

# PANI/SSA MAPLE 膜的短波激光制备及结构表征

王卫<sup>①②</sup>, 李承祥<sup>②</sup>, 盛六四<sup>②</sup>

① 石河子大学化学化工学院, 新疆兵团化工绿色过程重点实验室, 石河子 832003;

② 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029

E-mail: wangww0409@sina.com

2011-04-14 收稿, 2011-05-24 接受

**摘要** 以 KrF 准分子激光器为光源, 利用 MAPLE(matrix-assisted pulsed laser evaporation)技术制备了磺基水杨酸掺杂聚苯胺(PANI/SSA)薄膜, 利用红外光谱(FTIR)、紫外-可见吸收光谱(UV-vis)、X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射(XRD)对薄膜结构和组成进行了分析研究. 结果显示, 在基质分子的保护作用下, 复合材料的有机结构得到了有效的保护, 但聚苯胺的分子量和与掺杂有关的结构发生了一定的变化. 实验结果同时显示, SSA 掺杂的 PANI 薄膜具有一定的晶态结构.

## 关键词

PANI/SSA

薄膜

基质辅助脉冲

激光蒸发

掺杂

晶态

脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)技术是目前薄膜制备的最有效的方法之一, 在无机材料薄膜的制备和研究方面起到了重要的作用<sup>[1-6]</sup>, 但由于激光的高能量使得该技术在有机薄膜制备方面的发展受到了很大的限制<sup>[7-9]</sup>, 主要体现在对有机结构的破坏和薄膜表面的不均匀性. 为解决有机材料的分解问题, 20 世纪 80 年代末发展了基质辅助脉冲激光蒸发技术(Matrix-assisted pulsed laser evaporation, MAPLE), 使得该技术的应用领域得到了扩展, 分解问题得到一定程度的解决<sup>[10-13]</sup>.

在本文中, 我们以 KrF 准分子激光器为光源, 利用 MAPLE 技术制备了 PANI/SSA 薄膜, 并探讨了激光功率与薄膜结构之间的关系.

## 1 实验

(i) PANI/SSA 的合成及薄膜的制备. 称取一定量的磺基水杨酸(SSA)溶解到蒸馏水中, 搅拌至完全溶解, 配成浓度为 1%的磺基水杨酸溶液. 然后称取一定量的本征态聚苯胺, 加入到上述溶液中, 磁力搅拌 24 h 后真空抽滤, 并用蒸馏水多次洗涤至滤液呈中性, 在 80℃下真空干燥 48 h 得到 PANI/SSA.

称取一定量干燥后的 PANI/SSA(聚苯胺质量百分含量为 1%), 加入到适量的 *N*-甲基吡咯烷酮中, 磁力搅拌使其充分溶解. 将制备的聚苯胺溶液倒入铝质样品杯中, 然后在液氮中快速降温凝固, 并达到液氮温度, 将其在液氮中保存 10 min 左右以充分冷冻, 得到用于 MAPLE 技术的固体靶. 以 KrF 准分子激光器为光源, Si<100>为基底, 利用 MAPLE 技术进行薄膜制备, 制备条件参考文献[14].

(ii) 结构表征. 对 SSA 掺杂聚苯胺本体以及不同激光波长制备的薄膜进行了红外光谱(FTIR)、紫外-可见吸收光谱(UV-vis)、X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射(XRD)分析.

## 2 结果及讨论

### 2.1 红外光谱分析

图 1 是磺基水杨酸掺杂聚苯胺本体的红外光谱. 从图中可以看出, 3235  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是掺杂聚苯胺中 N—H 键的伸缩振动吸收, 2942  $\text{cm}^{-1}$  处是苯环和醌环上 C—H 键的伸缩振动吸收峰. 在 1568 和 1493  $\text{cm}^{-1}$  处出现了聚苯胺的特征吸收峰, 分别对应的是醌环

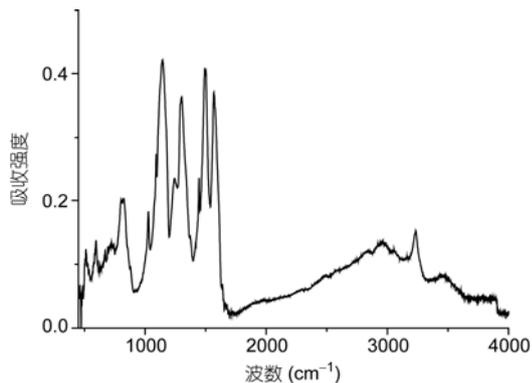


图1 PANI/SSA 本体的红外光谱

结构  $N=Q=N$  和苯环结构  $N-Ar-N$  的特征吸收.  $1303\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰是  $C-N$  键的伸缩振动吸收,  $1144\text{ cm}^{-1}$  处是醌环的特征吸收,  $825\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是对位二取代苯环上  $C-H$  键的面外弯曲振动吸收.

在不同激光能量制备的磺基水杨酸掺杂聚苯胺薄膜的红外光谱中(图2), 我们可以看出, 掺杂态聚苯胺的特征吸收峰都在红外光谱中得到体现, 说明在薄膜的激光制备过程中, 聚苯胺的特征结构都得到了很好的保护, 但吸收峰的位置和吸收强度发生了明显的变化, 并且有新的吸收峰出现. 与 PANI/SSA 本体相比, 利用 MAPLE 技术制备的薄膜均在  $1670\text{ cm}^{-1}$  左右出现 1 个新的吸收峰, 且强度较强, 经分析确定, 该吸收峰是单核苯环  $C=C$  键的伸缩振动吸收, 说明在薄膜制备过程中, 部分分子链断裂, 生成单核芳烃. 随着激光能量的升高, 醌环结构的伸缩振动吸收峰的位置没有发生变化, 说明在蒸发及沉积过程中, 醌环结构没有受到破坏, 这与醌环键能较高有关. 然而, 醌环结构在  $1144\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰发

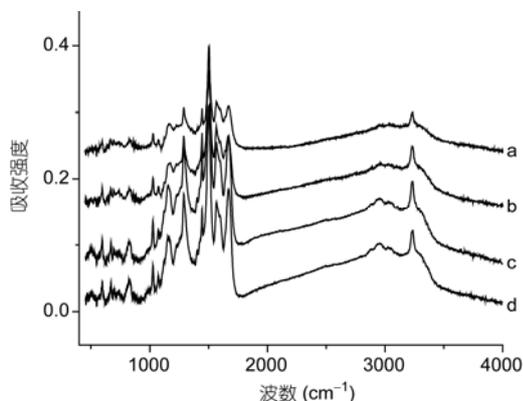


图2 PANI/SSA 薄膜的红外光谱

a: 100 mJ; b: 150 mJ; c: 200 mJ; d: 250 mJ

生了非常明显的变化: 首先, 吸收峰的位置发生蓝移, 蓝移达  $12\sim 30\text{ cm}^{-1}$ ; 其次, 吸收峰的强度明显减弱, 在磺基水杨酸掺杂聚苯胺本体中, 该吸收峰是光谱的最强峰, 但在薄膜中, 该吸收峰减弱为一个弱吸收峰. 这是由于在掺杂态中,  $H^+$  与醌环结构中的  $N$  原子结合, 而在蒸发过程中, 在激光的作用下,  $N-H^+$  键被破坏, 从而导致吸收峰发生变化. 苯环的特征吸收峰在薄膜的红外光谱中发生了比较明显的蓝移现象, 由  $1493\text{ cm}^{-1}$  蓝移到  $1504\text{ cm}^{-1}$ , 这是由于聚苯胺分子由靶表面蒸发后继续与激光作用, 从而引起化学键的变化, 改变了苯环结构的电子分布状态. 在  $1441\text{ cm}^{-1}$  处的肩峰归属于苯环  $C=C$  键的伸缩振动吸收, 在 PANI/SSA 本体和薄膜中其吸收强度和位置均未发生明显变化, 说明在薄膜的制备过程中, 苯环结构本身未受到明显破坏. 在薄膜中,  $1303\text{ cm}^{-1}$  处  $C-N$  键的伸缩振动吸收峰红移至  $1290\text{ cm}^{-1}$ , 说明在激光作用下部分  $C-N$  键结构被破坏.

利用 MAPLE 技术制备的薄膜中, 除了聚苯胺的特征吸收峰的位置发生移动外, 主要特征峰的强度也发生了明显变化. 聚苯胺本体中,  $1144\text{ cm}^{-1}$  处的醌式结构的特征吸收峰为最强峰, 而在薄膜的红外光谱中, 该吸收峰强度明显减弱,  $1500\text{ cm}^{-1}$  处苯环结构的特征吸收峰变为最强吸收峰. 说明在薄膜制备过程中, 与醌环有关的结构受到了一定的影响, 聚合物分子量降低.

## 2.2 紫外-可见吸收光谱分析

图3是磺基水杨酸掺杂聚苯胺的紫外-可见吸收光谱, 从谱图中可以发现, 在  $287, 372$  和  $747\text{ nm}$  处有 3 个主要的吸收带, 分别对应质子酸掺杂苯环的  $\pi-\pi^*$  电子跃迁吸收峰、分子链内掺杂引起的苯环向醌环的极子化带  $-\pi^*$  跃迁和醌环的  $\pi$ -极子化带跃迁吸收<sup>[15-17]</sup>. 在薄膜中(图4),  $287$  和  $372\text{ nm}$  吸收峰发生红移, 说明在激光能量和聚苯胺链与  $Si\langle 100 \rangle$  基底微观应力作用下, 聚苯胺分子链由卷曲状态变为伸展状态, 其晶格参数发生了改变, 聚苯胺体系能量降低. 通过对不同激光功率制备的聚苯胺薄膜紫外-可见吸收峰的进一步分析发现, 随着激光功率的升高,  $287\text{ nm}$  吸收峰的红移程度逐渐减小, 这是由于随着激光功率的升高, 聚苯胺分子链被破坏程度增大、共轭体系缩短、体系能量升高, 导致苯环  $\pi-\pi^*$  跃迁需要的能量升高.  $372\text{ nm}$  吸收峰随着激光功率升高红移程度增大, 这是由于

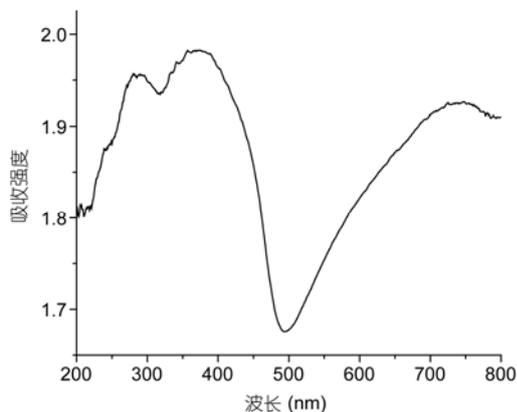


图3 PANI/SSA 本体的紫外-可见吸收光谱

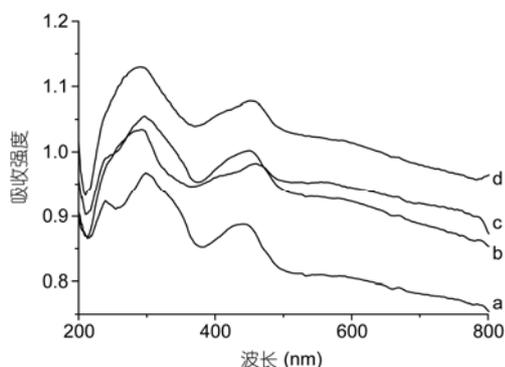


图4 PANI/SSA 薄膜的紫外-可见吸收光谱  
a: 100 mJ; b: 150 mJ; c: 200 mJ; d: 250 mJ

随着激光功率升高, 极子化带能量升高, 引起极子化带- $\pi^*$ 跃迁能量降低. 747 nm 处的吸收峰减弱并蓝移, 说明在激光作用下, 与掺杂有关的醌环极子化带被破坏. 此外, 在掺杂态聚苯胺本体中, 240 nm 处还有 1 个弱的肩峰存在; 而在薄膜中, 当激光功率较低时, 该吸收峰强度增强, 随着激光功率逐渐升高, 吸收峰强度逐渐减弱, 激光能量达到 200 mJ 时, 该吸收峰基本消失. 通过分析认为, 该吸收峰应归属于与掺杂有关的苯环取代及掺杂引起的  $p-\pi^*$  电子跃迁吸收, 在聚苯胺本体中, 由于分子链的卷曲, SSA 与聚苯胺链的相互作用较弱, 因此对应的该跃迁吸收峰较弱; 而在薄膜中, 由于聚苯胺链与基底材料之间的微观应力使得分子链呈伸展状态, SSA 与聚苯胺链作用增强, 对应的该吸收峰强度增强, 但随着激光功率升高, 该掺杂结构和聚苯胺分子链有序性受到破坏, 跃迁吸收峰减弱直至基本消失. 以上结果说明与本体材料相比, 在薄膜中聚苯胺分子链的存在状态和晶相

结构及 SSA 的掺杂形式都发生了变化, 而在高功率激光作用下, 聚苯胺分子结构和掺杂态结构受到了明显的破坏, 因此高功率激光不利于薄膜的制备.

### 2.3 X 射线光电子能谱分析

图 5 是磺基水杨酸掺杂聚苯胺本体和薄膜的光电子能谱. 从图中可以看出, 在能谱中包括  $C_{1s}$ ,  $N_{1s}$ ,  $O_{1s}$ ,  $Cl_{2p}$ ,  $Cl_{2s}$ ,  $S_{2p}$  和  $S_{2s}$  的光电子能谱峰, C, N, O, Cl 和 S 是掺杂态聚苯胺的组成部分. S 的存在说明在掺杂过程中, 磺基水杨酸成功进入聚苯胺分子链, 完成了掺杂过程, 而 Cl 的存在说明在本征态聚苯胺制备过程中 Cl 离子没有完全脱除干净.

通过对  $C_{1s}$  峰(图 6)的分析发现, 在磺基水杨酸掺杂聚苯胺中, 有 4 种形式的 C 存在, 除了无取代基 C, C—N 中的 C 和 C=N 中的 C 的光电子能谱峰外, 在高能端还出现 1 个比较弱的  $C_{1s}$  光电子能谱峰, 这可能是磺基水杨酸根与苯环结合引起的部分 C 的光电子能谱峰向高结合能端移动产生的.

图 7 是  $N_{1s}$  的光电子能谱, 拟合处理后可以发现, 在 PANI/SSA 本体中主要有 2 种状态的 N 存在; 而在薄膜中, N 的存在形式变为了 3 种. 说明在薄膜制备过程中, 醌环结构中的 N—H<sup>+</sup> 结构在激光的光化学作用下部分受到破坏, PANI 的结构发生了一定程度的改变, 这与红外光谱的分析结果一致.

从  $O_{1s}$  光电子能谱的拟合结果(图 8)来看, 在磺基水杨酸掺杂聚苯胺中主要有 2 种形式的 O 存在. 低能端的峰是聚苯胺吸附水中 O 的光电子能谱峰, 在磺基水杨酸掺杂聚苯胺本体中, 该光电子能谱峰位于 531.19 eV, 而在薄膜中, 该峰向高结合能端移动到 532.27 eV; 高能端的光电子能谱峰是磺基水杨酸中的

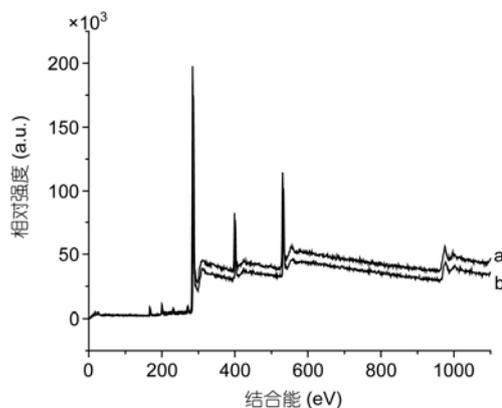


图5 PANI/SSA 本体(a)和薄膜(b)的宽扫描 XPS

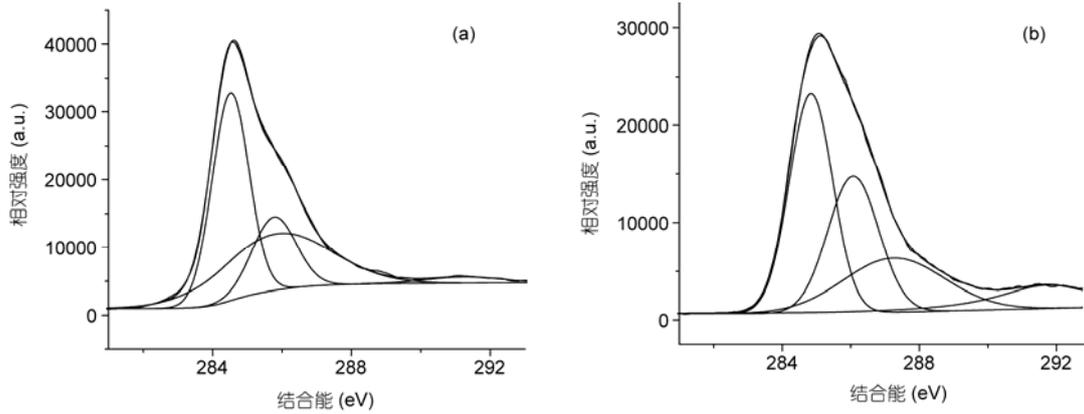


图6 PANI/SSA 本体(a)和薄膜(b)的  $C_{1s}$  XPS

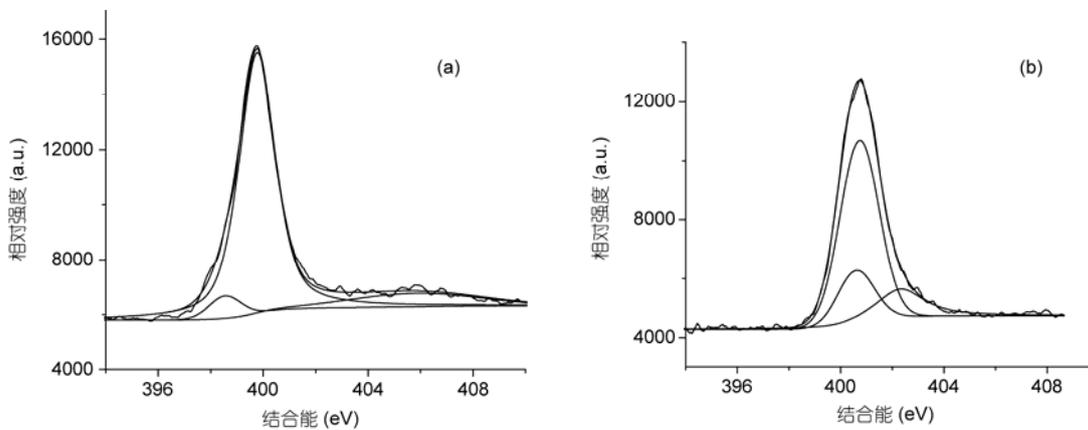


图7 PANI/SSA 本体(a)和薄膜(b)的  $N_{1s}$  XPS

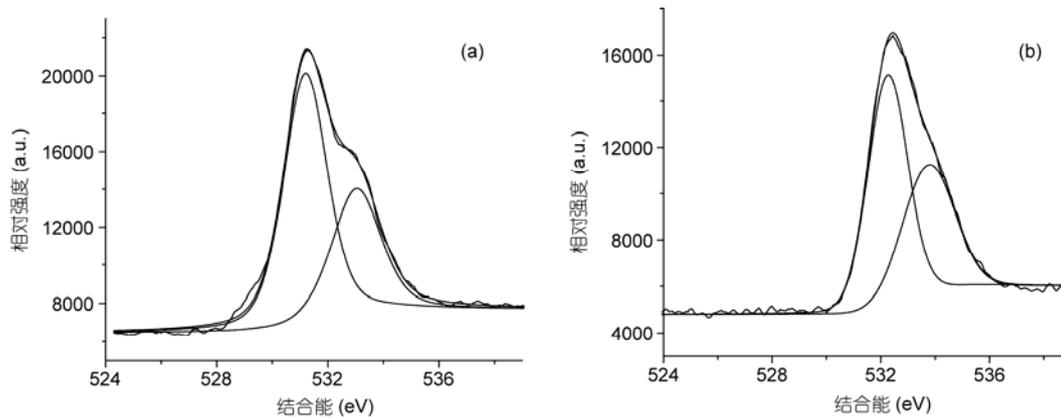


图8 PANI/SSA 本体(a)和薄膜(b)的  $O_{1s}$  XPS

O的光电子能谱峰,在聚苯胺本体中,位于533.04 eV,而在薄膜中,该光电子能谱峰也向高端发生移动,移动到533.82 eV.上述结果说明,对于短波长的激光在薄膜制备中,对有机材料的结构产生明显影响,

会引起有机材料结构上的变化.

$Cl_{2p}$ 的光电子能谱图(图9)显示,在PANI/SSA本体中存在2种类型的Cl,其光电子能谱峰位于200.56和202.14 eV,分别对应结构为C—Cl和Ar—N—Cl,

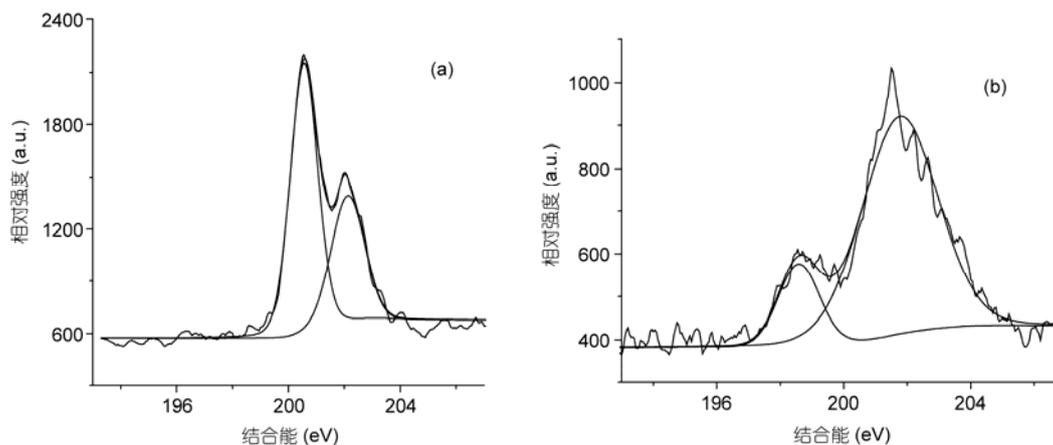


图9 PANI/SSA 本体(a)和薄膜(b)的 Cl<sub>2p</sub> XPS

而在薄膜中 Cl<sub>2p</sub> 的光电子能谱发生了很明显的变化, 说明 Cl 的存在状态在激光作用下发生显著改变.

磺基水杨酸掺杂聚苯胺的 S<sub>2p</sub> 光电子能谱(图 10) 显示, 在掺杂态聚苯胺中, S 元素有 2 种存在形式, 其光电子能谱峰经过拟合分峰处理得到两个光电子能谱峰, 分别位于 167.5 和 168.63 eV. 而在薄膜中 S 元素的光电子能谱显示薄膜中只有 1 种形式的 S, 其光电子能谱峰位于 168.88 eV, 而 167.7 eV 左右的峰消失. 这说明短波激光在薄膜制备过程中引起了掺杂态聚苯胺结构上比较大的变化.

通过对 PANI/SSA 及其薄膜的光电子能谱进一步分析(表 1)发现, 薄膜的 C<sub>1s</sub>, N<sub>1s</sub> 和 O<sub>1s</sub> 峰均向高能端偏移(0.5, 1.0 和 1.13 eV), 且薄膜中 C 和 N 含量略有上升, 氧化程度增加, 聚苯胺链结构受到破坏, 分子量降低, O, Cl 和 S 含量下降, 与掺杂有关的结构在

激光作用下受到一定程度的破坏, 但总体特征结构在基质作用下得到了较好的保护.

## 2.4 X 射线衍射分析

利用 X 射线衍射技术对 SSA 掺杂聚苯胺本体和薄膜进行表征分析. 在 SSA 掺杂聚苯胺本体的 XRD 图(图 11)中, 我们可以看出聚苯胺主要以非晶态形式存在, 但在  $2\theta = 10.78^\circ, 19.14^\circ, 25.88^\circ$  和  $54.09^\circ$  处出现 4 个衍射峰, 其中  $10.78^\circ$  处的弱衍射峰在本征态聚苯胺和盐酸掺杂聚苯胺中均未出现, 这可能是由于 SSA 的掺杂在一定程度上改变了聚苯胺链的有序度, 引起了聚苯胺晶相的改变, 产生了新的晶相, 或者是 SSA 阴离子沿聚苯胺链的短程排列有序引起的<sup>[18]</sup>.  $19.14^\circ$  和  $25.88^\circ$  处的强衍射峰是聚苯胺的特征衍射峰, 分别对应聚合物主链的周期性平行和垂直排

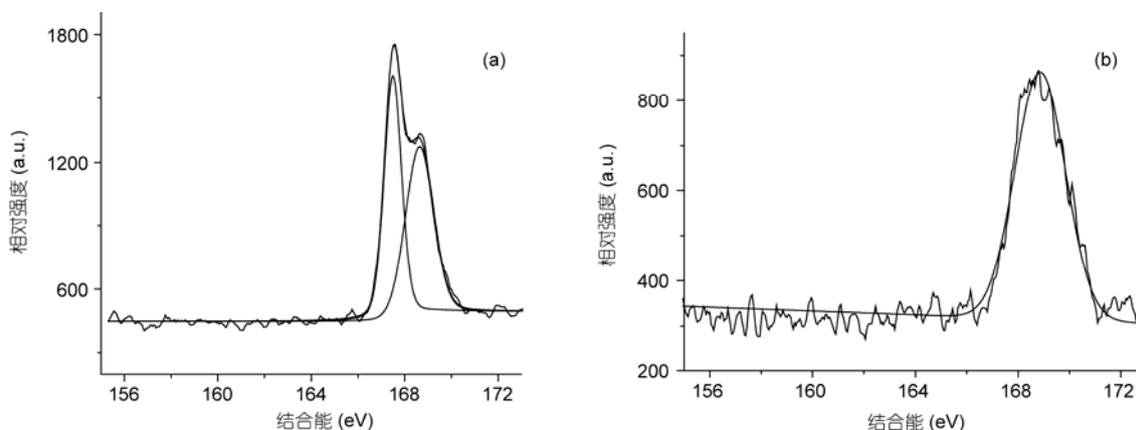


图 10 PANI/SSA 本体(a)和薄膜(b)的 S<sub>2p</sub> XPS

表1 PANI/SSA 本体和薄膜的光电子能谱峰

峰	本体	薄膜	
C <sub>1s</sub>	结合能(eV)	284.57	286.01
	半高宽(eV)	1.31	2.55
	含量(%)	72.60	74.20
N <sub>1s</sub>	结合能(eV)	399.73	400.78
	半高宽(eV)	1.59	1.83
	含量(%)	9.82	10.88
O <sub>1s</sub>	结合能(eV)	531.24	532.43
	半高宽(eV)	1.79	2.63
	含量(%)	15.76	13.72
Cl <sub>2p</sub>	结合能(eV)	200.56	201.52
	半高宽(eV)	1.37	2.07
	含量(%)	0.93	0.62
S <sub>2p</sub>	结合能(eV)	167.56	168.74
	半高宽(eV)	0.93	2.21
	含量(%)	0.90	0.58

列结构<sup>[18-21]</sup>. 在薄膜的 XRD 图谱中,  $2\theta = 19.14^\circ$ 和  $25.88^\circ$ 处的特征衍射峰移动到  $22.20^\circ$ 和  $32.90^\circ$ 处, 说明聚苯胺薄膜中平行于分子链和垂直于分子链的有序度<sup>[18]</sup>发生改变. 通过分析可知引起衍射峰右移有两点原因, 一是在薄膜中 SSA 沿聚苯胺分子链的排列形式与复合材料本体不同; 二是由于聚苯胺链与基底材料之间存在微观应力, 引起晶体晶格参数发生收缩, 衍射峰右移. 其中  $32.90^\circ$ 处的衍射峰尖锐且相对较强, 可能是由于薄膜中 SSA 掺杂引起聚苯胺链垂直排列的有序度增加. 聚苯胺本体材料中在  $54.09^\circ$ 处有 1 个弱的衍射峰, 该峰在文献中并没有查阅到相关的报道, 说明在掺杂过程中引起了聚苯胺分子链周期性结构的变化, 产生了新的晶相, 而在薄膜中, 该衍射峰消失, 说明对应的晶态结构受到了破坏.

### 3 结论

利用介质辅助脉冲激光蒸发技术制备了磺基水杨酸掺杂聚苯胺薄膜, 并对薄膜进行了红外光谱、紫

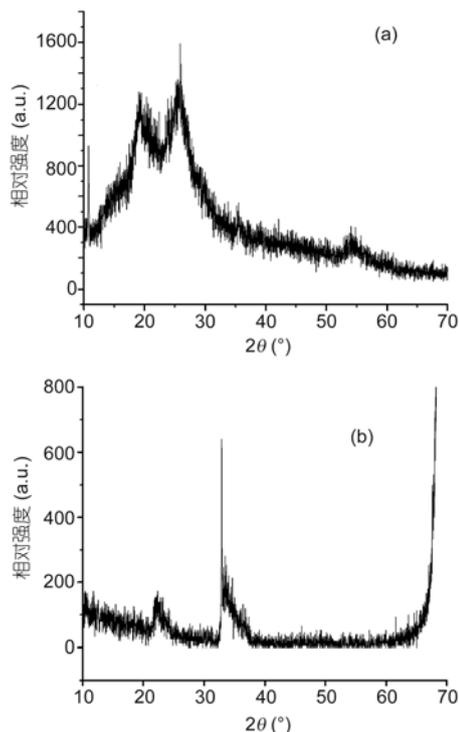


图11 PANI/SSA 本体(a)和薄膜(b)的 XRD

外-可见吸收光谱、光电子能谱和 X 射线衍射分析.

与本征态聚苯胺红外光谱比较可以看出, 掺杂后表征聚苯胺导电能力的吸收峰强度增强. 在薄膜中, 聚苯胺主要的特征结构都得到了很好的保护, 但结构也发生了一些变化, 单核芳烃吸收峰的出现说明聚苯胺分子量发生了变化, 并且随着激光能量增加, 吸收峰强度也增加. 表征聚苯胺导电能力的吸收峰在薄膜中减弱, 紫外-可见吸收光谱和光电子能谱结果也印证了上边的结论.

XRD 结果表明, 过去人们认为, 大分子有机酸掺杂的聚苯胺薄膜是非晶态的, 而本实验显示在薄膜中有一定的结晶态出现, 与 PANI/SSA 本体相比, 在薄膜 XRD 中,  $2\theta = 19.14^\circ$ 和  $25.88^\circ$ 处聚苯胺的特征衍射峰发生了移动, 说明在脉冲激光下和聚苯胺分子链与基底材料之间的微观应力作用下, 聚苯胺的晶态结构和 SSA 的掺杂形式发生了明显的变化.

### 参考文献

1 Takemi M, Seiki M, Tomonori W, et al. Continuous fabrication of self-epitaxial PLD-CeO<sub>2</sub> cap layer on IBAD tape for YBCO coated conductors. Physica C, 2005, 426-431: 904-909

- 2 Craciun F, Dinescu M, Verardi P, et al. Structural and electrical characterization of PLZT 22/20/80 relaxor films obtained by PLD and RF-PLD. *Appl Surf Sci*, 2005, 248: 329–333
- 3 Ibi A, Fukushima H, Kuriki R, et al. Development of long YBCO coated conductors by IBAD-PLD method. *Physica C*, 2006, 445–448: 525–528
- 4 Fuji H, Igarashi M, Hanada Y, et al. Long Gd-123 coated conductor by PLD method. *Physica C*, 2008, 468: 1510–1513
- 5 Coetsee E, Terblans J J, Swart H C. Characteristic properties of  $Y_2SiO_5$ : Ce thin films grown with PLD. *Physica B*, 2009, 404: 4431–4435
- 6 Tatsumi I, Hiroyuki E, Yan J W. Intermediate temperature solid oxide fuel cells using LaGaO<sub>3</sub> based oxide film deposited by PLD method. *Int J Hydrogen Energ*, 2011, 36: 1862–1867
- 7 Cristescu R, Stamatin I, Mihaiescu D E, et al. Pulsed laser deposition of biocompatible polymers: A comparative study in case of pullulan. *Thin Solid Films*, 2004, 453–454: 262–268
- 8 Toftmann B, Papanonakis M R, Auyeung R C Y, et al. UV and RIR matrix assisted pulsed laser deposition of organic MEH-PPV films. *Thin Solid films*, 2004, 453–454: 177–181
- 9 Piqué A, McGill R A, Chrisey D B, et al. Growth of organic thin films by the matrix assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) technique. *Thin Solid Films*, 1999, 355–356: 536–541
- 10 Piqué A, Wu P, Ringeisen B R, et al. Processing of functional polymers and organic thin films by the matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) technique. *Appl Surf Sci*, 2002, 186: 408–415
- 11 Stamatin L, Cristescu R, Socol G, et al. Laser deposition of fibrinogen blood proteins thin films by matrix assisted pulsed laser evaporation. *Appl Surf Sci*, 2005, 248: 422–427
- 12 Wu P K, Ringeisen B R, Callahan J, et al. The deposition, structure, pattern deposition, and activity of biomaterial thin-films by matrix-assisted pulsed-laser evaporation (MAPLE) and MAPLE direct write. *Thin Solid Films*, 2001, 398–399: 607–614
- 13 Cristescu R, Dorcioman G, Ristoscu C, et al. Matrix-assisted pulsed laser evaporation processing of triacetate-pullulan polysaccharide thin films for drug delivery systems. *Appl Surf Sci*, 2006, 252: 4647–4651
- 14 Wang W, Li C X, Zhang G B, et al. Matrix-assisted pulsed laser evaporation of polyimide thin films and the XPS study. *Sci China Ser B-Chem*, 2008, 51: 983–989
- 15 Han D, Chu Y, Yang L, et al. Reversed micelle polymerization: A new route for the synthesis of DBSA polyaniline nanoparticles. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2005, 259: 179–187
- 16 Shreepathi S, Holze R. Spectrochemical investigations of soluble polyaniline synthesized via new inverse emulsion pathway. *Chem Mater*, 2005, 17: 4078–4085
- 17 Kong L R, Lu X F, Zhang W J. Facile synthesis of multifunctional multiwalled carbon nanotubes/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles/polyaniline composite nano-tubes. *J State Chem*, 2008, 181: 628–636

## Deposition and characterization of PANI/SSA films by MAPLE technology

WANG Wei<sup>1,2</sup>, LI ChengXiang<sup>2</sup> & SHENG LiuSi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, Shihezi University, Shihezi 832003, China;

<sup>2</sup> National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China

We deposited PANI/SSA thin films by MAPLE technology using a KrF excimer laser and characterized the films by FTIR, UV-vis, XPS and XRD. We found that under the protection of the matrix the characteristic structures of PANI were effectively protected. The molecular chain and the structures related to doping changed. The results also showed that the PANI/SSA films are in a crystalline state.

**PANI/SSA, thin film, MAPLE technology, doped, crystalline state**

doi: 10.1360/972011-715