

在聚合物中离子注入和掺杂的研究

张桂林

(中国科学院上海原子核研究所 上海市 201800)

摘要 经掺杂后的聚合物能变成半导体. 本文除简要地介绍掺杂方式和一般的研究方法外, 将着重介绍用穆斯堡尔方法研究所得的结果.

关键词 聚合物, 穆斯堡尔谱学, 掺杂.

1 引言

自七十年代以来, 特别从一九七九年以后, 人们对聚合物的掺杂作了大量的研究, 并取得了非常大的进展^[1]. 在实验上, 经掺杂后聚合物能变成半导体和导体, 可做成二极管^[2,3]、电磁波的屏蔽材料、蓄电池的电极^[4]、温度敏感和压力敏感材料等. 在理论上, 对于一维半导体聚乙炔, 在掺杂分子浓度低于5%时, 发现了新的载流子, 即孤子^[5].

目前人们所用的聚合物主要是聚乙炔 (Polyacetylene)、聚噻吩 (Polythiophene)、聚吡咯 (Polypyrrole)、聚对苯撑 (Polyparaphenylene) 和聚二乙炔 (Polydiacetylene) 等^[6]. 所用的掺杂物有 AsF_5 、Na、K 和 $FeCl_3$ 等. 其掺杂可用化学和离子注入二种方法. 研究的手段有红外光谱、四探针系统、霍尔效应、扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS)^[7] 和卢瑟福背散射 (RBS) 等.

掺杂聚合物的长期稳定性存在着严重问题, 它们往往经几天或几十天后就失去原来的特性, 即使保存在惰性气体中也不能保持长期稳定. 这主要是人们至今还没有真正了解其内在的导电机理和掺杂后的化合物状态, 所以也难于找到合适的途径去避免其性能的变化.

为了弄清掺杂物的状态和导电机理, 1981年 Pron 等人^[8] 首先采用穆斯堡尔效应成功地研究了掺杂 $FeCl_3$ 的聚乙炔导电机

理, 接着又研究了掺 ^{129}I 的穆斯堡尔谱^[9]. 经过这些研究表明, 用穆斯堡尔效应研究掺杂聚合物导电机理是一个非常合适的方法.

2 聚合物的结构

聚合物通常是由碳链组成, 电子沿链方向的耦合比不同链之间的耦合强得多, 成为准一维体系. 其中目前研究得较多的聚合物是聚乙炔. 聚乙炔的分子式为 $(CH)_x$. 它有反式 (Trans) 和顺式 (Cis) 两种同分异构体. 它们的结构如下:

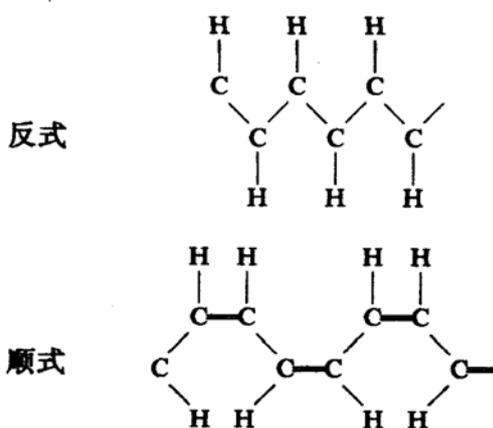


图1 $(CH)_x$ 的分子结构式

顺、反式聚乙炔可发生转化, 顺式聚乙炔在 $-78^\circ C$ 下制得, 而加热到 $150^\circ C$ 时可异构化为反式, 一般反式较为稳定.

聚乙炔中每个 C 原子有四个价电子, 一个与 H 形成共价键, 另二个与相邻的 C 原子

形成 σ 键,这三个电子都是定域的,不参加导电,这三个键在一个平面上,相互夹角为 120° .第四个价电子是 π 电子,它是非局域的电子,可在碳原子之间跃迁.同一链上相邻碳原子间的耦合为 2.5eV ,不同链之间的耦合只有 0.1eV .C链和C链之间的距离随掺入杂质浓度的增加而增加.它可以由 3.8 埃增至 7.9 埃以上⁽⁸⁾.

3 聚合物的制备

各种不同的聚合物其制备方法是截然不同的,现主要介绍聚乙炔的制备方法.

1975年,白川英树第一次制得了聚乙炔膜.但他制备的聚乙炔在空气中不稳定,易氧化.1987年,Naarmann等人⁽¹⁰⁾改善了白川英树的方法,用硅油作为溶剂,在常温下合成聚乙炔,经掺碘后,导电性像铜一样,在空气中可稳定三个星期.他们用 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 加 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 作为催化剂.生成的样品呈银灰色.纯的聚乙炔是绝缘体 $\sigma \sim 10^{-9} [\text{Qcm}]^{-1}$.该方法称为 $\text{N}-(\text{CH})_x$ 方法.它可获含顺式膜60左右.另一种方法为稀土法⁽¹¹⁾[简称 $\text{R}-(\text{CH})_x$],采用三异丁基铝作为催化剂,它可获含顺式膜90%以上.

3.1 化学掺杂

由于聚乙炔膜是由细丝所组成,细丝间有很大的空隙,所以很容易掺杂.常用杂质有 AsF_5 、 I_2 、 FeCl_3 (受主)和碱金属元素(施主).掺杂物被夹在碳链之间,并非替代碳原子而进入碳链,所以掺杂并不影响链的完整性.掺杂后的导电性依赖于掺杂的剂量.例如掺 AsF_5 的聚乙炔 $[\text{CH}(\text{AsF}_5)_y]_x$,当 Y 增加时,它的导电性可由绝缘体变成半导体,最后能变成金属导体.它的电导率可提高12个数量级⁽¹²⁾,估计可接近铜.

掺杂方法是较简单的.例如掺碘可用两种方法,它们分别称气相法和液相法.气相法是把碘和样品分别放入容器中,然后抽成

真空,经一段时间后,打开连接它们之间的活塞,让碘蒸气进入含样品的容器,使其掺杂.液相法是把聚乙炔样品插入碘的四氯化碳饱和溶液中,约 $1\sim 5\text{min}$,然后用四氯化碳清洗几次,接着抽干保存.图2表示了 $\text{N}-(\text{CH})_x$ 膜的掺碘量与电阻率的关系.

掺三氯化铁的方法是将无水三氯化铁溶解在重蒸馏过的硝基甲烷中,配成饱和溶液.掺杂时将饱和溶液适当地稀释为掺杂用溶液.聚乙炔样品插入三氯化铁溶液中,经一定时间后取出,用硝基甲烷清洗,抽干后保存.

掺杂后的电阻率往往会随搁置时间的增加而增加,对不同膜其变化程度不同. $\text{R}-(\text{CH})_x$ 膜较为稳定.

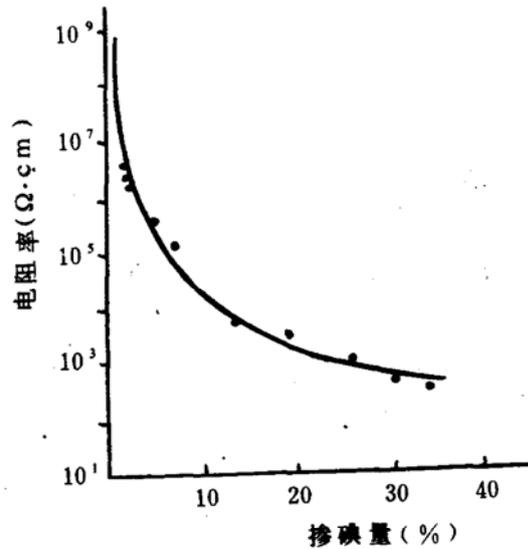


图2 $\text{N}-(\text{CH})_x$ 掺碘量与电阻率的关系

3.2 离子注入掺杂

新近,人们在P型化学掺杂聚乙炔膜上注入碱金属离子形成n型半导体,从而制造n-p结⁽¹³⁾.图3表示了化学掺杂 FeCl_3 的聚乙炔膜,经注入 K^+ 离子前后由RBS所测得的杂质浓度深度的分布.由图知, K^+ 离子的注入,引起了 Fe 和 Cl 离子的再分布.这现象被解释为 K^+ 离子捕获了 Cl^+ 和 Fe^{III} 离子的结

果. 它也导致了形成一个界面, 在此 P 型载流子和 n 型载流共存, 称之为 p-n 结, 它具有类二极管 I-V 特性.

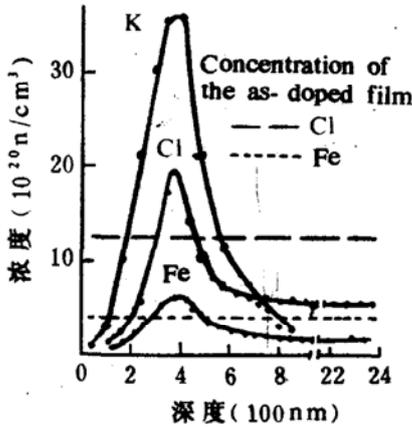


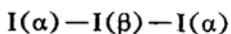
图 3 在聚乙炔膜中的 K⁺、Fe⁺⁺ 和 Cl 的 RBS 深度分布剖面

4 穆斯堡尔效应研究化学掺杂聚乙炔的机制

4.1 掺碘的聚乙炔穆斯堡尔研究

掺碘的聚乙炔不起任何分解作用, 即使在高剂量时也没有什么影响. Kaindl 等人研究了四种不同碘浓度的穆斯堡尔谱, Cis-(CHI_y)_x, y=0.022, 0.062 和 0.103, 以及 trans-(CHI_y)_x, y=0.088. 典型的穆谱示于图 4. 因¹²⁹I 的共振跃迁线的激发态和基态分别为 7/2 和 5/2, 所以每组电四极矩分裂由 8 条线组成. 由图 4 的谱线知, 它可分解成三个亚谱, 参照喇曼 (Raman) 光谱和光发射谱, 可以明确地定出三组亚谱, 相对应于 I₃ 和 I₅ 线性分子.

对于 I₃ 有两个不同的位:



对于 I₅ 有三个不同的位:



I(B), I(b) 对应亚谱 1, I(α), I(c) 对应亚谱 2, 而 I(a) 对应亚谱 3.

化学移 Si 和电四极矩偶合常数 E_q = e²qQ(7/2)/h 与掺杂浓度和不同的分子异构体之间没有多大联系, 其值皆差不多. 此外, 根据电四极分裂或化学移的大小, 发现 I₃ 和 I₅ 分子从聚乙炔获得了 0.8 个电子. 因而认为碘在聚乙炔中作为受主杂质, 掺碘后的半导体是 P 型半导体.

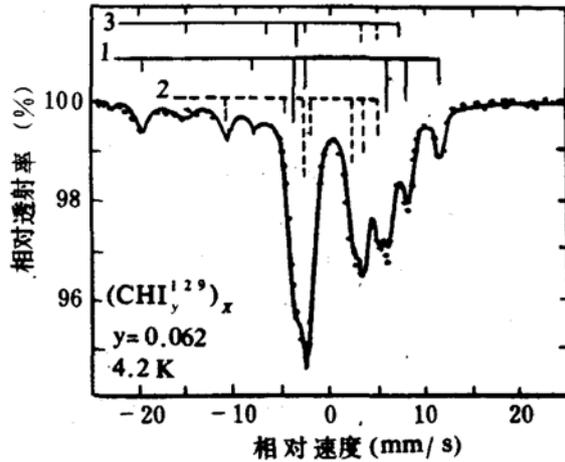


图 4 掺 6.2% 克分子浓度碘的 穆斯堡尔谱 (源 ¹¹⁰Sn ^{129m}Te)

4.2 掺 FeCl₃ 的聚乙炔穆斯堡尔研究的国内外状况

Pron 等人^[14]于 1981 年首次发现掺杂 FeCl₃ 于聚乙炔能使其变为半导体或导体. 他们用红外光谱也证实了经微量轻掺杂后的聚乙炔出现二个 P 型特征的新带. 重掺杂的聚乙炔的室温穆谱由一组四极矩分裂的双线组成, 其电四极分裂和化学移分别为 2.38 ± 0.1mm/s 和 1.15 ± 0.10mm/s. 基于这些参数, 他们认为掺杂后的络合物是 FeCl₄⁻, 铁离子为 Fe(II) 高自旋态.

一年后, 他们除了用化学方法掺杂外, 还用化学方法掺杂, 其结果表明, 由这两种方法得到的结果基本相同. 此外, 他们还研究了掺杂物随时间变化的穆谱. 经一段时间后, 在室温时出现了含 Fe(II) 高自旋态的络合物.

一九八七年, 陈国兴等人^[15]也用穆谱研究了掺 FeCl₃ 的聚乙炔 [CH(FeCl₄)_{0.0288}]_x 的

时效和氧化过程。他们发现,新鲜的样品和在氮气中贮藏一个月的样品,其穆谱基本上没有多大变化。铁在络合物中处于 Fe(II) 和 Fe(III) 高自旋态。它们的分子式分别为 FeCl_4 和 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, 2, \text{或 } 4$)。这新鲜样品的结果非常类同 Sakai 的结果^[16]。

4.3 掺 FeCl_3 聚乙炔膜穆谱研究的新结果

新近,我们对掺 FeCl_3 的聚乙炔,进行了更为详细的穆谱研究,研究了不同掺杂量的聚乙炔膜。它们的化学分子式是 $[\text{CH}(\text{FeCl}_3)_{0.010}]_x$ (样品 1) 和 $[\text{CH}(\text{FeCl}_3)_{0.057}]_x$ (样品 2)。测量了这些膜从室温到液态温度,然后回升到室温的穆谱,发现了一些非常有趣的现象,其结果与他人的颇为不同。

由室温谱可知,它含有二组电四极分裂双线(A 和 B),其穆斯堡尔参数随温度下降略有上升。它们的化学移(相对于 $\alpha\text{-Fe}$)和电四极分裂分别为 A (0.20~0.37mm/s, 0.60~1.10mm/s), B (0.15~0.27mm/s, 0.20~0.51mm/s)。这些数值很接近其他作者的结果^[14~16]。根据这些参数,它们既可认为是 Fe(III) 的高自旋态,又可认为是 Fe(II) 的低自旋态,但至今未发现低自旋态的铁的氯化物络合物,所以推想它们可能是接近三价铁的四面体高自旋态^[17]。我们假定它们的分子式为 FeCl_4^- 和 $\text{FeCl}_4^{\delta-}$ ($1 < \delta < 2$), 或后者是相同的 Fe(III) 离子,但处于稍为不同的几何状态。当温度下降时,另一组电四极分裂双线 C 明显地出现。在 200K 附近,它的强度达最大值。该成份的化学移和电四极分裂随温度变化的范围为 C (1.10~1.50mm/s, 2.20~2.60mm/s)。Sakai 和 Chen 等人认为该成份是铁离子处于八面体 Fe(II) 状态,即它的分子式为 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, \text{或 } 2$)。但是此成份是从普线 A 和 B 转变而来的,因此很难想象在这转化过程中既发生配位结构变化,又发生价态变化。我们的穆谱结果表明,它们应是 Fe(II) 处于四面体 $\text{FeCl}_4^{\delta-}$ 中。因为他们的

电四级矩分裂和化学移参数值,以及它们随温度变化的范围和趋势是和 Edwards 等人^[18]所给的四面体氯化物值相接近。仅它们的化学移值略偏大些,这可能由于与 $\text{Fe(II)Cl}_4^{\delta-}$ 相结合的阳离子尺寸较大的缘故。很显然,这与聚乙炔的聚合碳链作为阳离子的特性相符合的。

对于重掺杂的聚乙炔 $[\text{CH}(\text{FeCl}_3)_{0.057}]_x$ 也显示三种相同的成份,但其随温度的变化与轻掺杂不同。在室温时早就存在 Fe(II), 并随温度下降略有下降,其余二成份变化不大。

4.4 掺杂 FeCl_3 膜结果的讨论

人们认为聚乙炔膜的导电机理可分为二种,在掺杂分子浓度低于 5% 时为孤子导电,在大于此浓度时为电子导电。尽管在浓度低于 5% 时,聚乙炔已显示很好的导电性质,但是泡里自旋磁化率 \mathcal{R} 却仍为零^[19],所以显示孤子导电。在重掺杂时就变为由电子,空穴导电,直至电子导电。人们也用红外光谱测到了经掺杂后出现的二个新带,它们分别在 1370cm^{-1} 和 $\sim 900\text{cm}^{-1}$ 处。狭带 1370cm^{-1} 被认为是由于孤子形成的结果,而 900cm^{-1} 是如同通常半导体中由价带到空穴能级跃迁的结果。

至于掺杂物如何与聚乙炔的碳氢链相互作用,至今还不清楚,但是经 X 衍射结果知,经掺杂后,碳氢链之间的距离会增加,使链与链之间的相互作用减弱,所以,掺杂会改变聚乙炔的晶格结构和链之间的相互作用,甚至改变同一链上 C 原之间的相互作用。

根据以上导电机理和掺杂引起的结构和相互作用的变化,我们可设想这样的模型:在轻掺杂时,仅引起碳链上碳原子之间的距离变化,产生带电孤子,而碳链之间的 π 电子还不易失去,所以铁不易从碳链上得到电子,因此铁处于原来的 Fe(III) 状态;而在重掺杂时,由于晶格畸变严重,碳原子之间的 π 链可能受到破坏,甚至被打开, π 电子变成更加非

局域性,从而易被掺杂离子捕获,这样铁就可变成 Fe(II) 状态. 对于轻掺杂在低温下出现 Fe(II), 这可能也是由于晶格收缩和畸变的结果,而这过程又是随温度可逆的,所以也导致了反应链 $\text{FeCl}_4 + \text{e} \rightleftharpoons \text{FeCl}_4^{2-}$ 随温度的可逆.

聚乙烯是一种不稳定的材料,在空气中易氧化,而掺杂物的状态又随温度的变化而发生变化,所以要得到稳定可靠的聚乙烯导电性能是不容易的.

5 结 论

研究掺杂聚合物是一个相当有意义的课题,将会促使人们找到一新型的、比常用材料轻得多的半导体和导体材料,目前主要的困难是如何保持制成器件性能的长期稳定性,而用穆斯堡尔效应方法去弄清掺杂物的化合物状态和价态的变化是相当合适的.

在轻掺杂 FeCl_3 聚乙烯中,室温时,铁处于 Fe(II) 四面体高自旋态. 在 200K 左右,它部分转变为 Fe(II) 四面体高自旋态,这过程是随温度可逆的. 在重掺杂室温时,已存在 Fe(II) 四面体高自旋态,它的强度随温度变

化改变不大.

参 考 文 献

- 1 Baughman R H, Bredas J L, Elsenbauermer R L, et al. Chem. Rev. ,1982,82:209
- 2 Koshida N, Wachi Y. Appl. Phys. Lett. ,1984,45 : 436
- 3 Lin S H, et al. Nucl. Inst. Meth. ,1989,B39 : 778
- 4 McInnes D, et al. JCS Chem. Commun. , 1981,317
- 5 Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J. Phys. Rev. Lett. , 1980,22 : 2099
- 6 "Session EP, Conducting Polymers", Bulletin of APS, 1984, 29 : 358
- 7 Kuroda H, et al. Solid State Communication, 1983,46:235
- 8 Pron A, et al. Mat. Res. Bull. ,1981,16 : 1229
- 9 Kaindl G, et al. Solid State Communications, 1982,41 : 75
- 10 Naarmann, et al. Synthesis Metal, 1987,22 : 1
- 11 沈元荃等. 中国科学, B 辑, 1983,2 : 19
- 12 Park Y W, et al. J. Chem. Phys. ,1980,73 : 946
- 13 Sheng Kanlong, et al. Nucl. Sci. and Tech. , 1990,4 : 193
- 14 Pron A, et al. Mat. Res. Bull. ,1982,17 : 1505
- 15 Chen Zhongxin, et al. Makromol. Chem. ,1987,188 : 349
- 16 Sakai H, et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. ,1983,56 : 1616
- 17 Greenwood N N, Gibb T C. "Mössbauer Spectroscopy". London: Chapman and Hall Ltd. ,1971
- 18 Edwards P R, Johnson C E. J. Chem. Phys. , 1967, 47 : 2047
- 19 Ikehata S, et al. Phys. Rev. Lett. ,1980,45 : 1123

Study of Doped Polymer

Zhang Guilin

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

Abstract The doped polymer can become semiconductor or conductor. In this paper, we mainly introduce the results studied by Mössbauer spectroscopy in addition to briefly introducing the doping methods and other study methods.

Key Words polymer, Mössbauer spectroscopy, doping.