

修饰 Langmuir-Blodgett 膜法制备聚(3,4-亚乙基二氧噻吩) 薄膜结构和导电性能的研究*

郑华靖** 蒋亚东 徐建华 杨亚杰

(电子科技大学光电信息学院 电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

摘 要 采用修饰 Langmuir-Blodgett (LB) 膜法以二十烷酸 (AA) LB 膜为模板, 通过 3,4-亚乙基二氧噻吩 (EDOT) 单体在 LB 膜亲水基团间聚合, 制备了二十烷酸/聚(3,4-亚乙基二氧噻吩) (AA/PEDOT) 复合 LB 膜. UV-Vis、FTIR 和 XPS 分析表明 EDOT 在多层膜中有效聚合, 生成了 PEDOT 导电聚合物; X 射线衍射 (XRD) 和二次离子质谱 (SIMS) 分析表明薄膜具有较好的层状有序结构, 进一步研究发现 EDOT 在 AA 多层膜中的聚合破坏了原有 LB 膜的有序性, 这可能与聚合过程对层状结构产生的破坏作用有关; 采用四探针仪及半导体测试仪器研究了薄膜导电性能, 发现 AA/PEDOT 多层膜的电导率随处理时间的变化产生突变, 这与多层膜中导电通道的“逾渗”有关, 在有效导电网络连通后电导率发生了突变. 测试结果还表明 AA 层和 PEDOT 层之间具有较为明显的界面, PEDOT 显示出较好的定性, 薄膜具有很好的层状有序结构.

关键词 PEDOT, LB 膜法, 光电性能, 测量

20 世纪 80 年代后期德国拜耳科学家首先研究了聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)这种新型的噻吩衍生物, 常将它缩写为 PEDOT. 最初目的是为了获得环境稳定性良好的抗静电涂层材料, 但随后的研究表明, 这种聚合物不仅环境稳定性良好, 具有高导电性, 较好的光学透明性以及易于合成的特点, 在抗静电涂层、有机显示器件、能量存储转化、传感器方面具有广泛的应用前景, 人们在这些相关研究中取得了丰硕成果. 对于 PEDOT 的结构、化学、电化学、光、电、磁、敏感性能及可加工性等方面现在进行更深入的研究^[1-5].

LB 膜法是利用具有疏水端和亲水端的两亲性分子在气-液界面的定向性质, 来制备高分子基纳米复合材料^[6-9]. 它不仅提供了高度有序的层状结构, 同时也提供了有序纳米容器来进行物质的反应, 如聚合物在 LB 膜亲水(疏水)基团间的聚合. 对于导电聚合物来说, 这种在层状结构中聚合反应制备有序薄膜的方法, 具有两方面的优点, (1)通过原位聚合得到的导电聚合物结构共轭性较好, 避免了单体侧链化导致共轭度降低, 影响导电聚合物的电导率; (2)在层状结构中的聚合可以获得导电聚合物有序结构. 以上两点使得该方法可以获得高性能的导电聚合物纳米薄膜材料. 目前利用 LB 膜法制备的高分子基纳米复合材

料, 主要有两种方法, 一种是利用含金属离子的 LB 膜, 通过与 H₂S 等进行化学反应获得; 另一种是已制备的纳米粒子直接进行 LB 膜组装. LB 膜不仅提供了高度有序的层状结构, 同时也提供了有序纳米容器来进行物质的反应, 如聚合物在 LB 膜亲水(疏水)基团间的聚合^[10].

本文采用修饰 LB 膜方法, 首先在二十烷酸 (AA) LB 膜中固定氧化剂 FeCl₃, 氧化剂提供了单体 EDOT 聚合的活性点, 然后让 EDOT 单体在 LB 膜中聚合, 原位制备了 AA/PEDOT 有序复合超薄膜. 采用不同测试手段对复合 LB 膜的形貌、结构进行表征, 研究了复合 LB 膜的电性能.

1 实验部分

1.1 试剂与设备

3,4-亚乙基二氧噻吩 (EDOT, 购于德国拜耳公司); 二十烷酸 (AA, 购于 Aldrich 公司); HCl, NaOH, 丙酮, 氯仿, FeCl₃, CuCl₂, CdCl₂ 购于成都科龙化学试剂公司; 去离子水, 由实验室级专用超纯水机自制 (优普超纯水制备系统), 电导率 0.5 μ S/cm.

1.2 PEDOT 复合 LB 膜的制备

AA LB 膜的制备是在 KSV-5000 型 (芬兰 KSV 公司) LB 膜制备系统中进行, AA 单分子层

* 2010-01-20 收稿, 2010-05-04 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 60372002) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhj12@163.com
doi: 10.3724/SP.J.1105.2010.09470

铺展于 FeCl_3 亚相, 然后进行垂直拉膜, 制备出 Y 型多层有序 AA/ Fe^{3+} 膜, 即 AA LB 膜; 将其暴露于 HCl 气体 20 ~ 30 min, 然后用去离子水冲洗并干燥, 形成 Y 型多层有序 AA/ FeCl_3 膜; 再将其暴露于 EDOT 单体气氛中, 让单体在多层膜中发生聚合, 从而得到 Y 型多层有序 AA/PEDOT 复合 LB 膜。

图 1 为 AA 单分子膜铺展于纯水和 FeCl_3 水溶液亚相后的表面压-平均分子面积曲线及其 XRD 图, 在添加了 Fe^{3+} 离子后, 可以看出 AA 单分子膜的成膜性能变好, 单分子膜较快的进入固态相, AA 分子在气/液界面的排列更为紧密, 由于 Fe^{3+} 离子作为单体聚合的氧化剂, 因此需要排列紧密有序而获得有效的氧化剂浓度。

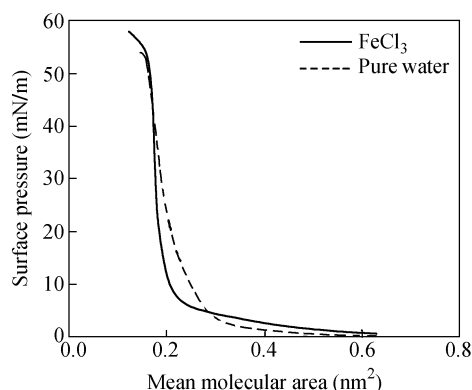


Fig. 1a The surface pressure-mean molecule area curve of monomolecular film spreading out on different subphases

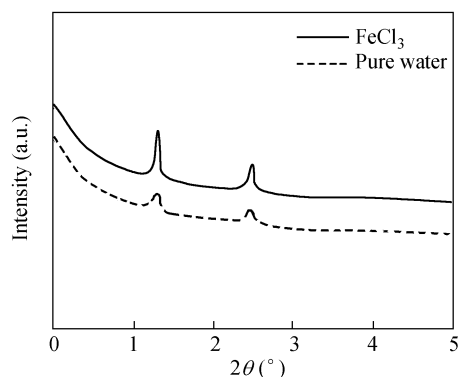


Fig. 1b XRD patterns of AA/PEDOT composite LB films spreading out on different subphases

1.3 结构和光电特性测试手段

复合 LB 膜在气/液界面的成膜性由 π -A 曲线表征, 曲线由 KSV-5000 系统直接显示; 复合 LB 膜的光学吸收性能用紫外-可见光光谱仪 (UV-

1700) 进行表征; 薄膜的厚度由椭偏仪 (SE850, SENTECH) 测量, 表面形貌由 AFM 进行表征; 淀积于硅片上的薄膜采用 XPS (Scienta ESCA200 型) 分析仪和 SIMS (ADEPT1010 quadrupole) 分析仪对膜中元素结合能及元素分布进行分析. 多层膜的结构性能由 XRD 分析仪表征. 薄膜的电学性能由四探针测试仪和半导体测试系统 (Keithely 4200) 进行测量。

2 结果与讨论

2.1 AA/PEDOT 复合 LB 膜的光谱分析

图 2 为不同复合 LB 膜的紫外-可见光-近红外吸收光谱图. 将 AA/ FeCl_3 复合膜暴露于 EDOT 单体气氛后, 350 nm 处 FeCl_3 吸收峰消失, 在 880 nm 左右出现新吸收峰, 说明 EDOT 单体有效吸附在固定有氧化剂 (FeCl_3) 的位置并发生聚合, 880 nm 处的谱峰对应于 PEDOT 中的极化子和双极化子吸收, 表明生成的 PEDOT 导电聚合物被 Cl^- 部分掺杂. 由图还发现, 将生成的复合膜进一步暴露于 HCl 气体后, 880 nm 处峰值得到增强, 说明 PEDOT 被 HCl 进一步掺杂, 更多的 Cl^- 进入 PEDOT 主链, 极化子和双极化子数量增加. 用氨水对复合膜进行处理后发现 880 nm 处峰强减弱, 而在 590 nm 处出现强吸收峰, 这一吸收峰对应于脱掺杂后 PEDOT 中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁^[11,12].

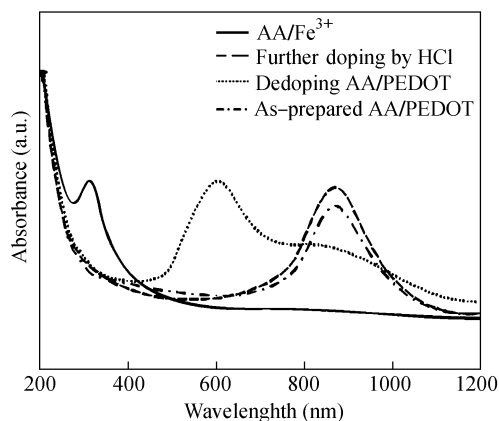


Fig. 2 The ultraviolet-visible light-near infrared absorption spectra of different composite LB films

图 3 为未进一步处理和用氨水处理后的 PEDOT 复合 LB 膜的傅立叶红外光谱图. 谱图在 1507 和 1322 cm^{-1} (对应苯环中的 C—C、C=C 的伸缩振动), 1189、1073 和 1044 cm^{-1} (对应噻吩环中的 C—O—C 键的伸缩振动), 983、825 和 688 cm^{-1} (对应于噻吩环中 C—S 键的伸缩振动) 出现

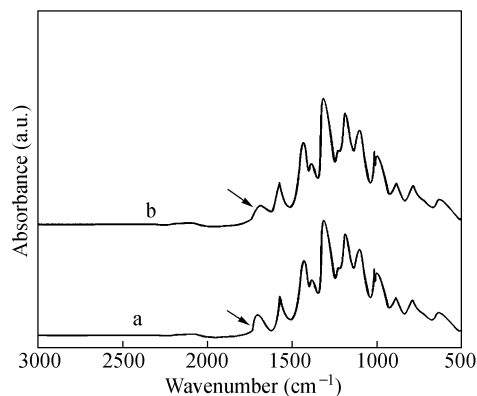


Fig. 3 FTIR spectra of composite LB films (a) without further processing, (b) by ammonia treatment in 30 min

吸收峰,同时在 1640 cm^{-1} 左右谱图出现吸收峰(箭头所示),Roncali 等分析认为 1640 cm^{-1} 左右吸收峰反映了 PEDOT 的掺杂程度^[13]. 用氨水对制备的 PEDOT 纳米粒子进行处理后发现 1640 cm^{-1} 处的峰削弱并向波数较低位置移动(图中 b 曲线). 氨水处理使 PEDOT 恢复到未掺杂态,其它峰位未发生变化,而 1640 cm^{-1} 处峰发生位移,说明 1640 cm^{-1} 处的峰可以反应 PEDOT 掺杂的程度,这与 Roncali 等人的推断相一致^[14].

2.2 AA/PEDOT 复合 LB 膜的元素分析

对 PEDOT 复合 LB 膜进行了 X 射线光电子能谱(XPS)分析,结果显示谱图出现双峰结构于 168.9 和 172.5 eV 位置,前者对应于 PEDOT 中的 S,后者对应于被 Cl^- 掺杂的 S. 在用 HCl 对制备的 PEDOT 复合膜进行处理后,发现 172.5 eV 处的峰值得到增强,说明有更多的 Cl^- 进入 PEDOT 的主链,对 PEDOT 进一步的掺杂.

研究 PEDOT 聚合物在多层膜中的分布情况,采用 SIMS 和 XPS 方法,分析了复合膜中 S 元素含量在薄膜中的分布情况. 如图 4 所示,随刻蚀深度的变化,S 元素含量先是在较高值,然后逐渐变小,在 $2.7 \sim 4.2\text{ nm}$ 时达到最少,接着随深度变化到 5.0 nm 左右后 S 元素含量又达到较大值,表明薄膜中 PEDOT 聚合物的分布具有层状有序性. 这是由于 EDOT 单体有效的吸附在固定有氧化剂的位置并发生聚合,使得生成的 PEDOT 导电聚合物分布于不同平面.

图 5 为采用 SIMS 分析得到的 S 元素强度值随刻蚀深度变化曲线. 由图可见 S 元素的强度出现周期性变化,并且强度变化较为明显. AA 层和

PEDOT 层之间具有较为明显的界面,PEDOT 显示出较好的定域性.

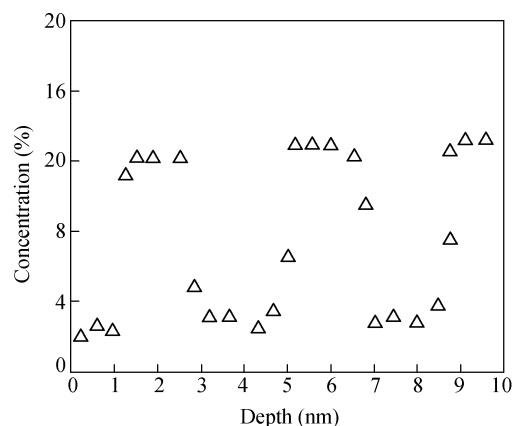


Fig. 4 Changing curve of S strength value according to the depth of etching in PEDOT composite LB films

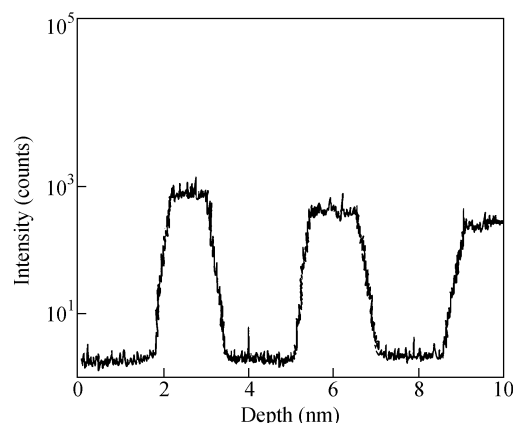


Fig. 5 Changing curve of S strength value according to the depth of etching in AA/PEDOT films

2.3 AA/PEDOT 复合 LB 膜的结构分析

采用 X 射线衍射(XRD)研究 PEDOT 复合 LB 膜的结构. 图 6 为 80 层复合 LB 膜的 XRD 衍射图谱. 薄膜的制备工艺为压膜速率 $= 3\text{ mm/min}$,拉膜速率 $= 1\text{ mm/min}$, Fe^{3+} 含量 $= 2.2 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$,亚相 $\text{pH} = 8.2$,薄膜在 HCl 气体中暴露 30 min ,在 EDOT 单体中暴露 30 min . EDOT 单体未在 AA/ FeCl_3 复合 LB 膜中聚合之前,复合膜有较好的层状有序结构,在 $2.25^\circ, 4.37^\circ, 6.19^\circ, 7.85^\circ$ 出现了四级衍射峰. 而将 AA/ FeCl_3 膜暴露于 EDOT 单体气氛中,EDOT 单体在多层膜中发生聚合后,发现复合膜的结构发生了明显变化. 原先的四级衍射峰仅在 $2.25^\circ, 4.37^\circ$ 出现,且峰强度减弱,表明 EDOT 在多层膜中的聚合破坏了 AA/ FeCl_3 膜层状结构的有序性,薄膜的有序性降

低. 这是 EDOT 在聚合过程中产生的作用力对原先的有序分子排列产生了破坏, 同时生成的聚合物有对 AA 膜的亲水基团产生了一定的包裹作用, 导致分子的有序排列也受到影响, 如图 7 所示. 总之, EDOT 单体在膜中的聚合对所修饰 LB 膜的有序性产生了明显影响, 有序度降低.

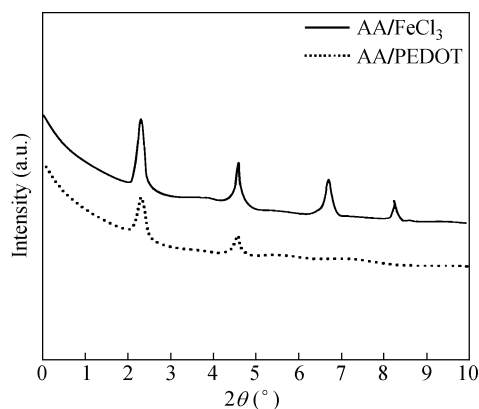


Fig. 6 XRD patterns of AA/FeCl₃ LB films and SA/PEDOT composite LB films

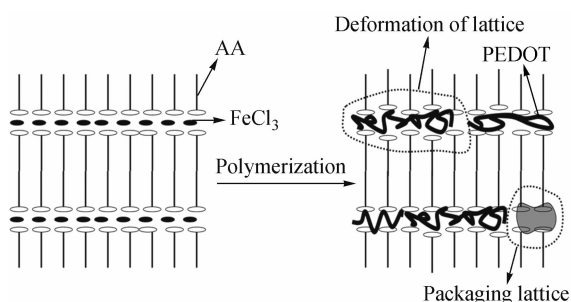


Fig. 7 Schematic diagram of that EDOT polymerization influence to films in LB films

不同层数的 AA/PEDOT 复合 LB 膜的结构表征如图 8 所示, 少层数的 LB 膜衍射峰不明显, 主要是薄膜太薄, 没有足够多的原子使 X 射线发生衍射引起的. 当薄膜层数大于 40 层以后, 才可以观察到衍射峰. 因此要得到较为明显的衍射曲线, 薄膜的层数不能太少.

2.4 AA/PEDOT 复合 LB 膜的电性能研究

膜的电导率值在某一时间发生较大幅度的增加, 导电性能发生突变, 表现出一定的“逾渗”现象. 逾渗的概念首先是从多孔媒质中的渗透现象引进的. 在多孔媒质中的固态部分液体无法通过, 但其中的缝或连通的孔则液体可以流过. 液体在多孔媒质中通与不通的区域是随机分布的, 当通过的地区的比例达到某一值后, 液体就会突然流通或突然阻塞, 这就是逾渗 (也成为“渗滤”). 逾

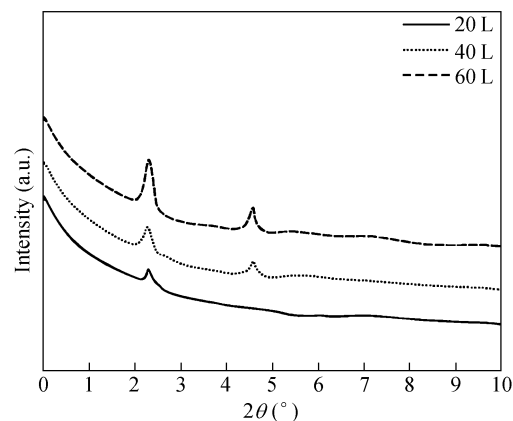


Fig. 8 XRD patterns of AA/PEDOT composite LB films in different layers

渗现象表现为系统存在一个尖锐的转变点 (转变值), 在转变点上, 系统的长程连接性突然消失 (或者从另外一个方面来看是突然出现). 这种转变是在系统成分或某种广义的密度达到一定值后突然发生的, 此特定值称为逾渗阈值^[15].

在 AA/FeCl₃ 膜中, 氧化剂被固定于不同的位置, EDOT 单体通过吸附在不同位置后发生聚合, 因而必然出现导电聚合物逐步互连即导电通道逐步形成的过程, 在导电通道完全连通时, 薄膜的电导率必然出现剧烈的增加, 此时薄膜中的导电主干通道由于完全连通而使薄膜电导率达到较大值, 后续电导率的增加则是由于单体的充分聚合和薄膜结构的调整对薄膜电导率的影响^[16].

复合 LB 膜在 EDOT 单体中聚合后, 电导率变化的趋势如图 9 所示. 对于 AA/FeCl₃ LB 膜, 由图可见随处理时间的延长, 电导率逐步增加, 在 20 min 左右出现大幅增加, 40 min 以后达到最大值并保持不变, 说明 40 min 后 EDOT 聚合反应已

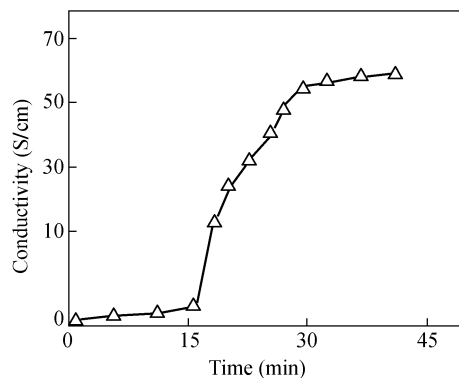


Fig. 9 Relationship of AA/FeCl₃ LB films conductivity with different processing times in EDOT monomer polymerization

经较为完全. 测试结果表明 AA/PEDOT 聚合物 LB 膜的电导率存在一明显的转变点. 复合膜中的导电通道由 PEDOT 形成的网络所构成. 因此, 当单体在 LB 膜中聚合一定时间后, 形成了有效的导电通道, 薄膜的电导率由较小值 (10^{-3} S/cm) 增加到几十 S/cm, 这一阈值出现的时间与膜压、氧化剂浓度等因素有关. 同时由于 LB 膜提供了良好的扩散通道, 并且膜中氧化剂的浓度较为均匀, 导致出现电导率突变阈值的时间较早. 因此可以通过有效的控制 LB 膜的结构和氧化剂浓度可以调整阈值时间的变化.

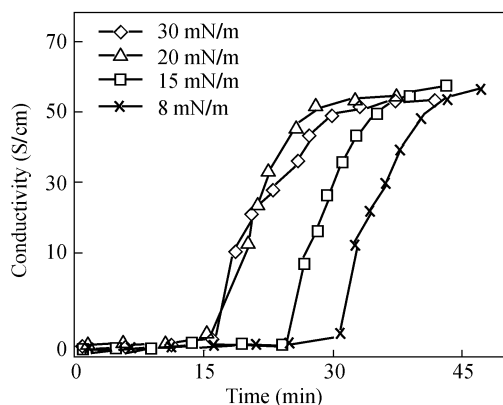


Fig. 10 Relationship of AA/PEDOT films conductivity in different monomer treatment time prepared in different pressures

不同膜压下制备的 AA/ FeCl_3 LB 膜在暴露于 EDOT 单体后, 电导率发生逾渗的时间不一样, 较高膜压下得到的膜需要的时间较短, 如图 10 所示. 这是由于较高膜压下氧化剂排列较为紧密, 有效的浓度较高且一致, 使聚合过程快速且均匀, 复合膜达到电导率最大值时间短. 亚相中 Fe^{3+} 浓度对 PEDOT 复合膜的电导率有一定影响. Fe^{3+} 浓度一方面影响 AA 膜的成膜性能, 另一方面直接决定复合膜中氧化剂的浓度. 实验中发现当 Fe^{3+} 浓度小于 10^{-6} mol/L 时, 薄膜的电导率较低, 且 EDOT 单体在薄膜中聚合时间较长, 这是由于氧化剂浓度低, 使 EDOT 单体不能聚合或聚合不够完全, 无法形成有效的导电聚合物网络. 而当 Fe^{3+} 浓度在 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mol/L 变化时, 薄膜的电导率和聚合时间无较大变化.

60 层 AA/PEDOT 复合 LB 膜的电导率-温度特性见图 11. 随温度的增加, 电导率逐渐增加, 在 300 K 左右出现较大幅度的增加, 并呈现出非线性变化关系. 图 12 显示了 AA/PEDOT 复合膜电

导率对数 $\ln\sigma$ 和 $T^{-1/4}$ 的关系. 由图可见 $\ln\sigma$ 和 $T^{-1/4}$ 具有很好的线性关系, 这意味着 3D-VRH 模型能够用来解释 AA/PEDOT 复合膜的导电机理.

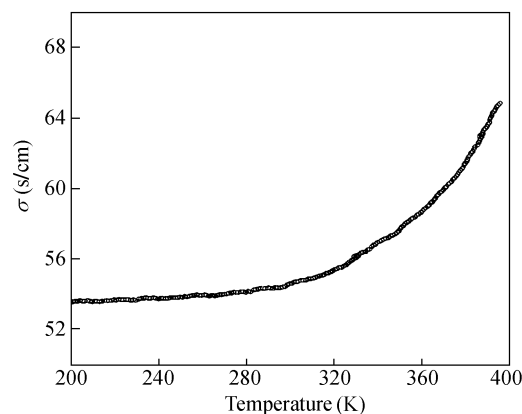


Fig. 11 Changing curve of AA/PEDOT composite LB films conductivity in different temperature

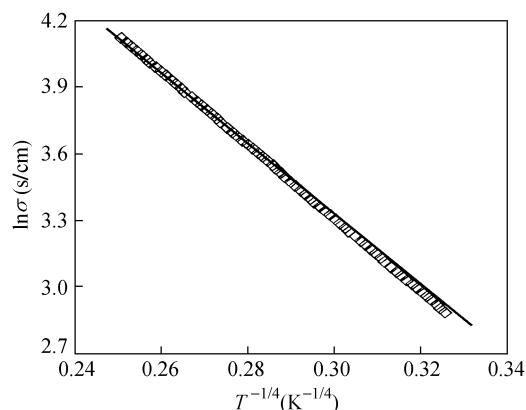


Fig. 12 Plot of AA/PEDOT composite LB films conductivity $\ln\sigma$ versus $T^{-1/4}$

在层状结构中, 由于单层的 PEDOT 粒子由许多一维分子链卷曲而成的, 当链与链之间关联很强时, 可以在一维分子链间发生载流子的跃迁, 及三维变程跃迁, 跃迁的程度与 PEDOT 分子间的绝缘势垒有较大关系. 在 AA/PEDOT 复合膜中, 由于在较高膜压下来制备复合膜, 因而 PEDOT 粒子可以较为紧密的接触, 只是在每层之间有导电性能较差的 AA 分子, 但在一定条件下也可以发生载流子的三维变程跃迁, 采用三维变程跃迁模型能够较好的对 PEDOT 有序多层膜中载流子的迁移过程进行解释.

不同层数的 AA/PEDOT 复合 LB 膜体现出不同电流-电压关系如图 13 所示, 在相同电压下, 随层数增加薄膜的导电能力逐渐增加, 这由图可见

在 LB 膜层数较少时, 电流随电压的增加呈非线性变化, 但当薄膜的层数达到一定值 (即薄膜的厚度较厚时), 薄膜中电流的变化随电压呈现线性变化 (如图中的 80 层 LB 膜), 此时电流随电压的关系呈现一定程度的线性关系, 表明欧姆接触、离子传导及空间电荷传递等对电流的变化随膜层的增加后产生了一定贡献^[17].

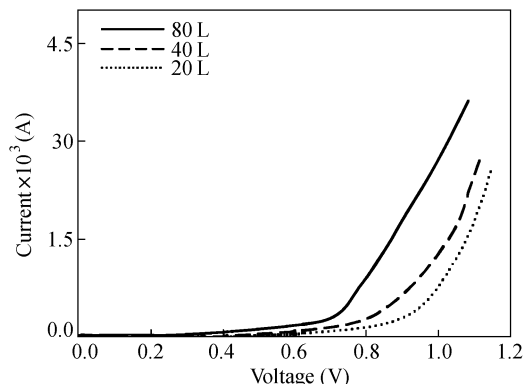


Fig. 13 I - V relationship of AA/PEDOT composite LB films with the different layers

发现不同膜压下制备的 AA/PEDOT 复合 LB 膜的表面形貌有所不同. 如图 14 所示, 在较高膜压下制备的 AA/ FeCl_3 复合 LB 膜, EDOT 单体在其内部聚合后, 得到的 PEDOT 粒子在复合膜中排列较为紧密. 这是由于在较高膜压下得到的 AA/ FeCl_3 复合 LB 膜中氧化剂排列较为紧密, EDOT 单体在其中发生聚合后, 生成的 PEDOT 颗粒也能够紧密的排列, 同时薄膜可能具有好的导电性能. 对不同膜压下制备的 40 层 AA/PEDOT 复合膜的电流-电压特性进行了测量, 结果表明在较高膜压下得到的 AA/PEDOT 膜导电性能较好 (图 15), 较高膜压下可以得到紧密排列的氧化剂离子, 提高氧化剂浓度, 不仅使聚合反应较快, 同时生成的 PEDOT 粒子结合较为紧密, 相邻的 PEDOT 颗粒能够尽可能的连接, 从而增加了薄膜的导电能力. 另外, 适当高的拉膜膜压可以保证薄膜具有较好的有序性, 在 EDOT 单体扩散吸附并发生聚合时, 单体分子能够较快的扩散并吸附于氧化剂活性点发生聚合, 导电通道也能较快的连通.

3 结论

采用修饰 LB 膜法制备了 AA/PEDOT 导电复合膜, 研究了多层有序膜的导电性能. (1) 采用修饰 LB 膜法制备了 PEDOT 复合 LB 膜. 紫外-可见

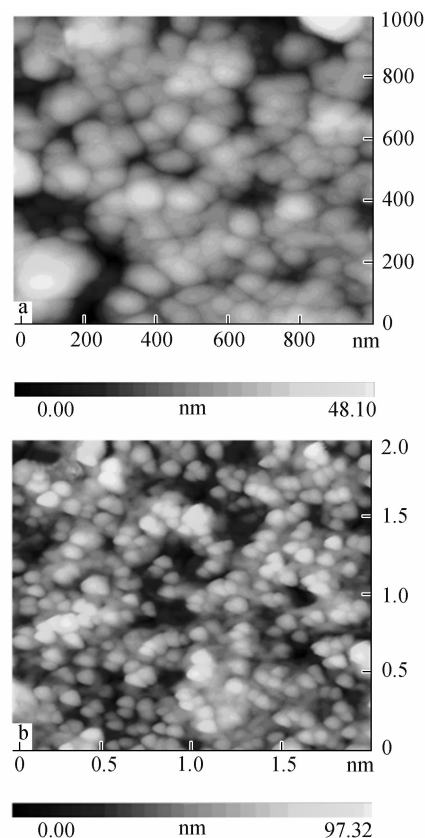


Fig. 14 AFM photographs of AA/PEDOT composite LB films prepared in different membrane pressures (a) 30 mN/m, (b) 12 mN/m

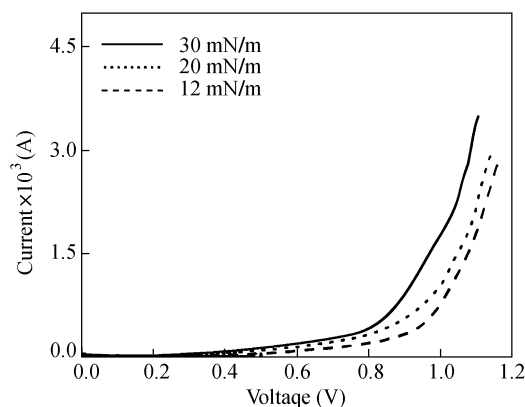


Fig. 15 I - V relationship of AA/PEDOT composite LB films prepared in different membrane pressures

光谱、红外光谱和 XPS 分析表明 EDOT 单体在多层膜中有效聚合, 生成了 PEDOT 导电聚合物; 小角 X 射线反射分析表明薄膜具有一定的层状有序结构, 进一步研究发现 EDOT 在 AA 多层膜中的聚合破坏了被修饰 LB 膜的有序性, 复合 LB 膜的有序性降低, 这可能来源于聚合过程对层状结构产生的破坏作用. SIMS 分析发现 S 元素含量随

薄膜厚度的变化呈规律性变化,表明生成的 PEDOT 被定域在 AA 多层膜之间;(2)发现 AA/PEDOT 多层膜的电导率随处理时间的变化产生突变,这可能与导电通道的“逾渗”有关,在有效导电通道连通后电导率发生突变;不同膜压下制

备的 AA/ FeCl_3 膜电导率发生突变的时间不同,氧化剂的有效浓度对电导率突变时间快慢有很大影响.研究还发现复合 LB 膜具有较好的掺杂与脱掺杂性能,脱掺杂对电导率的影响要大于掺杂过程,这是由于原位制备的 PEDOT 已经被氧化.

REFERENCES

- 1 Meng Xiaolong(孟晓荣),Hu Xinting(胡新婷),Xing Yuanqing(邢远清),Zhang Min(张敏). Applied Chemical industry(应用化工),2006,35(7):549~553
- 2 Hu Yue(胡玥),Liu Yanjun(刘彦军). Materials Review(材料导报),2006,20(1):64~68
- 3 Groenendaal L,Zotti G,Aubert P H,Waybright S M,Reynolds J R. Advanced Materials,2003,15(11):855~879
- 4 Xu Jingkun(徐景坤),Pu Shouzhi(蒲守智),Shen Liang(申亮),Xiao Qiang(肖强). Chemical Research(化学研究),2005,16(1):94~98
- 5 Kwon C W,Campet G,Kale B B. Active and Passive Electronic Components,2003,26(3):81~86
- 6 Zhang Lianren(张亮仁),Gao Yuanchun(高原淳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1994,(1):1~6
- 7 Ou Yangjianming(欧阳健明). Principle and Application of LB Films(LB膜原理与应用),Guangzhou(广州):Jinan University Press(暨南大学出版社),1999.25~28
- 8 Ke Shanming(柯善明),Liu Laijun(刘来君),Tang Bo(唐波),Fan Huiqin(樊慧庆). Materials Review(材料导报),2006,19(1):6~8
- 9 Xie Dan(谢丹),Li Dan(李丹). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2001,(2):224~227
- 10 Carter F L,Berg P C,Barger W R. Molecular Electronic Devices,1998,3(7):441~463
- 11 Aleman C,Armelin E,Iribarren J I,Liesa F,Laso M,Casanovas J. A Theoretical Investigation,2005,1(149):151~156
- 12 Skompska M,Mieczkowski J,Holze R,Heinze J. Journal of Electroanalytical Chemistry,2005,577(12):9~17
- 13 Roncali J,Yassar A,Garnier F. Synthetic Metals,1989,28(8):275~280
- 14 Roncali J. Chem Rev,1992,92(6):711~732
- 15 Kaivin J C,Helin M K. Polymer,2003,45(2):632~638
- 16 Zhang Z,Lagally M G. Science,1997,276(5311):377~383
- 17 Martin R O,Kim S,Dain K. Thin Solid Films,2004,31(11):164~171

STRUCTURE AND ELECTRIC PROPERTIES OF POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE) FILMS PREPARED THROUGH MODIFICATION OF LB FILM TEMPLATES

ZHENG Huajing, JIANG Yadong, XU Jianhua, YANG Yajie

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films & Integrated Devices, School of Optoelectronic Information,
University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054)

Abstract Arachidic acid/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (AA/PEDOT) multilayer films were prepared by modification of AA multilayer Langmuir-Blodgett (LB) films. 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) monomers were introduced into the AA multilayer films and polymerized to form PEDOT layers between the AA layers. Ultraviolet visible spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses evidenced the EDOT polymerization in the AA film templates. Analyses of X-ray diffraction and secondary-ion mass-spectroscopy indicated that the final films had a well-arranged lamella structure, and obvious interfaces between the AA and PEDOT layers were detected. Further research showed that the polymerization of EDOT destroyed the orderliness of the original AA multilayer LB film. The four-point probe method and semiconductor testing instruments were used to study the conductivity of the films. It was found that in the process of EDOT polymerization the conductivity of the films exhibited a sudden increase. It was explained as a percolation phenomenon, the sudden increase of conductivity should be related with the formation of an effective conductive network within the AA/PEDOT multilayer films.

Keywords PEDOT, LB film method, Photoelectric properties, Measurement