

导电聚合物自组装纳米器件*

胡文平[†]

(中国科学院化学研究所有机固体重点实验室 北京分子科学国家实验室 北京 100080)

摘要 导电聚合物自 20 世纪 70 年代以来得到了广泛的研究. 然而, 关于聚合物纳米器件的研究则鲜有报导. 从纳米尺度上研究导电聚合物, 不仅有利于从更小的尺度上解析聚合物的光电性能、电荷传输机理, 也可以将导电聚合物和纳米电子学有机地结合起来, 发展聚合物纳米电子学的研究. 文章介绍了最近由胡文平等^[1,2]采用自组装的方法构筑的聚合物纳米器件和在纳米器件中观察到的一些有趣的现象.

关键词 导电聚合物, 纳米器件, 自组装, 第一性原理计算

Self-assembled conducting polymer nanometer scale devices

HU Wen-Ping[†]

(Beijing National Laboratory for Molecular Science, Laboratory for Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract The possibility of combining conjugated polymers with nanometer scale devices (nanodevices) to incorporate their properties is discussed. This approach combines the highly topical disciplines of polymer electronics and nanoelectronics to create a new sub-direction of polymer nanoelectronics, which can serve as a tool to probe the behavior of polymer molecules at the nanometer/molecular level, and contribute to the clarification of the transport mechanisms in conjugated polymers. We investigate this combination using a family of linear and conjugated polymers, poly(p-phenylene-ethynylene)s with thiolacetate functionalized end groups as an example.

Keywords conducting polymers, nanodevices, self-assembly, first-principles calculation

1 引言

导电聚合物自 20 世纪 70 年代被发现以来, 获得了全世界的高度关注与快速发展. MacDiarmid, Heeger 与 Shirakawa 三位科学家也因“发现并发展了导电聚合物”而分享了 2000 年度诺贝尔化学奖. 从那以后, 成千上万种导电聚合物被合成、被研究、被成功的应用到聚合物薄膜器件的研究和生产中来. 然而, 30 年来, 真正从纳米甚至分子的尺度来研究导电聚合物的文献并不多.

从纳米/分子尺度对导电聚合物进行研究, 其科学意义是十分清楚的. 首先, 它不仅有利于揭示导电聚合物的电荷传输机理, 对目前存在的各种聚合物导电模型, 给出更有力的实验证据. 同时, 从纳米/分

子尺度对导电聚合物的研究, 也将有利于我们理解一些生命现象. 譬如: 人脑中并没有任何“硅片”, 只有一些生物聚合物, 但人脑的信息传输与处理速度是任何硅片所无法比拟的. 因此, 对聚合物电荷传输机理的研究, 必将有助于我们理解人脑的奥秘和神经信号的高速传递规律. 此外, 从纳米/分子尺度对导电聚合物进行研究, 也将进一步拓广导电聚合物的应用范畴, 将导电聚合物与纳米器件结合起来.

那么, 哪一类聚合物适于构筑纳米器件呢? 构筑纳米器件的一个首要条件是聚合物分子必须和电

* 中国科学院、国家自然科学基金(批准号 20421101, 20404013, 20402015, 20571079, 20527001)、国家科技部以及国家纳米科学中心资助项目

2006-05-08 收到

[†] Email: huwp@iccas.ac.cn

极连接起来,即聚合物必须能够连接在电路当中.这类聚合物必须满足以下几个条件:(1)导电性(导电聚合物);(2)一定的刚性(适合于连接或桥接在两个电极之间);(3)可连接性(能够将电极和聚合物分子有机地结合起来).多数导电聚合物能够满足第一个要求,但缺乏刚性和可连接性,从而限制了它们在纳米器件中的可能应用.譬如,非刚性的聚合物通常在基板上形成“线团”状的结构(如聚硅烷)^[3,4],这种类似线团状的结构使聚合物分子与电极的连接变得非常困难.

幸运的是,在聚合物家族当中,聚苯乙炔,能够满足上述要求,其分子内三键的存在限制了相邻苯环之间的转动,使分子具有一定的刚性.聚苯乙炔作为发光材料已经在有机发光器件中曾经得到广泛的研究^[5]. Müllen 和 Samorí 预言,这类具有刚性的聚合物分子有望在纳米科学中得到应用^[6-8].根据自组装的原理,如果在聚苯乙炔的末端有目的地引入一些适合自组装的功能性端基,如巯基,解决聚苯乙炔分子与电极的连接问题,可以期望,这类分子有望在自组装纳米器件中获得应用.

2 结果与讨论

基于上述理念,我们合成了一种带巯基端基的聚苯乙炔分子(如图1),通过电化学沉积的方法制备了纳米间隙的电极对,结合稀溶液自组装技术构筑了聚苯乙炔的纳米结(如图1).

这类自组装的聚合物纳米结表现出良好的光电响应行为,随着光的开关,该纳米结呈现出两种状态:(1)没有光照射时的“低”电流状态;(2)光照射时的“高”电流状态,其工作类似于一个纳米尺度的光开关.纳米结在这两种状态下的开关是可逆和高速的,开关速度大约为 400 Hz,开关比为 1000 左右.

上面提到,聚苯乙炔纳米结是通过自组装形成的,聚合物分子通过 Au—S 键和电极相连(尽管我们不能确信该纳米结两端连接的 Au—S 键数目和强度完全一致).因为 S 的电子云与聚苯乙炔的电子云不能共轭,从而相当于一个位垒阻止了聚合物的电子云向电极迁移.因此,聚苯乙炔自组装形成的纳米结可以通过下图3来进行描述.在没有光照的情况下,外加偏压较低较低时(没有载流子注入),电子和空穴将被 S 形成的位垒阻挡,不能向电极迁移,因而整个纳米结的电流较低,处于一个“关”的

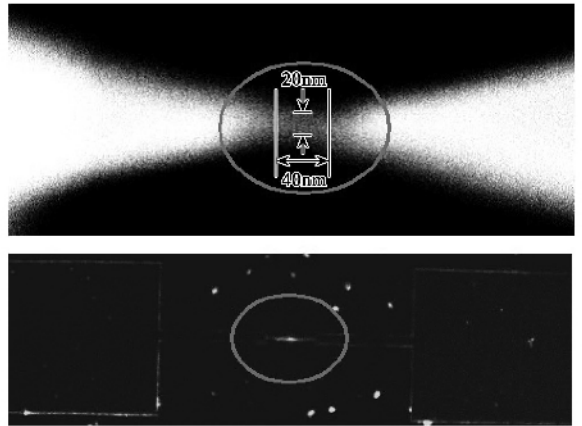
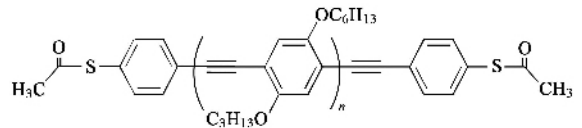


图1 聚苯乙炔分子(上)和自组装聚苯乙炔纳米结的扫描电镜(中)和共聚焦荧光显微镜照片(下)

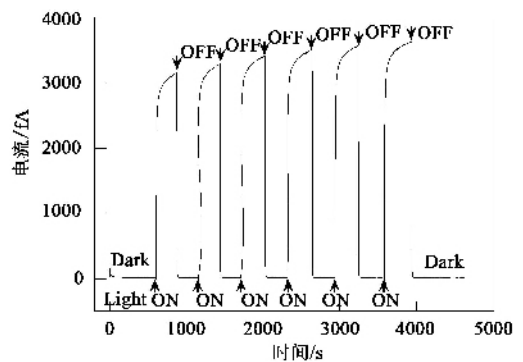


图2 聚苯乙炔自组装纳米结的光响应行为(白光,功率 $50\text{mW}/\text{cm}^2$)^[1]

状态.在光照的情况下,聚合物分子内产生大量的光生载流子,许多载流子具有足够高的能量,能够越过 Au—S 键位垒,使整个纳米结处于“开”的状态.研究表明,电荷从 Au 电极是以隧穿的方式注入聚合物的^[9],隧穿位垒的高度 ϕ_b 约为 1.33—1.43 eV.

如果将图3所示器件背面的低阻硅作为栅极连接起来,整个器件成为一个以聚苯乙炔为半导体活性层的纳米晶体管.试验发现,该晶体管呈现出 p 型晶体管的特性.当源漏电压为 1.05 V 时,在 147 K,晶体管的电导随栅压的变化呈规律性的振荡(如图4所示).如果将连接在两个金电极之间的聚合物分子看成一个量子点,与金电极相连的 Au—S 键作为量子点两端的隧道位垒,则上述聚合物纳米晶体管

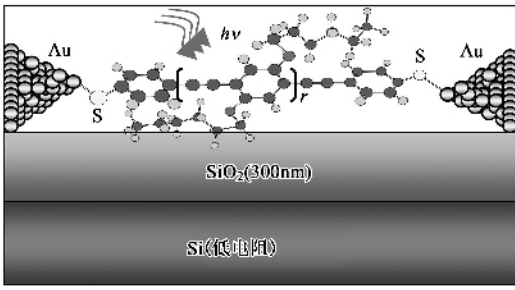


图3 聚苯乙炔自组装纳米结的结构示意图^[1]

可看成是一个量子隧穿器件. 因此, 对于图4表现出的规律性电导振荡, 一种可能的解释是这种现象是因为电子以隧穿的方式连续通过聚合物隧道结而引起的, 是一种单电子效应.

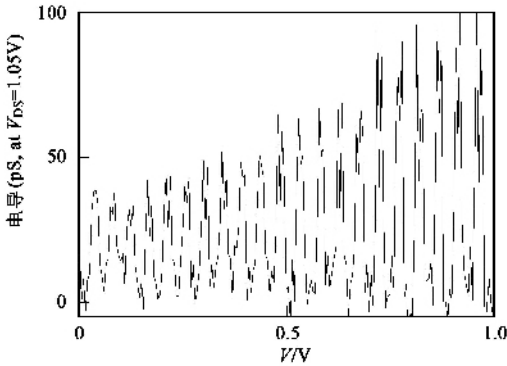


图4 聚苯乙炔自组装纳米晶体管的电导随栅压的变化^[1]

为了进一步探讨电荷在聚合物链内的传输机制, 我们采用长度为24个单元的聚苯乙炔分子, 自组装构筑了聚苯乙炔的分子结(图5)^[2].

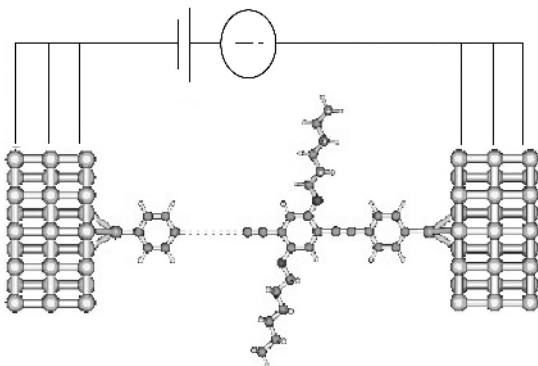


图5 自组装聚苯乙炔分子结模型图^[2]

聚苯乙炔分子结表现出非常有意思的室温电流-电压特性(图6)(1)周期性的台阶现象;(2)相邻两台阶之间的间距为0.23—0.26 V;(3)正负

两个方向的电流-电压特性并不对称. 对上述现象的一种可能的解释是: 这种规律性的台阶现象是一种库仑充电效应^[10—12], 每一个台阶对应于一个电子注入聚合物. 另一种机理可能可以解释为电子的共振隧穿, 每一个台阶对应于聚合物分子一个导电轨道的导通^[13—18].

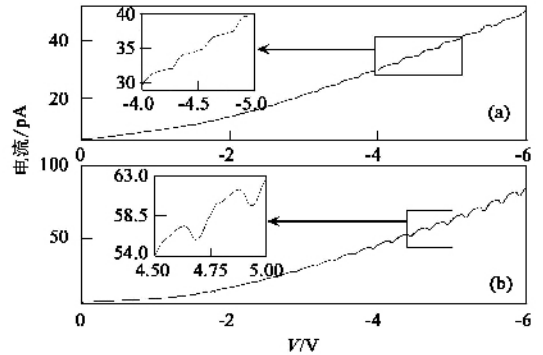


图6 聚苯乙炔分子结的室温电流-电压特性曲线^[2]

第一性原理被应用于上述聚合物分子结的电荷传输研究, 这里, 我们采用 GAUSSIAN03 来分析上述聚合物分子结中的两个可能的机理: 库仑充电效应和共振隧穿机理. 理论计算在瑞典皇家工学院罗毅教授的 QCEM 程序上进行, 用格林函数近似的方法来计算. 结果发现, 采用共振隧穿的理论更能拟合和再现我们的试验结果. 因此, 上述聚苯乙炔分子结所呈现的台阶现象可以解释为电子的共振隧穿效应, 每一个台阶对应于聚合物分子一个导电轨道的开启, 不同的台阶对应于不同的导电沟道. 当然, 需要说明的是, 我们并不能排除库仑充电机理, 尽管我们的理论拟合结果并不理想.

总之, 我们以聚苯乙炔分子作为研究对象, 成功地将导电聚合物和纳米器件结合了起来, 这种导电聚合物(塑料电子学)和纳米器件(纳米电子学)的结合, 开辟了一个新的、可能的研究方向, 即聚合物纳米电子学的研究(图7)^[19].

聚合物在场效应晶体管、柔性显示等领域具有巨大的潜在应用价值. 譬如, 聚合物显示器件已经走入产业化进程. 聚合物场效应晶体管的性能有的已经接近非晶硅. 然而, 导电聚合物在纳米器件中的研究还刚刚起步, 发展简单、易制备的纳米器件显得尤为迫切, 导电聚合物自组装纳米器件的出现使我们看到了一个潜在的、大规模制备纳米器件的方法. 但不容否认的是导电聚合物自组装纳米器件的发展仍存在不少问题. 譬如, 可用于自组装纳米器件的聚合

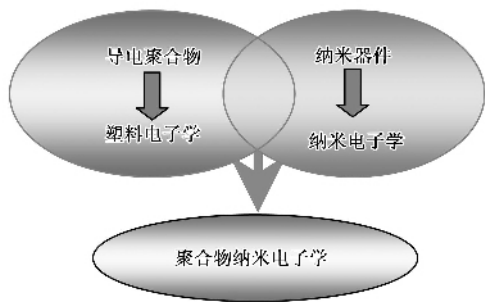


图7 导电聚合物与纳米器件的结合产生了一个可能的研究方向: 聚合物纳米电子学的研究^[19]

物种过于单一、聚合物纳米器件如何实现互连也有待进一步探讨. 当然, 聚合物纳米器件的稳定性及相关理论的研究, 也还有很长的路要走.

参 考 文 献

[1] Hu W , Nakashima H , Furukawa K *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2005 ,127 : 2804

[2] Hu W , Jiang J , Nakashima H *et al.* Phys. Rev. Lett. 2006 , 96 : 027801
 [3] Furukawa K , Ebata K , Fujiki M. Adv. Mater. 2000 ,12 : 1033
 [4] Furukawa K. Acc. Chem. Res. 2003 ,36 : 102
 [5] Bunz U H. Chem. Rev. 2000 ,100 : 1605
 [6] Francke V , Mangel T , Muellen K. Macromolecules ,1998 , 31 : 2447
 [7] Samorí P , SIKharulidze I , Francke V *et al.* Nanotechnology , 1999 , 10 : 77
 [8] Samorí P , Severin N , Muellen K *et al.* Adv. Mater. 2000 ,12 : 579
 [11] Park H , Park J , Lim A K L *et al.* Nature 2000 ,407 : 57
 [12] Park J , Pasupathy A N , Goldsmith J I *et al.* Nature 2000 ,417 : 722
 [13] Mujica V , Kemp M , Roitberg A *et al.* J. Chem. Phys. ,1996 , 104 : 7296
 [14] Liang W , Bockrath M , Bozovic D *et al.* Nature 2001 ,411 : 665
 [15] Kong J , Yenilmez E , Tomblor T W *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2001 , 87 : 106801
 [16] Javey A , Qi P , Wang Q *et al.* PNAS ,2004 ,101 : 13408
 [17] Javey A , Guo J , Paulsson M *et al.* Phys. Rev. Lett. 2004 ,92 : 106804
 [18] Javey A , Guo J , Wang Q *et al.* Nature 2003 ,424 : 654
 [19] Hu W , Nakashima H , Wang E *et al.* Pure & Appl. Chem. , 2006 ,78 : 1803



· 书评和书讯 ·

科学出版社物理类新书推荐

书 名	作(译)者	定价	出版日期	发行号
亚稳金属材料	胡壮麒	140 估计	2006 年 10 月	暂无
半导体异质结物理(第二版)	虞丽生	¥ 52.00	2006 年 5 月	0 - 2443
高等原子分子物理学(第二版)	徐克尊	¥ 54.00	2006 年 9 月	0 - 2488
辐射和光场的量子统计理论	曹昌祺	¥ 60.00	2006 年 3 月	0 - 2463
实验物理中的概率和统计(第二版)	朱永生	¥ 72.00	2006 年 3 月	0 - 2464
物理学中的群论(第二版)	马中骥	¥ 68.00	2006 年 2 月	0 - 2421
微分几何入门与广义相对论(上册, 第二版)	梁灿彬, 周彬	¥ 59.00	2005 年 12 月	0 - 2363
液晶光学与液晶显示	王新久	¥ 59.00	2005 年 12 月	0 - 2424
量子信息物理原理	张永德	¥ 59.00	2005 年 12 月	0 - 2347
相互作用的规范理论(第二版)	戴元本	¥ 68.00	2005 年 6 月	0 - 2148
计算物理学	马文淦	¥ 37.00	2005 年 5 月	0 - 2147
物理学家用微分几何(第二版)	侯伯元, 侯伯宇	¥ 98.00	2005 年 3 月	0 - 1976
数学物理方程及其近似方法	程建春	¥ 58.00	2005 年 2 月	0 - 1952
量子力学系统控制导论	丛爽	¥ 46.00	2006 年 1 月	0 - 2369
计算电磁学要论	盛新庆	¥ 32.00	2005 年 3 月	0 - 1900
窄禁带半导体物理学	褚君浩	¥ 120.00	2005 年 5 月	0 - 2093
半导体量子器件物理	傅英, 陆卫	¥ 50.00	2005 年 1 月	0 - 2004
准晶物理学	王仁卉	¥ 45.00	2004 年 8 月	0 - 1802
软 X 射线射线与极紫外辐射的原理和应用	张杰	¥ 59.00	2003 年 9 月	0 - 1682
拉曼布里渊散射——原理及应用	程光煦	¥ 48.00	2003 年 5 月	0 - 1301
广义相对论和引力场理论	胡宁	¥ 15.00	2003 年 3 月	0 - 1157

欢迎各界人士邮购科学出版社各类图书. 如果您有出版意向, 请和我们联系. 凡购书者均免邮费, 请按以下方式和我们联系:

电 话 : 010 - 64017957 64033515 电子邮件 : mlhukai@ yahoo. com. cn 或 dpyan@ cspg. net

通讯地址 : 北京东黄城根北街 16 号 科学出版社 邮政编码 : 100717 联系人 : 胡凯 鄢德平

欢迎访问科学出版社网址 <http://www.sciencep.com>