

文章编号: 1007-2780(2013)06-0823-05

不同掺杂剂对 PEDOT:PSS 薄膜结构及其性能的影响

王明晖^{1,2}, 宗艳凤^{1,2}, 史高飞^{1,2}, 胡俊涛^{1*}, 吕国强¹

(1. 特种显示技术教育部重点实验室 特种显示技术国家工程实验室,
现代显示技术省部共建国家重点实验室培育基地, 河北 合肥 230009; E-mail: wmh1028@126.com;
2. 合肥工业大学 仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 为改善聚二氧乙基噻吩:聚对苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)薄膜的光电性能,采用共混-旋涂法在玻璃基片上分别制备出经丙三醇、山梨醇、二甲基亚砜(DMSO)掺杂的 PEDOT:PSS 透明导电膜。利用 X 射线衍射仪(XRD),扫描电子显微镜(SEM),原子力显微镜(AFM),紫外可见分光光度计及四点探针法对薄膜的微结构与性能进行了研究。实验结果表明:不同掺杂剂的加入均未改变 PEDOT:PSS 薄膜的聚集态结构,而薄膜的表面形貌出现了明显的不同;掺杂后薄膜电导率和透光率均有明显提高,并且经退火后电导率随着退火温度的升高而增加;在相同的掺杂浓度下,掺杂山梨醇的 PEDOT:PSS 薄膜表现出最好的电导率和透光率。

关 键 词: 聚二氧乙基噻吩:聚对苯乙烯磺酸;掺杂;薄膜;微结构;性能

中图分类号: TN383⁺.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20132806.0823

Influence of Different Doping Agent on Structure and Properties of PEDOT:PSS Films

WANG Ming-hui^{1,2}, ZONG Yan-feng^{1,2}, SHI Gao-fei^{1,2}, HU Jun-tao^{1*}, LV Guo-qiang¹

(1. Key Lab of Special Display Technology, Ministry of Education National
Engineering Lab of Special Display Technology;
National Key Lab of Advanced Display Technology, Hefei 230009, China, E-mail: wmh1028@126.com;
2. School of Instrument Science and Opto-Electronic Engineering; Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In order to improve the optical and electrical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) film, the PEDOT:PSS doped with Glycerin, Sorbital and Dimethyl Sulfoxide transparent conducting thin films were fabricated on glass substrates by blending-spin coating method. The microstructure and properties of these films were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscope, atomic force microscopy, UV spectrophotometer and four-point probe method. Experimental results show that the amorphous state of PEDOT:PSS films doped with different agent does not change, but the surface morphology of thin films appear significantly different. The conductivity and light transmittance of the doped-films is greatly enhanced, and the conductivity increases as the annealing temperature rise. Under the same doping concentration, the PEDOT:PSS thin films doped with Sorbital reach the best conductivity and light transmittance.

Key words: PEDOT:PSS; doped; thin films; microstructure; property

收稿日期: 2012-05-09; 修订日期: 2013-06-23

基金项目: 国家 973 计划资助项目(No. 2012CB723406); 国家自然科学基金(No. 61107014, No. 61040015)

作者简介: 王明晖(1987—), 江苏泰州人, 硕士研究生, 主要从事 OLED 显示技术与成像方面的研究。

* 通信联系人, E-mail: jthu@hfut.edu.cn

1 引 言

聚二氧乙基噻吩(PEDOT)是一种新型的导电聚合物材料,经聚对苯乙烯磺酸根阴离子(PSS)掺杂的 PEDOT 在水溶液中可以得到很好的分散而形成一种稳定的 PEDOT:PSS 悬浮液,其在塑料或玻璃基片上通过旋涂或印刷等手段可以形成一种淡蓝色的 PEDOT:PSS 透明导电膜。该薄膜不仅易于加工,同时还具有透光性好、耐热、耐光、绿色环保(水基分散体)等优点。在有机发光器件和有机太阳能电池等领域^[1-2],PEDOT:PSS 可以用作空穴注入层和空穴传输层。然而, PEDOT:PSS 并没有在光电领域得到进一步的应用,这主要是由于 PEDOT:PSS 水溶液通过旋涂的方式得到的薄膜导电率偏低。因此人们尝试通过各种手段来提高 PEDOT:PSS 薄膜的导电性:Seung^[3]和 Nardes^[4]等通过将多羟基有机物掺杂在 PEDOT:PSS 水溶液中,薄膜的导电性能得到了明显的提升。Guang 等^[5]研究了二甲基亚砜(DMSO)对 PEDOT:PSS 薄膜性能的影响,掺杂后薄膜的形态和性能都发生了变化,导电性能提高近 3 个数量级。

通过共混-旋涂法在 ITO 玻璃基片上分别制备出经丙三醇、山梨醇、二甲基亚砜(DMSO)掺杂的 PEDOT:PSS 透明导电膜,并与未掺杂薄膜进行对比。利用 X 射线衍射仪(XRD),扫描电子显微镜(SEM),原子力显微镜(AFM),紫外可见分光光度计及四点探针法研究了不同掺杂剂在相同的浓度下对 PEDOT:PSS 薄膜微结构与性能的影响。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

聚二氧乙基噻吩:聚对苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)水溶液(美国 Aldrich 公司);丙三醇、山梨醇、二甲基亚砜等试剂均为分析纯,聚芴、Liq(台湾 Lumtec 公司)。WS-400 台式旋涂机(美国 Laurell 公司);超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);紫外光清洗机(美国 NOVASCAN 公司);XP-100 台阶仪(美国 Ambios 公司);Keithley2400 数字源表(美国 Keithley 公司);D/MAX2500V X 射线衍射仪(日本理学公司);JSM-6490LV 扫描电子显微镜(日本电子公司);

原子力显微镜(美国 Veeco(Digital Instruments)公司);UV2550 分光光度计(日本 SHIMADZU 公司)。

2.2 PEDOT:PSS 共混旋涂液和复合薄膜的制备

取适量丙三醇、山梨醇、二甲基亚砜,利用超声波超声 30 min 使丙三醇、山梨醇、二甲基亚砜分别与 PEDOT:PSS 均匀融合,配置 PEDOT:PSS 共混旋涂液(质量分数均为 10%),用注射过滤器过滤(过滤器的孔径为 0.45 μm),备用。

ITO 玻璃基片预处理的详细过程如下:依次用 5%NaOH 水溶液、酒精、丙酮、去离子水超声清洗各 10 min。取出基片经风刀吹干后,置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘干,然后放入紫外光清洗机中处理 15 min。PEDOT:PSS 复合薄膜的制备过程如下:将 PEDOT:PSS 共混旋涂液缓慢滴加在预处理过的 ITO 玻璃基片上,启动旋涂机,以 600 r/min 的转速旋涂 5 s,2 000 r/min 的转速旋涂 40 s 成膜,然后将其放置在烘箱中 120 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理 30 min。为了实验对比研究的方便,分别将掺杂前后的薄膜标记为 PEDOT:PSS, G-PEDOT:PSS(丙三醇), S-PEDOT:PSS(山梨醇), D-PEDOT:PSS(DMSO)。

2.3 结构与性能分析

利用 X 射线衍射仪对薄膜结晶性能进行分析;用扫描电子显微镜对薄膜形貌进行分析;采用原子力显微镜对薄膜表面形貌进行分析;利用分光光度计测定薄膜透光率。利用数字源表提供电源,采用直线四点探针法对薄膜电导率进行测量。计算公式为 $\sigma = 1 / (4.532 \times (U/I) \times d)$,其中, σ 为薄膜电导率; U 为电压; I 为电流; d 为薄膜厚度,70~90 nm,薄膜厚度通过台阶仪测量。利用数字源表和亮度计测量所制备器件的电流、电压和亮度等特性。

3 结果与讨论

3.1 PEDOT:PSS 薄膜 X 射线衍射分析

图1是掺杂前后 PEDOT:PSS 薄膜的 X 射线衍射图。由图可知掺杂后薄膜的衍射强度都有不同程度的增强,但并没有出现很尖锐的结晶峰,说明 PEDOT:PSS 的聚集态结构同大多数导电聚合物一样都是无定形态。但掺杂后 PEDOT:PSS 衍射曲线在 15 $^{\circ}$ ~35 $^{\circ}$ 出现了一个较宽的衍射峰,

我们认为这是由于掺杂物的引入导致了 PEDOT:PSS 分子链在成膜时排列具有了一定的取向性所引起的,也正是由于这一取向性,使得 PEDOT 的导电性等得到了提升。

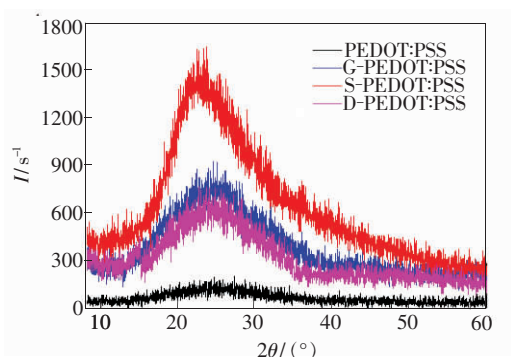


图 1 掺杂前后薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD picture of films before and after doped

3.2 薄膜表面形貌分析

图 2 和图 3 分别为掺杂前后 PEDOT:PSS 薄膜的 SEM 形貌图和 AFM 形貌图。图中(a)、(b)、(c)、(d)分别为 PEDOT:PSS、G-PEDOT:PSS、S-PEDOT:PSS、D-PEDOT:PSS 薄膜形貌图。从图 2(a)中看出,未经掺杂处理的 PEDOT:PSS 薄膜表面非常平滑,从图 3(a)中看出,薄膜表面中有一些“针孔”出现,经 AFM 分析软件计算,其表面粗糙度为 1.453 nm。从图 2(b)和 3(b)中看出,经丙三醇掺杂处理后的薄膜中出现了 PEDOT 与 PSS 相分离现象,同时消除了薄膜中针孔的出现,增加了薄膜表面的粗糙度($R_a = 1.689$ nm)。从图 2(c)和 3(c)中看出,经山梨醇掺杂处理后的薄膜表面出现了较为明显的“裂纹”,薄膜表面也出现一系列纳米级的岛状分布“粒”状物,光滑程度明显下降,经检测,薄膜表面粗糙度增大到 5.078 nm。分析认为,山梨醇的加入在引起 PEDOT 主链结构发生苯-醌转变的同时,分子链刚性增加,可能会导致聚合物分子间相互作用力增大,从而使薄膜表面“粒”状物增加,表面粗糙度增大^[6]。从图 2(d)和 3(d)中看出,经 DMSO 掺杂处理后的薄膜表面出现了更为明显的 PEDOT 与 PSS 相分离现象,未掺杂的 PEDOT:PSS 的颗粒尺寸应该为 30 nm 左右,但是因为颗粒小很容易团聚,一般情况会以团聚的形式存在,DMSO 的加入起到分散 PEDOT:PSS 的作用^[5]。经 AFM 得知其表面粗糙度为 18.188 nm。

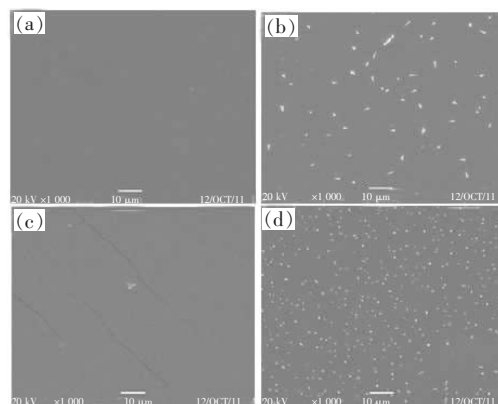


图 2 掺杂前后薄膜的扫描电镜图。(a) PEDOT:PSS 薄膜;(b) G-PEDOT:PSS 薄膜;(c) S-PEDOT:PSS 薄膜;(d) D-PEDOT:PSS 薄膜。

Fig. 2 SEM picture of films before and after doped. (a) PEDOT:PSS; (b) G-PEDOT:PSS; (c) S-PEDOT:PSS; (d) D-PEDOT:PSS.

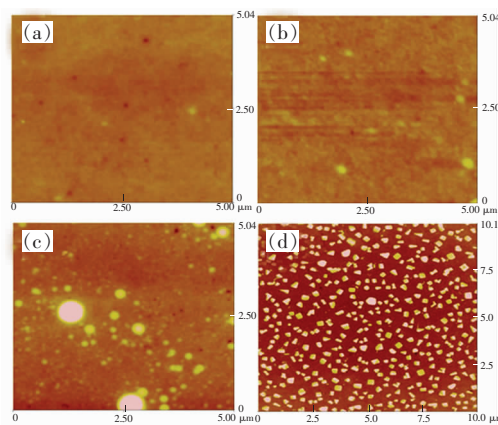


图 3 掺杂前后薄膜的原子力图。(a) PEDOT:PSS 薄膜;(b) G-PEDOT:PSS 薄膜;(c) S-PEDOT:PSS 薄膜;(d) D-PEDOT:PSS 薄膜。

Fig. 3 AFM picture of films before and after doped. (a) PEDOT:PSS; (b) G-PEDOT:PSS; (c) S-PEDOT:PSS; (d) D-PEDOT:PSS.

3.3 薄膜导电性分析

图 4 为掺杂前后 PEDOT:PSS 薄膜的电导率随退火温度的变化曲线。从图中可以看出,未经掺杂的 PEDOT:PSS 薄膜电导率很小,而掺杂后的 PEDOT:PSS 薄膜电导率均有明显提高。其中:掺杂山梨醇的 PEDOT:PSS 薄膜电导率最高,并且随着退火温度的增加,薄膜电导率均呈现出逐渐上升的趋势。经分析认为 PEDOT:PSS 的电学特性强烈的依赖于薄膜的形貌和结构。同时,加热会影响 PEDOT:PSS 这种合成物胶体颗

粒的相互作用。颗粒尺寸以及颗粒间的连通性决定着电导,在合适的温度下通过软化溶解 PEDOT:PSS 颗粒间的相互连接,使得阻碍连接的障碍物数量和高度降低,因此其电导率就会增加^[7-8]。

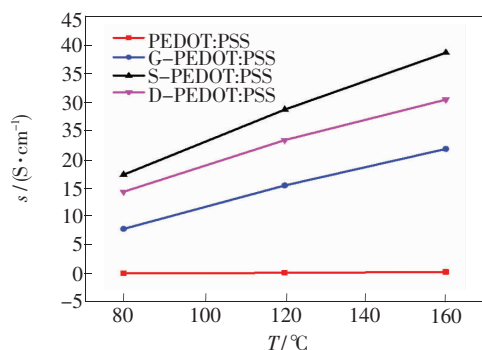


图 4 掺杂前后薄膜电导率曲线

Fig. 4 Conductivity curves of films before and after doped

丙三醇的加入减少了 PEDOT 与 PSS 之间的静电相互作用,加剧了 PEDOT 与 PSS 相分离,使得 PEDOT 的导电通道加强。在高温条件下,丙三醇与 PEDOT:PSS 混合更加均匀,这样有利于形成新的导电网络通道,使得 PEDOT 的导电性进一步加强^[3,9-12]。掺杂山梨醇使得 PEDOT:PSS 薄膜中羟基基团($-OH$)的数量增加,即由 $-OH$ 基团与 PSS 相互作用形成氢键而间接形成的 PEDOT 主链结构发生苯-醌转变。PEDOT 分子的苯式结构和醌式结构分别为卷曲团状和直线状,相比较而言,载流子的迁移率在直线状主链中更高。且山梨醇具有增塑效应,促使 PEDOT 和 PSS 的微粒加剧变大加强了电荷传输通道,使得微粒与微粒之间以及微粒内部电荷传输通道增强,提高了电导率^[4,9-12]。

D-PEDOT:PSS 薄膜电导率之所以提高是因为 DMSO 的加入改变了 PEDOT 与 PSS 的连接方式以及它们之间的相互作用力,从形貌图上可以清楚的观察到 PEDOT 与 PSS 相分离现象,导电的部分 PEDOT 链远离了绝缘的 PSS 链,说明导电通道改变了^[5,11]。

3.4 薄膜透光率分析

作为光电器件电极修饰材料的 PEDOT:PSS 薄膜,其透光性能好坏直接影响到器件的发光特性。因此,实验中对比分析了掺杂前后薄膜的透光性能。图 5 为掺杂前后 PEDOT:PSS 薄膜的透光率曲线。从图中可以看出,未经掺杂的 PE-

DOT:PSS 薄膜透光率较小,而掺杂后的薄膜透光率均有明显的提高。其中 S-PEDOT:PSS 薄膜透光率最好。经分析认为:由于丙三醇和 DMSO 两种掺杂剂均能加剧 PEDOT 与 PSS 相分离,进而增强了薄膜透光率。但掺杂 DMSO 的共混旋涂液在旋涂过程中成膜质量较差,所以导致透光率略低于 G-PEDOT:PSS 薄膜。掺杂山梨醇薄膜透光率的提高是由于山梨醇的掺杂,导致薄膜内部结构发生变化, $C_{\alpha}=C_{\beta}$ 转变为 $C_{\alpha}-C_{\beta}$,从而减弱了 PEDOT 对光的吸收程度,薄膜透光性能因此得到提高^[6]。

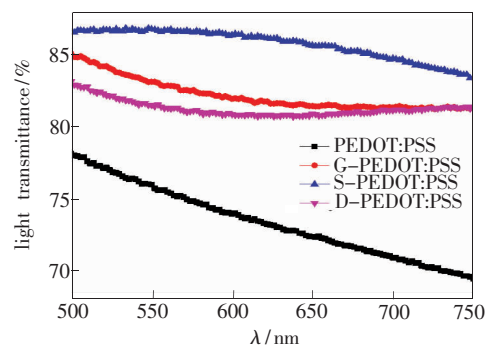


图 5 掺杂前后薄膜透光率曲线

Fig. 5 Light transmittance curves of films before and after doped

4 结 论

通过共混-旋涂法在玻璃基片上分别制备出经丙三醇、山梨醇、二甲基亚砷掺杂的 PEDOT:PSS 透明导电膜。利用 X 射线衍射仪,扫描电子显微镜,原子力显微镜,紫外可见分光光度计及四点探针法研究了不同掺杂剂在相同的浓度下对 PEDOT:PSS 薄膜微结构与性能的影响。实验结果表明:不同掺杂剂的加入均未改变 PEDOT:PSS 薄膜的聚集态结构,而薄膜的表面形貌出现了明显的不同;掺杂后的薄膜电导率和透光率均有明显提高,并且经退火后电导率随着退火温度的升高而增加。在相同的掺杂浓度下,掺杂山梨醇的 PEDOT:PSS 薄膜表现出最好的电导率和透光率。经分析讨论认为:PEDOT:PSS 的电学特性依赖于薄膜的形貌、结构以及退火温度。丙三醇和 DMSO 的掺杂加剧了 PEDOT 与 PSS 相分离,山梨醇的加入导致 PEDOT 主链结构发生苯-醌转变,进而使得薄膜光电性能提高,并且掺杂山梨醇的薄膜光电性能最好。

参 考 文 献:

- [1] Wang G F, Tao X M, Wang R X. Fabrication and characterization of OLEDs using PEDOT:PSS and MWCNT nano-composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(14): 2837-2841.
- [2] Steirer K X, Berry J J, Reese M O, *et al.* Ultrasonically sprayed and inkjet printed thin film electrodes for organic solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(8): 2781-2786.
- [3] Seung H E, Senthilarasu S, Uthirakumar P, *et al.* Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT:PSS layer [J]. *Organic Electron*, 2009, 3(10): 536-542.
- [4] Nardes A M, Kemerink M, deKok M M, *et al.* Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol [J]. *Organic Electronics*, 2008, (9): 727-734.
- [5] Wang G F, Tao X M, John H, *et al.* Modification of conductive polymer for polymeric anodes of flexible organic light-emitting diodes [J]. *Nanoscale Res Lett.*, 2009, 7(4): 613-617.
- [6] Ouyang J, Chu C W, Chen F C, *et al.* High-conductivity poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(2): 203-208.
- [7] Huang J, Miller P F, de Mello J C, *et al.* Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT:PSS films [J]. *Synthetic Metals*, 2003, 139(3): 569-572.
- [8] Aasmundtveit K E, Samuelsen E J, Pettersson L A A, *et al.* Structure of thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [J]. *Synthetic Metals*, 1999, 101(1-3): 561-564.
- [9] 张亚萍, 张建军, 耿新华, 等. 退火及掺杂对空穴传输层 PEDOT:PSS 电学特性的影响 [J]. *光电子激光*, 2009, 10(20): 1227-1331.
- [10] 王铁军, 齐英群, 徐景坤, 等. 聚乙二醇对 PEDOT:PSS 导电性能的影响 [J]. *科学通报*, 2003, 19(48): 2036-2037.
- [11] 邹辉. 导电聚合物-聚(3,4-二氧乙基噻吩)(PEDOT)在 OLED 器件中的应用 [D]. 北京: 北京交通大学硕士学位论文, 2010.
- [12] 李蛟. PEDOT:PSS 薄膜的掺杂改性及其在有机太阳能电池中的应用研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学博士学位论文, 2010.

《液晶与显示》关于作者署名的通告

针对目前论文署名比较随便, 论文作者要求增减合著者或改变排名顺序的情况时有发生, 本刊编辑部特提请文章作者注意: 论文署名是一件十分严肃的事情。在论文上署名的作者应为参与论文撰写或对论文所涉及的研究工作有贡献的人, 所有署名作者均应对文章内容负责。凡合著的文章, 投稿前应仔细斟酌, 考虑周全, 并征得所有合作者的同意, 同时应写明联系人。署名及排序在投稿后确实需要改变时, 应由联系人向编辑部出示有关合著者同意并签名(盖章)的函件。否则, 编辑部有权拒绝其要求。

《液晶与显示》编辑部