

掺杂聚吡咯薄膜的金属电导

王 萍 万梅香 毕先同 姚幼新 钱人元

(中国科学院化学研究所)

1984年2月23日收到

提 要

用电化学方法制备了以 BF_4^- , HSO_4^- 和 ClO_4^- 掺杂的聚吡咯薄膜, 其电导率和电导率的温度依赖性分别用标准四探针法和电压端短路法 VSC (Voltage Shorted compaction) 测试。实验结果表明: 由标准四探针法所得到的电导率的温度依赖性呈现典型的半导体特性。由于掺杂聚吡咯薄膜的形态是块状物的堆砌, 四探针法所得电导率及其温度依赖性由块与块之间的接触电阻所限制, 并不反映掺杂聚吡咯的本征电导性。用 VSC 法消除了块状物之间的接触电阻后, 即可得到掺杂聚吡咯薄膜的电导率的温度依赖性本质, 电导率随温度下降而增大, 表现出金属性电导。 BF_4^- 掺杂的聚吡咯薄膜经电化学法还原使其电导率在 $\sigma_{RT} = 6-9(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 时, 其电导率的温度依赖性在 100K 附近出现了金属-半导体转变。红外光谱说明在电化学还原过程中聚吡咯分子链有结构变化。

聚吡咯 (Polypyrrole) 是共轭结构高分子。它与聚乙炔 $(\text{CH})_x$ 相似, 可以通过掺杂使电导率增加多个量级, 从绝缘体到半导体甚至金属的电导率。掺杂聚吡咯的室温电导率可达 $10-100(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 电导的金属性曾由温差电动势的大小和它的温度依赖性所证实^[1], 但是一般四探针法测得的电导率的温度依赖性却呈现典型的半导体特性。聚吡咯薄膜基本上是非晶态的, 其形态结构是薄片状或块状的。我们实验室以前用 VSC 法^[2,3]证明纤维状或颗粒形态的聚乙炔薄膜的半导体型电导的温度依赖性是由于纤维间或颗粒间的接触电阻所致^[4]。本文也用 VSC 法来揭示掺杂聚吡咯真实的金属电导的温度依赖性。

Coleman^[2] 所提出对多晶压片电导测试用的 VSC 法的关键在于用银膏将四探针法中的电压测量探针间短路, 从而消除多晶压片中晶粒间接触电阻, 使 VSC 法测到的电导温度依赖性能定性地模拟单晶的电导温度依赖性^[3]。

实 验 方 法

聚吡咯的制备 吡咯的电化学氧化聚合反应参照 Kanazawa 等人的装置^[5], 在具有两个电极的单一反应池中进行。电极用铂。分别以 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$, HClO_4 和 H_2SO_4 作支持电解质。除以 H_2SO_4 为支持电解质时以水作溶剂外其余均用含水乙腈作溶剂。电解电流密度为 $1.5-2.0\text{mA}/\text{cm}^2$, 经两小时, 可得到韧性的黑色薄膜, 厚度为 $14-70\mu\text{m}$ 。

电导测试 试样的室温电导率用标准四探针方法测试。用直径 $40\mu\text{m}$ 的金丝作探针电极,银膏作为电极与试样之间的粘结剂。试样尺寸一般长为 9mm 左右,宽为 $1.2\text{--}2.7\text{mm}$ 。电导率的温度依赖性测试在自制的液氮致冷程序降温设备中进行,测试电流为 $2\text{--}5\text{mA}$;电压测试用 DS-519A 型数字电压表(北京无线电仪器三厂产)测量,温度测量用铂电阻温度计。

实验结果和讨论

不同掺杂剂对聚吡咯薄膜电导率的影响

我们用标准四探针法分别测试了掺杂剂为 HSO_4^- , BF_4^- 和 ClO_4^- 的聚吡咯薄膜的室温电导率(如表 1)。用四探针法得到的电导率的表观温度依赖性典型的半导体特性。如果以 $\ln[\sigma(T)T^{1/2}]$ 对 $T^{-1/4}$ 作图可得到如图 1 所示的直线。这在文献中常认为符合 Mott^[5] 的无序固体的导电模型。电掺杂聚吡咯薄膜横截面的电子显微镜照片如图 2 所示。可清楚地看出:掺杂聚吡咯薄膜的形态结构是由许多小块(HSO_4^- 掺杂的为层状物, BF_4^- 掺杂的为片状物, ClO_4^- 掺杂的为颗粒状物)堆砌而成,块与块之间存在着空隙,因此可以认为块与块之间的接触电阻是直流电导的限制因素,因电导率与温度的依赖性主要

表 1

支持电解质	H_2SO_4	HClO_4	$(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$
支持电解质/吡咯(摩尔比)	0.335/1	0.17/1	0.1/0.6
溶 剂	水	含水乙腈	含水乙腈
电解电流密度 $j(\text{mA}/\text{cm}^2)$	2	1.5	1.5
电解时间 $t(\text{h})$	2	2	2
室温电导率 $(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$	10	88	89

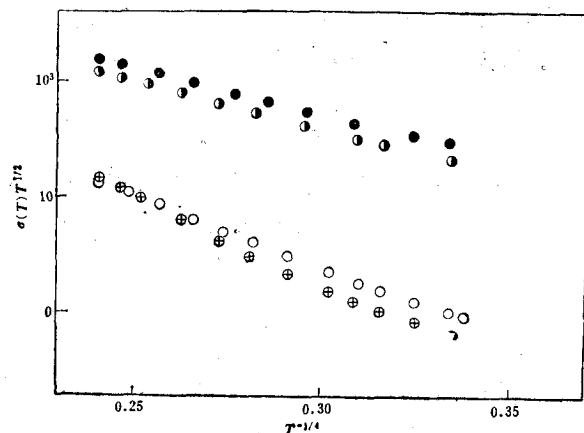


图 1 用四探针法测得的掺杂聚吡咯的 $\ln[\sigma(T)T^{1/2}]-T^{-1/4}$ 曲线

●, ○, ⊗ 分别表示以 BF_4^- , ClO_4^- , HSO_4^- 掺杂的聚吡咯试样;
○ 表示经部分还原后的 BF_4^- 掺杂聚吡咯试样

由载流子在块与块之间的跳跃所决定,而不是掺杂聚吡咯的电导本性。

VSC 测试方法将导电的块与块之间的接触短路,对电化学氧化掺杂的聚吡咯薄膜测得的电导温度依赖性与用标准四探针法得到的结果完全不同,电导率随温度的降低而上升,在 300—77K 范围内掺杂聚吡咯薄膜呈现金属电导的特性如图 3 所示。

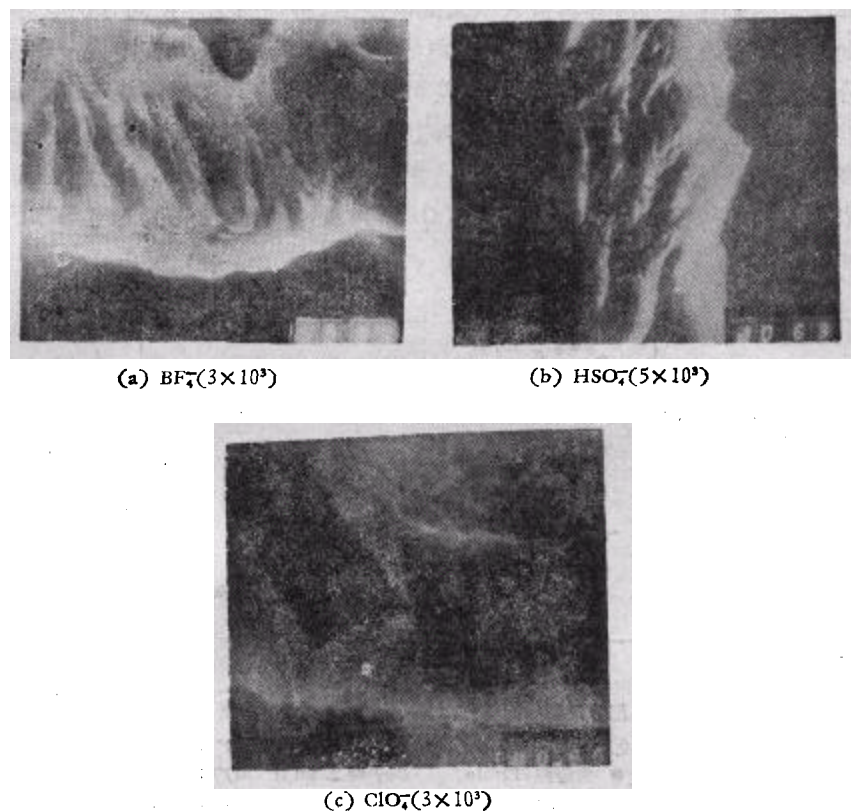


图 2 掺杂聚吡咯薄膜的横截面电子显微镜照片

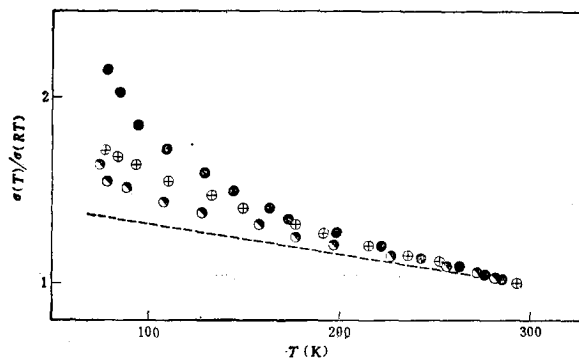


图 3 用 VSC 法测得的掺杂聚吡咯的电导率-温度关系

● 为 BF_4^- ; ○ 为 ClO_4^- ; ⊗ 为 HSO_4^- ; --- 为银膏

掺杂聚吡咯薄膜经电化学还原后的电导率温度依赖性

实验证明掺杂聚吡咯可用电化学方法还原^[1]成为半导性。我们用 $0.1\text{mol/l}(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 和 0.06mol/l 吡咯(摩尔比 1.6:1)的含水乙腈溶液和铂电极,电流密度 1.5mA/cm^2 经电化学氧化两小时制得 BF_4^- 掺杂的聚吡咯。用四探针法测得的室温电导率为 $\sigma_{RT} = 49-89(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 。这铂片上的薄膜再放入原来的溶液中,将外加电压反向分别电解 5、10 和 20 分钟得到不同程度还原后的试样,其室温电导率为 $0.6-19(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 。同一薄膜在溶液底部的部分与上部的存在着差别,电导率之差可达一个数量级,越靠溶液底部,试样的电导率越高。试样的电导率值均指薄膜上靠溶液底部的试样的电导率。实验结果表明:还原程度越高,所得到薄膜的室温电导率越低。用标准四探针法和 VSC 法分别测试电导率及其温度依赖性的结果说明,当 $\sigma_{RT}=6-9(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 时, VSC 法得到的电导率的温度依赖

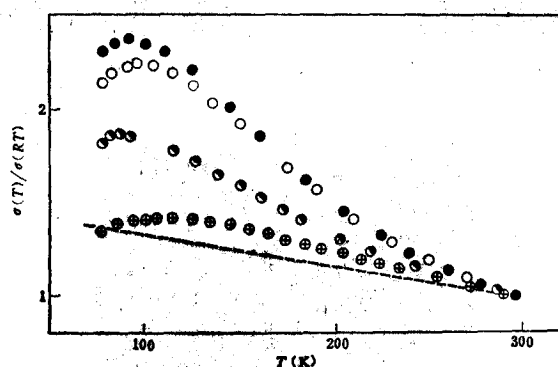


图 4 部分还原后的 BF_4^- 掺杂聚吡咯的 VSC 法测试结果

- $\otimes$ 为还原 10min, $\sigma_{RT} = 8.94(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$;
 $\bullet$ 为还原 15min, $\sigma_{RT} = 9.49(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$;
 $\circ$ 为还原 15min, $\sigma_{RT} = 7.39(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$;
 $\odot$ 为还原 15min, $\sigma_{RT} = 8.55(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$;
 --- 为银膏

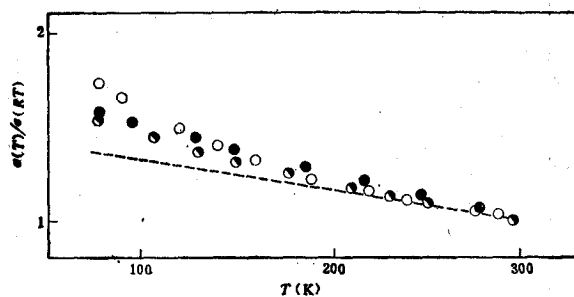


图 5 未经还原的 BF_4^- 掺杂的聚吡咯的 VSC 法测试结果

- $\bullet$ 为 $\sigma_{RT} = 9.77(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$; $\circ$ 为 $\sigma_{RT} = 4.49(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$;
 $\bullet$ 为 $\sigma_{RT} = 8.45(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$; --- 为银膏

性在 100K 附近出现金属-半导体转变,如图 4 所示。而用标准四探针法得到的电导率的温度依赖性在 300—77K 范围内均为半导体性,与还原前的试样无差别,如图 1 所示。再一次说明颗粒间的接触电阻会掩盖试样本征的电导率温度依赖性。

为了进一步明确 100K 附近观察到的金属-半导体转变与聚吡咯的还原过程有关,我们在其余条件不变的情况下,将 $(\text{CH}_3)_4\text{BF}_4$ 与吡咯的摩尔比变为 0.03:1,使所得掺杂聚吡咯的室温电导率控制在 $6.8-9(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 之间,不经还原然后用四探针法和 VSC 法分别测试其电导率和电导的温度依赖性,结果如图 5 所示。很明显,用 VSC 法所得电导率的温度依赖性在 300—77K 范围均呈金属性,不出现 100K 附近的金属-半导体转变,所以可以认为 100K 附近所观察到的金属-半导体转变是与聚吡咯的还原过程有关。

经元素分析得知,还原后的试样 H 含量显著增多,红外光谱中出现 3400cm^{-1} 处的 N-H 伸缩振动吸收峰,而在还原前不出现 N-H 伸缩振动吸收,这表明还原过程发生了结构变化,很可能是聚吡咯分子链的支化和交联的减少^[6]。

扫描电子显微镜照相系本所电镜组杨启云、傅晓光同志提供,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] K.K.Kanazawa, A.F.Diaz, W.D.Gill, P.M.Granf, G.B.Street, *Synthetic Metals*, **1**(1979/1980), 329.
- [2] L.B.Coleman, *Rev. Sci. Instrum.*, **49** (1978), 58.
- [3] 万梅香等,科学通报, **24**(1982), 1495.
- [4] 万梅香、王萍、曹镭、钱人元、王佛松、赵晓江、龚志, *Solid State Commun.* **47**, (1983), 759.
- [5] N.F.Mott and E.A.Davis, "Electronic Processes in Non-crystalline Materials", Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., (1979), P.34.
- [6] 毕先同、姚幼新、宣有仙、杨启云、钱人元,已投高分子通讯。

ON THE METALLIC CONDUCTIVITY OF DOPED POLYPYRROLE FILM

WANG PING WAN MEI-XIANG BI XIAN-TONG YAO YOU-XIN QIAN REN-YUAN

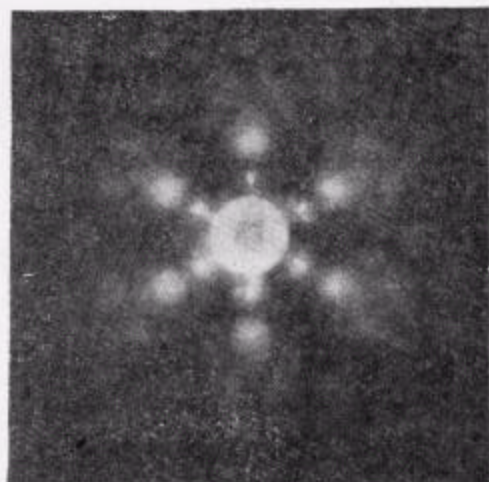
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

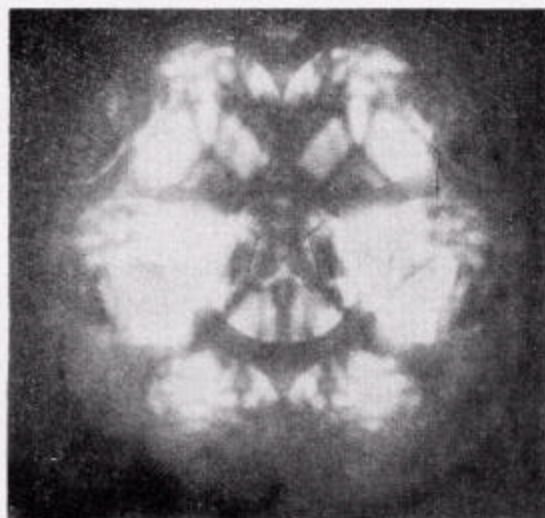
Polypyrrole films doped with BF_4^- , HSO_4^- and ClO_4^- were prepared by electrochemical method. Electrical conductivities of these samples and their temperature dependences were measured by four-probe method and VSC (voltage shorted compaction) method respectively. Experimental results indicate that the apparent temperature dependence of the conductivity as obtained by the usual four-probe method, exhibits the character of typical semiconductor, this feature is due to the contact resistance in the interblock or intergranular regions of the film. The measurement cannot reflect the true conductivity intrinsic to the doped polypyrrole film. However, the method devised to short circuit the intergranular contact resistance does actually show the metallic

temperature dependence of the conductivity of doped polypyrrole film, its conductivity increases with decreasing temperatures.

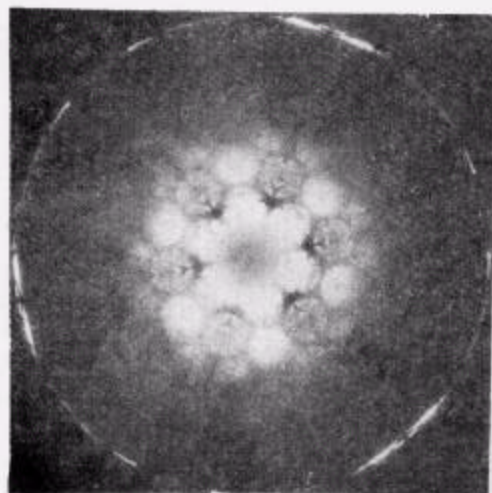
When the polypyrrole film doped with BF_4^- was partially reduced electrochemically to a room temperature conductivity of $6-9 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, the film exhibit a metal-semiconductor transition at 100 K as obtained by VSC measurement. IR-spectra indicates that the polypyrrole chain undergo certain structural changes during the electrochemical reduction process.



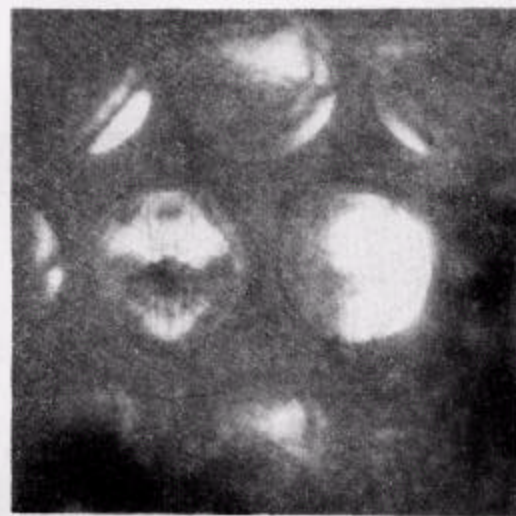
2(a)



3(a)



2(b)



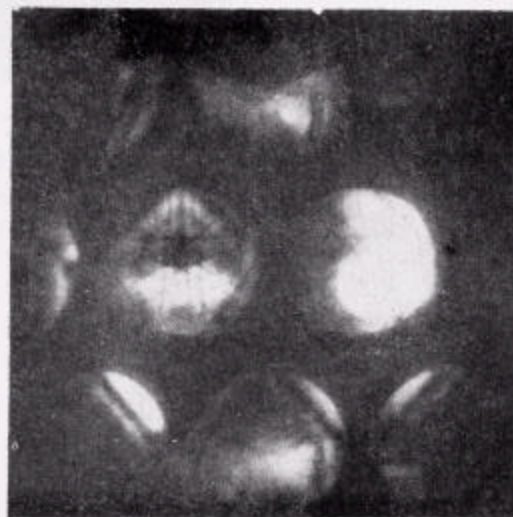
3(b)

(a) 长相机长度照片 (b) 短相机长度照片

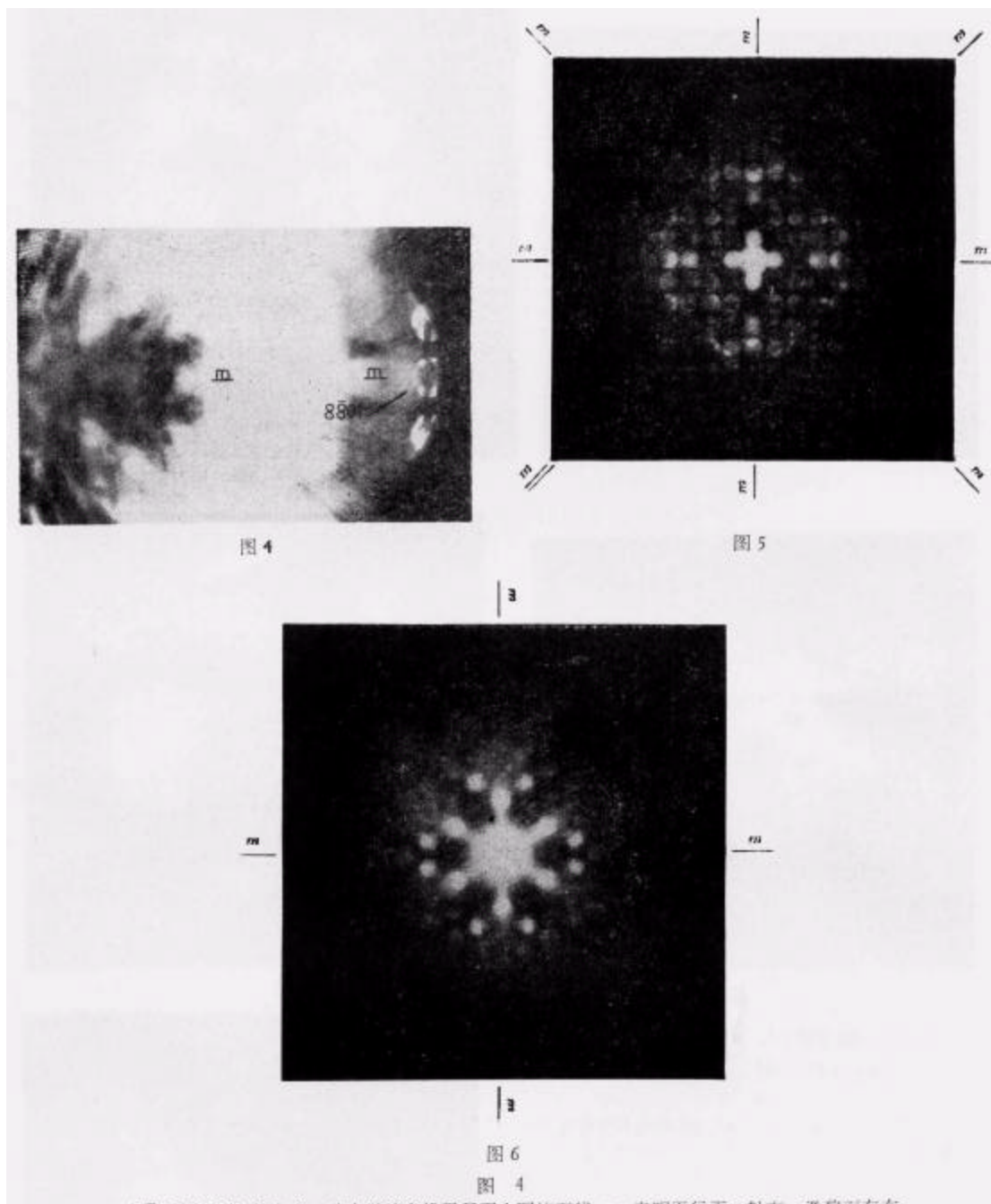
图 2 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ $[0001]$ 带轴图显 $3m$ 对称性

图 3

(a) 为 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ $[1\bar{1}01]$ 带轴图, 明场和全图都是 m 对称; (b), (c) 为 $(11\bar{2}0)$, (1120) 暗场, 暗场也是 m 对称, 暗场之间有平移对称关系



3(c)



(8801)消光点,其中有一动力学消光线平行于全图镜面线 m , 表明平行于 c 轴有一滑移面存在

图 5 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ [001] 带轴图 $4mm$ 对称

图 6 $\text{LiCaTa}_3\text{O}_9$ [111] 带轴图 $2mm$ 对称

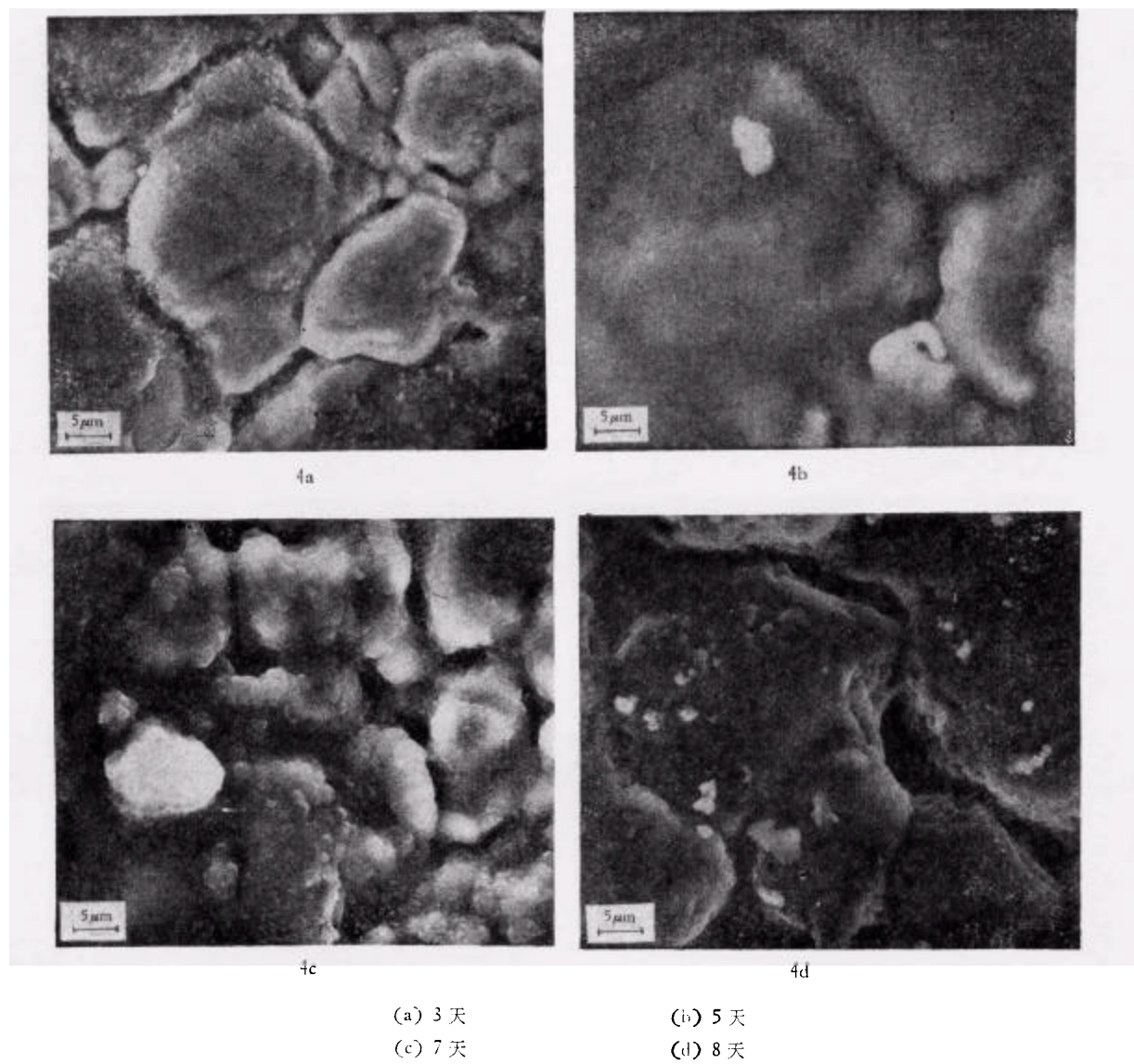
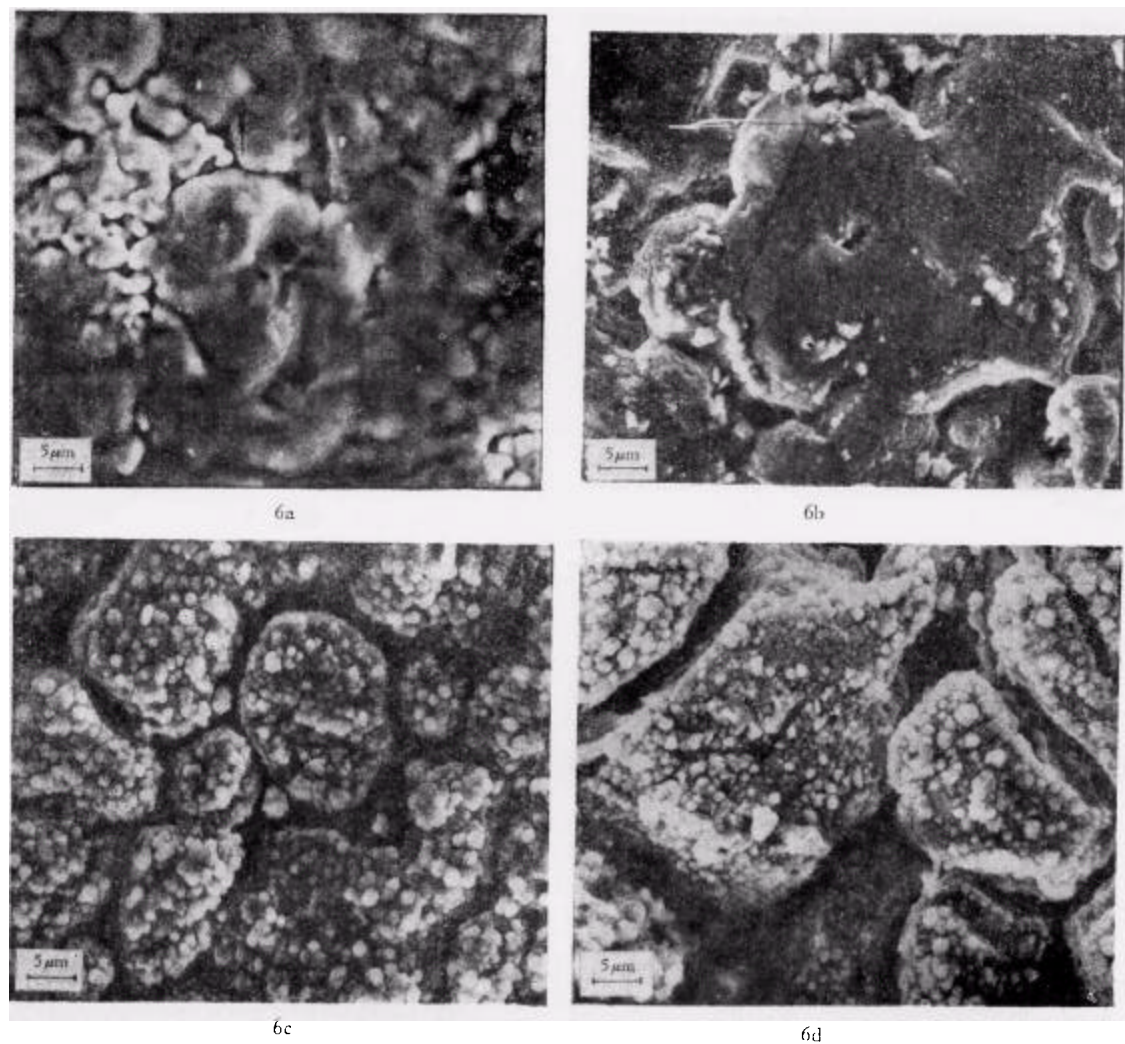


图 4 断续烧结的 $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$ 样品表面的扫描电子显微镜图象



(a) 断续烧结 5 天 (b) 断续烧结 8 天

(c) 连续烧结 6 天 (d) 连续烧结 8 天

图 6 烧结程序对 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$ 表面结构的影响