\beta l}$, 其中 β 是与共聚物结构有关的一个常数, l 是链间距离, 因共聚物的不同而异. $F(x)$ 可以通过量子力学的方法而确定, 然后可由下式计算由无自旋的载流子——双极化子所引起的电导率

$$\sigma = e \int P(x) dx, \quad (2)$$

式中 e 为载流子电荷. 作为一个例子, 图 6 给出了聚丁(对甲苯硫酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(PTS) 掺杂所引起的电导率的提高. 由图可见, 理论计算结果与实验基本符合, 对 PPP, PT 及 PPY 的计算结果与实验也基本符合, 说明上述掺杂模型和导电机理是合理的. 由图 6 可见, 电导率 σ 从某一杂质浓度开始饱和, 杂质浓度再增加时, 它们以中性颗粒的形式夹杂于链间. 关于电导率的严格的计算, 可以采用两粒子格林函数方法^[7].

- [1] W. A. Little, *Phys. Rev. A*, **134**(1964), 1416.
 [2] H. Naarmann and S. Roth, *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, Edited by H. Kuzmany, M. Mehring, Series in Solid State Science, Heidelberg, Springer, (1987).

- [3] J.L. Bredas, R. R. Chance and R. Silbey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **77**(1982), 319. 11751.
 [4] 彭景翠, *中国科学 (A 辑)*, No. 11(1988), 1196. [6] J.L. Bredas, R. R. Chance and R. Silbey, *Phys. Rev. B*, **26**(1982), 5843.
 [5] J. M. Madsen et al., *Phys. Rev. B*, **40**(1989), [7] 彭景翠, *物理学报*, **40**(1991), 109.

我国湿度敏感材料的研究现状与发展趋势

刘博华 袁疆鹰 丛秀云

(中国科学院新疆物理研究所, 乌鲁木齐 830011)

概述了近年来我国关于湿敏功能材料的最新研究结果。可以看出,在新材料、新工艺的探索与研究方面取得突破性的进展。同时,在材料湿导机制、稳定性机理及吸附效应等方面的基础性研究也引起了国内学术界的极大关注,且取得可喜结果。这对发展我国高性能湿度传感器将起到积极作用。还介绍了今后的研究方向与发展趋势。

关键词 功能材料,湿敏陶瓷,湿度

Abstract

In this paper, the newest achievements in the research of humidity-sensitive functional materials in China are reported. It can be seen that much interest was paid to the fundamental research such as the mechanism of humiditive conductivity, stability, the effects of adsorption and so on; while in the exploration based on the new material and the technology of preparation breakthrough progress and encouraging results have been made, these will play a positive role to the development of high performance sensors in China. The future researches and the trend of development are also given in this paper.

Key words functional materials, humidity-sensitive ceramics, humidity

材料科学和与之相关的传感器技术是一项迅速发展的高新技术,是现代电子工业的重要组成部分,它在国防与国民经济中的战略地位已被国内外所共识。其作用日益增强,应用领域不断拓宽。它也是一个国家的科技水平的重要标志之一,谁掌握了它谁就会在日益激烈的国际竞争中占有主动地位。湿敏材料和湿度传感器作为传感技术的一大分支在国民经济中的作用也越来越被大家所重视。我国湿敏材料和传感器研究工作虽然起步较晚,但近 20 年的研究成果令人刮目。在感湿材料特性、机理等方面

的工作,就其深度、广度以及学术水平而言已接近或赶上国际先进水平。但是,在基本材料制备、工艺技术和测试设备等方面与国外仍有一定的差距,导致产品性能不过关、品种不齐全、性能价格比远高于国外,严重地影响到湿度传感器的广泛应用。针对这种情况,电子工业部在“八五”传感器技术研究和开发科技攻关计划”中把:热、电压、气、力、磁、湿六大传感器放在优先发展的地位。因此,清楚地认识我国湿度传感器敏感材料与器件的研究发展现状,不失时机地瞄准学科的前沿,在最短的时间内赶