

# DDAC LB膜的电学性质研究(I)—电导率

董亚明

(华东理工大学物理系 上海 200237)

**摘要:** 沉积在聚脂基片上的表面活化剂DDAC多分子层,在不同的湿度条件下,其横向导电特性标志该表面活性剂在纤维表面处理过程中驱除静电能力的大小。由原子力显微镜(AFM)图像表明,DDAC的2,4,8多分子层薄膜上的结晶颗粒随层数的增加而增大,因此采用电导率描述其导电性质并借助薄膜电阻加以解释。对复合分子层的电导率的非线性变化除借用了半导体物理学中的渗透理论(Percolation Theory)加以解释外,还建立了线束重叠(Patch-Overlapping)模型以讨论电流渗透中的饱和现象,得出了提高相对湿度对可使流经多分子层的电流强度增加的结论同时对膜厚、湿度对电流强度的贡献及其相互制约的关系提出了理论解释。

**关键词:** 电导率; 表面活性剂; 渗透理论

**中图分类号:** O647.3

**文献标识码:** A

## 1 引言

以前已介绍了许多有关 Dioctadecyl-Demethyl-Ammonium Chloride (DDAC)的特性<sup>[1]</sup>,单分子层可以利用 L-B 技术转移到固体基片上<sup>[2,3]</sup>, Kajiyama 等成功地将 DDAC 单分子层和复合分子层沉积到聚脂材料基片上<sup>[4]</sup>,而且 DDAC 薄膜的厚度约为 3.6 nm 每层,这是采用 X 光散射<sup>[5]</sup>来确定的,这一结果展示了定量研究分子吸附机理的可能性和研究单分子及复合分子层驱除静电能力的可能性。这无疑是对 DDAC 在聚脂基片上进行电性能研究起到了极大的推动作用。许多科学家对复合膜的直流导电特性进行了系统的研究<sup>[6,7]</sup>。大多是测量金属-薄膜-金属三明治式结构的穿透薄膜的电流。薄膜的厚度发生变化,其电流的数值也在发生变化。当场强较低时,人们发现电导率与单分子层数的三次方呈线性关系。而电流与电压之间的关系则遵从欧姆定律:

$$J = \sigma \times E \quad (1)$$

式中,  $J$  为电流强度,  $\sigma$  为电导率而  $E$  为电场强度。上式适用于均匀的 LB 膜,对于非均匀膜来说可以利用方块电阻或方块电导率的原理来解决<sup>[8-11]</sup>。

尽管许多科学家致力于研究和测量 LB 膜的电导率,可是实验的稳定性和数据的可重复性始终是个难以克服的问题。如在三明治结构制作过程中,金属分子会渗透到 LB 膜的针孔或瑕疵之中<sup>[12]</sup>。这就会导致击穿或是测量上的误差。本文中所采用的是平行电极以避免上述问题。平行电极法的不足之处在于电力线是平行而不像三明治结构那样垂直于薄膜表面。因此如果 LB 膜的电导率是各向异性的,对电导率的解释就会有一定的难度。但是,作为对纤维软

化剂电性能的研究,沿薄膜表面横向研究电导率比纵向研究更有实际意义。

渗透理论早在几十年前就用来解释非晶半导体材料的导电状况<sup>[13]</sup>,有许多人尝试着用随机的方式将电导率和渗透理论结合起来<sup>[14-16]</sup>,Fisher、Pike 及 Seager 研究了随机分布的微粒与电流途径的关系<sup>[17,18]</sup>,他们还试用了不同的渗透膜型来计算电导率,在 1972 年 Pollak 进一步修正和改进了渗透模型<sup>[19]</sup>,使之可以用于解决非晶薄膜的横向电导率的测量问题,

## 2 实验方法

LB 膜的制备及 AFM 形貌图的获得均在以前的文章中已有详述<sup>[1]</sup>,聚酯 polyester 薄膜基片要在三氯甲烷溶液中浸泡 10 min,然后在乙醇中浸泡 1 min,真空蒸发一对金(Au)平行电极,而后再沉积上 DDAC 的 LB 膜,至此样品制备完成,将样品放置在一个可以保持湿度的粗真空系统当中,其外部采用了电屏蔽以抗干扰,系统的湿度是采用事先测得确定值的盐饱和和溶液来控制的,见表 1。

表 1 由饱和盐溶液获得的空气相对湿度 ( $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Table 1 The relative humidity of air above saturated salt solutions ( $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Salt	LiCl	LiNO <sub>3</sub>	NaCl
Purity	98%	98%	99.9%
RH	17%	47%	76%

大约 4~5h,系统处于一个平衡状态,施加最大值为 30 V 的直流电压,同时用凯斯利 616 型数字电表监测流经 LB 膜的电流,为了获得稳定的数据,在调整电压之后需等待 3 min 后再读数,且每次间隔都是相同的。

## 3 实验数据和讨论

电导率的测量是在聚酯基片上沉积了 2, 4, 8 DDAC 单分子层膜上进行的,并得到了  $I\sim V$  曲线(见图 1)。很清楚,相对湿度(RH)在很大的程度上影响了电压与电流之间的关系,在相同的湿度条件下有 LB 膜处的电导率比纯聚酯基片至少要高出约两个数量级。

假设 LB 膜的厚度是均匀的,使用式(1)计算出 DDAC 的平均电导率列于表 2 中。

表 2 显示出来,RH 对 DDAC 膜的电导率影响很大且电导率随相对湿度的改变而有规律地变化,这一结论与 Awakuni 及 Calderwood 所得

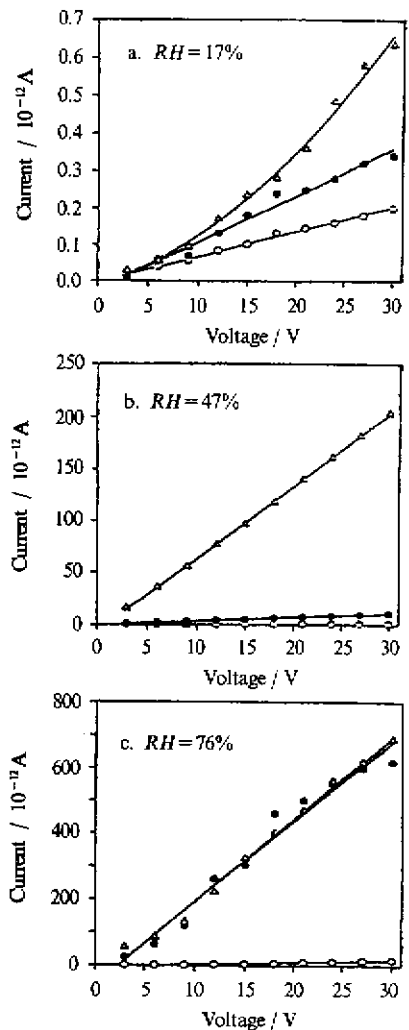


图 1 不同相对湿度下聚脂基片上的 2, 4, 8 层 DDAC 膜的  $I\sim V$  曲线

Fig. 1  $I\sim V$  curves for 2, 4 and 8 layers DDAC deposited on a polyester substrate at different RH

表2 不同相对湿度下2,4,8层DDAC膜的电导率( $T=21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $E=6\times 10^{-4}\text{ V/m}$ )Table 2 Conductivity of 2, 4 and 8 layer DDAC films at different RH ( $T=21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $E=6\times 10^{-4}\text{ V/m}$ )

RH	Conductivity / $\Omega^{-1}\text{ m}^{-1}$		
	2 layers	4 layers	8 layers
17%	$4.2\times 10^{-3}$	$3.5\times 10^{-3}$	$3.2\times 10^{-3}$
47%	$2.0\times 10^{-7}$	$1.1\times 10^{-9}$	$1.1\times 10^{-9}$
76%	$3.7\times 10^{-8}$	$6.3\times 10^{-3}$	$3.6\times 10^{-3}$

结论<sup>[8]</sup>极为相似。他们介绍了不同的相对湿度就像在物质的表面上覆盖了不同厚度的气雾状水分子并对表面的电导率施加影响。

式(1)仅仅适用于均匀LB膜的情况,然而原子力显微镜(AFM)的形貌图显示(见图2)DDAC的LB复合层的状况并非如此,因此描述这样的薄膜采用薄膜电阻似乎更为合理。薄膜电阻( $R_s$ )可表示为:

$$R_s = N \times (V/I) \quad (2)$$

式中, $I$ 为通过LB膜的电流; $V$ 为所加电压; $N$ 为电极长度与极宽之比,这里所使用的电极的 $N$ 值为40。由式(2)所得的薄膜电阻列于表3。

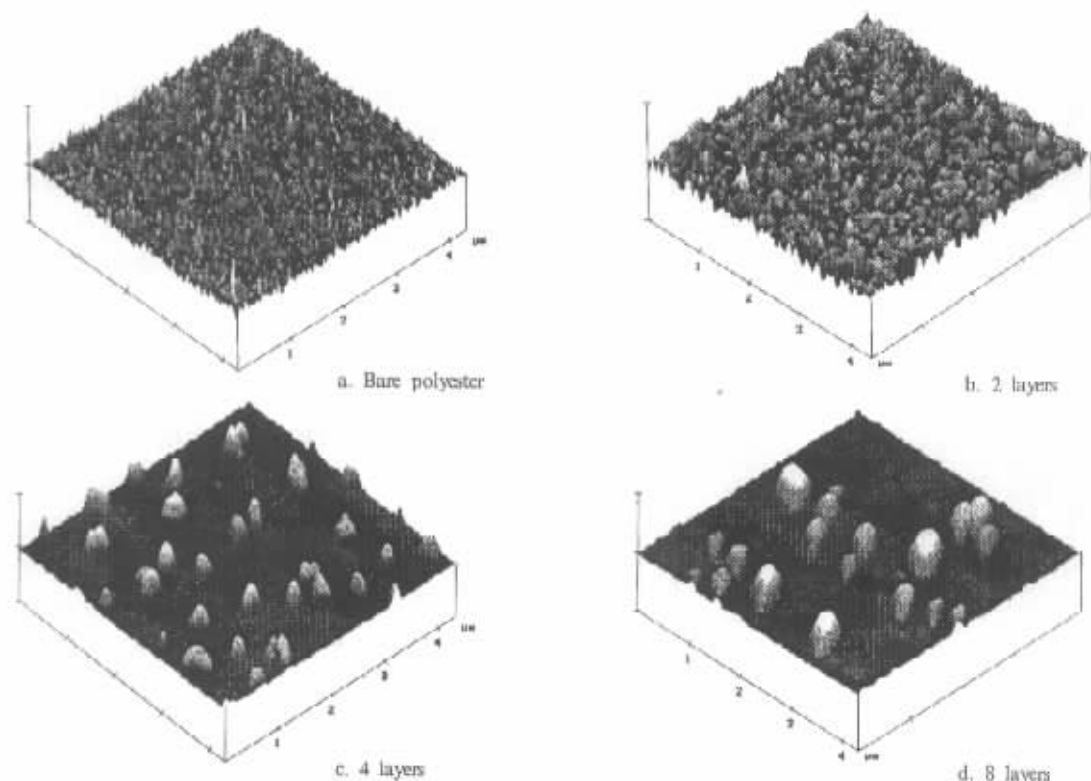


图2 聚酯基片上DDAC多分子层的原子力显微镜三维图像

Fig. 2 AFM images for DDAC deposited on polyester subjects

表3 不同相对湿度下2, 4, 8层DDAC膜的薄膜电阻 ( $T=21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V<30\text{ V}$ )Table 3 Sheet resistance for 0, 2, 4, 8 layer DDAC films at different RH ( $T=21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V<30\text{ V}$ )

RH	Sheet Resistance ( $\Omega/\square$ )				
	Layers	0	2	4	8
17%		$1.7 \times 10^{23}$	$6.1 \times 10^{15}$	$3.4 \times 10^{15}$	$2.9 \times 10^{14}$
47%		$7.0 \times 10^{16}$	$1.2 \times 10^{15}$	$1.1 \times 10^{14}$	$6.3 \times 10^{12}$
76%		$7.5 \times 10^{12}$	$1.1 \times 10^{14}$	$2.4 \times 10^{12}$	$2.0 \times 10^{12}$

如表3中的数据所示, 尽管在任何的实验条件下薄膜电阻均在  $10^{12}\Omega/\square$  之上, 从中还可以发现 DDAC 膜覆盖处的电导率还是比聚酯基片的高, 在下面的讨论中均已将纯聚酯基片对整个系统的电性质的贡献考虑在内, 因此以后不再一一说明。

如果以膜厚是均匀的为前提, 可由研究的变量中看出 DDAC 的 LB 膜在实验条件下其  $I \sim V$  的变化基本是线性的 (见图1), 这意味着电导率遵从欧姆定律<sup>[21, 22]</sup>, 同时还很清楚地反映出电导率随单分子层数和相对湿度的非线性变化关系, 例如当  $RH=47\%$  时, 8层的电导率远比2层、4层之间变化所预期的要高得多, 而当  $RH=76\%$  之时, 2层与4层之间有一个很大的跨度, 而4层与8层的电导率却几乎一样。

图2是在聚酯基片上 DDAC 薄膜 0, 2, 4, 8 层的 AFM 形貌图, 最大的结晶颗粒只能在8层膜上找到, 中等颗粒在4层膜中居多而2层膜则只有几个小的品粒, 这些品粒可能是在 LB 膜沉积或干燥过程中分子聚集形成的并导致薄膜的不均匀分布。

如文献[1]所介绍的, DDAC 分子有很强的与水亲合的能力, 在有水的情况下, 分子的头基很可能已经离子化, 这时 DDAC 的导电行为可以认为是“离子导电”, 在这方面 Honig, Careem 及 Hill 已经进行了充分的研究和论述<sup>[21, 22]</sup>, 对于 DDAC 而言, 增加膜的厚度就是增加了导电的截面积并有更多的分子离子化, 于是导致了流经 LB 膜的电流增加, 可是由 AFM 图形, 单分子层数、相对湿度与膜的导电能力以及诸多的非线性关系已经表明, 只用欧姆定律加以解释似乎有些不足, 故对所观察到的情况使用渗透理论解释更为妥贴。

LB 膜中结晶颗粒是随机分布的, 如图3所示, 这些晶粒之间很可能是以线束相连的<sup>[23]</sup>, 当线

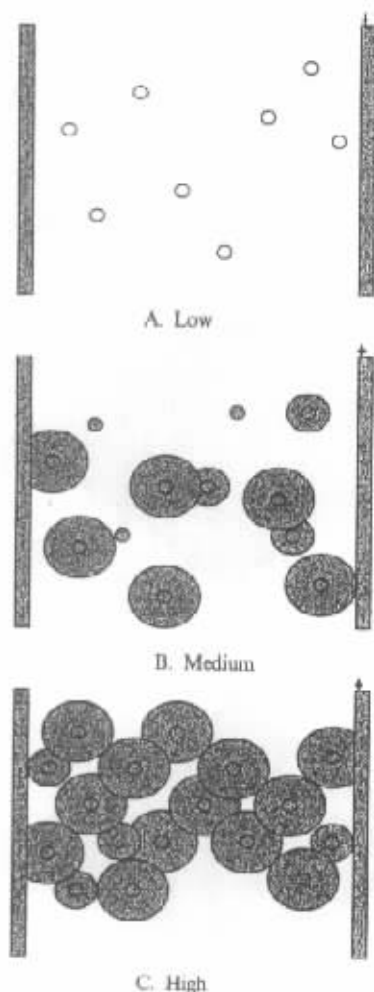


图3 线束重叠机理以及湿度对其的影响示意图

Fig. 3 Illustration of the mechanism of patch-overlapping affected by ambient RH

束连接最大半径提高 10% 所测样品的电渗透率由 0 升至 1, 这告诉我们一旦连接最大半径提高 10%, 电渗透线束就达到饱和。对于 DDAC 样品来说, 线束连接是很容易由水分子引起表面活性剂扩散来获得(见图 3C), 这些临时性线路会提高连接最大半径从而提高了 LB 膜的导电率。可是该半径的持续升高会导致电渗透的饱和。

对于聚酯基片上的 2 层膜来说, 其表面仅有很少的晶粒且较为平整。同时由于聚酯基片经清洗后, 其表面是憎水性的。因此 2 层 LB 膜的最上表面也应是憎水性的。在这样的表面上就很难形成一层连续水膜, 其电线束之间的连接也几乎成为不可能。如此电流很低是在意料之中的。

4 层膜上晶粒增多, 晶粒表面上的分子在水的驱动下散开, 原来憎水的 LB 膜表面上形成面积很小的一片片亲水区域继而形成水膜<sup>[2]</sup>。线束在这些区域间随机地形成, 从而提供了更多的机会使电流通过 LB 膜, 因此可以预见, 提高相对湿度会使电流增加而且是非线性地增加。

8 层膜上的晶粒更多, 其电流随 RH 的提高而增加。有趣的是, 当  $RH=76\%$  时, 电流并不像预期的那样高, 如图 1C 所示, 4 层膜与 8 层膜的  $I \sim V$  曲线几乎相同。其可能的解释为: 在  $RH=76\%$  时 4 层和 8 层膜的线束趋于饱和并导致电渗透的饱和。因而大幅度地提高通过 LB 膜的电流已是不可能的。

当  $RH=17\%$  时, 由于湿度较低, 线束对薄膜的影响也较低, 故电导率只与膜的厚度有关。因此图 1a 显示出电流与层数的同步增长。而当  $RH=47\%$  时, 线束开始影响到晶粒最大的 8 层膜, 其电流要远大于线束连接半径尚未得到充分扩大的 2 层和 4 层。图 1b 显示出通过 2 层、4 层的较小电流, 而通过 8 层的电流却很大。在相对湿度达到 76% 时, 除了膜最薄且晶粒少的 2 层还未能有较大的电流通过外, 4 层、8 层均已达到电渗透的饱和。因此电流的巨大差异体现于 4 层、8 层与 2 层之间, 见图 1c。

## 4 结 论

当场强较低且相对湿度  $RH=17\%$ 、 $47\%$  和  $76\%$  时 LB 膜上所施加电压与通过电流呈线性关系。就洁净聚酯基片而言, 其电导率比覆有 DDAC 薄膜的电导率要低两个数量级。相对湿度对流经 DDAC 薄膜的电流大小起着主要的作用。电渗透理论充分地解释了电导率与  $RH$  之间的非线性关系。

## 参 考 文 献

- [1] Taylor D M, Dong Y M, Jones C C. *Thin Solid Films*, 1996, **284**: 130
- [2] Bonosi F, Gabrielli G. *Colloid and Surf.*, 1991, **52**: 277
- [3] Petrov J G, Mobius D, Angelova A. *Langmuir*, 1992, **8**: 201
- [4] Kajiyama T, Kumano A, Takayanagi M, Kunitake T. *Chem. Lett.*, 1999, **99**: 999; *Chem. Soc. Jap.*, 1984: 915
- [5] Clint J H. *Surfactant Aggregation*, Blackie Glasgow, 1992
- [6] Mann B, Kuhn H. *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**: 4398
- [7] Honig E P. *Thin Solid Films*, 1976, **33**: 231

- [8] Valdes L B. *Proc. IRE.* , 1954, **42**: 420
- [9] White A M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* , 1981, **14**: L1
- [10] Neiw A, Breuer H, Koch W, Mimkes J. *Thin Solid Films*, 1982, **87**: 167
- [11] Choma Jr H. *IEEE Tran. Elec. Dev.* , 1985, **ED-32**(4): 845
- [12] Roberts G G. *Langmuir-Boodgett Films* , Plenum Press New York & London, 1990
- [13] Miler A, Abrahams E. *Phys. Rev.* , 1960, **120**: 745
- [14] Wintle H J. *J. Phys. C: Solid State Phys.* , 1975, **8**: 2473
- [15] Wintle H J. *Solid State Communications*, 1975, **17**: 755
- [16] Wintle H J, Puhach P A. *J. Stat. Phys.* , 1978, **18**: 557
- [17] Finisher M E. *J. Mathe. Phys.* , 1961, **2**: 620
- [18] Pike G E, Seager C H. *Phys. Rev. B*, 1974, **10**: 1421
- [19] Pollak M. *J. Non-Cryst. Solids*, 1972, **11**: 1
- [20] Awakuni Y, Calderwood J H. *J. Phys. D: Appl. Phys.* , 1972, **5**: 1038
- [21] Whitmer R M. *Electromagnetics* , Prentice-Hall, INC. New York, 1954
- [22] Seely S, Poularikas A D. *Electromagnetics* , Marcel Dekker, INC. New York and Basel, 1979
- [23] Careem M A, Hill R M. *Thin Solid Films*, 1978, **51**: 363
- [24] Spink J A. *J. Colloid Interface Sci.* , 1976, **23**: 9

## Electrical Properties of L-B Multilayers of DDAC (I)— Conductivity

Dong Yaming

(Physics Department, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** The capability of lateral dissipating static charge characterizes the electrical properties of a fabric softener that can be absorbed on fabric surfaces as mono-layer or multi-layers after washing. The DDAC LB multi-layers have been deposited onto thin polyester substrates. Under different relative humidities, the lateral conductance have been measured and non-linear results have been obtained. The atomic force microscopy (AFM) images show non-uniformity of DDAC multi-layers which may result in the non-linear relationships between lateral conductance and relative humidities (RH) ambient. Based on the data of current and voltage applied, the sheet resistance of deposited DDAC films have been calculated. Percolation theory and patch-overlapping models at different RH have been employed to interpret these non-linear relationships for DDAC multi-layers. It has been found out that the current flowing through the multilayers is controlled by relative humidities and the relationship between the thickness of the multilayers and the RH also does great contribution to the lateral conductance. Based on these, a theoretical explanation and analysis have been given.

**Key words** Conductivity, Surfactant, Percolation theory