

高压聚合条件对聚苯胺薄膜低温电阻率的影响^①

张共宁 顾大伟 王新生 李冀蜀 沈临江^②

(南京工业大学理学院, 南京 210009)

摘要: 在高压条件下 (100MPa) 采用原位化学氧化聚合法在绝缘 PET 基片上制备得到了均匀的导电聚苯胺 (PANI) 薄膜, 并对不同压力条件下制备的 PANI 薄膜在 80~300K 温区对电阻率随温度变化的关系进行了测量。进一步采用 VRH 模型讨论了不同高压条件下制备的 PANI 薄膜样品电阻率-温度依赖关系, 实验结果表明高压条件下得到的 PANI 薄膜样品的电传导机制遵循二维变程跳跃模型, 载流子传输对应的能垒随着聚合压力的增加呈现减小的趋势, 高压合成条件有利于 PANI 薄膜电传输性能的改善。

关键词: 导电聚苯胺薄膜; 高压; 电阻率-温度关系

The Effect of High Pressure Condition for Synthesizing Polyaniline Thin Film on Temperature Dependence of the Resistivity^①

Zhang Gongning Gu Dawei Wang Xinsheng Li Jishu Shen Linjiang^②

(College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: A series of PANI thin films were in-situ polymerized on insulating PET substrate under high pressure (100MPa). The temperature dependence of the resistivity of the samples, measured in the range of 80~300K, was studied by VRH model. It was found that 2D-VRH model was available to describe the transport of charge carriers in samples. And the transport behaviour of charge carriers was improved by the high pressure used in synthesis. This was based on such a result that the value T_{Mott} decreased with synthesis pressure increasing.

Keywords: polyaniline thin film, high pressure, temperature dependence, resistivity

1 引言

自从 1977 年 Macdiarmid、Heeger 和 Shirakawa 发现导电聚乙炔以来^[1], 多种导电高聚物被相继发现。在这些导电高聚物中, 导电聚苯胺 (PANI) 以其多样化的结构、独特的掺杂机制、良好的稳定性、相对简单的制备工艺以及广泛的技术应用前景成为导电高聚物研究领域的热点研究对象^[2~4]。最近的研究发现^[5,6], 在高压条件下利用原位聚合法制备的 PANI 薄膜样品呈现致密的纳米网状结构, 这与常压条件下得到的颗粒状表面形貌明显不同, 而且 PANI 薄膜样品的厚度也强烈地依赖于合成压力。这些都预示着高压条件下 PANI 薄膜的生长机制发生了改变。除此之外, 在导电性能方面, 高压聚合条件能显著降低样品的电阻率。

本文选择了不同高压条件下制备的 PANI 薄膜样品, 研究了样品的电阻率-温度依赖关

① 基金项目: 国家自然科学基金 (No. 10374053)。

② 通讯作者: 沈临江 E-mail: ljshen@njut.edu.cn。

系, 初步探讨了高压合成条件对样品电阻率-温度依赖关系的影响。

2 实验部分

分别配置 0.05mol/L 的苯胺单体盐酸溶液 (0.24mL 苯胺单体溶于 50mL 1mol/L 的 HCl 水溶液) 和 0.05mol/L 过硫酸铵的盐酸溶液 (0.6g APS 溶于 50mL 1mol/L 的 HCl 水溶液中), 在 5℃ 的冰水浴中将这两种溶液充分混合。把反应混合液注入高压反应腔, 插入清洁的石英基片, 再施加高压进行反应。整个反应过程中反应温度维持在 5℃。通过调节反应压力, 分别在 0.1MPa, 150MPa, 300MPa 以及 450MPa 的压力条件下制备得到均匀导电的 PANI 薄膜样品。反应结束后, 仔细清洗 PANI 薄膜样品, 清洗后的样品放入真空干燥皿中在室温下真空干燥 24h。

采用四探针法测量 PANI 薄膜样品的电阻。测量电极由导电银漆 (ELECTROLUBE) 制作。PANI 薄膜样品的厚度由 CSPM4000 型原子力显微镜 进行测量。使用 KEITHLEY6221 精密恒流源提供恒定的直流电流, KEITHLEY2182A 纳伏表测量电压端的电压, 并由计算机记录数据。整个测量过程在 SV-101 型小型制冷机中完成, 测量温区为 80~300K。

3 结果与讨论

在不同压力条件下制备的 PANI 薄膜样品的电阻率都随着温度的降低而增加, 表现为典型的 PANI 半导体特征^[7]。目前通常使用变程跳跃模型 (VRH) 来描述 PANI 的导电行为, 即 PANI 样品的电阻率与温度的依赖关系满足下列表达式^[8]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_{\text{Mott}}}{T}\right)^{\frac{1}{n+1}} \quad (1)$$

式中, ρ_0 为指前因子; 特征温度 $T_{\text{Mott}} = \frac{16}{k_B N(E_F) L_{\text{loc}}^3}$ 反映传导过程中载流子跳跃所需克服的势垒; n 代表载流子跳跃迁移的空间维数。由 80~300K 温区内的电阻率测量结果可以得到不同样品的 $\ln\rho(T)$ 与 $T^{-\frac{1}{n+1}}$ 的关系曲线 (见图 1)。观察图 1 可以发现常压下制备的样品 $\ln\rho(T)$ 与 $T^{-\frac{1}{2}}$ 呈线性关系, 高压条件下制备的样品 $\ln\rho(T)$ 则与 $T^{-\frac{1}{3}}$ 呈线性关系。这表明常压下得到的样品电阻率随温度变化关系可能是准一维的变程跳跃模型 (quasi-1D VRH), 样品内部载流子跳跃迁移满足 VRH 一维情况 ($n=1$), 这与其他文献的报道是一致的^[9]; 而高压下得到的样品电阻率随温度变化关系表明样品内部载流子的迁移满足 $n=2$ 对应的二维变程跳跃传输模型 (2D VRH)。进一步利用公式 (1) 的变形形式:

$$\ln R(T) = \ln R_0 + T_{\text{Mott}}^{\frac{1}{n+1}} \cdot T^{-\frac{1}{n+1}} \quad (2)$$

由图 1 可以得到不同样品的特征温度 T_{Mott} , 见表 1。显然, 高压下制备的样品的 T_{Mott} 明显小于常压下得到的样品。这说明了高压下制备的样品载流子变程跳跃传输所需克服的势垒要小于常压下得到的样品。

由于在原位聚合 PANI 薄膜的过程中改变了合成压力, 不同合成压力条件下得到的样品的变程跳跃传导的维数 n 及 T_{Mott} 的数值均发生了明显的改变, 这意味着 PANI 薄膜的电传输行为由于高压聚合条件的引入得到了改善。这方面更为深入和系统的研究正在进行中。参照对高压合成的 PANI 薄膜室温条件下电阻测量的实验结果分析^[5,6], 对 PANI 薄膜的电导率-温度关系的实验结果给出以下两种可能的解释: ① 高压条件下得到的 PANI 薄膜样品与常压情况下得到的样品相比, 具有更高的共轭长度, 而且共轭长度随着聚合压力的增加也明显增加, 这也就意味着高压条件下得到的 PANI 薄膜样品分子链内电阻得到了降低; ② 对于 PANI 薄膜的原位聚合来说, 反应过程中高压条件的引入使得 PANI 薄膜结构更为致密, 分子链间接触得到改善, 有利于降低 PANI 分子链间的接触电阻。

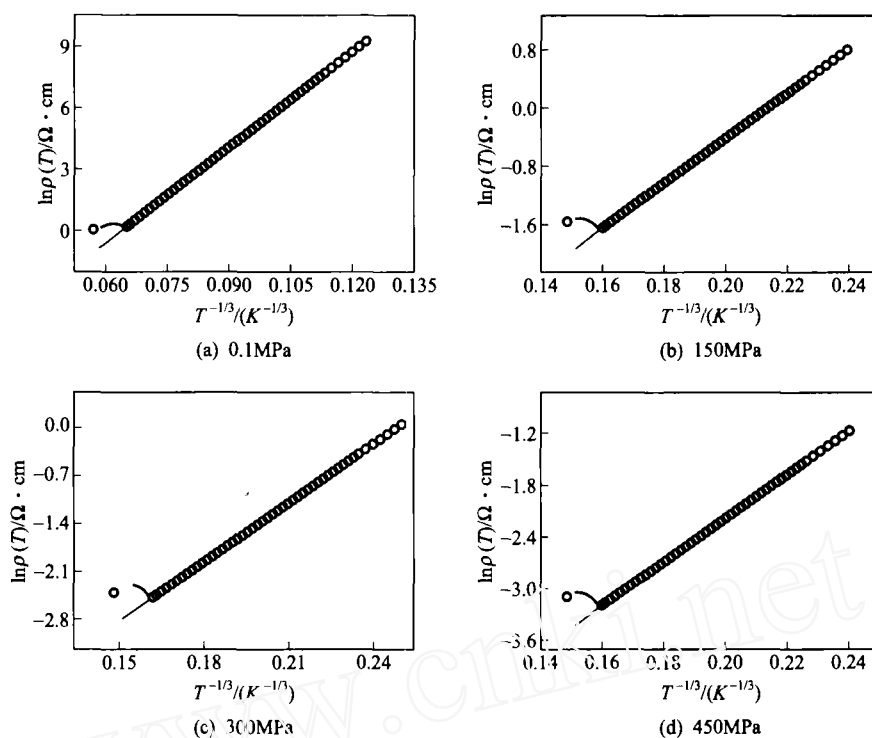
图1 不同压力条件下制备得到的 PANI 薄膜样品的 $\ln\rho(T) \sim T^{-\frac{1}{n+1}}$ 的关系曲线Fig. 1 $\ln\rho(T) \sim T^{-\frac{1}{n+1}}$ of PANI films prepared under different pressure

表 1 不同压力条件下制备样品的特征值

Tab. 1 The characteristic of PANI films prepared under different pressure

压 力	0.1MPa	150MPa	300MPa	450MPa
n	1	2	2	2
T_{Mott}/K	2.94×10^4	2.52×10^4	2.47×10^4	1.30×10^4

4 结论

本文研究了在不同压力条件下利用原位聚合法制备的 PANI 薄膜样品的电阻率随温度的变化关系。实验结果表明，高压条件下制备的 PANI 样品内部载流子的传输满足 VRH 二维模型，而且样品的电传输行为得到了一定改善，表现为样品具有更低的 T_{Mott} 。这可能是以下两个原因引起的：①高压条件下得到的 PANI 薄膜样品与常压情况下得到的样品相比，具有更高的共轭长度，而且共轭长度随着聚合压力的增加也明显增加，这也就意味着高压条件下得到的 PANI 薄膜样品分子链内电阻得到了降低；②对于 PANI 薄膜的原位聚合来说，反应过程中高压条件的引入使得 PANI 薄膜结构更为致密，分子链间接触得到改善，有利于降低 PANI 分子链间的接触电阻。

参 考 文 献

- [1] Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, et al. Synthesis of electrically conducting organic polymer: halogen derivatives of polyacetylene [J]. J Chem Soc, Chem Comm, 1997, 16: 578~580.
- [2] MacDiarmid A G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers [J]. Current Applied Physics, 2001, 1: 269~279.
- [3] Milind V K, Annamraju K V, Marimuthu R, et al. Synthesis and characterization of polyaniline doped with organic acid [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42: 2043~2049.

- [4] Huang W S, Humphrey B D, MacDiarmid A G. Polyaniline, "a novel conducting polymer" [J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1986, 82: 2385~2396.
- [5] Gu D W, Li J S, Liu J L, et al. Polyaniline thin films in situ polymerized under very high pressure [J]. Synthetic Metals, 2005, 150: 175~179.
- [6] Shen L J, Gu D W, Li J S, et al. The growth of PANI films at 450MPa [J]. Synthetic Metals, 2005, 155: 110~115.
- [7] Rouleau J F, Goyette J, et al. Transport studies in H₃PO₄-doped polyaniline [J]. Physical Review B, 1995, 52: 4801~4805.
- [8] Sapirgin A V, Brennerman K R, et al. Li⁺ doping-induced localization in polyaniline [J]. Synth Met, 1999, 100: 55~59.
- [9] Ghosh M, Barman A, et al. Crossover from Mott to Efros-Shklovskii Variable-range-hopping conductivity in conducting polyaniline [J]. Synth Met, 1998, 97: 23~29.

www.cnki.net