

功能聚合物 :从薄膜器件到纳米器件*

李荣金 李洪祥 胡文平[†] 刘云圻

(中国科学院化学研究所有机固体研究室 北京 100080)

摘要 文章简要回顾了功能聚合物的发现和发展历程,着重介绍了其在发光二极管、太阳能电池、场效应晶体管、传感器件、纳米材料与器件中的应用.

关键词 功能聚合物,发光二极管,太阳能电池,场效应晶体管,传感器,纳米材料,纳米器件

Functional polymers : from thin film devices to nanometer scale devices

LI Rong-Jin LI Hong-Xiang HU Wen-Ping[†] LIU Yun-Qi

(Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Since the discovery of conducting polymers in the 1970s, polymers as functional materials have attracted particular attention in fields such as light-emitting diodes, solar cells, field effect transistors, sensors, nanodevices etc. The development of functional polymers with emphasis on their applications are reviewed, and the nanomaterials and nanodevices based on functional polymers.

Keywords functional polymers, light-emitting diodes, solar cells, field effect transistors, sensors, nanomaterials, nanodevices

1 简介

传统的聚合物被认为是优良的绝缘体并在技术上广泛地用作绝缘材料. 1971年,日本化学家 Shirakawa 用 Zeigler-Natta 催化剂合成了具有金属光泽和很高的结晶度的聚乙炔薄膜. 室温下该薄膜的电导率约在 10^{-9} (顺式) — 10^{-5} S/cm (反式) 之间. 1977年,美国物理学家 MacDiarmid, Heeger 与 Shirakawa 合作,对聚乙炔薄膜用电子受体 I_2 进行掺杂,结果发现其电导率上升到 10^2 S/cm. 他们把这种聚合物称之为“导电聚合物”(conducting polymers) 亦称“电活性物质”(electro-active polymers) 或“合成金属”(synthetic metals). 导电聚合物的发现,震惊了当时整个学术界. 其电导率跨越了从半导体到导体的整个范围,使得传统的聚合物作为绝缘体的概

念被修正. 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 年诺贝尔化学奖.

导电聚合物的发现,开辟了一个新的研究领域,即采用聚合物作为功能(光、电、磁)材料的研究. 尽管目前对功能聚合物电子行为的认识还很有限,但是功能聚合物领域研究的科学意义和应用前景是十分清楚的. 首先,具有光、电、磁物理功能的聚合物材料的出现打破了聚合物与“电”、“磁”等无缘的传统观念,这必将促进新思想、新概念、新材料的发展. 其次,功能聚合物的电子状态、导电机理以及杂质的影响完全有别于无机金属和半导体. 所以,在深入探索

* 国家自然科学基金(批准号 20404013, 20527001, 20402015)资助项目

2005-10-27 收到初稿, 2005-12-07 修回

[†] 通讯联系人. Email: huwp@iccas.ac.cn

结构与功能关系的基础上,有可能开展分子、聚集态以及器件设计的研究.若与聚合物的结构多样化,良好的加工性、成膜性等特点相结合,有可能实现无机电子材料所难具有的电子行为,进而实现“塑料电路”的设想.事实上,生物已经为人们创造了各种功能聚合物.例如,人脑中并没有任何“硅片”,只是各种各样的聚合物,但人脑的计算速度和计算能力是任何无机材料体系所无法比拟的.神经讯号的传递,脑的记忆与信息处理等都是建立在天然功能聚合物分子基础上的电荷转移现象.它的高效与专一性大大超过目前无机电子材料上所能达到的水平.因此,对功能聚合物的研究有助于阐明和模拟生物体系的信息处理、能量传递和交换机制.功能聚合物不仅具有上述的科学意义,而且在能源、信息存储和传递、光通讯、隐身以及仿生等方面呈现诱人的应用前景.目前国际上对功能聚合物的研究十分活跃,进展很快.

20世纪80年代,人们主要关注功能聚合物的导电功能.90年代发现聚对苯乙烯(PPV)具有电致发光(EL)的功能^[1]后,功能聚合物的电致发光、光电效应又吸引了人们的目光.经过20多年的发展,目前各种功能聚合物以其特殊的结构和优异的物理化学性能在各种光电子器件、传感器、纳米材料与纳米器件、分子器件等领域获得广泛的应用.

2 聚合物发光二极管(PLED)

1989年,剑桥大学卡文迪什实验室Friend研究小组的Burroughes发现聚合物能够发光,从而开启了聚合物发光二极管、聚合物显示的时代.为此Richard Friend,Jeremy Burroughes和Donal Bradley共同获得了第一个聚合物发光二极管方面的专利.1990年,他们和剑桥大学化学系的Andrew Holmes进一步合作,在Nature上发表了第一篇关于聚合物发光二极管方面的文章^[1].1991年,他们制备了 3×5 pixels的显示设备,1992年,成立了剑桥显示技术公司(CDT).几乎是在同一时间,加州大学圣巴巴拉分校的Alan Heeger,这位导电聚合物的发现者之一,敏锐地注意到了聚合物显示器件的巨大前景,并于1990年率先成立了UNIAX公司,专门从事导电聚合物显示方面的研究.随后,聚合物发光二极管方面的研究如雨后春笋般地出现了.随着系列名校和名教授的加入,有机显示的研究也逐步吸引了许多著名大公司的目光,Duponts,Phillips,Sony,Si-

mens,日本先锋、NTT、韩国三星等先后加入到有机显示的研究中,形成了今天聚合物发光二极管、聚合物显示器件产业化的局面.

国内不少大学和研究单位也高度重视PLED的发展,其中最突出的是华南理工大学的曹镛院士^[2-31].1999年,曹镛等发表在Nature上的文章^[6]引起了巨大的关注.传统认为电荧光量子效率不可能超过其光荧光效率的25%.但他们用严密的实验证明:有可能通过三线态发光来突破这一理论极限.这一结果表明在聚合物发光器件上有可能得到比目前高得多的电荧光量子效率,具有重要的科学意义和实际意义.中科院化学研究所刘云圻研究员^[32-55],李永舫研究员^[3-5,51,56-62],复旦大学黄维教授^[9,63-72],北京大学邹德春教授^[73-78]等在这一领域也取得了突出的成果.其他研究者^[79-87]也做出了不少有益的探索.这方面的详细综述见文献[88,89],我们这里不再做详细介绍.

3 聚合物太阳能电池(PSC)

1839年,Becquerel第一次观察到光伏(PV)现象.1954年,贝尔实验室设计了世界上第一个硅太阳能电池(SC),当时量子效率(QE)仅为6%.经过几十年的发展,晶体硅SC的效率已经超过20%.目前硅基SC的数量占SC总数的99%之多.然而,无机太阳能电池仍因成本太高而未能得到广泛应用.

随着导电聚合物的发现,Heeger和MacDiarmid等^[90]最早于1980年尝试将聚乙炔应用于光电化学太阳能电池,但效果并不理想.1982年,Weinberger等^[91]用聚乙炔作为活性聚合物设计了一个太阳能电池:Al/PA/石墨.这个电池的开路电压(V_{oc})只有0.3V,量子效率只有0.3%.随后Glenis等^[92]研究了类似结构的聚噻吩类聚合物电池,器件的 V_{oc} 和QE仍不高.低的开路电压归咎于这类体系中极化子(非局域态激子)的形成及其在能带中的弛豫.人们尝试了很多不同的电极,但问题仍旧存在,这说明利用电极的性质不能消除极化子.人们把目光投向新的聚合物,希望通过改进聚合物结构来消除这一影响.1990年,Richard Friend等发现PPV的发光现象^[1].随后,他们在集中精力研究聚合物显示器件的同时,也开始关注PPV等在太阳能电池中可能的应用^[93].与聚乙炔和聚噻吩类不同,PPV中只有有限的激子弛豫,有可能得到较理想的器件.但遗憾的是Richard Friend等并没有得到理想的结果.1993

年, Karg 等^[94]第一次报道了 PPV 在 LED 和 PV 器件(ITO/PPV/Al)中的应用, 测得了超过 1V 的 V_{oc} 和 0.1% 的能量转换效率(PCE), 这比起前述结果有很大进步。

传统的聚合物 PV 器件中, 入射光子被聚合物层吸收后产生电子和空穴对, 这些所谓的激子将会分离成自由载流子而传输到电极。实际上激子的分离不是一个很容易的过程。人们发现把两种不同电子亲和势和电离能的材料连接在一起可以使激子分离变得更容易: 电子被高电子亲和势的材料接收同时空穴被低电离能的材料接收。这就是 PV 器件中异质结的概念。富勒烯分子(C_{60})是异质结中最常用的受体之一。它具有高的电子亲和势, 相当好的透明度和电导率($10^{-4} S/cm$), 这使富勒烯在 PV 器件中得到广泛应用。1993 年, Saricitei 等^[95, 96]第一次报道了导电聚合物/富勒烯双层结构的太阳能电池, 其在单色光照射下的光电流比已广泛应用的 MEH-PPV 单层太阳能电池增加了 20 多倍^[95]。1997 年, Friend 等^[97]以 PPV 为给体层, 二萘嵌苯类为受体层, 得到器件的 QE 为 6%, 令人欣喜的是得到的填充因子(FF)高达 0.6。

在异质结中界面处激子分离效率最高, 因此, 激子应该在界面附近扩散长度范围以内形成。激子通常的扩散长度在 10nm 以内, 这限制了光吸收层的有效厚度。但对于大多数有机半导体来说, 为了有效的吸收光, 吸收层膜厚应该超过 100nm。于是出现了吸收层有效厚度与激子扩散长度的矛盾: 较厚的膜有利于光吸收但只有很少部分的激子能够扩散到界面并分离。这个矛盾可以通过分散异质结来解决。1994 年, 余刚等^[98]设计了第一个分散异质结太阳能电池。他们把 MEH-PPV 和富勒烯按重量比 10: 1 混合, 然后旋涂在 ITO 玻璃上, 真空蒸镀 Ca 做阴极。此电池的感光灵敏度为 5.5 mA/W, 比纯聚合物的大了一个数量级。在此基础上, 1995 年, 余刚等^[99]报道了第一个聚合物/聚合物分散异质结。活性层由 MEH-PPV 做给体, CN-PPV 做受体。器件的效率比纯 CN-PPV 器件高三个数量级, 比纯 MEH-PPV 器件高 15—20 倍。2000 年, Chen 等^[100]报道了聚合物/聚合物/富勒烯分散异质结。增加一层聚合物的目的是为了增加器件在白光照射下吸收光谱的范围并增加器件的能量转换效率。曹镛等研究了 MEH-PPV 和不同长度烷基(C1—C16)修饰的 PCBM 共混物的 PV 器件的性质。研究发现直到 C12 取代基, 器件的性质并不随链长度而变化^[101]。

他们在另一个含不同长度烷基(C1—C16)的 C_{60} 体系中也得到了类似的结果^[102]。2004 年, 曹镛等^[103]报道了一种含苯并噻重氮基的新型 PV 材料: PPE-BT。在以 PPE-BT 和 PCBM 的共混物做活性层的 PV 器件中, 他们得到了 0.022% 的能量转换效率。器件的感光灵敏度达 3.1mA/W, 比只用 PPE-BT 做活性层的器件高约一个数量级。最近, 中科院化学研究所的李永舫等^[104]合成了两种具有良好热稳定性和溶解性的 PPV 衍生物: ED-PPV 和 BB-PPV。并设计了结构为 ITO/PEDOT:PSS(40nm)/聚合物: C_{60} (1:1, 80 nm)/Al(100nm) 的太阳能电池。利用 ED-PPV 做活性层的器件的能量转换效率达 0.58%, 比用后者做活性层的器件(0.014%)高了约 30 倍。作者认为这是由于前者具有较高的载流子迁移率(ED-PPV 侧链较小且主链有更好的共面性)。比起通常的共轭聚合物/ C_{60} 体系来说(典型的能量转换效率为 0.1%) 这个结果是一个巨大的进步。

为了更好地控制共混物的形貌, 人们设计了分子异质结: 即把给体聚合物和受体聚合物用共价键连接。2000 年, Stalmach 等^[105]合成了 PPV-富勒烯共价连接的二嵌段共聚物异质结。同年, Peeters 等^[106]把一系列的低聚对苯乙烯连接到富勒烯上, 并对其在 PV 器件中的应用做了研究。Peeters 发现器件中电荷分离寿命取决于低聚物单元的重复数目。Van Hal 等^[107]在富勒烯-低聚噻吩-富勒烯体系中观察到了类似的结果。2003 年, Krebs 等^[108]将聚[膦乙烯基三连苯]衍生物和一种染料分子共价连接, 测得此 PV 器件的 I_{sc} 是纯聚合物的 100 倍。

西安交通大学的王彦涛研究小组近年来在聚苯胺/萘分子异质结 PV 器件等方面做了大量的研究工作, 得到了一些有益的结果。如: 采用在聚苯胺基片上旋涂萘溶液的方法, 得到了开路电压为 400mV, 短路电流为 $10 \mu A/cm^2$ 的双层光伏器件, 能量转换效率为 0.09%^[109]。采用酞菁铜-聚苯胺分子异质结器件, 其开路电压为 802mV, 短路电流为 $41 \mu A/cm^2$, 能量转换效率为 0.51%^[110]。由实验结果可知, 采用异质结结构的器件其能量转换效率较双层结构的器件提高了一个数量级。

在聚合物/低聚物-富勒烯体系中用共价键连接给体和受体也有缺陷存在: 体系中的富勒烯单元可能发生相分离和团聚。这会减少给体-受体界面面积, 从而降低电荷分离效率。解决的方法之一是把富勒烯共价连接在聚合物的主链骨架上。这种结构被称为双沟道聚合物(double-cable polymer)。近年

来双沟道结构作为一种很有希望的结构受到极大的关注. 1996年, Benincori 等^[111]报道了第一个侧链带有富勒烯的聚合物, 随后 Ferraris 等^[112]也做了这方面的报道. 二人使用的聚合物均是 PT. 2001年, Ramos 等^[113]第一次在 PV 器件中使用了双沟道聚合物, 得到器件的 I_{sc} 为 $420\text{mA}/\text{cm}^2$ (AM1.5), V_{oc} 为 0.83V , 峰值 QE 为 6% , 而 FF 只有 0.29 . 同年, Zhang 等^[114]设计了 PT 双沟道聚合物, 得到 PCE 为 0.6% (单色光) 的器件. 双沟道聚合物也有不少地方需要改进, 比如富勒烯连接的密度较低等. 聚合物/富勒烯双沟道体系的另一种结合方式是由给体和受体聚合物组成的嵌段共聚物. 2003年, Krebs 等^[115]合成了由电子给体和电子受体组成的嵌段共聚物. 该共聚物的骨架为 PA, 侧链为苯基和五氟苯基. 在这种结构中, 电子和空穴传输都很顺利.

最近, 清华大学的丘勇等^[116]研究了用 MEHPV 做空穴传输层的器件的性质. 他们发现, 当 MEHPPV 被碘掺杂以后, 器件的光电流从 $27\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 提高到了 $148\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 填充因子等性能也有所提高. 研究发现碘掺杂后 MEHPPV 由 n- 变为了 p- 型, 掺杂使 MEHPPV 的 p- 型电导率发生了巨大的变化, 这可能是器件性能提高的原因.

一般共轭聚合物薄膜的制备是利用溶液成膜的方法, 薄膜均匀性较差, 与电子受体材料的混合不够均匀. 为了改善成膜质量, 白凤莲等^[117]研究了自组装方法成膜和 LB 技术成膜, 并实现了原位制备共轭聚合物/无机硫化镉 (CdS) 纳米粒子复合膜, 对其光电响应进行了初步研究.

总之, 导电聚合物以其优异的性能 (如柔软可弯曲等) 和廉价的加工方法 (旋涂, 溶液成膜等) 而在这一领域受到人们越来越多的关注. 2000年, Wallace 等^[118]对共轭聚合物在 PV 器件中的应用做了简要的综述. 我们相信随着新材料的不断发现和制造技术的不断进步, 聚合物太阳能电池很有希望在某些领域取代 Si 基电池而得到广泛应用.

4 聚合物场效应晶体管 (PFET)

聚合物场效应晶体管类似于无机半导体中的薄膜晶体管. 有机物场效应的概念出现于 1970 年. 自 1987 年 Koezuka 等^[119]设计了聚噻吩基的 FET 后, 有机物 FET 器件的研究不断出现新的进展.

在 PFET 中, 聚合物半导体层一般用溶液成膜的方法制作, 分子有序性较低, 总体性能不高. 但随

着研究工作的深入和人们对器件中聚合物性质了解的增多, PFET 的性能得到不断地提高, 器件的有些性能甚至已经可以和非晶硅 FET 相媲美^[120]. 早期报道的无定形聚合物的迁移率普遍不高 (10^{-5} — $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$). 寻找具有微晶结构或液晶排列的有序聚合物成为人们研究的重点.

1996年, 贝尔实验室的 Bao 等^[121]报道了可溶性区域规则 (RR) 的 P3HT (结构见图 1), 其场效应迁移率达 $0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$, 开关比大于 10^3 . 与非区域规则的 P3HT 相比器件性能有很大提高. Bao 等认为这是由于 RR-P3HT 有更好的结晶性能和更有序的分子排列. Bao 等同时发现器件的场效应迁移率强依赖于选择的溶剂. 1998年, 剑桥大学卡文迪什实验室的 Sirringhaus 等^[122]以 RR-P3HT 为半导体层, 得到了场效应迁移率为 0.05 — $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$, 开关比大于 10^6 的器件. 1999年, Sirringhaus 等^[123]通过在氮气氛围下制作并增加还原性保护层的办法, 用 P3HT 做活性层得到了开关比高达 10^6 — 10^8 的 FET 器件. 同年, Sirringhaus 及其合作者^[124]对用 P3HT 做活性层的薄膜 FET 器件做了更深入的研究. 他们发现 P3HT 通过 π - π 链间堆积形成了二维共轭薄层结构. 随制作条件的不同, 这种薄层状微晶结构有两种不同的取向: 平行或垂直于衬底 (见图 2), 平行于衬底结构的迁移率达 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$. 作者认为高的迁移率来源于平行取向的二维共轭薄层结构中载流子的高效链间传输. 他们认为在这种结构的 FET 中, 迁移率主要受链间载流子传输效率的制约, 而不是主要受链内制约. 这一发现提示我们通过二维共轭片状有序结构可得到较高的迁移. 2000年, Sirringhaus 等^[125]用生成液晶排列的棒状共轭聚合物的方法来控制在溶液成膜过程中 F8T2 半导体层的微结构, 并使聚合物链平行于载流子传递方向排列. 器件的场效应迁移率为 0.01 — $0.02\text{cm}^2/\text{Vs}$, 稳定性良好. 虽然迁移率只是 P3HT 最高迁移率^[124]的 $1/5$, 但考虑到 F8T2 苜中 sp^3 碳上的辛基的存在破坏了分子中良好的 π - π 共轭, 这个结果也已经很好了. 作者认为苜基嵌段共聚物是很有希望的新型 PFET 材料.

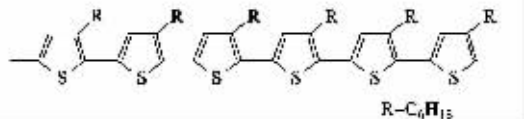


图 1 RR-P3HT 结构

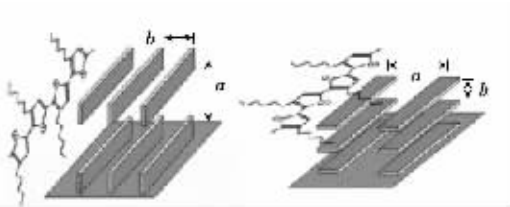


图2 P3HT 二维共轭薄层结构示意图(左:垂直于衬底,右:平行于衬底, a 和 b 表示晶格参数)

Kline 等^[126]研究了 FET 器件的场效应迁移率与 RR-P3HT 的平均分子量(M_w)大小的关系. 研究发现 M_w 的大小对分子的堆积方式有很大的影响, 进而可使场效应迁移率至少有 4 个数量级的变化. 他们认为以前一些报道中迁移率的差异可能是(至少部分是)由于 M_w 大小的不同, 而不是报道中所述的条件差异造成的. 遗憾的是他们并没有发现使迁移率达到最大值的 M_w . 随后 Zen 等^[127]发现 M_w 大的 P3HT 具有较高的迁移率. 通过高温退火研究他们证实, 室温下 M_w 较大的分子骨架排列成比较规则的平面结构, 从而使链间接触紧密, 链间载流子输运较为容易, 故场效应迁移率较高. Babel 和 Jenekhe^[128]发现 P3AT 中 P3HT 的迁移率最高. 尽管原因不是很清楚, 但作者认为是由于己基侧链的 P3AT 的自组织性能较好. 以上研究结果提示, 有序排列的分子结构有利于提高器件的性能, 得到微晶结构或液晶排列的有序聚合物无疑将是研究的重点.

通常条件下, 溶液成膜法制备的 FET 器件稳定性较差. 例如, 以区域规则的头-尾聚合物 P3HT 为半导体层, 在空气中制作的 FET 器件通常比在惰性气体中制作的器件的性能差很多. 这主要是由于区域规则的 P3HT 对环境中的氧敏感. 聚合物半导体在通常条件下难以得到性能稳定的器件的主要原因是 (1) 薄膜结构不规则引起结构缺陷, 载流子输运效率低 (2) 对环境中的氧敏感, 容易被其掺杂, 导致自由载流子密度增加, 从而影响开关比等性能. 2004 年, Ong 等^[129]报道用旋涂法在无保护措施的条件下用聚噻吩衍生物 PQT-12 做活性聚合物设计了稳定的器件. 在 120—140℃ 下退火处理后最高场效应迁移率达 $0.14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 开/关比超过 10^7 . 实验发现在通常条件下将器件在暗处保存一个月后, 其性能只有很小下降, 而相同条件下 RR-P3HT 的性能则有大幅度的下降. 这说明 PQT-12 在抗氧化掺杂等稳定性方面比前述化合物有很大提高. 同年, Rost 等^[130]报道了在空气中稳定的全聚合(包括电极材料)物 FET.

n-型聚合物 FET 器件的研究鲜见于报道, 原因是通常的 PFET 材料对电子有强烈的捕获作用(对空穴无此作用). 在广泛使用的 SiO_2 绝缘层材料中, 电子“陷阱”存在于半导体和绝缘层的界面上, 以硅烷醇的形式被羟基捕获. 2002 年, Babel 等^[131]用梯形共轭聚合物 BBL 为半导体层旋涂设计了 n-型 FET. 观察到电子的场效应迁移率为 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (当时共轭聚合物电子迁移率的最高值), 开/关比为 150. 并且发现当使用不同的溶剂时, 电子的场效应迁移率会产生约两个数量级的变化. 2003 年, Waldauf 等^[132]用 PCBM 做半导体层在 n-型 FET 器件中得到了 $4.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的场效应迁移率. 同年, Babel 等^[133]对 BBL 做了进一步研究, 得到了电子场效应迁移率高达 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的 n-型 FET 器件. 研究同时发现梯形聚合物 BBL 的载流子迁移率是其非梯形结构类似物(BBB)的 10^5 倍. 这对寻找高电子迁移率的半导体材料是很有启发意义的.

2004 年, Chua 等^[134]报道了硅氧烷基化合物 BCB(结构见图 3), 它可在 PFET 中做高质量的不含羟基的栅极绝缘层材料. 2005 年, Chua 等^[135]发现以 BCB 做栅极绝缘层材料, 大多数共轭聚合物可得到 n-型的 FET 器件. 表 1 列出了一些聚合物的电子场效应迁移率(为了便于比较同时列出了空穴的迁移率数值). 由表中数据我们可以看出, 电子场效应迁移率不比空穴低, 打破了长期以来人们认为电子场效应迁移率比空穴低 10—100 倍的观点. 进一步研究发现聚乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对二甲苯也可作为 n-型 FET 的绝缘层.

表 1 一些聚合物的电子和空穴的场效应迁移率*

聚合物	$\mu_e/(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$\mu_h/(\text{cm}^2/\text{Vs})$
F8	$5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$	3×10^{-4} [136]
F8BT	$4 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}$	-
F8T2	6×10^{-3}	0.01—0.02 [125]
PPV	1×10^{-4}	-
OC ₁ C ₁₀ -PPV	5×10^{-4}	$8 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3}$ (BCB, Au)
MEH-PPV	3×10^{-5}	5×10^{-5} (BCB, Au)
CN-PPV	4×10^{-5}	-
RR-P3HT	6×10^{-4}	2×10^{-4} (BCB, Ca)

* 电子场效应迁移率: BCB 做绝缘层材料, Ca 做电极, 退火处理温度在 100—250℃, 数据均引自文献 [135]; 空穴的迁移率: 绝缘层和电极材料标于括号中, 未见引文的数据均来自文献 [135].

双极性 PFET 是最近研究的热点之一. 双极性可通过共混 p-型聚合物(或小分子)和 n-型聚合物(或小分子)得到^[137—139]. PIF^[137]单一聚合物的双极性也被发现.

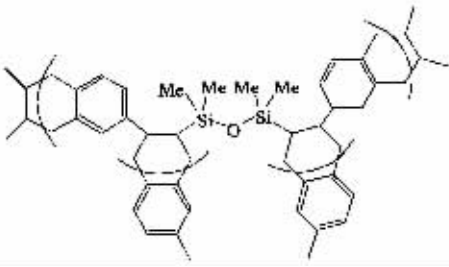


图3 BCB 结构

虽然聚合物 FET 器件总体性能不如有机小分子器件和单晶器件,但其廉价的加工手段^[140]是其他材料所不具备的.因此,PFET 的研究具有重要的理论研究和实际应用价值^[141-143].国内 PFET 领域的研究起步较晚,目前化学所等几家单位的研究者已经把目光投向此领域.

5 聚合物传感器件^[144-163]

传感器的功能是提供环境的物理、化学或生物信息,在环境检测、食品工业、医学等领域有不可替代的作用.在过去的 20 年中聚合物传感器件的研究飞速发展,更好的选择性和更快的测试速度使聚合物有取代传统传感器件材料的趋势.聚合物在气体传感器、离子选择传感器、湿度传感器、pH 传感器、生物传感器等领域的应用受到越来越多人的重视,这里我们不再一一介绍.

6 聚合物纳米材料与纳米器件

纳米聚合物指至少一维尺寸在 0.1 到 100nm 之间的聚合物.包括球状、线状、管状、棒状、层状等各种形态的结构.纳米技术的出现为我们研究材料纳米尺度的化学、物理性质提供了可能.聚合物通常呈分子相互缠结的状态,因此揭示聚合物分子尺度的性能是一个巨大的挑战.聚合物纳米材料的合成与纳米器件的研究不仅将聚合物拓宽到纳米科学的领域,并且将为从分子水平上揭示聚合物的性能铺平道路.纳米材料和纳米器件做为这一领域的重要内容吸引了许多研究人员的目光.我们将对近年来这一领域的研究做简单的介绍.

6.1 聚合物纳米材料

20 世纪 80 年代初期,Stoffer 等首次报道了微乳液聚合^[164],用于制备小尺寸、均匀的聚合物乳胶

粒.90 年代纳米聚合物材料引起人们的巨大关注.人们发现在受限空间尺寸下,聚合物分子链结构、凝聚态结构、相态结构及稳定性会发生突变.一些特殊结构的聚合物(如嵌段共聚物,超支化聚合物和树枝状聚合物等)可通过自组装或层层组装形成各种形态的有序结构,在微电子等领域有广阔的应用前景.纳米聚合物粒子在隐身材料、信息材料、高性能涂层材料、粘合剂、生物医用材料等领域的应用受到越来越多人的关注.这里简要介绍几种聚合物纳米材料的制备方法.

6.1.1 分子自组装

1987 年,Cram、Lehn 和 Pedersen 因对具有选择性互补结构的大环醚类分子的合成、使用和发展而获诺贝尔化学奖(获奖历程及发表文章见参考文献[165]).Cram 称之为主体化学,Lehn 称之为超分子化学.之后,通过分子间特殊的相互作用,如静电吸引、氢键作用、疏水性缔合, $\pi-\pi$ 堆砌作用等组装成纳米尺度有序结构成为研究热点.Stupp 等^[166]报道合成了一种三嵌段共聚物,这种共聚物可自组装形成一种蘑菇形态的纳米有序结构(见图 4,图 5).Zhao 等^[167]利用二嵌段共聚物 PS-*b*-PMMA 组装成了纳米结构的刷子图案.江雷等^[168]采用水辅助方法(water-assisted fabrication method),分别以 PANI-DBSA(4-十二烷基苯磺酸掺杂的聚苯胺)和 MEH-PPV 两种功能高聚物为成膜材料,冷凝水滴为模板,利用水滴在聚合物溶液表面的自组装,制备出了两种纳米层次以上的蜂窝状有序多孔聚合物薄膜.

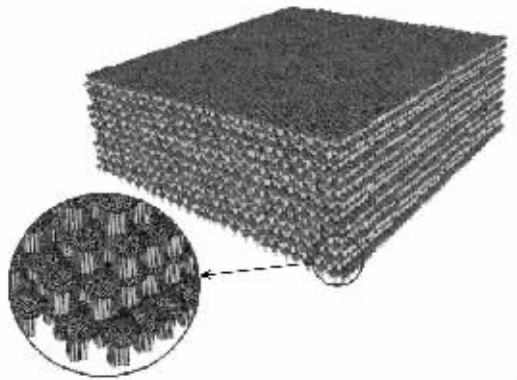


图4 三嵌段共聚物形成的蘑菇状纳米结构组装成宏观膜的示意图

层层组装也可形成纳米级聚合物层状有序结构,如聚阴离子电解质和聚阳离子电解质静电作用的层层组装,不同聚合物所带基团之间氢键作用下

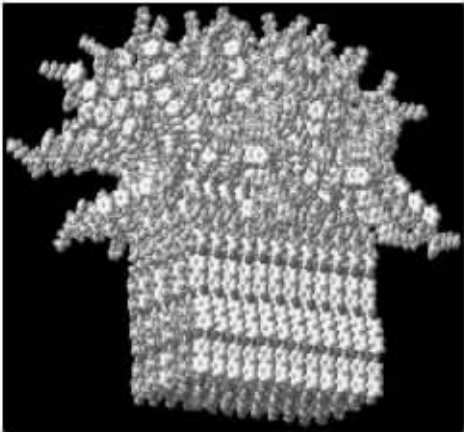


图5 由100个三嵌段共聚物组单元成的超分子结构模型

的层层组装等. Decher^[169]报道了磺化聚苯乙烯和聚丙烯基氯化胺的层层组装. 形成的膜在气体分离、发光二极管等领域具有潜在的应用价值. Fulda 等^[170]报道了单分子层的层层组装. Onoda 等^[171]最近报道了导电聚合物 PPy 的原位层层组装, 膜厚可精确到分子水平.

6.1.2 微乳液聚合

1980年, Stoffer 等首次报道了微乳液聚合^[164]. 微乳液是由油、水、乳化剂等组成的各向同性、热力学稳定的透明或半透明胶体分散体系, 其分散相尺寸为纳米级. 一般分为两种, 一种是正相微乳液, 即水包油, 是制备丙烯酸酯类聚合物乳胶粒子的重要方法. 另一种是反相微乳液, 即油包水, 是制备水溶性聚合物纳米粒子(如聚丙烯酰胺)和导电聚合物纳米粒子(如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等)的重要手段. 微乳液聚合的缺点是乳化剂用量大, 单体浓度小, 产物粒子纯度差, 对一些易聚集而沉积的聚合物, 乳胶粒子形态仍然难以控制. 另外, 一些合成条件苛刻, 如强酸、强碱或离子强度较高的情况下, 难以得到稳定的微乳液.

6.1.3 模板聚合

指采用具有纳米微孔的材料如聚碳酸酯、Al₂O₃膜等以及无机 SiO₂ 溶胶或聚合物乳胶形成的胶体晶作为模板, 使单体在这些具有纳米尺度的微孔或粒子间隙内聚合, 形成纳米聚合物线状、管状、层状或孔状结构的材料. Jiang 等^[172]将单体填充在纳米 SiO₂ 胶体晶中, 然后将纳米 SiO₂ 腐蚀掉, 得到 PMMA 和 PS 聚合物模板. 利用这两种模板可以得到 PPy、PPV 等聚合物的胶体晶(实心或空心). 这种方法得到的纳米颗粒单分散性良好, 适用范围广, 克服

了目前仅有纳米 SiO₂ 和少数聚合物胶体能形成规则排列的胶体晶的局限性(图6).

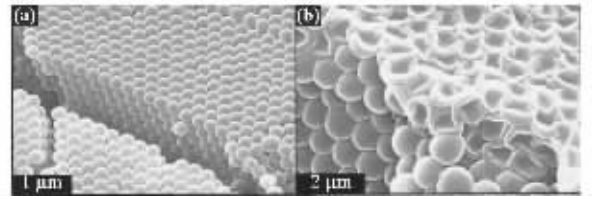


图6 模板法制得的胶体晶的 SEM 图像 (a)以 PS 为模板制得的实心的 PPy 胶体晶的有序结构 (b)以 PS 为模板制得的 PPy 空心胶体晶

6.1.4 树枝状聚合物^[173]

树枝状聚合物是采用有机合成法(收敛法或扩散法)制备的具有规整三维结构的大分子, 形似树枝, 表面致密堆砌, 内部有空隙, 分子尺度在纳米级(如带 127 个苯单元的苯乙炔树枝状聚合物球的直径为 12.5 nm). 制备过程较为繁琐是树枝状聚合物目前亟待解决的问题.

6.1.5 超支化聚合物^[174, 175]

超支化聚合物是一种链节高度支化的聚合物, 不像树枝状聚合物那样有规则和具有良好的对称性, 可看作是线性和树枝状聚合物之间的一种过渡结构. 合成过程相对树枝状聚合物简单, 在催化、药物运载、传感器、基因疗法等领域有重要的应用前景. 超支化聚合物一般也是尺寸在纳米级的单分子, 其粒子尺寸可以通过改变聚合条件调控, 但其制备仍需要复杂的化学反应.

6.1.6 其他

机械粉碎、相反转技术等方法也是制备聚合物纳米材料的常用方法.

6.2 聚合物纳米器件

聚合物纳米器件是近年来发展起来的很有意义的前沿学科, 其结构和原理各不相同, 种类数不胜数, 我们这里对其近来的发展做简要介绍.

2001年, 中科院化学所万梅香等^[176]用无模板法成功地制备出聚苯胺纳米管. 这些纳米管的直径在 100—300 nm 之间, 长度可达 2 μm, 室温下电导率约 0.1 S/cm. 这为无模板制备纳米管提供了一种重要的方法, 在聚合物纳米器件的发展过程中迈出了重要的一步.

Ma 等^[177]以 DNA 为模板合成了 PANi 纳米线阵列(见图7). 研究结果表明要想形成连续并且导电的纳米线, 聚合的 pH 值必须控制在 4.0 左右. 测量

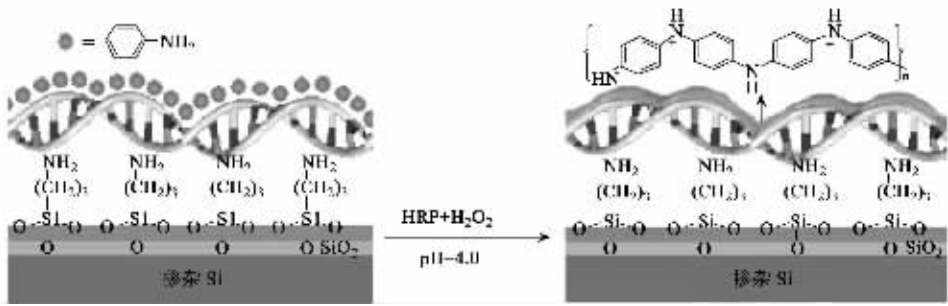


图7 以 DNA 为模板制造 PAANI 纳米线过程示意图

多重纳米线的导电性发现电导率对酸掺杂和去掺杂敏感,这种纳米线在探测器方面具有潜在的应用价值.2005年,Nakao等^[178]也报道利用DNA设计了共轭高分子功能化的DNA纳米线.

Mackay^[173]简要讨论了树枝状聚合物的一些性质,并指出其在分子马达方面的潜在应用.研究发现树枝状聚合物(至少是一部分,如PBE类)具有良好的柔韧性并且很容易改变体积.这对客体小分子或与其共价连接的线型分子会产生影响.由于这种分子的自由体积分布很大,我们可能设计出基于此的纳米尺度的分子马达.此项研究很有意义,但需要很多工作来了解分子马达的机理.

Kong等^[179]把PNIPAAm和多壁碳纳米管(MWNT)通过自由基聚合反应共价连接,生成带有不同数量聚合物外壳的纳米柱(MWNT起支持作用).研究发现,在水相中,此体系对温度很敏感,在温度变化时可自组装或反自组装.在临界温度以下,聚合物链和水分子之间的氢键占主导地位,此时聚合物呈松散的卷曲态,具有较高的表面自由能,体系表现出亲水性[图8(a)];在临界温度以上,聚合物链和水分子之间的氢键大部分被破坏,取而代之的是聚合物分子间氢键,此时聚合物呈压缩态,具有较低的表面自由能,体系表现出疏水性,这导致聚合物纳米柱自组装并且从水中分离[图8(b)].组装过程中,刚性的MWNT作为支柱对聚集态的形成和稳定起重要作用.利用该体系可制成温敏传感纳米器件.

最近,我们^[180]合成了一种具有良好刚性和电导率的聚苯乙炔类分子,并采用电化学沉积法制备了纳米间隙的金电极对(40nm),利用自组装技术,成功制备了共轭聚合物的纳米器件(见图9).研究结果表明,这种聚合物纳米器件具有良好的光电响应行为,对光的响应速度达400Hz,是一个纳米尺度的理想光开关.同时,该纳米器件表现出理想的p-型场效应晶体管的性能,在低温下(147K)观察到类

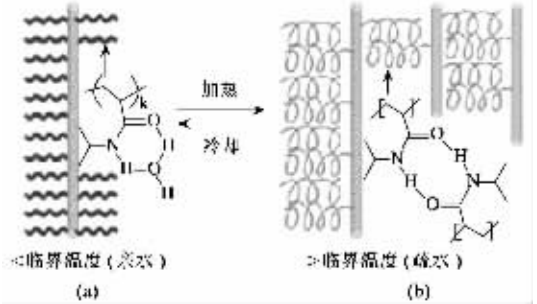


图8 PNIPAAm和MWNT体系自组装和反自组装过程示意图 (a)在临界温度以下,聚合物呈松散的卷曲态;(b)在临界温度以上,聚合物呈压缩态

似单电子的响应行为.这一研究结果为共轭聚合物在纳米电子器件中的应用开拓了新的思路.

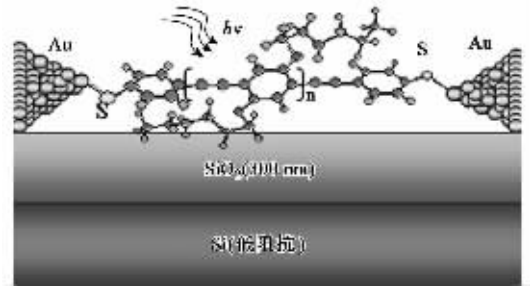


图9 PPE 衍生物纳米线置于金电极之间构造的纳米器件结构示意图(电极间隙约40nm,纳米线直径约20nm,长度约40nm)

7 前景与展望

有人这么说过:“在上帝创造的自然界旁边,化学家又创造了另一个世界.”导电聚合物的发现就是一个很好的佐证.研究者在实验室中取得了一个又一个进步,PLED,PSC,PFET等器件的出现和性能的不断提高使我们对导电聚合物充满了信心,我们也期待在这个新的世界中有更美好的图景展现在人们面前,但遗憾的是目前基于导电聚合物材料的大

规模商业应用还非常少. 已故中国科学院钱人元院士说:“对导电聚合物的研究 70 年代兴起, 80—90 年代达到高潮, 这个领域如果不注入新的活力, 可能会慢慢消沉下去……”但他同时又告诫人们:“科学研究就是这样的, 一个巨大的发现在当时可能并不引人注目, 但是它的价值一定会有得到认可的一天. 投资技术的研究有时间上的风险, 你不能总要求它在商业化上立竿见影.”

导电聚合物的发展可谓“机遇与挑战并存”. 虽然其导电系数目前已经非常接近通常的导体铜, 但其综合电学性与铜相比还有差距, 它离合成金属的要求也比较远. 在理论上, 它基本上沿用的是无机半导体的理论和掺杂的概念. 在分子水平上导电聚合物的自构筑、自组装分子器件的研究存在着很多问题. 在现实应用上, 导电聚合物目前也还处在“黎明前的黑夜”, 真正的实用化还未取得实质的进步. 聚合物器件的稳定性也需要增强, 导电聚合物本身的纯化问题也需要进一步解决. 聚合物器件应用的关键在于其性能、价格以及市场需要, 他要能与无机材料竞争, 需要突出自身的优势. 2000 年诺贝尔化学奖授予导电聚合物的发现者, 这对导电聚合物的研究者来说是一个巨大的鼓舞.

导电聚合物实现了从绝缘体到半导体、再到导体的变化, 是所有物质中能够完成这种形态变化跨度最大的, 这些特性使导电聚合物具有了许多优异的性能. 它不仅在国家安全、国民经济, 而且在工业生产和日常生活等领域都有极大的应用价值. 譬如, 中国科学院长春应化所的王献红研究员将导电聚合物应用于防腐涂料, 并取得了成功就是一个很好例子. 我国在导电聚合物方面的研究已经有 20 多年的历史, 并且研究水平是与国际接轨的. 我们应继续高度重视导电聚合物的器件化, 争取在聚合物的商业化过程中走在世界前列.

参 考 文 献

[1] Burroughes J, Friend R. *Nature*, 1990, 347: 539
 [2] Cao Y, Yu G, Heeger A J, *Adv. Mater.*, 1998, 10: 917
 [3] Li Y F, Cao Y, Heeger A J *et al.* *Synth. Met.*, 1998, 97: 191
 [4] Li Y F, Cao Y, Heeger A J *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 287: 83
 [5] Li Y F, Cao Y, Heeger A J *et al.* *Synth. Met.*, 1999, 99: 243
 [6] Cao Y, Heeger A J *et al.* *Nature*, 1999, 397: 414
 [7] Cao Y, Yu G, Heeger A J *et al.* *Synth. Met.*, 1999, 102: 881
 [8] Pei J, Cao Y *et al.* *Macromolecules*, 2002, 35: 7274
 [9] Liu B, Cao Y, Huang W *et al.* *Synth. Met.*, 2002, 129: 129
 [10] Yang X X, Cao Y *et al.* *Synth. Met.*, 2003, 135–136: 189

[11] Tian R Y, Cao Y *et al.* *Synth. Met.*, 2003, 135–136: 177
 [12] Meng F S, Cao Y, Tian He *et al.* *Eur. Polym. J.*, 2003, 39: 1325
 [13] Zhu W G, Cao Y *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2003, 13: 50
 [14] Peng Q, Cao Y *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2004, 14: 396
 [15] Huang F, Cao Y *et al.* *Chem. Mater.*, 2004, 16: 708
 [16] Peng Q, Cao Y *et al.* *Macromolecules*, 2004, 37: 260
 [17] Zhu W G, Cao Y *et al.* *Thin Solid Films*, 2004, 446: 128
 [18] Wang F, Cao Y *et al.* *Polymer*, 2005, 46: 8422
 [19] Wang Y, Cao Y *et al.* *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, 206: 2190
 [20] Yan R Q, Cao Y *et al.* *Macromolecules*, 2005, 38: 244
 [21] Pan J F, Cao Y *et al.* *Polymer*, 2005, 46: 7658
 [22] Wu H B, Cao Y *et al.* *Synth. Met.*, 2005, 153: 197
 [23] Wu H B, Cao Y *et al.* *Org. Electro.*, 2005, 6: 118
 [24] Huang Y, Cao Y *et al.* *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 93: 95
 [25] Peng Q, Cao Y *et al.* *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, 206: 2373
 [26] Huang H M, Cao Y *et al.* *Thin Solid Films*, 2005, 477: 7
 [27] Shi C J, Cao Y *et al.* *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, 206: 1114
 [28] Peng Q, Cao Y *et al.* *Macromolecules*, 2005, 38: 7292
 [29] Zhen H Y, Cao Y *et al.* *Synth. Met.*, 2005, 155: 196
 [30] Li X Z, Cao Y *et al.* *Eur. Polym. J.*, 2005, 41: 2923
 [31] Huang F, Cao Y *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2005, 15: 2499
 [32] Jiang X Z, Liu Y Q *et al.* *J. Mater. Chem.*, 1997, 7(8): 1395
 [33] Liu Y Q, Zhu D B *et al.* *Synth. Met.*, 1997, 85: 1279
 [34] Jiang X Z, Liu Y Q *et al.* *Synth. Met.*, 1997, 87: 175
 [35] Liu M S, Liu Y Q *et al.* *J. Mater. Chem.*, 1999, 9: 2201
 [36] Zheng L, Liu Y Q *et al.* *Chem. Mater.*, 2000, 12: 13
 [37] Zhu D B, Liu Y Q *et al.* *Thin Solid Films*, 2000, 363: 51
 [38] Yu G, Liu Y Q *et al.* *Thin Solid Films*, 2000, 363: 126
 [39] Yu G, Liu Y Q *et al.* *Synth. Met.*, 2001, 117: 211
 [40] Zhan X W, Liu Y Q *et al.* *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202: 2341
 [41] Liu Y Q, Ma H, Jen A K Y *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2001, 11: 1800
 [42] Zhan X W, Liu Y Q *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2001, 11: 1606
 [43] Liu Y Q, Yu G *et al.* *Synth. Met.*, 2001, 122: 401
 [44] Liu Y Q, Xu Y, Zhu D B. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202: 1010
 [45] Liu Y Q, Yu G *et al.* *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, 203: 37
 [46] Wang S, Liu Y Q *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 10618
 [47] Liu Y Q, Yu G *et al.* *Thin Solid Films*, 2002, 417: 107
 [48] Zhan X W, Liu Y Q *et al.* *Macromolecules*, 2002, 35: 2529
 [49] Wang S, Liu Y Q *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 12639
 [50] Zhan X W, Liu Y Q *et al.* *Chem. Mater.*, 2003, 15: 1963
 [51] Sun Q J, Liu Y Q, Li Y F *et al.* *Polym. Adv. Technol.*, 2004, 15: 70
 [52] Tang R P, Liu Y Q *et al.* *Synth. Met.*, 2005, 150: 63
 [53] Huang B, Liu Y Q *et al.* *Synth. Met.*, 2005, 153: 261

- [54] Sun X B , Liu Y Q *et al.* J. Phys. Chem. B , 2005 , 109 : 10786
- [55] Xu X J , Liu Y Q , Zhu D B *et al.* Displays , 2005 , Electrode modification in organic light – emitting diodes(In Press)
- [56] Yu W L , Li Y F *et al.* Macromolecules 1998 , 31 , 4838 – 4844
- [57] Yang C H , Li Y F *et al.* Thin Solid Films , 2000 , 363 218
- [58] Sun Q J , Li Y F *et al.* Polym. Adv. Technol. , 2002 , 13 : 663
- [59] Wang H Q , Li Y F *et al.* React. Funct. Polym. 2002 , 52 61
- [60] He G F , Li Y F *et al.* Synth. Met. , 2003 , 137 : 1091
- [61] Wang H Q , Li Y F *et al.* Thin Solid Films , 2003 , 426 40
- [62] 郑加金 , 李永航等. 发光学报 2004 , 25 : 231[Deng J J , Li Y F. Chin. J. Luminescence , 2004 , 25 : 231]
- [63] Huang W , Yu W L *et al.* Chem. Mater. , 1998 , 10 : 3340
- [64] Meng H , Yu W L , Huang W. Macromolecules , 1999 , 32 : 8841
- [65] Xiao Y , Huang W *et al.* Synth. Met. , 1999 , 106 : 165
- [66] Pei J , Huang W *et al.* Synth. Met. , 1999 , 105 : 43
- [67] Pei J , Yu W L , Huang W , Heeger A J. Macromolecules , 2000 , 33 : 2462
- [68] Ding A L , Huang W *et al.* J. Mater. Chem. , 2001 , 11 : 308
- [69] Pei J , Yu W L , Huang W *et al.* Macromolecules , 2001 , 34 : 7241
- [70] Chen Z K , Huang W *et al.* Macromolecules , 2003 , 36 : 1009
- [71] Ling Q D , Huang W. J. Mater. Chem. , 2004 , 14 : 2741
- [72] Lu S , Huang W *et al.* Macromolecules , 2005 , 38 : 8494
- [73] Zou D C , Yahiro M , Tsutsui T. Synth. Met. , 1997 , 91 : 191
- [74] Yamada T , Zou D C *et al.* Synth. Met. , 2000 , 111 – 112 : 281
- [75] Yamada T , Zou D C *et al.* Synth. Met. , 2000 , 111 – 112 : 237
- [76] Jeong H , Zou D C *et al.* Thin Solid Films , 2000 , 363 : 279
- [77] Peng Q , Zou D C *et al.* J. Mater. Chem. , 2003 , 13 : 1570
- [78] Peng Q , Zou D C *et al.* J. Mater. Chem. 2006 , Conjugated alternating copolymers of fluorene and 2 – pyridine – 4 – liden-emalonitrile : synthesis , characterization and electroluminescent properties(Advance Article)
- [79] 李娟 , 华玉林等. 发光学报 2002 , 23 : 171[Li J , Hua Y L *et al.* Chin. J. Luminescence , 2002 , 23 : 171(in Chinese)]
- [80] 许雪梅 , 刘碧兰 , 李新梅. 量子电子学报 2002 , 19 : 269[Xu X M , Liu B L , Li X M , Chin. J. Quan. Elect. 2002 , 19 : 269(in Chinese)]
- [81] 林海波 , 吴宏滨等. 发光学报 2004 , 25 : 546[Lin H B , Wu H B *et al.* Chinese J. Luminescence , 2004 , 25 : 546(in Chinese)]
- [82] 滕枫 , 万梅香等. 发光学报 2003 , 24 : 589[Teng F , Wan M X *et al.* Chin. J. Luminescence , 2003 , 24 : 589(in Chinese)]
- [83] 彭景翠 , 黄生祥等. 湖南大学学报(自然科学版) 2001 , 28 : 23[Peng J C , Huang S X *et al.* Journal of Hunan University (Natural Sciences Edition) 2001 , 28 : 23(in Chinese)]
- [84] 刘恩峰 , 熊绍珍等. 半导体学报 2000 , 21 : 580[Liu E F , Xiong S Z *et al.* Chin. J. Semiconductors , 2000 , 21 : 580(in Chinese)]
- [85] 熊绍珍 , 赵颖等. 半导体学报 2001 , 23 : 1176[Xiong S Z , Zhao Y *et al.* Chin. J. Semiconductors , 2001 , 23 : 1176(in Chinese)]
- [86] 林海波 , 张存洲等. 光谱学与光谱分析 2004 , 24 : 701[Lin H B , Zhang C Z *et al.* Spectroscopy and Spectral Analysis , 2004 , 24 : 701(in Chinese)]
- [87] 许怡敏 , 陈国鼎 , 周金运. 广东工业大学学报 2004 , 21 : 12 [Xu Y S , Chen G D , Zhou J Y , Journal of Guangzhou University of Technology , 2004 , 21 : 12(in Chinese)]
- [88] Sigwalt P , Wegner D. Macromol. Rapid Commun. , 2005 , 26 : 761
- [89] Greiner A. Polym. Adv. Technol. , 1998 , 9 : 371
- [90] Chen S , Heeger A *et al.* Appl. Phys. Lett. 1980 , 36 : 96
- [91] Weinberger B , Akhtar M *et al.* Synth. Met. , 1982 , 4 : 187
- [92] Glenis S , Tourillo G *et al.* Thin Solid Films , 1986 , 139 : 221
- [93] Marks R , Friend R *et al.* J. Phys. , Cond. Matt. , 1994 , 6 (7) : 1379
- [94] Karg S , Riess W *et al.* Synth. Met. , 1993 , 54 : 427
- [95] Sariciftci N , Braun D *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1993 , 62 (6) : 585
- [96] Sariciftci N , Smilowitz L *et al.* Synth. Met. , 1993 , 59 : 333
- [97] Halls J , Friend R. Synth. Met. , 1997 , 85 : 1307
- [98] Yu G , Pakbaz K *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1994 , 64 : 3422
- [99] Yu G , Heeger A. J. Appl. Phys. , 1995 , 78 : 4510
- [100] Chen L , Inaganas O *et al.* Thin Solid Films , 2000 , 363 : 286
- [101] Zhou Q M , Yu G , Cao Y *et al.* Synth. Met. , 2003 , 135 – 136 : 825
- [102] Zheng L P , Yu G , Cao Y *et al.* Synth. Met. , 2003 , 135 – 136 : 827
- [103] Lu S L , Cao Y *et al.* Synth. Met. , 2004 , 140 : 199
- [104] Tang R P , Li Y F *et al.* Polymer , 2005 , 46 : 5341
- [105] Stalmach U , Boer B *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2000 , 112 : 5464
- [106] Peeters E , Janssen R *et al.* J. Phys. Chem. B , 2000 , 104 : 10174
- [107] van Hal P , Knol J *et al.* J. Phys. Chem. A , 2000 , 104 : 5974
- [108] Krebs F. Sol. Energy Mater. Sol. Cells , 2003 , 80 : 257
- [109] 封伟 , 韦玮 , 朱长纯. 功能材料与器件学报 1998 , 4 (3) : 156 [Feng W , Wei W , Zhu C C. Journal of Functional materials and devices , 1998 , 4 (3) : 156(in Chinese)]
- [110] 封伟 , 韦玮 , 曹猛等. 太阳能学报 2000 , 21 : 384[Feng W , Wei W , Cao M *et al.* Acta Energiæ Solaris Sinica , 2000 , 21 : 384(in Chinese)]
- [111] Benincori T , Brenna E *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl. , 1996 , 35 (6) : 648
- [112] Yassar A , Ferraris J *et al.* Synth. Met. , 1997 , 84 : 231
- [113] Ramos A , Hummelen J *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2001 , 123 : 6714
- [114] Zhang F , Svensson M *et al.* Adv. Mater. , 2001 , 13 : 1871
- [115] Krebs F , Jorgensen M. Polym. Bull. , 2003 , 50 : 359
- [116] Li B , Wang L D , Qiu Y *et al.* J. Photoch. Photobio. A , 2005 , 172 : 135

- [117] 黄红敏, 贺庆国, 白凤莲等. 物理, 2003, 32(1) : 32 [Huang H M, He G Q, Bai F L *et al.* Wuli (Physics) 2003, 32(1) : 32 (in Chinese)]
- [118] Wallace G, Dastoor P *et al.* Chemical Innovation, 2000, 30(1) : 14
- [119] Kozuka H, Tsumura A *et al.* Synth. Met., 1987, 18 : 699
- [120] Fuchigami H, Tsumura A *et al.* Appl. Phys. Lett., 1993, 63(10) : 372
- [121] Bao Z, Dodabalapur A *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 69(26) : 4108
- [122] Sirringhaus H, Tessler N *et al.* Science, 1998, 280 : 1741
- [123] Sirringhaus H, Tessler N *et al.* Synth. Met., 1999, 102 : 857
- [124] Sirringhaus H, Brown P J *et al.* Nature, 1999, 401 : 685
- [125] Sirringhaus H, Wilson R *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 77 : 406
- [126] Kline R, McGehee M *et al.* Adv. Mater., 2003, 15 : 1519
- [127] Zen A, Pflaum J *et al.* Adv. Func. Mater., 2004, 14(8) : 757
- [128] Babel A, Jenekhe S A. Synth. Met., 2005, 148 : 169
- [129] Ong B, Wu Y *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2004, 126 : 3378
- [130] Rost H, Ficker J *et al.* Synth. Met., 2004, 145 : 83
- [131] Babel A, Jenekhe S A. Adv. Mater., 2002, 14(5) : 371
- [132] Waldauf C, Brabec C *et al.* Adv. Mater., 2003, 15(24) : 2084
- [133] Babel A, Jenekhe S A. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125 : 13656
- [134] Chua L, Friend R H *et al.* Appl. Phys. Lett., 2004, 84(17) : 3400
- [135] Chua L, Zaumseil J *et al.* Nature, 2005, 434 : 194
- [136] Wilson R. Polymer Field-effect Transistors from Polyfluorene-based Conjugated Polymers. PhD thesis, Univ. Cambridge, 2002
- [137] Meijer E, Deleeuw D *et al.* Nat. Mater., 2003, 2 : 678
- [138] Babel A, Jenekhe S *et al.* Adv. Func. Mater., 2004, 14 : 891
- [139] Kunugi Y, Takimiya K *et al.* J. Mater. Chem., 2004, 14 : 2840
- [140] Bao Z, Rogers J *et al.* J. Mater. Chem., 1999, 9 : 1895
- [141] Sirringhaus H. Adv. Mater., 2005, 17 : 2411
- [142] Horowitz G. Adv. Mater., 1998, 10 : 365
- [143] Dimitrakopoulos C, Malenfant P. Adv. Mater., 2002, 14 : 99
- [144] Nakagawa K, Sadaoka Y *et al.* Sensor Actuat B, 2001, 76 : 42
- [145] Supriyatno H, Nakagawa K *et al.* Sensor Actuat B, 2001, 76 : 36
- [146] Mizutani F, Yabuki S *et al.* Sensor Actuat B, 2001, 76 : 489
- [147] Chou T, Ng K *et al.* Sensor Actuat B, 2000, 66 : 184
- [148] Li D, Jiang Y *et al.* Sensor Actuat B, 2000, 66 : 125
- [149] Chabukswar V, Pethkar S *et al.* Sensor Actuat B, 2001, 77 : 657
- [150] Shi G, Luo M *et al.* Talanta, 2001, 55 : 241
- [151] Matsuguchi M, Tamai K *et al.* Sensor Actuat B, 2001, 77 : 363
- [152] Amao Y, Asai K *et al.* Anal Chim Acta, 2000, 407 : 41
- [153] Amao Y, Ishikawa Y *et al.* Anal Chim Acta, 2001, 445 : 177
- [154] Ichimori K, Ishida H *et al.* Rev. Sci. Instrum., 1994, 65(8) : 2714
- [155] Friedemann M, Robinson S *et al.* Anal. Chem., 1996, 68 : 2621
- [156] Ho K, Hung W. Sensor Actuat B, 2001, 79 : 11
- [157] Lindfors T, Ivaska A. Anal Chim Acta, 2001, 437 : 171
- [158] Artigas J, Beltran A *et al.* Anal Chim Acta, 2001, 426 : 3
- [159] Mousavi M, Alizadeh N *et al.* Sensor Actuat B, 2000, 66 : 98
- [160] Gupta V, Kumar A *et al.* Sensor Actuat B, 2001, 76 : 617
- [161] Huang H, Dasgupta P, Anal. Chem., 1991, 63 : 1570
- [162] Maddanimath T, Mulla I *et al.* Sensor Actuat B, 2002, 81 : 141
- [163] Su P, Chen I *et al.* Anal. Chim. Acta, 2001, 449 : 103
- [164] Stoffer J, None T. J. Polym. Sci. Pol. Chem., 1980, 18 : 2641
- [165] Garfield E, Current Comments, 1988, 11 : 111
- [166] Stupp S, LeBonheur V *et al.* Science, 1997, 276 : 384
- [167] Zhao B, Brittain W *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2000, 122 : 2407
- [168] 于春玲, 翟锦, 江雷等. 物理化学学报, 2004, 20(10) : 1258 [Yu C L, Di J, Jiang L *et al.* Acta Physico-Chimica Sinica, 2004, 20(10) : 1258 (in Chinese)]
- [169] Decher G. Science, 1997, 277 : 1232
- [170] Fulda K, Kampes A *et al.* Thin Solid Films, 1998, 327-329 : 752
- [171] Onoda M, Tada K *et al.* Thin Solid Films, 2005(IN PRESS)
- [172] Jiang P, Bertone J *et al.* Science, 2001, 291 : 453
- [173] Mackay M. C. R. Chimie, 2003, 6 : 747
- [174] Liu X, He C *et al.* Macromolecules, 2004, 37 : 5965
- [175] Xin Y, Wen G *et al.* Macromolecules, 2005, 38 : 6755
- [176] Qiu H, Wan M X. Macromolecules, 2001, 34 : 675
- [177] Ma Y, He H *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2004, 126 : 7097
- [178] Nakao H, Hayashi H *et al.* Langmuir, 2005, 21 : 7945
- [179] Kong H, Li W *et al.* Macromolecules, 2004, 37 : 6683
- [180] Hu W P, Nakashima H *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2005, 127 : 2804