

聚苯胺薄膜的离子束效应*

林森浩 荣廷文 万洪和 鲍锦荣 王玟珉 孙剑华

(中国科学院上海原子核研究所, 上海, 201800)

景遐斌 王利祥 范洪有

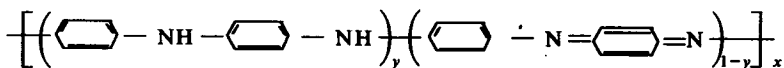
(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

本文采用离子注入掺杂技术, 研究了全氧化态聚苯胺薄膜的离子束效应。40keV K^+ 离子束注入后, 聚苯胺薄膜的电导率随着剂量的增加而迅速增加。当剂量为 $1 \times 10^{17} K^+/cm^2$ 时, 电导率增加了8个数量级。FTIR 光谱图显示了 K^+ 离子注入使全氧化态聚苯胺中的醌亚胺结构发生还原反应。温差电流法测量表明, 离子注入区呈现 n 型半导体特性。四探针法测量了离子注入掺杂聚苯胺的电导率与温度的关系。本文还对离子注入掺杂全氧化态聚苯胺的导电机制进行了初步探讨。

关键词 聚苯胺、离子注入

一般认为, 聚苯胺 (PAn) 分子链中含有还原形式和氧化形式, 其结构模式可表示为^[1]:



当 $y=1$ 时为全还原的全苯式结构 (leucoemeraldine); 当 $y=0$ 时为全氧化的苯-醌交替结构 (pernigraniline); 而 $y=0.5$ 为本征态聚苯胺 (emeraldine) 苯醌比为 3:1 的半氧化-半还原结构。聚苯胺经过掺杂后, 其电导率可提高 10 个数量级以上, 并且可以方便地用酸或碱进行掺杂或反掺杂。然而, 与其它导电聚合物的掺杂不同, 聚苯胺掺杂的特点是质子酸型掺杂^[2], 即在掺杂过程中没有改变主键中的电子数, 而仅仅是质子的转移。为了解释掺杂聚苯胺的导电机制, Wnek^[3] 首先提出聚苯胺导电是由于掺杂后形成了半醌阳离子自由基, 即极化子。后来, Epstein^[4] 通过磁化率的测定, 曹镛^[5] 比较了掺杂前后的红外光谱变化都证明了这一点。

聚苯胺的电导率不仅决定于掺杂剂的浓度, 而且也取决于其主链的氧化程度。本实验采用全氧化态聚苯胺薄膜, 在真空条件下进行离子注入掺杂。用四探针及红外光谱研究了一价正离子束 (K^+) 掺杂对聚苯胺电导率及结构的影响。在低温下测量了离子注入

* 1991年10月17日收到; 国家自然科学基金资助项目

掺杂聚苯胺的电导率与温度的关系, 并进而探讨了掺杂全氧化态聚苯胺的导电机制。

实 验 部 分

1. 全氧化态聚苯胺薄膜的制备

聚苯胺是按照文献 [6] 合成。将得到的本征态聚苯胺溶解在 N-甲基吡咯烷酮(NMP) 中, 分别涂复在玻璃片和氯化钠晶片上, 准备供电性能和红外光谱测试用。两种样品均在红外灯下烘烤, 以除去溶剂。烘干后, 呈兰色。将玻璃片上的样品轻轻剥下, 即得到自撑式聚苯胺薄膜。两种样品均用碘-四氯化碳饱和溶液处理, 再以氨蒸气反掺杂, 乙醇洗涤后, 真空干燥, 即得到全氧化态聚苯胺薄膜。样品呈紫红色, 表观密度为 $1.28\text{g}/\text{cm}^3$ 。氯化钠晶片上的薄膜厚度为 $1-5\mu\text{m}$ 。自撑膜的厚度为 $12\mu\text{m}$, 切割成 $\phi 14$ 的园片备用。

2. 离子注入

离子注入是在 100kV 电磁同位素分离器 (EMIS-SINR-02) 上进行。离子注入样品架如图 1 所示。每次辐照时, 样品架上可放置 12 片 $\phi 14$ 的聚苯胺薄膜; 每片样品的注入面积为 50mm^2 。辐照氯化钠晶片上的薄膜时, 不用限流孔。注入离子为一价正离子 (K^+); 注入能量为 40keV ; 注入剂量为 $1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{17} \text{K}^+/\text{cm}^2$ 。为使样品受到均匀辐照, 离子束具有 x 与 y 方向扫描, 扫描频率分别为 500 和 200Hz 。为防止离子注入时样品发热, 束流强度限制在 $0.5 - 2\mu\text{A}$ 。离子注入靶室的真空度为 $8 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。注入后, PAn 表面呈棕红色。

3. 测量

红外光谱在 BRUKER IFS-85 付里叶变换红外光谱仪上记录。电导率由四探针法测量, 恒电流源是上海原子核研究所制造。恒电流在 0.01pA 到 2mA 范围内可调。聚苯胺的导电型号是用两种不同原理的方法测定: 一种是基于 Seebeck 效应的温差电流法^[7]; 另一种是用上海原子核研究所制造的高电阻导电型号测试仪^[8]测定。每次测试前都用已知导电型号的硅片校对仪器。为防止空气中的水蒸汽对测量的影响, 测试均在相对湿度为 $\sim 50\%$ 的条件下进行。

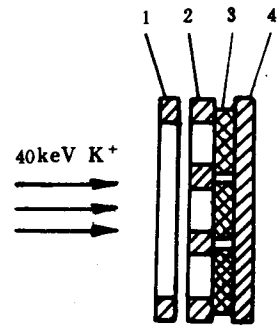


Fig.1 Schematic of the sample holder used in ion implantation
1, Cylinder for setting bias;
2, Collimator; 3, PAn sample;
4, Substrate

结果与讨论

1. 钾离子注入剂量对聚苯胺电导率的影响

全氧化态聚苯胺的电导率为 $5.3 \times 10^{-14} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 40keV K^+ 离子注入后, 聚苯胺的电导率与注入剂量的关系如图 2 所示。由图可见, 当剂量在 $1 \times 10^{15} - 2 \times 10^{16} \text{K}^+/\text{cm}^2$ 范围内, 电导率随着剂量的增加而急剧增加, 当剂量为 $1 \times 10^{17} \text{K}^+/\text{cm}^2$ 时, 电导率达

到最大值; 当剂量再增加时, 电导率趋于平坦, 达到 $3.3 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 比原始的电导率提高了八个数量级. 聚苯胺薄膜由绝缘体转变为半导体.

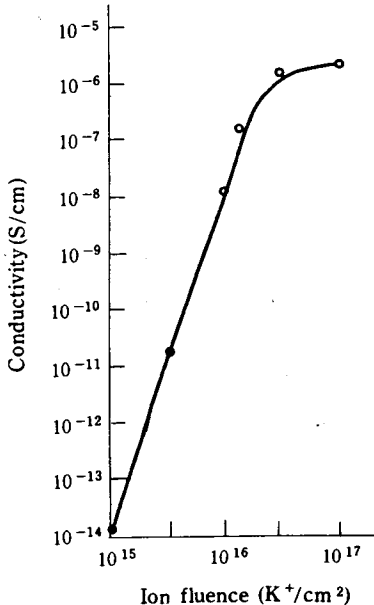


Fig.2 Dependence of the conductivity of a pernigraniline film implanted with K^+ ion fluence
Ion fluence (K^+/cm^2); Conductivity(S/cm)

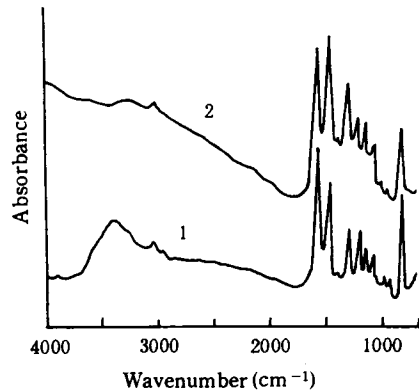


Fig.3 FTIR spectra of pernigraniline films (1.Pristine film; 2.Ion-implanted with 40 keV for ion fluence of $5 \times 10^{16} \text{ K}^+/\text{cm}^2$)
Wavenumber (cm^{-1}); Absorbance

为了弄清离子注入导致聚苯胺电导率变化的原因, 我们比较了离子注入前、后全氧化态聚苯胺的红外光谱图. 由图 3 可见, 离子注入后 $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ 段的基线有所抬高; 1583 cm^{-1} 峰减小, 而 1485 cm^{-1} 峰向 1495 cm^{-1} 移动并有所增强. 景遐斌^[9]在用 HCl 掺杂本征态聚苯胺时, 发现其红外光谱的 $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ 段的基线随掺杂率的增加而逐渐向上倾斜, 斜率与电导率的对数成正比. 他们认为基线是由于电子吸收向近红外和中红外延伸, 反映了导电载流子的浓度及其迁移能力. 我们用钾离子注入全氧化态聚苯胺后, 也观察到了基线的倾斜. 因而, 我们设想离子注入具有与化学掺杂相似的掺杂效应. 根据对聚苯胺红外光谱的研究知道, 1583 cm^{-1} 和 1485 cm^{-1} 峰分别表征醌二亚胺 ($\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}$) 和苯二胺 ($\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$) 的骨架振动吸收峰. 因而, 图 3 中这两个吸收峰的变化表明, 离子注入后, 聚苯胺链中醌环结构减少和苯环结构增加, 即全氧化态聚苯胺的链结构向着半氧化 - 半还原结构变化. 于是, 我们设想离子注入全氧化态聚苯胺的掺杂效应是一种还原反应.

我们知道, 聚苯胺有三种导电状态: 全氧化态和全还原态都是绝缘态, 而中间的半氧化 - 半还原态为导电态^[10]. 全氧化态聚苯胺由于离子注入掺杂的还原效应, 出现了半氧化 - 半还原态, 故而电导率发生了显著的变化.

MacDiarmid 等^[11] 在详细研究了化学或电化学制备聚苯胺时指出, 水溶液的 pH

值对 PAn 的电导率有密切的关系。近来, Wnek^[3] 研究了电化学法制备的聚苯胺后, 进一步指出聚苯胺为质子酸型掺杂, 也即聚苯胺链与掺杂剂之间并无电子迁移, 而是掺杂剂的质子附加于主链的氮原子上, 质子所带的电荷在聚苯胺的一段共轭链上延展开来。Wnek 认为聚苯胺的导电模式是半轭阳离子自由基, 即极化子。它的形成有两个必要条件: 一是相邻链间的 $\pi-\pi$ 交替, 二是参与导电的链段发生分步氧化。然而, 离子注入是在真空中进行掺杂, 产生了还原反应, 电导率提高了八个数量级。所以, 我们认为, 离子注入掺杂虽然使聚苯胺的电导率也发生了显著的变化, 但其掺杂机制可能有别于质子酸掺杂的模式。

2. 离子注入聚苯胺的导电型号

全氧化态聚苯胺薄膜为绝缘体, 经钾离子 (K^+) 注入后, 不但电导率有显著提高, 而且用温差电流法及高电阻导电型号测试仪二种不同原理的方法测试后, 发现注入区呈 n 型半导体特性。图 4 显示了 n 型温差电流与钾离子剂量的关系。钾离子注入能量为 40KeV。由图可见, 注入剂量低于 $1 \times 10^{16} K^+ / cm^2$ 时, n 型温差电流很微弱; 当剂量增加时, 温差电流急剧增加。我们发现, 离子注入掺杂聚苯胺薄膜的 n 型导电特性与周围环境的相对湿度有密切的关系。在相对湿度为 $\sim 50\%$ 的环境中, n 型电流非常稳定, 放置半年后始终稳定不变; 但是, 当置于一定湿度的环境中, 其 n 型温差电流会随着时间增长而逐渐减弱, 最终甚至会消失。干燥后, n 型特性又会恢复。

掺杂剂对聚苯胺电导率的影响已经研究得较多, 至于掺杂聚苯胺的导电型号的研究很少见报道。MacDiarmid^[11] 认为化学和电化学合成的本征态聚苯胺在以质子酸掺杂时, 电导率可提高约 12 个数量级, 由绝缘态转变为金属态, 并呈现出 p 型半导体导电特性。万梅香等^[12] 发现涂在 SnO_2 导电玻璃上的聚苯胺呈 p 型半导体特性。根据 Wnek 提出的半轭阳离子自由基的导电模型, 质子酸掺杂聚苯胺呈 p 型特性是容易理解的。但是, 当将聚苯胺进行真空处理时, 电导率的频率依赖性的研究^[13] 表明其声频的电导率和介电常数均显著下降, 类似于直流电导的情况。当频率在质子交换发生区间变化时, 电导率基本不变。这些结果表明, 在真空中时, 聚苯胺的导电性并不一定依赖于质子在固相或液相中的交换, 它的氧化或还原不伴随着质子的得失。本实验是在 $8 \times 10^{-4} Pa$ 的真空条件下进行, 当 K^+ 离子注入后, 全氧化态聚苯胺的注入区呈现 n 型半导体特性。最近, 我们还发现, 注入其它一价正离子, 包括 H^+ 和 Cl^+ 等, 全氧化态聚苯胺的注入区均为 n 型半导体特性。情况与质子酸掺杂不同。对于离子注入掺杂的机制, 我们设想如下: 由于全氧化态聚苯胺的主链中仅含有一 $N=$ 基团, 因而有效掺杂点只能是一 $N=$ 基团。所以, 我们设想入射的 K^+ 离子与一 $N=$ 基团结合发生掺杂反应。因为掺杂剂为正离子 K^+ , 为了保持注入后聚合物的电中性, 离子注入后, 聚苯胺将从周围环境中得到相应数目的电子, 结果使聚苯胺链上带有一定数量的负电荷, 并呈现 n 型。

3. 离子注入聚苯胺薄膜的电导率与温度的关系

我们在 $30^\circ C$ 到 $-110^\circ C$ 范围内测定了离子注入全氧化态聚苯胺薄膜的电导率与温度的关系 (图 5)。离子注入的能量和剂量分别为 $40 keV$ 和 $2.5 \times 10^{16} K^+ / cm^2$ 。由图可见, 它们满足关系式

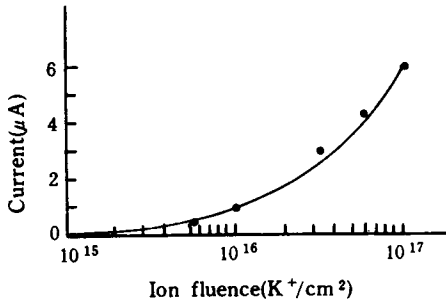


Fig.4 Influence of ion fluence on n-type current of a pernigraniline film
Current (μA); Ion fluence (K^+/cm^2)

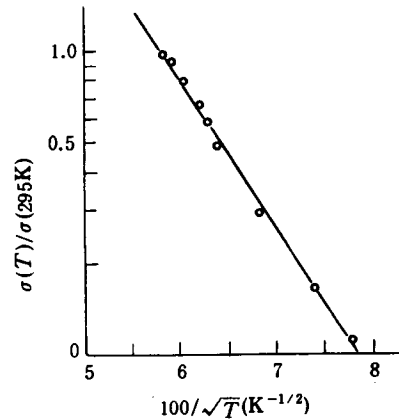


Fig.5 Conductivity as a function of temperature for a pernigraniline film implanted with K^+ of 2.5×10^{16} ions/ cm^2

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

其中 T (K) 为测量时的温度; σ_0 及 σ 分别为初始温度及 T (K) 时聚苯胺的电导率. 由上式拟合曲线, 求得斜率 $T_0 = 3.06 \times 10^4$ K. 根据 Mott 和 Davies 关于聚合物的导电理论^[14], 应用到一维导体时, $T_0 \approx \alpha / (k N_{1D})$, 式中 α 是定域态衰减长度的倒数 (即 $\alpha^{-1} \approx 5.0 \text{ nm}$), k 是 Boltzman 常数, N_{1D} 是费米能级处的态密度. 由图 5 可以得到 $N_{1D} = 7.6 \times 10^5 \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

我们知道, 满足 $\sigma \sim \exp[-(T_0/T)^{\frac{1}{2}}]$ 关系的可能有三种导电模型^[15]: 在最接近的相邻键之间的可变距离跳跃模型 (1D VRH)^[16]; 颗粒金属岛模型 (Granular Metal Island Model)^[17]; 三维可变距离跳跃模型 (3D VRH)^[18]. 根据离子注入掺杂的机制, 我们认为离子注入聚苯胺的导电机理符合于颗粒金属岛模型. 因为离子注入的 K^+ 离子与聚苯胺分子间的碰撞具有随机性. 碰撞后, K^+ 离子使局部聚苯胺产生还原反应. 于是, 聚苯胺中沿着注入离子的人射路径形成了许多不连续, 不均匀的导电小岛, 它们存在于未发生掺杂反应的全氧化态聚苯胺的绝缘母体之中. 当注入剂量较低时 ($< 1 \times 10^{15} \text{ K}^+/\text{cm}^2$), K^+ 离子与聚苯胺的碰撞几率较小, 形成的导电金属岛较少, 因而对电导率的贡献不大. 注入剂量即掺杂率的增加促使金属岛的数量也增加. 当剂量在 $1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{17} \text{ K}^+/\text{cm}^2$ 时, 金属岛的尺寸迅速增大并形成新的金属岛, 使电导率产生了急剧的变化. 这些设想有待于进一步实验结果的证实.

致谢 陈森、邹志宜等同位素分离器小组的同志为本工作提供了离子注入, 朱新芳进行了红外光谱测定, 特此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] MacDiarmid A.G., Chiang J.C., Richter F.R., Epstein A.J., *Synth. Met.*, **1987**, 18, 285
- [2] MacDiarmid A.G., Chiang J.C., Halpern M., Huang W.S., Mu S.L., Somasiri N.L., Wu W., Yaniger S.I., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 12 173
- [3] Wnek G.E., *Synth. Met.*, **1986**, 15, 213
- [4] Epstein A.J., Ginder J.M., Zuo F., Bigelow R.W., Woo H.-S., Tanner D.B., Richter A.F., Huang W.-S., MacDiarmid A.G., *Synth. Met.*, **1987**, 18, 303
- [5] Cao y., Li S., Xue Z., Guo D., *Synth. Met.*, **1986**, 16, 305
- [6] 王利祥、王佛松, 中国科学 B 辑 **1989**, 9, 897
- [7] 孙以材编著, 半导体测试技术, 冶金工业出版社出版, 第一版, 北京, **1984** 年, p.3
- [8] Zigler J.F. edited, Ion Implantation Science and Technology, 2nd Edition. Academic Press Inc., **1988**, p.181 — 182.
- [9] 景遐斌、唐劲松、王 英、雷良才、王宝忱、王佛松, 中国科学 B 辑 **1991**, 1, 15
- [10] Paul E.W., Ricco A.J., Tsintavis C., *J.Phys. Chem.*, **1985**, 89, 1441
- [11] MacDiarmid A.G., Chiang J.C., Huang W.S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 125, 309
- [12] Li Changiang, Wang Yinghua, Wan Meixiang, Li Suzhen, *Synth. Met.* **1990**, 39, 91
- [13] Javadi H.H.S., Zou F., Angelopoulos M., MacDiarmid A.G., Epstein, A.J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 160, 225
- [14] Mott N.F., Davies E.A., *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 2nd edn., **1979**, p.32
- [15] Wang Z.H., Scheer E.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J., *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 4190
- [16] Wang Z.H., Ray A., MacDiarmid A.G., Epstein A.J., *Phys. Rev. B*, **1991**, 43, 4373
Wang Z.H., Javadi H.H.S., Ray A., MacDiarmid A.G., Epstein A.J., *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, 5411
- [17] Sheng P., *Phys. Rev. B*, **1983**, 21, 2180 Lundberg B., Salaneck W.R., Lundstrom I., *Synth. Met.*, **1987** 21, 143 Zuo F., Angelopoulos M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J., *Phys. Rev. B*, **1987**, 36, 3475
- [18] Shklovski B.I. and Efros A.L., *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, **1984**, p.228 — 243

ION BEAM EFFECTS IN POLYANILINE FILMS

LIN Senhao, RONG Tingwen, WAN Honghe, BAO Jinrong,
WANG Wenmin, SUN Jianhua

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai, 201800)

JING Xiabing, WANG Lixiang, FAN Hongyou

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

ABSTRACT

Due to their stability, polyaniline (PAn) is considered to be one of the most potential applicable conducting polymer. Ion beam effects on polyaniline films under the ion implantation with potassium ions (K^+) have been investigated by studying PAn in pernigraniline form through the FTIR and the temperature dependence of the dc conductivity. The pristine pernigraniline form PAn has conductivity as low as $\sim 10^{-14}S/cm^2$. The energy of K^+ ions is 40 keV, while the dose ranged from 1×10^{15} to $1 \times 10^{17} K^+/cm^2$. Results showed that the conductivity of the PA films enhanced when doses increased. The conductivity at implanted region of the PAn films approaches $3.3 \times 10^{-6}S/cm$ when dose is about $1 \times 10^{17} K^+/cm^2$, and is eight magnitudes higher than that of the pristine. FTIR spectra demonstrated that the pernigraniline PAn reveals reduction under the K^+ ion implantation, which is proposed to be the reason of conductivity. The mechanism of ion implantation and the relation of temperature dependence of conductivity $\sigma \sim \exp[-(T_0/T)^{1/2}]$ suggested that the conductivity is due to the hopping in granular metals island.

Key words Ion implantation, Polyaniline