

· 电子信息材料与器件 ·

纳米VO₂/PEDT复合膜的制备及阻温特性的研究

王波, 叶芸, 曾红娟, 吴志明, 蒋亚东

(电子科技大学光电信息学院 成都 610054)

【摘要】将纳米VO₂粉体与聚3,4-乙撑二氧噻吩复合, 制备出一种新型的负电阻温度系数特性的聚合物基复合材料。通过计算复合膜简化模型的等效电阻网络, 结果表明串联电阻结构有利于复合膜表现出高电阻相二氧化钒的电阻温度特性。同时, 由于掺杂过的VO₂粉体相和聚3,4-乙撑二氧噻吩导电聚合物相的共同作用, 这种复合膜的电阻随温度变化量可达到一个数量级以上。最后, 给出了复合膜的扫描电子显微镜图像结构。

关键词 复合膜; 纳米VO₂; 负电阻温度系数; 聚3,4-乙撑二氧噻吩
中图分类号 TB332; TP211.5 文献标识码 A

Preparation and Temperature Coefficient of Resistance Characteristics of Nano-VO₂/PEDT Composite

WANG Bo, YE Yun, ZENG Hong-juan, WU Zhi-ming, JIANG Ya-dong

(School of Opto-Electronic Information, University Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract In this paper, the preparation and Temperature Coefficient of Resistance (TCR) characteristic of nano-VO₂ powder/ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite is described. A simplified model of equivalent resistance of the composite was given and the results of calculation showed that the structure of series resistance led to the Negative Temperature Coefficient (NTC) characteristic of the composite, which was owned by the high resistance ingredient of the composite. The test results of resistance showed a change of above one order of magnitude due to the cooperation of the doped nano-VO₂ powder and the electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). The surface morphology of films were studied by scanning electron microscope.

Key words composite; nano-VO₂; negative temperature coefficient of resistance; poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

功能复合材料是近年来电子材料研究的热门方向之一, 由过渡金属氧化物相与高分子绝缘相组成的复合材料的研究成果屡见报导, 而本文所研究的纳米VO₂与高分子导电相复合的材料具有负电阻温度系数特性。这种新型的复合材料不但具有VO₂的电阻温度特性, 而且还具有高分子载体特性, 因此, 更加方便、可靠, 可在更多的领域得到应用。

1 原料特性

1.1 纳米VO₂的电学性能

VO₂是一种相变型金属氧化物^[1], 随温度的升高, 在相变温度($T_c=68^\circ\text{C}$)发生从低温单斜结构向高温四方金红石结构的转变, 同时, 电阻率和红外透光率也会突变^[1-2]。近年来的研究发现纳米VO₂粉体材料可显著减小相变时的应力, 电阻突变量和光透过率均增加^[1,3]。与薄膜材料相比, 它具有更广阔的

应用领域。纳米VO₂的电阻随温度的变化关系与薄膜材料相同, 在相变点处发生电阻的突变, 在温度的循环中存在热滞现象^[4], 如图1所示。

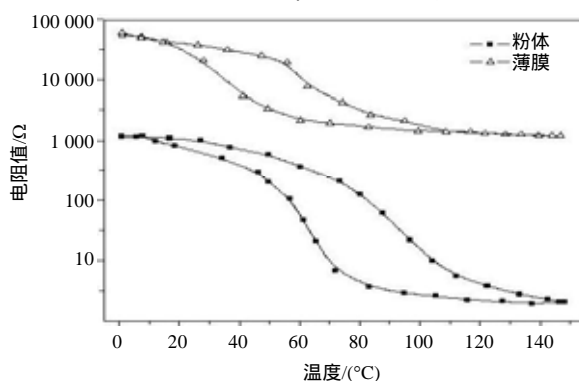


图1 两种状态VO₂的阻温特性曲线

1.2 聚(3,4-乙撑二氧噻吩)的特性

在20世纪80年代后期, 德国拜尔公司成功地开

收稿日期: 2005-09-16

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-04-0896)

作者简介: 王波(1978-), 女, 硕士, 主要从事材料物理与化学方面的研究。

发了一种新的聚噻吩衍生物:聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDT)。其主链结构如图2所示^[6]。

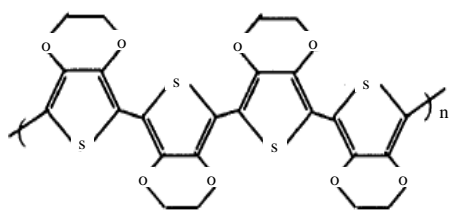


图2 PEDT主链结构

作为一种导电聚合物, PEDT膜具有非常突出的特性, 如电导率高(可以达到550 S/cm), 具有比较好的光、热稳定性和抗水解性, 工艺简单, 易于加工等^[7]。它的主要应用领域包括用于塑料的抗静电涂层、玻璃的抗静电涂层、静电喷涂、印刷电路板(PCBs)的通孔镀覆、固态电解电容器阴极材料^[8]、气敏传感器和生物传感器等。

2 实验

PEDT单体Baytron M、氧化剂Baytron C: 德国拜耳公司提供; 丙酮(分析纯)、异丙醇(分析纯): 成都科龙化工试剂厂提供; 纳米VO₂粉体: 由sol-gel法制得。本文采用化学氧化聚合法, 先将单体M和氧化剂C经溶剂稀释后按比例混合, 然后加入一定量的纳米VO₂粉体, 搅拌后, 将溶液在5 气氛中静置30 min, 然后把洗好的玻璃基片投入, 5 min后取出, 放入50 的烘箱烘4 h后成膜。将样品放入自制的夹具, 置于ESL-02KA高低温试验测试箱中, 测量电阻温度特性。数据由Keithley2700多功能数据采集系统采集, 用AMRAY-1000B型扫描电子显微镜摄取照片来分析薄膜表面形貌。

3 结果与讨论

3.1 复合膜的电阻温度特性

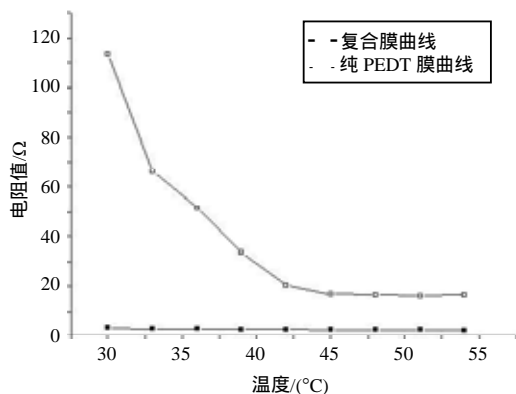
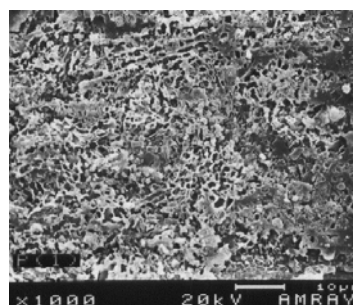


图3 复合膜与纯PEDT膜的阻温特性曲线

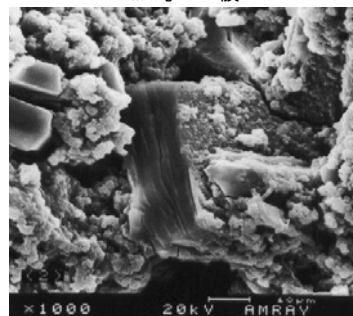
图3所示为复合膜与纯PEDT膜的阻温特性的比较。复合膜在30 ~40 温区表现出明显的负电阻温度系数的特性, 其转变温度为42 左右, 相变量达一个数量级。而以相同试验条件制备的纯PEDT膜热稳定性很好, 因此, 复合膜的电阻温度特性主要由纳米VO₂贡献。

3.2 复合膜的电镜观察

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察表明: 实验制备的纯PEDT膜的微观表面呈絮状, 结构比较疏松, 存在许多空隙, 如图4a所示; 复合膜中的纳米VO₂颗粒呈长方体结构, 外表被PEDT所包裹, 如图4b所示。



a. 纯PEDT膜



b. 复合膜

图4 复合膜与纯PEDT膜SEM像(×1 000)的比较

理想状态下, 复合膜的等效电阻可以由串、并联结构电阻网络表示。 R_T 为复合膜等效电阻; R_{01} 为复合膜串联结构总电阻; R_{02} 为复合膜并联结构总电阻。其中, 串联结构表达式为:

$$R_{01} = V_1 R_1 + (1 - V_1) R_2 \quad (1)$$

并联结构表达式为:

$$\frac{1}{R_{02}} = \frac{V_1}{R_1} + \frac{(1 - V_1)}{R_2} \quad (2)$$

式中 R_1 为复合膜高电阻相的电阻; R_2 为复合膜低电阻相的电阻; V_1 为高电阻相的体积百分比。当 $R_1 \gg R_2$ 时:

$$R_{01} \approx V_1 R_1 \quad (3)$$

$$R_{02} \approx \frac{R_2}{(1 - V_1)} \quad (4)$$

因此, 如果复合膜的电阻以串联结构为主, 则主要表现高电阻相的电阻特性; 若以并联结构为主, 则主要表现低电阻相的电阻特性。实验所制的复合膜的负电阻温度系数特性可能是由于在复合膜的等效电阻网络中, 串联电阻状态占据重要地位, 从而表现出高电阻相VO₂的阻温特性。

研究表明经过掺杂的VO₂虽然降低了相变温度, 但由于杂质能级的引入严重降低了半导体相的电阻率, 而对金属相的电阻率影响不大, 从而大大降低了转换温度处电阻率的变化^[9]; 再加上复合膜中的聚合物导电相的影响, 导致复合膜电阻的相变数量级与纳米VO₂粉体的相比, 有一定程度的降低。

4 结论

本文制备的纳米VO₂和PEDT的复合膜在30 ~ 40 温区表现出明显的负电阻温度系数特性。通过计算简化模型的电阻表明当复合膜的电阻为串联结构时, 则主要表现高电阻相的电阻特性。由于掺杂和导电聚合物相的作用, 复合膜的电阻突变量比VO₂的有一定程度地降低。

本文制备的复合膜不仅具有VO₂的相变特性, 其相变区域更接近室温状态, 而且由于PEDT突出的导电聚合物特性, 使其具有非常广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] GUINETON F, SAUQUESB L, VALMALETTE J C, et al. Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO₂: electrical and infrared properties[J]. J Phys. Chem. of Solids, 2001, 62: 1229-1238.
- [2] KIVAISI R T, SAMIJI M. Optical and electrical properties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions[J]. Sol Ene. Mat & Sol Cel, 1999, 57: 141-152.
- [3] GUINETON F, VALMALETTE J C, GAVARRI J R. Nanocrystalline vanadium dioxide:synthesis and mid-infrared properties[J]. Opt Mater, 2000, 15: 111-114.
- [4] 黄维刚, 林 华, 涂铭旌. 纳米VO₂粉体的制备及性能和应用[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 67-69.
- [5] GOODENOUGH J B. The two components of the Crystallographic Transition in VO₂[J]. Solid State Chem., 1971, 3: 450-490.
- [6] 易 捷, 谢原寿, 苏国钧. 聚(3,4-乙撑二氧噻吩)的合成与应用[J]. 电子元件与材料, 2003, 22(8): 41-44.
- [7] 陈湘宁. 导电聚合物BAYTRONR及其在固体电解电容器上的应用[J]. 电子元件与材料, 2000, 19(3): 35-36.
- [8] BOUGUETTAYA M, VEDIE N, CHEVROL C. New conductive adhesive based on Poly(3, 4-ethylene dioxythiophene)[J]. Synthetic Metals, 1999, 102: 1428-1431.
- [9] 袁宁一, 李金华, 林成鲁. 氧化钒薄膜的结构、性能及制备技术的相关性[J]. 功能材料, 2001, 32(6): 572-575.

编辑 漆 蓉

(上接第823页)

- [6] MENEZES A J, VANSTONE S A. Elliptic curve cryptosystems and their implementations[J]. Journal of Cryptology, 1993, 6(4): 209-224.
- [7] AYDOS M, SAVAS E, KOC C K. An elliptic curve cryptography based authentication and key agreement protocol for wireless communication[C]//2nd International Workshop on Discrete Algorithms and Methods for Mobile Computing and Communications. Dallas, Texas: [s.n], 1998.

- [8] 秦志光, 张险峰, 周世杰, 等. 基于ECC的门限数字签名方案及其安全性[J]. 电子科技大学学报, 2005, 34(1): 109-112.
- [9] 徐秋亮. 改进门限RSA数字签名体制[J]. 计算机学报, 2000, 23(5): 449-453.
- [10] 刘木兰, 周展飞, 陈小明. 密钥共享体制[J]. 科学通报, 2000, 45(9): 897-898.

编辑 黄 莘