

# 修饰 LB 膜法制备的 PEDOT 薄膜 对 HCl 气体气敏性的影响

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** 以二十烷酸(AA)LB膜为模板,通过3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)单体在LB膜亲水基团间聚合,采用垂直拉膜方式在叉指电极上制备了不同层数的AA/PEDOT膜,并对HCl气体在AA/PEDOT复合LB膜中的作用进行研究,结果表明,膜厚、处理温度、拉膜膜压对AA/PEDOT复合LB膜的HCl气体敏感性能有不同程度的影响.在较小气体体积分数范围(20~60  $\mu\text{L/L}$ )内,AA/PEDOT多层有序膜对气体表现出非线性响应特性,而在较高浓度范围内则表现出线性响应特性.AA/PEDOT复合LB膜对30  $\mu\text{L/L}$  HCl气体的响应时间约为20 s,远快于普通PEDOT旋涂膜(约为80 s),同时在膜压达到45 mN/m时,AA/PEDOT膜的敏感性能反而下降.敏感机理解释为电子在PEDOT共轭系统和氧化性气体间的转移.

**关键词** 3,4-聚乙烯二氧噻吩; LB膜法; 气敏性能

**中图分类号** O647.2

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)10-2040-04

20世纪80年代后半期,德国拜尔公司成功开发了一种聚噻吩衍生物3,4-聚乙烯二氧噻吩(PEDOT),由于它具有较高的电导率和稳定性、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,因而对于PEDOT的结构、电化学、光学、电学、磁学、敏感性能及可加工性等方面的研究正在进行中<sup>[1~6]</sup>.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,制备高分子基纳米复合材料<sup>[7,8]</sup>.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:(1)利用含金属离子的LB膜,通过与 $\text{H}_2\text{S}$ 等进行化学反应获得;(2)用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<sup>[9]</sup>.AA/PEDOT复合LB膜具有有序层状结构,气体的扩散性能将会得到一定程度提高,理论上气体传感器的敏感性能可以得到改善<sup>[10,11]</sup>.本文研究了AA/PEDOT复合LB膜对HCl气体的敏感特性.

## 1 实验部分

### 1.1 基片的表面处理

采用石英片、纯硅片、纳米铟锡金属氧化物(ITO)导电玻片和电极片等成膜基片,用不同清洗方法进行处理,制备不同类型的薄膜.以此确定靠近基片层是AA层还是PEDOT层,以及气体敏感性.

### 1.2 AA/PEDOT复合LB膜的制备

AA LB膜的制备在KSV-5000型(芬兰KSV公司)LB膜制备系统中进行.先将AA单分子层铺展于 $\text{FeCl}_3$ 亚相,进行垂直拉膜,制备出Y型多层有序AA/ $\text{Fe}^{3+}$ 膜,通入HCl气体冲洗,再使其暴露于HCl气体20~30 min,得到Y型多层有序AA/ $\text{FeCl}_3$ 膜,同时用去离子水冲洗并干燥,再将其暴露于EDOT单体气氛中,制备出Y型多层有序AA/PEDOT膜.

### 1.3 气体敏感性测试

由于LB膜气体传感器采用的平面电极式结构传感器的制作工艺简单、测量方便而被广泛采用.

收稿日期: 2008-04-18.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 60372002)资助.

联系人简介: 郑华靖,男,博士,副教授,主要从事有机电子材料及传感器研究. E-mail: zhj12@163.com

其主要工作原理为两电极间 LB 膜电阻或电导, 随着周围环境气氛的化学组成及气体浓度变化而发生变化. 因此, 也称之为化学电阻型气体传感器. 其通常由将导电性良好的金属镀在绝缘基片上, 经刻蚀成叉指状, 引线焊接而成, 再将有机物质镀膜于其上, 用微电流计(或高阻计)检测引线两端低压直流电流(或高阻值), 即可得到检测信号. 本实验中采用的主要是电极间距为  $45\ \mu\text{m}$  的平面叉指器件.

## 2 结果与讨论

### 2.1 AA/PEDOT 复合 LB 膜敏感机理

化学电阻式气体传感器是基于敏感膜与气体相互作用后引起敏感膜电导变化原理进行工作的. 其随着具体的敏感材料特性、器件基本结构以及具体的成膜工艺等因素而有所不同. 但无论是哪一种情况, 对气体的敏感机理都具有一个共同点, 即气体分子向敏感膜内部的扩散以及气体分子与敏感膜之间的电荷转移和交换过程. AA/PEDOT 复合 LB 膜具有有序层状结构, 这必然导致气体分子在多孔有序膜内的扩散吸附将与普通 PEDOT 膜不同. 另外, 在亲水基团空间中通过聚合得到的 PEDOT 尺寸处于纳米数量级, 其较高的表面积及有序结构将提高薄膜的气体敏感性能.

### 2.2 AA/PEDOT 复合 LB 膜气体敏感性能

由 20 层 AA/PEDOT 复合 LB 膜与普通 PEDOT 旋涂膜对  $30\ \mu\text{L/L}$  HCl 气体的响应特性曲线(图 1)可见, AA/PEDOT 复合 LB 膜对  $30\ \mu\text{L/L}$  HCl 气体的响应时间约为 20 s, 远快于普通 PEDOT 旋涂膜(约为 80 s), 表明 AA/PEDOT 复合 LB 膜对 HCl 气体的敏感性很好. 当两种薄膜与 HCl 气体分子接触后, 由于 HCl 气体是氧化性气体, 它与 PEDOT 中的  $\pi$  电子体系接触, 电子可能从 PEDOT 向 HCl 分子中转移, PEDOT 带正电荷, 相当于向 PEDOT 中注入大量空穴, 增加了作为 p 型半导体的 PEDOT 中的空穴浓度, 导电性提高, 薄膜中的 PEDOT 迅速被氧化, 电导率迅速增加. 此时扩散进入的气体分子比出来的多, 扩散达到平衡时, 薄膜的电导率增加趋于缓和, 到一定时间后薄膜中的 PEDOT 被充分氧化, 电导率不再增加. 气体分子在 LB 膜中的扩散明显优于在普通膜中的扩散, 高度有序的膜结构为气体分子的快速吸附和脱附提供了条件<sup>[10]</sup>.

由 AA/PEDOT 复合 LB 膜对  $30\ \mu\text{L/L}$  HCl 气体的响应时间随薄膜层数变化关系曲线(图 2)可见, 随薄膜层数增加, 器件对 HCl 气体的响应时间逐渐增加, 薄膜层数为 40 层后, 响应时间有较大程度增加. 这是由于当 LB 膜较薄时, 与气体的接触较为充分, 被氧化的程度就高, 气体易吸附于小分子的 PEDOT, 因而对气体的响应也就越快. 随着 LB 膜层数增加, 电阻的相对变化量增大, 响应速度减慢.

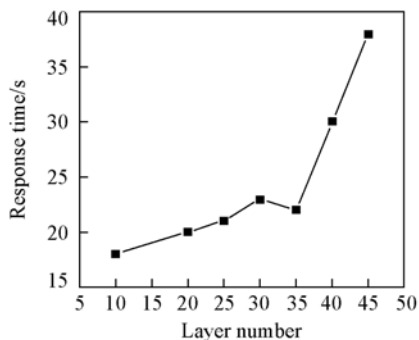


Fig. 2 Variety relation of the responding time with the film layer of the composite LB film of AA/PEDOT in  $30\ \mu\text{L/L}$  HCl gas

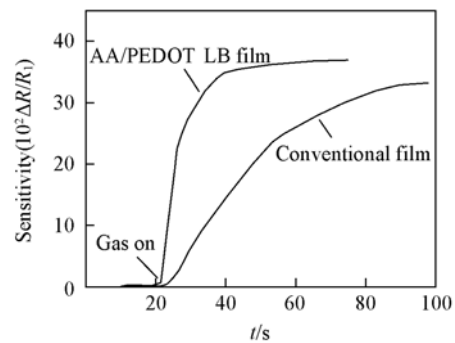


Fig. 1 Curves of the composite AA/PEDOT films and PEDOT-PSS films with 20 layers responding to  $30\ \mu\text{L/L}$  HCl gas

气体分子在 LB 膜中的扩散明显优于在普通膜中的扩散, 高度有序的膜结构为气体分子的快速吸附和脱附提供了条件<sup>[10]</sup>.

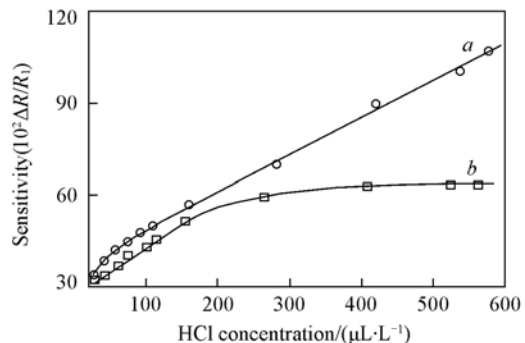


Fig. 3 Gas sensitivity curves of the AA/PEDOT LB film (a) and the PEDOT-PSS film (b) in different densities of HCl gas

图3是20层AA/PEDOT复合LB膜和旋涂PEDOT膜对不同浓度HCl气体的响应特性曲线. 与普通PEDOT膜相比, 在较低气体浓度(20~60  $\mu\text{L/L}$ ) PEDOT复合LB膜具有较快的反应速度, 表现出非线性, 而在较高浓度范围内PEDOT复合膜表现出一定的线性敏感性. 而且我们的结果与Jiang等<sup>[12]</sup>得到的结果相似, 他们研究了采用表面活性剂模板法得到PEDOT纳米杆对HCl气体的气体敏感性能, 发现这种纳米杆在HCl浓度较低时呈现非线性响应, 而在浓度较大时观察到线性响应关系. 比较分析可以认为, AA/PEDOT复合LB膜可以看作是PEDOT纳米粒子有序排列所得到的二维纳米薄膜, 因此膜对气体分子的扩散吸附类似于纳米杆类的PEDOT结构材料, 因此对同种气体可能体现出相似的响应趋势, 而对于普通PEDOT薄膜, 在气体浓度超过400  $\mu\text{L/L}$ 后出现了吸附饱和状态, 电阻的变化已不明显. 说明与普通膜相比, PEDOT复合LB膜不仅可以提供较大的表面积, 吸附较多的气体分子, 而且还提供了更好的有序结构使得气体分子较快的扩散进出薄膜, 从而大大增加了器件的敏感性能.

实验中发现, 温度对AA/PEDOT复合膜的敏感性的影响较大, 当温度升高到80  $^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜的电阻明显减小, 这主要是由于温度升高, 载流子的迁移率增大, 因而更多的载流子被激活, 相当于电子跃迁所经过的势垒降低, 导电性能增强. 但高温下对气体的响应变差, 并且PEDOT膜的敏感性能降低(图4). 这是由于温度升高后, 气体吸附量减少, 对HCl的敏感性降低; 另外, 由于LB膜一般为范德华力作用, 因此热稳定较差, 高温下膜层结构可能遭到破坏, 有序性降低<sup>[13]</sup>, 气体分子扩散吸附性能变差, 导致敏感性能下降. 我们采用小角X射线反射研究了不同温度处理后的AA/PEDOT复合LB膜的结构特征, 结果如图5所示. 由图5可见, 温度变化的确对AA/PEDOT复合膜的结构有较大影响. 一个原因是由于LB膜内部的范德华作用力较弱, 受温度的影响大; 另外一个原因可能是薄膜中聚合物PEDOT链的运动在温度升高后加强, 破坏了LB膜的有序结构. 在LB膜的有序结构被破坏后, 其作为有序膜的优势被削弱, 因而敏感性能出现大幅降低<sup>[14]</sup>.

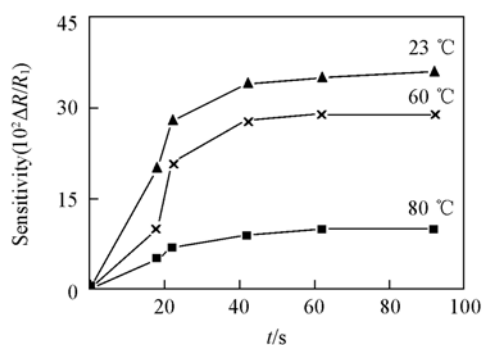


Fig. 4 Curves of the composite AA/PEDOT films with 30 layers responding to 30  $\mu\text{L/L}$  HCl gas at different temperatures

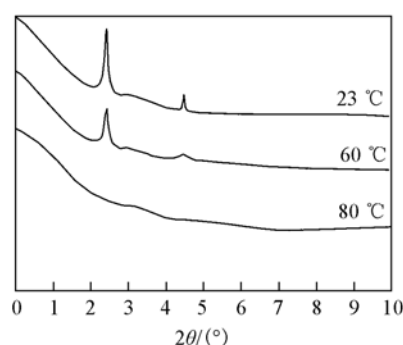


Fig. 5 XRR of the composite AA/PEDOT films at different temperatures

不同膜压下制备的AA/PEDOT复合LB膜的气体敏感性不同, 图6为在不同膜压下制备得到的35层膜对30  $\mu\text{L/L}$  HCl气体的响应曲线. 由图6可见, 这与电导率反应出的结果不一致, 并不是膜压越

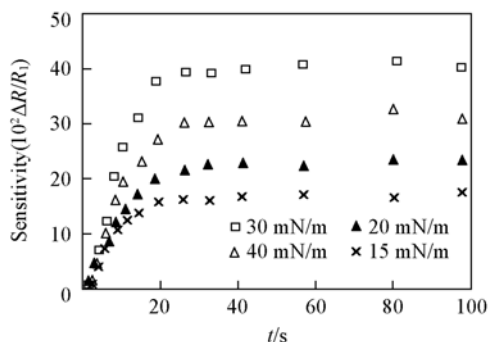


Fig. 6 Curves of the composite AA/PEDOT LB films with 30 layers responding to 30  $\mu\text{L/L}$  HCl gas at different temperatures

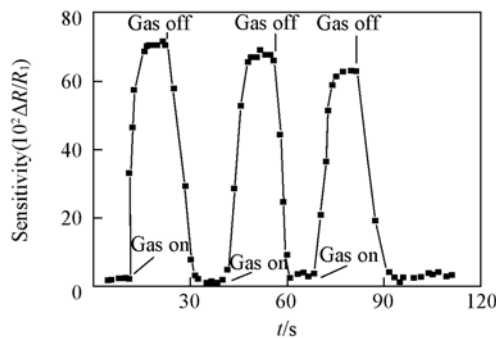


Fig. 7 Resume curve of the composite AA/PEDOT films with 30 layers responding to 80  $\mu\text{L/L}$  HCl gas

高膜的气体敏感性越好, 在膜压达到 45 mN/m 时, AA/PEDOT 膜的敏感性能反而下降, 这可能是由于膜压变高后使得膜中可供气体扩散的通道较小, 吸附扩散的速度反而减慢, 导致气体敏感性能下降。

将制备好的 30 层 AA/PEDOT 复合 LB 膜放入样品室中, 周期性通入浓度为 80  $\mu\text{L/L}$  的 HCl 气体, 测量复合膜的气体响应及恢复特性曲线, 结果见图 7. 由图 7 可见, 复合膜对 80  $\mu\text{L/L}$  HCl 气体具有较好的响应恢复特性, 随着气体的注入及通断表现出较快的电阻变化. 同时我们可以看到各个响应峰形不一致, 这与配器系统的气体注入及测量仪器的误差有关。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] MENG Xiao-Rong(孟晓荣), HU Xin-Ting(胡新婷), XING Yuan-Qing(邢远清), *et al.*. Applied Chemical Industry(应用化工)[J], 2006, **35**(7): 549—553
- [ 2 ] HU Yue(胡玥), LIU Yan-jun(刘彦军). Materials Review(材料导报)[J], 2006, **20**(1): 64—68
- [ 3 ] Groenendaal L., Zotti G., Aubert P. H., *et al.*. Advanced Materials[J], 2003, **15**(11): 855—879
- [ 4 ] XU Jing-Kun(徐景坤), PU Shou-Zhi(蒲守智), SHEN Liang(申亮), *et al.*. Chemical Research(化学研究)[J], 2005, **16**(1): 94—98
- [ 5 ] Kwon C. W., Campet G., Kale B. B.. Active and Passive Electronic Components[J], 2003, **26**: 81—86
- [ 6 ] Aleman C., Armelin E., Iribarren J. I., *et al.*. A Theoretical Investigation[J], 2005, **149**: 151—156
- [ 7 ] OUYANG Jian-Ming(欧阳健明). Theory and Application of LB Film( LB 膜原理与应用)[M], Guangzhou: Jinan University Press, 1999, **3**: 25—28
- [ 8 ] KE Shan-Ming(柯善明), LIU Lai-Jun(刘来君), TANG Bo(唐波), *et al.*. Materials Review(材料导报)[J], 2006, **19**(1): 6—8
- [ 9 ] Carter F. L., Berg P. C., Barger W. R.. Molecular Electronic Devices[J], 1998, **3**: 441—463
- [ 10 ] BI Ya-Dong(毕亚东), HAN En-Shan(韩恩山), ZHANG Xi-Hui(张西慧). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展)[J], 2002, **21**(12): 894—902
- [ 11 ] GU Chang-Zhi(顾长志), SUN Liang-Yan(孙良彦). Sensor Technology(传感器技术)[J], 1992, **16**(4): 8—11
- [ 12 ] Jang J., Chang M., Yoon H.. Adv. Mater. [J], 2005, **17**: 1616—1620
- [ 13 ] Wang H. Y., Lando J. B.. Langmuir[J], 1994, **10**: 790—796
- [ 14 ] Hamaker H. C.. The London-Van der Waals Attraction Between Spherical Particles Physica[M], Amsterdam: Published by Education, 1937: 1058—1072

## Effects of HCl Gas on Gas Sensitivity of PEDOT Prepared via Modified LB Film Method

ZHENG Hua-Jing\*, JIANG Ya-Dong, XU Jian-Hua, YANG Ya-Jie

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

**Abstract** An arachidic acid(AA)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) multilayer LB film was prepared *via* a modified LB film method. The theories were utilized to explain the effects of HCl gas on the gas sensitivity of PEDOT LB film. The gas sensitivity mechanism of PEDOT multilayer film can be explained by the charge transfer between  $\pi$  system of PEDOT and oxidization HCl system. The gas sensitivity of PEDOT LB film deposited interdigital electrode to HCl was tested. The results show that film thickness, treating temperature, deposition speed have different influences on the film gas sensitivity. The AA/PEDOT film deposited device exhibited nonlinear behavior to HCl gas at a lower volume fraction(20—60  $\mu\text{L/L}$ ) and linear response behavior at a higher gas concentration was observed. The time of the compound LB film of the AA/PEDOT responding to the 30  $\mu\text{L/L}$  HCl gas is about 20 s, it is far quicker than that of the PEDOT-PRESS film(is about 80 s). When the film press attains the 45 mN/m, the sensitivity of the AA/PEDOT film descends on the contrary.

**Keywords** Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT); LB film method; Gas sensitivity

(Ed.: V, 1)