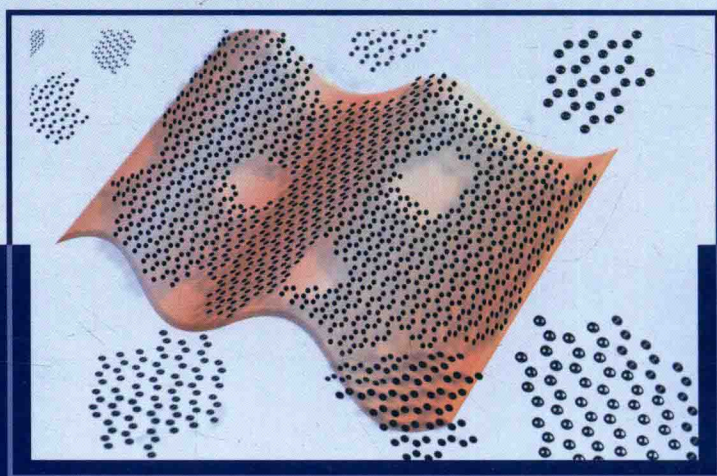


碳纳米光电材料与器件

李福山 著



科学出版社

碳纳米光电材料与器件

李福山 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要讲述碳纳米功能材料的设计、制备、结构分析、性能表征,以及在发光、光伏等光电器件中的应用,总结该领域的概况,探讨未来发展趋势,为相关研究人员提供有价值的参考。

本书可供从事碳纳米材料、光电材料与器件领域研究的科研工作者使用,也可作为光电专业本科生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

碳纳米光电材料与器件/李福山著. —北京:科学出版社,2016.3
ISBN 978-7-03-047378-3

I. ①碳… II. ①李… III. ①碳-纳米材料-光电材料-元器件 IV. ①TB4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 031959 号

责任编辑:张 析 / 责任校对:何艳萍
责任印制:肖 兴 / 封面设计:东方人华

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016 年 3 月第一次印刷 印张:14

字数:280 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

近年来,随着材料科学的发展,不同种类的碳纳米功能材料不断涌现,吸引了大量研究人员对其进行深入探索,产生了一系列重要成果并得到了广泛重视。从零维的足球烯,到一维的碳纳米管,再到二维的石墨烯,这些发现打开了一扇又一扇材料宝藏的大门,不断拓宽人们对碳材料的认知。尤其是二维石墨烯的发现,颠覆了人们对于二维原子晶体的传统理解,因此在短时间内即获得了诺贝尔奖的认可。

新材料的应用往往会推动其他相关领域的快速发展,因此碳纳米功能材料在力学、磁学、光学、电学等领域的应用得到了极大关注,也取得了很大的进展。光电器件是在微电子技术的基础上发展起来的一种实现光与电之间互相转换的器件,这一类电子器件在广泛的社会生产实践中发挥出越来越大的作用。例如,在光伏发电、发光与照明、信息传输等领域都可以见到光电器件的身影。将碳纳米功能材料与光电器件相结合,有望突破目前光电器件的技术瓶颈,并为光电产业的发展带来强劲的驱动力。

福州大学长期以来从事碳纳米功能材料的设计、制备、结构分析以及光电器件应用方面的研究,并在基于碳纳米功能材料的发光、光伏等领域取得了一系列进展。为了更好地促进碳纳米功能材料、光电器件等领域的发展与交流,作者在前期工作的基础上,针对目前该领域的发展概况进行总结,并探讨其未来的发展趋势,希望能对从事该领域研究工作的相关人员提供有价值的参考。

本书的若干章节由博士生吴朝兴、陈伟、曾群英、杨开宇、陈知新等协助完成,并得到平板显示技术国家地方联合工程实验室主任郭太良教授的大力支持,由于他们的帮助使本书得以顺利出版,在此一并致谢。

李福山

2015年10月于福州

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 碳材料的发展简史	1
1.2 碳纳米功能材料的发展历程	2
1.3 光电器件的应用和需求	6
第 2 章 碳纳米功能材料的类型和结构	8
2.1 零维碳纳米功能材料	8
2.1.1 富勒烯	8
2.1.2 碳量子点	9
2.1.3 石墨烯量子点	10
2.2 一维碳纳米功能材料	10
2.2.1 碳纳米管	10
2.2.2 石墨烯纳米带	14
2.3 二维碳纳米功能材料	15
2.3.1 石墨烯纳米复合材料概述	16
2.3.2 基于石墨烯纳米复合材料的电子器件的研究现状	19
2.4 三维碳纳米功能材料	25
2.4.1 模板辅助化学气相沉积法生长三维石墨烯网格材料	26
2.4.2 非模板法生长三维石墨烯网格材料	26
2.4.3 石墨烯和碳纳米管的组装结合	27
参考文献	28
第 3 章 碳纳米功能材料的制备与表征	32
3.1 碳纳米功能材料的制备	32
3.1.1 化学气相沉积技术	32
3.1.2 石墨电弧法	38
3.1.3 激光蒸发法	41
3.1.4 其他方法:燃烧法	43
3.1.5 石墨烯的制备	43
3.2 碳纳米功能材料的表征	66
3.2.1 形貌表征	66

3.2.2	电子结构分析——紫外光电子能谱	76
3.2.3	原子态分析:拉曼光谱	78
	参考文献	80
第4章	基于碳纳米材料的柔性透明导电薄膜	84
4.1	基于碳纳米管的柔性透明导电薄膜	85
4.1.1	碳纳米管薄膜	85
4.1.2	碳纳米管/石墨烯复合薄膜	93
4.1.3	碳纳米管/金属薄膜/氧化物叠层薄膜	94
4.1.4	碳纳米管:导电聚合物复合薄膜	95
4.1.5	碳纳米管:纳米金属复合薄膜	96
4.1.6	碳纳米管柔性透明导电薄膜的应用	98
4.2	基于石墨烯的柔性透明导电薄膜	98
4.2.1	CVD 石墨烯的液相剥离与柔性透明电极的制备	99
4.2.2	柔性透明电极的光电特性与抗弯折稳定性	105
4.2.3	柔性电子器件的应用	108
	参考文献	111
第5章	碳纳米功能材料在场致发射器件中的应用	114
5.1	碳纳米管在场致发射器件中的应用	114
5.1.1	碳纳米管的场发射理论	114
5.1.2	碳纳米管阴极的制备工艺	118
5.1.3	碳纳米管的表面改性	120
5.1.4	场发射性能及应用	122
5.2	石墨烯在场致发射器件中的应用	127
5.2.1	三维石墨烯复合阴极的制备与表征	128
5.2.2	石墨烯/ZnO 纳米棒二级结构	138
5.2.3	低压调控——ZnO 支撑-增强型石墨烯平行栅结构	144
	参考文献	151
第6章	碳纳米功能材料在太阳能电池中的应用	155
6.1	富勒烯受体	156
6.1.1	PC ₆₁ BM 和 PC ₇₁ BM	157
6.1.2	类 PCBM 的富勒烯衍生物	159
6.1.3	茚-C ₆₀ 和茚-C ₇₀ 双加合物	162
6.1.4	功能富勒烯作为电子选择(传输)层	163
6.1.5	功能富勒烯在体异质结中作为形貌稳定剂	163
6.1.6	富勒烯太阳能电池小结	164

6.2 石墨烯太阳能电池	164
6.2.1 工作背景	164
6.2.2 电子受体——CVD 石墨烯:P3HT 体异质结的光伏特性	165
6.2.3 电子收集与输运——直立石墨烯/ZnO 膜层的光伏特性增强	174
参考文献	183
第 7 章 碳纳米功能材料在存储器件中的应用	185
7.1 富勒烯在电双稳器件中的应用	185
7.1.1 富勒烯与聚甲基丙烯酸甲酯复合	185
7.1.2 富勒烯和 PVK 复合	189
7.1.3 由富勒烯构成的多层电双稳态器件	189
7.1.4 由富勒烯和聚合物构成的有机忆阻器	190
7.1.5 C ₆₀ -TCNQ 薄膜电双稳态	191
7.2 碳纳米管在存储器件中的应用	191
7.2.1 碳纳米管和 PVK 复合	191
7.2.2 碳纳米管和 PVA 复合	193
7.2.3 碳纳米管和 PS 复合	195
7.2.4 碳纳米管和 PVP 复合	196
7.2.5 碳纳米管和 PEDOT:PSS 复合	196
7.2.6 碳纳米管和 P3HT 复合	198
7.3 量子点与聚合物复合	198
7.3.1 碳纳米点与 PVA 复合	198
7.3.2 石墨烯量子点和 PVK 复合	198
7.4 石墨烯在存储器件中的应用	199
7.4.1 单片石墨烯的电学跳变	199
7.4.2 石墨烯:聚酰亚胺纳米复合体系	202
7.4.3 三重态存储体系	207
参考文献	213

第 1 章 绪 论

1.1 碳材料的发展简史

碳是自然界中的一种常见元素,以多种形式广泛存在于大气、地壳和生物中。碳不但以单质形式存在,在化学上与其他元素结合可以形成大量化合物,其是生命的根本,大多数生物体内都含有碳元素。

碳元素的原子序数为 6,位于元素周期表中的第 14 族,属于非金属元素。在自然界中,碳以同素异形体的形式存在,主要包括石墨、金刚石和无定形碳三种。这些同素异形体之间的物理性质,包括外观、硬度、电导率等,都具有极大的差异。

石墨中的每个碳原子周边连接着另外三个碳原子(排列方式呈蜂巢式的多个六边形),以 sp^2 杂化轨道形成共价键(图 1-1),伸展成网状片层结构。这里 C—C 的键长为 142 pm,属于原子晶体的键长范围,因此对于同一层而言,石墨是原子晶体。这种网状平面结构能够层叠起来,层间相隔 335 pm,距离较大,以弱范德华力结合,因此其又属于分子晶体。鉴于石墨的特殊成键方式,不能单一地认为其是单晶体或多晶体,可以认为是一种混合晶体。层内每个碳原子可以释放一个电子,这些电子可以自由移动,共同形成遍布整个平面的 π 电子云,因此石墨属于导体,可以用作导电材料,在电气工业上用于制造电极、电刷、碳棒等。由于石墨的片层堆叠结构,石墨质软,可以用作润滑材料,其润滑性能取决于石墨鳞片的大小,鳞片越大,摩擦系数越小,润滑性能越好。由于石墨同一平面层上的碳原子间的结合力很强,极难破坏,因此石墨的熔点高(约为 3850 °C),化学性质稳定,可用作耐高温材料,在冶金工业中主要用于制造石墨坩埚,在炼钢中常用作钢锭的保护剂、冶金炉的内衬等。在日常生活中,石墨还可以用作铅笔芯、颜料、抛光剂等。

金刚石是自然界中天然存在的最坚硬物质。在金刚石晶体中,碳原子按四面体成键方式互相连接,组成无限的三维骨架, C—C 的键长为 155 pm,因此,金刚石是典型的原子晶体。每个碳原子都以 sp^3 杂化轨道与另外四个碳原子形成共价键,构成

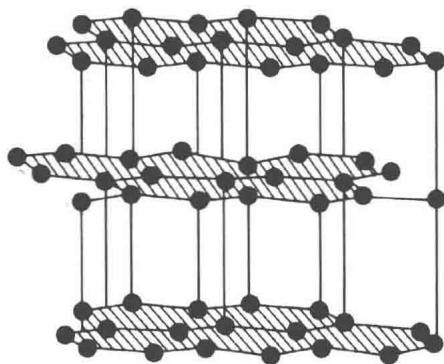


图 1-1 石墨的原子结构

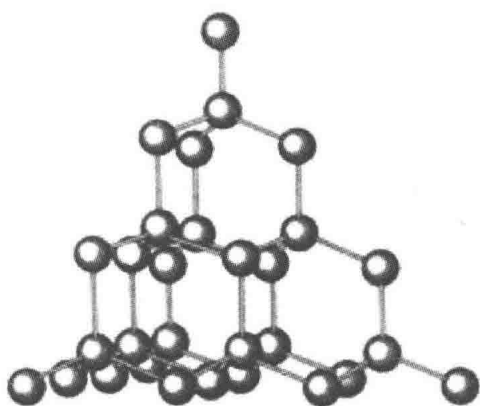


图 1-2 金刚石的原子结构

正四面体(图 1-2)。由于金刚石中 C—C 的结合力强,所有的价电子都参与了共价键的形成,没有自由电子,所以金刚石硬度大、熔点高,而且不导电。由于金刚石的坚硬特性,在工业上,金刚石主要用于制造钻探用的探头和磨削工具。此外,金刚石由于折射率高,在灯光下显得熠熠生辉,成为装饰用的宝石,巨型的金刚石价值连城。

无定形碳是碳原子以非晶体形式不规则排列时形成的玻璃态物质。大部分无定形碳是由石墨层型结构的分子碎片

大致相互平行地、无规则地堆积在一起,可简称为乱层结构。无定形碳呈粉末状,是煤炭、炭黑以及活性炭的主要成分。无定形碳中石墨层的大小,因制造不同工业用途的品种和工艺而异。例如,用作橡胶填充剂的炭黑以及用作吸附剂的活性炭等,它们的主体是石墨乱层结构的颗粒,粒径为几个纳米,层间距离接近石墨晶体中的数值,约为 0.34 nm。煤炭的结构很复杂,由于生成的条件不同,石墨化程度不同,氢、氧、氮等的含量差异很大,结构的差异也很大。

石墨乱层结构的代表是碳纤维。其石墨层呈卷曲状,各平行层面间的各个碳原子的排列不如石墨规整,层与层之间依靠范德华力连接在一起。碳纤维兼具碳材料强抗拉力和纤维柔软可加工性两大特征,是一种力学性能优异的材料。它的密度比铝小,不到钢的 1/4,强度是铁的 20 倍。碳纤维材料已经在军事及民用工业的各个领域取得广泛应用,包括航天航空、汽车、电子、机械、化工等民用工业以及运动器材和休闲用品等。例如,碳纤维复合材料可以用于大型飞机的结构件上,大幅减低结构质量,显著提高燃料效率;碳纤维可以用在运动休闲领域中,球杆、钓鱼竿、网球拍、自行车等运动用品都是碳纤维的主要用户;另外,手机、笔记本电脑等电子产品中也可以看到碳纤维的身影。

1.2 碳纳米功能材料的发展历程

1985 年,英国化学家 Kroto 和美国赖斯大学的 Curl, Smalley 等首次制备出由 60 个碳组成的碳原子簇结构分子 C_{60} (图 1-3)。受建筑学家巴克敏斯特·富勒(Buckminster Fuller)设计的加拿大蒙特利尔世界博览会球形圆顶薄壳建筑的启发, C_{60} 的主要发现者们认为其可能具有类似球体的结构,因此将其命名为巴克敏斯特富勒烯(buckminsterfullerene),简称富勒烯(fullerene)。为此,Kroto, Curl 和

Smalley 获得了 1996 年的诺贝尔化学奖。在富勒烯发现之前,碳的同素异形体只有石墨、金刚石和无定形碳,富勒烯的发现极大地拓展了碳的同素异形体的数目,同时富勒烯独特的化学和物理性质以及在技术方面潜在的应用引起了科学家们强烈的兴趣,也将碳材料的研究推向了一个崭新的阶段。

Kroto 等发现富勒烯的过程充满了偶然性。他是一位波谱学家,在研究星际空间气暗云中富含碳的尘埃时,发现其中含有氰基聚炔分子,Kroto 想研究该分子形成的机制,但缺乏相应的仪器设备。1984 年,Kroto 赴美参加在得克萨斯州奥斯汀举行的学术会议,并到赖斯大学参观,经该校化学系主任 Curl 教授的介绍,认识了研究原子簇化学的 Smalley 教授。Kroto 观看了他们设计的激光超团簇发生器在氦气中用激光使碳化硅变成蒸气的实验,并对这台仪器非常感兴趣,于是三位科学家有意合作并安排在 1985 年 8 月到 9 月间进行合作研究。他们用高功率激光轰击石墨,使石墨中的碳原子气化,用氦气流将气态碳原子送入真空室,迅速冷却后形成碳原子簇。通过质谱检测后发现,实验产生了含不同碳原子数的原子簇,其中相当于 60 个碳原子,质量数落在 720 处的信号最强,其次是相当于 70 个碳原子,质量数为 840 处的信号,这说明 C_{60} 和 C_{70} 是相当稳定的原子簇分子。

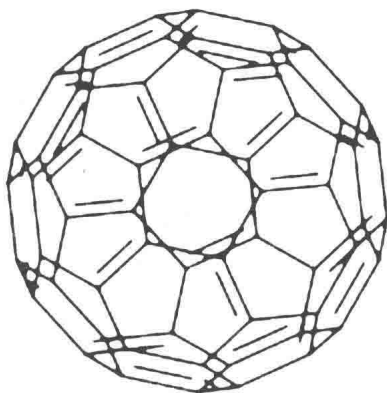


图 1-3 富勒烯结构图

C_{60} 的结构研究表明, C_{60} 是一个由 12 个五元环和 20 个六元环组成的球形 32 面体,其外形类似足球。六元环的每个碳原子均以双键与其他碳原子结合,形成类似苯环的结构,它的 σ 键不同于石墨中 sp^2 杂化轨道形成的 σ 键,也不同于金刚石中 sp^3 杂化轨道形成的 σ 键,而是以 $sp^{2.28}$ 杂化轨道(s 成分为 30%,p 成分为 70%)形成的。 C_{60} 的 π 键垂直于球面,含有 10% 的 s 成分,90% 的 p 成分,即为 $s^{0.1}p^{0.9}$ 。 C_{60} 中两个 σ 键间的夹角为 106° , σ 键和 π 键的夹角为 101.64° 。

由于 C_{60} 的共轭 π 键是非平面的,因此环电流较小,芳香性也较差,显示出不饱和双键的性质,易于发生加成、氧化等反应,现已合成了大量的 C_{60} 衍生物。 C_{60} 及其衍生物具有许多优异的性能,具有超导性、半导体性能和强磁性等,在光、电、磁等领域有潜在的应用前景。例如,掺杂有碱金属的 $C_{60}-K_3C_{60}$ 和 $C_{60}-Rb_3C_{60}$ 具有超导性,有较高的超导临界温度,分别为 18 K 和 28 K。最近,美国朗讯科技公司贝尔实验室将氯仿($CHCl_3$)和溴仿($CHBr_3$)掺入 C_{60} 中,使超导临界温度大大提高。将来如果能将 C_{60} 掺杂物的超导临界温度提高到室温,人类就得到了极理想的超导材料。另外, C_{60} 的衍生物可以作为有机太阳能电池中的受电子材料,与聚合物

材料 P3HT(3-己基噻吩)配合,已经得到了广泛的应用。

1991 年日本 NEC 公司的电镜专家饭岛博士在氩气直流电弧放电后的阴极碳棒上发现了管状结构的碳原子簇,直径为几纳米,长为几微米,称为碳纳米管(carbon nanotubes),又称巴基管(buckytubes),其结构如图 1-4 所示。碳纳米管也是典型的富勒烯,有单层管和多层管之分,多层管由几个或几十个单层管同轴套叠而成,相邻管距为 0.34 nm,与石墨层间距 0.335 nm 相近。饭岛发现,如果碳纳米管全由六边形碳环组成,该管是不封闭的,可以向两端伸长;如果在管子两端有五边形,则会将碳纳米管末端封闭。这是继 C_{60} 之后发现的又一种碳的同素异形体,是碳团簇领域的又一重大科研成果。

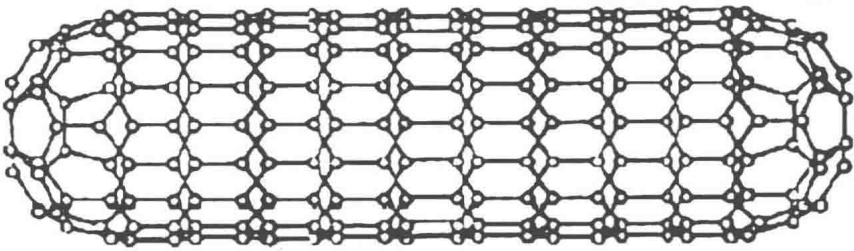


图 1-4 碳纳米管结构图

碳纳米管具有奇特的电学、力学和热学等性质。碳纳米管的导电性能与其结构紧密相关,由于它的结构与石墨的片层结构相同,因此具有很好的电学性能。理论预测其导电性能取决于其管径和管壁的螺旋角。除了奇特的导电性能之外,碳纳米管还有非凡的力学性质。理论计算表明,碳纳米管应具有极高的强度和极大的韧性。由于碳纳米管中碳原子间距短、单层碳纳米管的管径小,使得结构中的缺陷不易存在,因此单层碳纳米管的杨氏模量据估计可高达 5 TPa,其强度约为钢的 100 倍,而密度却只有钢的 1/6。碳纳米管的中空结构以及比石墨(0.335 nm)略大的层间距(0.343 nm),使其具有更加优良的储氢性能,也成为科学家们关注的焦点。1997 年,Dillon 对单壁碳纳米管(SWNTs)的储氢性能做了研究,SWNTs 在 0℃ 时,储氢量达到了 5%。Deluchi 指出,一辆燃料机车行驶 500 km,消耗约 31 kg 的氢气,以现有的油箱来推算,需要储氢量达到 65%,体积能量密度达到 62 kg/m³。

由于碳纳米管的这些优异特性,它在各个领域的应用也引起了广泛关注。例如,利用碳纳米管可制备出尺寸更小、运行速度更快的场效应晶体管。碳纳米管可应用于场发射器件,其主要应用于场发射平板显示器(FED)、荧光灯、气体放电管和微波发生器,其中碳纳米管平板显示器是最具有应用潜力和商业价值的领域之一。此外,碳纳米管由于尺寸小、比表面积大、表面的键态和颗粒内部不同、表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加,是理想的催化剂载体材料。有关碳纳米

管的各种光电应用在后面章节还将做详细介绍。

2004年,英国曼彻斯特大学的 Geim 和 Novoselov 等在 *Science* 上发表论文,报道了他们分离出单层石墨烯的重要科学成果。Geim 等采用机械法从高定向热解石墨(HOPG)上剥离出单层石墨烯(图 1-5),在 HOPG 表面用氧等离子体刻蚀微槽,并用光刻胶将其转移到玻璃基底上,用透明胶带反复撕揭,而后将玻璃基底放入丙酮溶液中超声清洗,并在溶液中加入单晶硅片,单层石墨烯会在范德华力的作用下吸附到硅片表面。后来机械法简化为直接用胶带从 HOPG 上揭下一层石墨,然后在胶带之间反复粘贴,石墨片层会越来越薄(其中包含单层石墨烯),再将胶带贴在基底上,单层石墨烯就转移到基底上了。这一发现引起了轰动,结束了长久以来关于石墨烯是否真实存在的争论。早在 1934 年,Peierls 就提出由于准二维晶体材料本身的热力学不稳定性,在室温环境下会迅速分解或拆解。1966 年,Mermin 和 Wagner 提出 Mermin-Wagner 理论,指出长的波长起伏也会使长程有序的二维晶体受到破坏,因此二维晶体石墨烯只是作为研究碳质材料的理论模型,一直未受到广泛关注。Geim 和 Novoselov 的发现颠覆了长期以来对石墨烯二维原子晶体的认识,为此在仅仅 6 年之后,他们就获得了 2010 年的诺贝尔物理学奖。

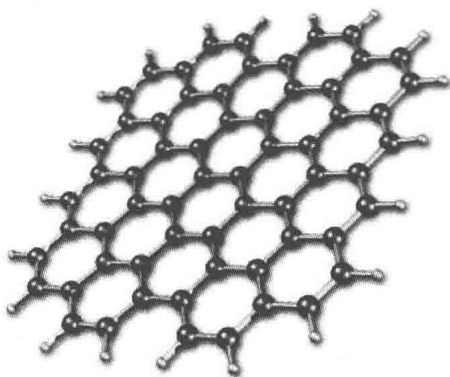


图 1-5 石墨烯结构图

石墨烯的发现为物理学、材料学等多学科的研究提供了崭新的平台,同时石墨烯越来越多的特性被揭示出来。石墨烯的结构非常稳定,迄今为止,研究者仍未发现石墨烯中有碳原子缺失的情况。石墨烯中各碳原子之间的连接非常柔韧,当施加外部机械力时,碳原子面就弯曲变形,从而使碳原子不必重新排列来适应外力,也就保持了结构的稳定。这种稳定的晶格结构使碳原子具有优异的导电性。石墨烯中的电子在轨道中移动时不会因晶格缺陷或引入外来原子而发生散射。由于原子间的作用力十分强,在常温下,即使周围碳原子发生挤撞,石墨烯中的电子受到的干扰也非常小。石墨烯最大的特性是其中电子的运动速度达到了光速的 $1/300$,远远超过了电子在一般导体中的运动速度。

石墨烯对近红外、可见光及紫外光均具有优异的透过性,单层石墨烯的透光性达 97.7%;石墨烯的热导率可达 $5000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,是室温下纯金刚石的 3 倍;石墨烯是人类已知强度最高的物质,比金刚石还坚硬,强度比世界上最好的钢铁还要高 100 倍。哥伦比亚大学的物理学家对石墨烯的机械特性进行了全面研究。在实验过程中,他们选取了一些直径为 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 的石墨烯微粒作为研究对象。研究人

员先是将这些石墨烯样品放在一个表面钻有小孔的晶体薄板上,这些孔的直径为 $1\sim 1.5\mu\text{m}$ 。之后,他们用金刚石制成的探针对这些放置在小孔上的石墨烯施加压力,以测试它们的承受能力。研究人员发现,在石墨烯样品微粒开始碎裂前,它们每 100 nm 距离上可承受的最大压力居然达到了大约 $2.9\mu\text{N}$ 。据科学家们测算,这一结果相当于要施加 55 N 的压力才能使 $1\mu\text{m}$ 长的石墨烯断裂。如果物理学家们能制取出厚度相当于普通食品塑料包装袋的(厚度约 100 nm)石墨烯,需要施加差不多 $20\,000\text{ N}$ 的压力才能将其扯断。换句话说,如果用石墨烯制成包装袋,那么它将能承受大约两吨重的物品。

石墨烯的这些特殊性质激起了研究人员的极大兴趣,大量的工作聚焦在石墨烯的各种应用上,其中在光电领域的应用尤其令人关注。例如,利用石墨烯的高导电性可将其制成柔性透明导电薄膜,应用在发光、光伏等各种光电器件上。又如,利用石墨烯的高载流子迁移率可以将其制成石墨烯场效应晶体管等。这些工作很大程度上推动了石墨烯的实用化进程。

1.3 光电器件的应用和需求

自光电效应发现以来,光与电之间的转换就成为了可能。光电器件是在电子技术的基础上发展起来的一种实现光与电之间互相转换的器件,这一类电子器件在广泛的社会生产实践中发挥出越来越大的作用。

光照射到某些物质上引起物质的电性质发生变化,这类现象被统称为光电效应。光电效应在 1887 年由德国物理学家赫兹发现,正确的理论解释则由爱因斯坦提出,他因此而获得了 1921 年诺贝尔物理学奖。光电效应分为内光电效应和外光电效应,它们都在许多领域发挥了巨大作用。例如,内光电效应中的光生伏特效应是太阳能电池技术的理论基础。

光电器件已经在许多领域都得到了应用。在信息存储领域,采用蓝光激光器可以使光盘的信息存储容量相比DVD增大 10 倍。由于激光具有相干性,可以实现全息存储,在一个不到 1 cm^2 的芯片上可以存储北京首都图书馆所有图书的内容。如果基于纳米技术发展新型信息存储器件,未来更有可能发展极小体积海量存储技术,以满足信息时代大数据处理的需求。

在发光器件领域,近年来可见光半导体激光二极管和半导体发光二极管技术得到了迅猛发展。蓝绿光可见光半导体激光二极管和蓝绿光半导体发光二极管、黄橙红光可见光半导体激光二极管和半导体发光二极管,以及白光半导体发光二极管等都已经商品化。今后的发展需要继续解决提高发光效率、降低价格和提高使用寿命等问题。

显然,未来的光电技术要求更高的效率和集成度、更长的工作寿命和更低的制造成本,这对于材料提出了更高的要求。碳纳米功能材料由于其自身的特殊结构和特性,已经证明其光电性能具有传统材料所无法比拟的优势,因此将碳纳米功能材料与光电器件相结合,有望突破目前光电器件的技术瓶颈,并为光电产业的发展带来强劲的驱动力。因此,本书聚焦基于碳纳米功能材料的光电器件,总结目前该领域的研究进展,探讨其未来发展趋势,希望能为从事碳纳米功能材料以及光电器件应用的相关人员提供参考。

第 2 章 碳纳米功能材料的类型和结构

碳纳米功能材料的性能与其结构紧密相关,要想了解碳纳米功能材料的特性,必须全面掌握其结构特征。本章将详细阐述碳纳米功能材料的类型及其微观结构。按照碳纳米功能材料的空间维度,可以将其划分为零维、一维、二维和三维四种类型。

2.1 零维碳纳米功能材料

2.1.1 富勒烯

经过多年的研究,已经发现富勒烯拥有一个庞大的家族。最小的富勒烯是 C_{20} ,它具有正十二面体的结构。除了没有 C_{22} ,之后都存在 C_{2n} 的富勒烯,其中 $n=12,13,14,\dots$ 。图 2-1 为一些富勒烯的结构图。所有富勒烯都是由五边形和六边形面组成的凸多面体,其中五边形的个数为 12 个,而六边形的个数为 $n-10$ 。

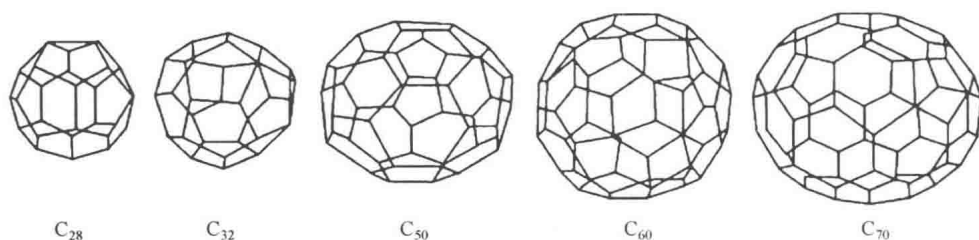


图 2-1 富勒烯的结构图

C_{60} 是富勒烯家族中相对最容易得到、最容易提纯的种类,因此 C_{60} 及其衍生物是目前被研究和应用得最多的富勒烯^[1]。通过质谱分析、X 射线分析证明, C_{60} 的分子结构为球形 32 面体,由 60 个碳原子通过 20 个六元环和 12 个五元环连接而成。它是具有 30 个碳碳双键的足球状空心对称分子,因此富勒烯也被称为足球烯。处于顶点的碳原子与相邻顶点的碳原子用近似于 sp^2 杂化的轨道重叠形成 σ 键,每个碳原子的三个 σ 键分别为一个五元环的边和两个六元环的边。每个碳原子的三个 σ 键不是共平面的,键角约为 108° 或 120° ,因此整个分子为球状。每个碳原子用剩下的一个 p 轨道互相重叠形成一个含 60 个 π 电子的闭壳层电子结构,因此在近似球形的笼内和笼外都围绕着 π 电子云。 C_{60} 虽然具有高度离域的大 π 共轭体系,但它不是超芳香体系,其核磁共振碳谱只有一条谱线。但是它的双键有两

种,它有 30 个六元环与六元环交界的键,称为[6,6]键;还有 60 个五元环与六元环交界的键,称为[5,6]键。[5,6]键相对[6,6]键较长, C_{60} 的 X 射线单晶衍射数据表明,[6,6]键的键长是 135.5 pm,而[5,6]键的键长是 146.7 pm,因此[6,6]键含有更多双键的性质,也更容易被加成,加成产物也更加稳定,而且六元环经常被看做是苯环,五元环被看做是环戊二烯或五元轴烯。

2.1.2 碳量子点

2006 年,美国克莱蒙森大学的科学家研制出一种新型碳纳米功能材料——碳量子点(CQD)^[2]。他们发现,当使用凝胶电泳法来处理单壁碳纳米管悬浮液时,其中含有 3 种纳米材料,有一种在电泳图上能产生高发光的快速移动带;研究还发现,这种含碳材料可以分出一部分具有尺寸相关荧光性质的成分,研究人员认为这类材料将成为很有价值的纳米材料。碳量子点是一种尺寸在 10 nm 以下,由碳元素组成的纳米材料。从被发现开始,由于碳量子点除了具有光学性能优良、尺寸小等传统半导体量子点所具备的优点外,还具有细胞毒性低、生物相容性好、易于大规模合成及功能化修饰、制备成本低廉和反应条件温和等无可比拟的优势,引起了人们的广泛关注。

碳量子点最引人注目的是其独特的光学性质。首先,无论是从基础研究的角度,还是从实际应用的角度考虑,尺寸相关的发光性质都是碳量子点一个非常重要的性质。目前,关于碳量子点的发光机理还没有被彻底地研究清楚,辐射的激子重组被认为是一种可能的机理。不同的碳源和硝酸处理会得到不同尺寸和不同表面能量带隙的碳量子点,这可以解释碳量子点的多色光致发光,还可以解释碳量子点在不同波长光源激发下可以发出不同颜色的光。除了辐射的激子重组机理外,从碳纳米管中发现的从 N 到 C 的电荷转移机理也被认为是一种可能的机制。

碳量子点的另一个重要特点是荧光上转换性质。上转换发光是指在长波长发光的激发下体系发出短波长光子的现象,即辐射光子能量大于所吸收的光子能量,属于反斯托克斯现象。下转换发光或斯托克斯现象是指传统的光致发光现象,指在短波长发光的激发下,体系发射出较长波长光子的现象,所有的发光材料都遵从斯托克斯定律。研究人员已经合成出了具有上转换荧光性质的碳量子点,并认为碳量子点的上转换荧光性质可能是由于多光子过程,即同时吸收两个或多个光子,从而在比激发波长更短的波长处吸收光。

碳量子点的这些独特性质以及其环境友好特性,使得它在活体研究和环境领域得到广泛的应用;同时,由于碳量子点的优良光学特性,其在光伏发电、显示照明等领域同样具有潜在的应用价值。随着对碳量子点的制备技术、发光机理等方面的不断深入研究,它将会更广泛地应用于各个领域。

2.1.3 石墨烯量子点

石墨烯量子点与碳量子点一样,都是由碳元素组成。不同之处在于,石墨烯量子点是具有单原子层或者少原子层结构的量子点材料,层内的碳原子排列成蜂窝状结构,见图 2-2^[3]。相比碳量子点,它表现出更为显著的量子限域和边缘效应。采用不同方法合成的石墨烯量子点能发射不同颜色的光,包括蓝光、绿光、黄光、红光等,并且表现出优异的抗光漂白特性,能够在激发光的辐照下长期稳定地发射光子。结合其低生物毒性、良好溶解性和生物相容性等,其很容易地在发光器件、生物领域得到广泛应用。除此之外,石墨烯量子点的一个独特之处在于其优异的导电性能,这可以大大加快体系中的电子转移速度,使体系的运行速度更快,同时更加高效。有研究人员构建了基于石墨烯量子点的生物传感器,发现石墨烯量子点的引入会提高器件的峰电流值,提升检测效率;我们的科研小组采用石墨烯量子点组建了三元体系有机太阳能电池,发现石墨烯量子点能够提高器件的短路电流,并大幅提升器件的能量转换效率^[4],该工作的具体细节将在后面章节中详细介绍。

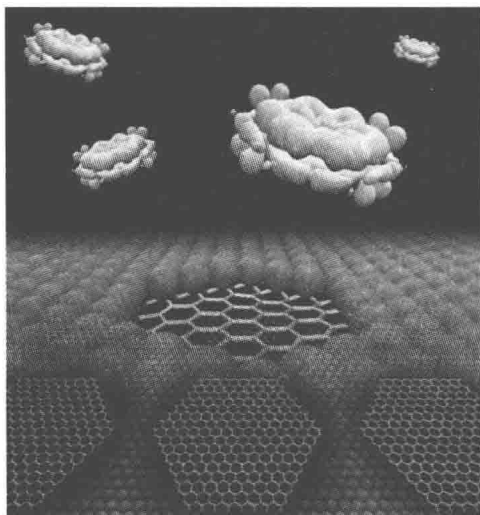


图 2-2 石墨烯量子点

2.2 一维碳纳米功能材料

2.2.1 碳纳米管

碳纳米管是一种具有管状结构的特殊一维量子材料^[5]。碳纳米管中的碳原子以 sp^2 杂化为主,同时六边形网格结构存在一定程度的弯曲,形成空间拓扑结构,