

I-2

88

25

聚苯胺、掺杂聚苯胺薄膜的制备 和光电性质的研究

蒋湘瑶 002314230

(华南师范大学物理学系,广州 510631)

摘要:用热蒸发法成功地在玻璃、导电玻璃等衬底上沉积聚苯胺、掺杂聚苯胺薄膜。通过对比薄膜与粉末原料的红外吸收光谱图,确认薄膜物质成分与结构未发生变化;电子探针分析结果表明薄膜的元素空间分布均匀。用光学显微镜、STM对薄膜的表面形貌进行了研究;并测量了膜的电导·温度特性、紫外·可见吸收光谱。对此两种复合材料的薄膜结构、光学特性、电性能进行了较全面的表征和分析。

关键词:薄膜制备;真空镀膜;薄膜光电特性;聚苯胺;掺杂聚苯胺

聚苯胺(PAn)作为一种有实际应用前途的导电高分子材料受到国内外研究人员的高度重视,是材料科学领域以及化学研究者一个新的研究热点。到目前为止,其链结构、导电机理等理论问题已经得到基本阐明,并有大量文献和综述报道。为了深入研究其物理特性,并探索其在电子器件领域里的应用,有必要将粉末镀成薄膜。本论文采用光学显微镜、STM对薄膜的表面形貌进行了研究;并测量了膜的电导·温度特性、紫外·可见吸收光谱,对聚苯胺、掺杂聚苯胺这两种复合材料的薄膜结构、光学特性、电性能进行了较全面的表征和分析。介绍本次研究结果并展示其在高分子材料制作电子器件领域的应用前景[1, 5]。

1 实验和结果

1-1 薄膜的沉积

将衬底依次分别放入氯酸、乙醇中清洁,氯酸中超声清洗 10min,乙醇中超声清洗 5min。薄膜沉积过程在本底真空度为 10^{-5} Pa 的真空镀膜机(型号为 H44-300B)里进行。

粉末样品盛于铝舟里。利用电流通过产生的热进行加温。而用铂电阻温度计来观测槽和粉末样品处在设定的温度下。多次实验发现,聚苯胺、掺杂聚苯胺粉末的蒸发温度约为 300°C ,蒸发源电流约为 160A。本实验蒸发时间一般为 180min[2, 3]。

1-2 薄膜的分析

聚苯胺、掺杂聚苯胺薄膜的厚度用 HSF2 多功能椭偏分析仪测量,导电玻片上导电膜的厚度为 27.3 nm,普通玻片上聚苯胺薄膜的厚度为 111.9nm,普通玻片上掺杂聚苯胺薄膜的厚度为 133.2nm,导电玻片上聚苯胺薄膜的厚度为 80.0nm,导电玻片上掺杂聚苯胺薄膜的厚度为 50.1 nm。薄膜的表面形貌分别用光学显微镜和扫描探针显微镜(MicroNano SPM-I 上海卓伦微纳设备有限公司)进行观察,典型结果如图 1 所示。图 1a 为普通玻片上聚苯胺薄膜表面的光学显微像,图 1b 为普通玻片上掺杂聚苯胺薄膜表面的光学显微像,图 1c 为导电玻片上聚苯胺薄膜表面的光学显微像,图 1d 为导电玻片上掺杂聚苯胺薄膜表面的光学显微像。从图中可以看到,薄膜均匀地覆盖在衬底上面。图 2a 是导电玻片上聚苯胺薄膜表面的电子显微像,图 2b 导电玻片上掺杂聚苯胺薄膜表面的电子显微像(单位:纳米)。表明聚苯胺、掺杂聚苯胺薄膜比较平滑地覆盖在衬底表面[2, 3]。

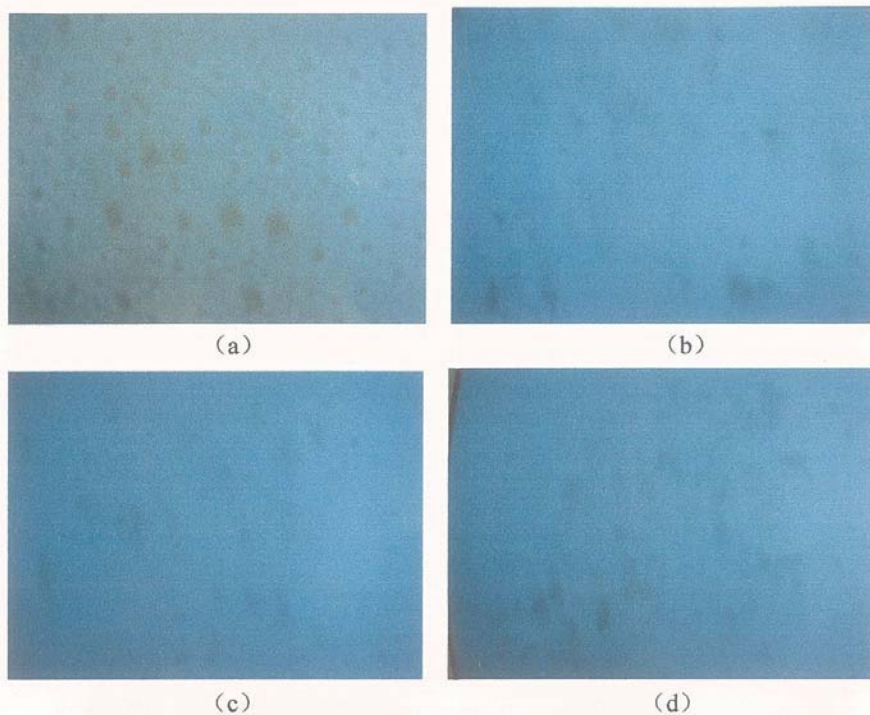


图1 光学显微镜观察薄膜的表面形貌

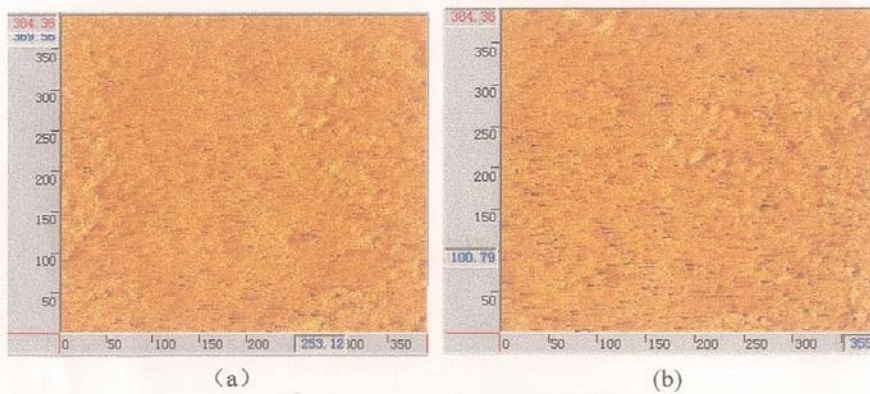


图2 电子显微镜观察薄膜的表面形貌

用傅里叶变换红外吸收光谱技术分析对比了薄膜与粉末样品的物质成分与结构组成。图3为两者的对应谱图。图3(a)中深绿色谱线对应导电玻璃上聚苯胺薄膜的振动谱,浅绿色谱线为普通玻璃上聚苯胺薄膜的振动谱,红色谱线为聚苯胺粉末样本的振动谱。图3(b)中深绿色谱线对应导电玻璃上的掺杂聚苯胺的振动谱,浅绿色谱线为普通玻璃上的掺杂聚苯胺薄膜的振动谱,红色谱线为掺杂聚苯胺粉末样本的振动谱。分析两谱图可见,在波数为 2006.11 cm^{-1} 以上的各特征吸收峰位于同一位置 ($4000\text{—}1330\text{ cm}^{-1}$ 的区间为特

征频率区, 此段凸现较易辨认), 尤以 3470.00 cm^{-1} 出的吸收峰最明显。因此, 可以断定, 薄膜与粉末的成分结构是相同的[3, 6]。

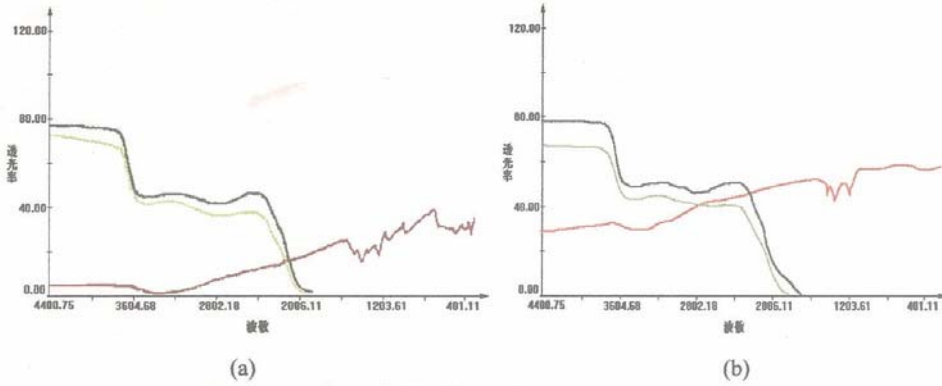
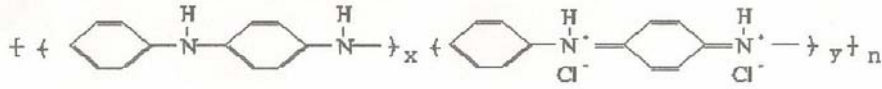


图3 薄膜与粉末红外吸收光谱分析对比图

1-3 光学性质的研究

采用紫外·可见光谱仪测量了薄膜得到薄膜的吸收光谱。利用计算机软件将实验数据进行拟合得到图4中的实验曲线。

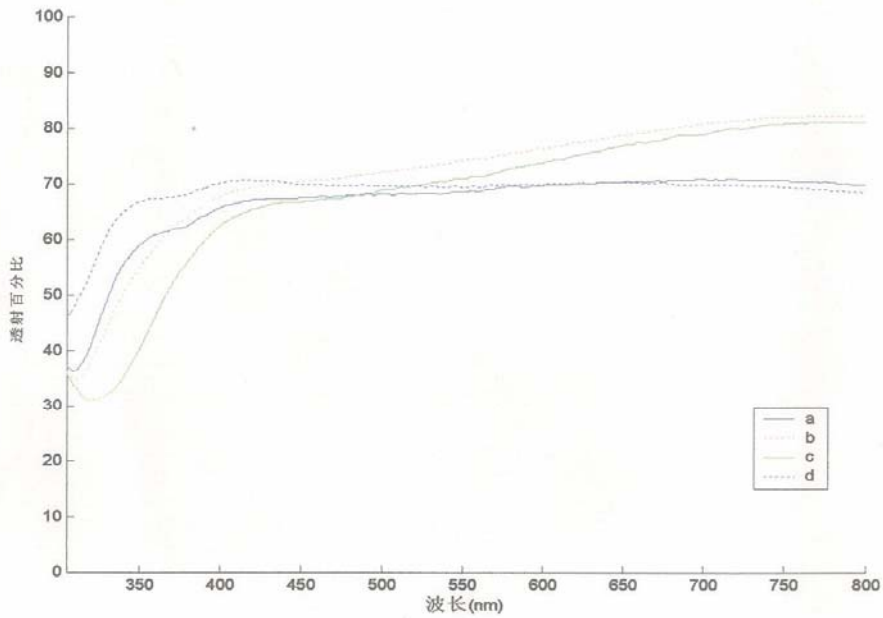


图4 紫外、可见光实验曲线

图中各条实验曲线代表的薄膜及表现出的特性如下所述:

a: 导电玻璃上的掺杂聚苯胺薄膜。在约 305nm 处出现了吸收峰, 此时透射率为 36%; 350nm 处出现一个微弱的透射峰, 透射率约为 62%; 继而在 400nm 处出现一个微弱的透射峰; 400nm 之后比较平稳, 起落幅度很小。

b: 导电玻璃上的聚苯胺薄膜。在约 310nm 处出现一吸收峰, 此处透射率为 34%; 此后在 310nm~420nm 间透射率上升较快, 420nm~750nm 间较慢地稳步上升, 750nm 之后趋于平稳。

c: 普通玻璃上的聚苯胺薄膜。320nm 处有吸收峰, 此时透射率为 30.5%; 320nm~380nm 间透射率上升较快, 380nm~450nm 间透射率上升回慢出现一小段平稳, 数值为 65% 左右; 450nm 之后平缓上升到 80%, 750nm 之后趋向平稳。

d: 普通玻璃上的掺杂聚苯胺薄膜。吸收峰出现在 300nm 以下, 吸收峰到 350nm 间透射率上升较快, 350nm 和 400nm 处有微弱的透射峰, 数值分别为 68% 和 71%, 之后趋于平稳, 700nm 之后有下降趋势。

比较 a,d 可得, 掺杂聚苯胺薄膜皆在 350nm 和 400nm 处出现了较微弱的透射峰, 而且在波长较大是皆出现透射降落现象。导电薄膜的存在使聚苯胺掺杂薄膜在波长较小处的透射率降低了。

比较 b,c 可得, 聚苯胺薄膜皆出现了吸收峰, 变化趋势大致一样, 导电薄膜的存在引起了透射曲线左移, 且稍提高了透射率。

对比聚苯胺薄膜和掺杂聚苯胺薄膜可知, 掺杂聚苯胺薄膜的透射曲线比聚苯胺薄膜的透射曲线多了两个微弱的透射峰, 这主要是复合材料掺杂引起的, 我们可以利用此对比结果推断出掺杂物的化学成分。

1-4 电学性质的研究

使用外接法测量已被四脚引线的导电玻璃上的薄膜在常温下的电导特性, 实验数据如表 1 所示。

表 1 薄膜在常温下的电导特性

数据 \ 项目 \ 次数	1	2	3	4	5	6	7	8
聚苯胺	电 流 (mA)	34.9	62.1	87.6	118.4	147.0	183.5	
	电 压 (V)	1.38	2.44	3.43	4.63	5.70	6.88	
掺杂聚苯胺	电 流 (mA)	34.8	63.0	90.8	126.0	159.6	195.8	226.0
	电 压 (V)	1.26	2.24	3.15	4.27	5.32	6.45	7.40

将此实验数据拟合曲线, 如图 5 所示。图中纵轴为电流 (单位: 毫安), 横轴为电压 (单位: 伏特)。图 5 (a) 是聚苯胺的电导特性曲线, 图 5 (b) 是掺杂聚苯胺的电导特性曲线。

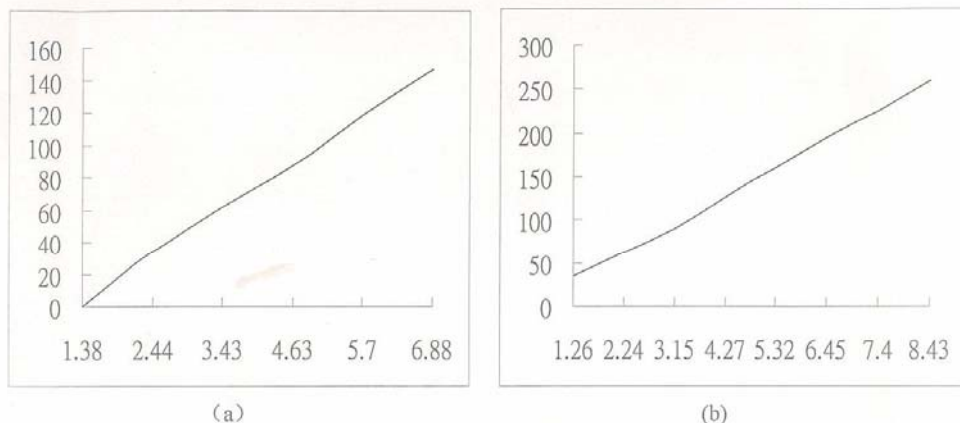


图5 薄膜的电导特性曲线

由于两曲线近乎为直线（斜率都大于1），可以看出聚苯胺、掺杂聚苯胺薄膜在常温下都有良好的导电性。

为了研究温度对此两种薄膜的导电性能有何影响，测量其R-t曲线。薄膜在不同温度下(300~500 K)的电阻在透光率低的真空室中用四脚引线法测得，用铂电阻温度计来观测样品处在设定的温度下。实验数据如下表2所示。

表2 R-t 曲线的测量

数据	次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
聚苯胺	电阻 (Ω)	106.24	107.56	110.23	111.40	111.35	111.39	111.18	111.66	111.66	111.72	111.44				
	温度 (°C)	0	20	40	60	80	100	120	150	160	180	200				
掺杂聚苯胺	电阻 (Ω)	92.84	92.8	94.4	94.9	95.0	94.4	99.8	104.4	102.87	108.67	112.58	124.34	134.65	144.79	164.61
	温度 (°C)	0	10	20	40	60	80	100	120	140	170	180	200	220	240	260

将此实验数据拟合曲线，如图6所示。图中纵轴为电阻（单位：Ω），横轴为温度（单位：°C）。图6(a)是聚苯胺的真空R-t曲线，图6(b)是掺杂聚苯胺的真空R-t曲线。

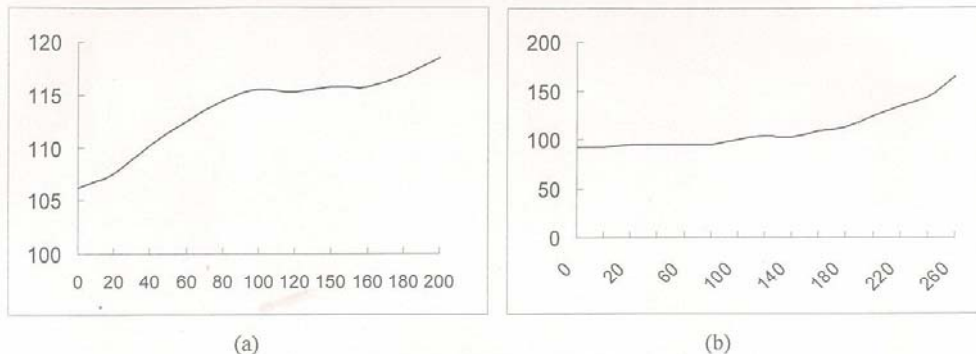


图6 聚苯胺(a)、掺杂聚苯胺(b)的真空 R-t 曲线

分析图6中的曲线, 得出薄膜电阻随温度变化的情况:

图(a)中, 在温度为 20°C处曲线的斜率增大了, 100°C左右出现平稳, 115°C左右有微弱回落, 之后又出现微弱回升到 150°C处又出现平稳, 160°C后斜率又增大。

图(b)中, 20°C~60°C间曲线平稳, 120°C处也出现短暂的平稳, 其它温度处皆处于较缓慢的上升趋势。

总之, 聚苯胺与掺杂聚苯胺的电阻随在一定范围内(300~500 K)温度变化的总趋势是: 电阻值随温度的升高成非线性的增长[3, 6]。

2 讨论

从聚苯胺、掺杂聚苯胺薄膜沉积和分析结果可以知道, 薄膜可以比较均匀地连续生长于普通玻璃、导电玻璃衬底上。对其光学特性的研究中紫外、可见光实验曲线主要表明了薄膜对不同波长的光的透射率的变化。

从图5薄膜的电导特性曲线可以看出这两种物质的薄膜都有良好的导电性能, 可用于电极或导电剂等需要良好导电性的领域。某些物理研究人员已成功地将可溶性高导聚苯胺涂复在聚酯(PET)薄膜上取代ITO作为透明电极, 首次在国际上实现可弯曲的大面积塑料发光二极管。用聚苯胺为电极材料还可制作的一种新型导电高聚物电池——聚苯胺塑料电池, 由于它比传统各种二次电池均轻, 成本低, 采用了水溶液体系为电介质, 所以聚苯胺电极具有经久耐用, 防腐性好, 电流密度大等特点。以聚苯胺为导电剂的复合导电纤维在电屏蔽等领域有广泛的应用前景。用湿法纺丝制成的聚苯胺/尼龙11复合导电纤维, 电导率达 $10e^{-3}S/cm$ 。对聚苯胺及其导电纤维的结构电特性的研究, 有助于导电高分子学科的发展。

再从电阻对温度的反应来看, 它随温度的升高有变化。尤其是聚苯胺薄膜较为敏感, 随温度的升高有较大的变化, 与大多数金属相像。因此作为导体时环境温度应不变, 且变化曲线线性不好, 不可能用于测温度的变化。掺杂聚苯胺薄膜的电阻随温度升高变化的较平缓[3,4]。

参考文献:

- [1] 何平笙, 杨海洋, 朱平平, 瞿保均. 高分子物理实验. 高聚物物理学, 2002, 3 (1)
- [2] 林木欣, 熊予莹, 高长连, 朱文钧, 刘战存, 冯显灿. 近代物理实验教程. 物理, 1999, 7 (1): 155~167, 185~214.
- [3] 余峻聪, 杨洋溢, 陈军, 邓少芝, 许宁生. 一种新型有机薄膜的制备和光电性质的研究. 自然科学. 物理, 1999, 7: 第38卷 第4期.

[4]林木欣.近代物理实验.1994, 5 (1) :268~294, 363~374.

[5]何天白, 胡汉杰.海外高分子科学的进展.高分子化学-进展-世界, 1997, 9 (1)

[6]于世林.波谱分析法.1991, 3 (1): 4~7 (1) .