

PEDT导电聚合物气敏特性研究

王 勉¹, 谢光忠^{1,2}, 太惠玲¹, 蒋亚东^{1,2}

(1. 电子科技大学光电信息学院 成都 610054; 2. 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

【摘要】采用化学聚合法制备了导电聚合物3,4-乙烯二氧噻吩膜,利用扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱法对薄膜的光学成分及形貌进行了分析。采用叉指电极结构研制出了3,4-乙烯二氧噻吩薄膜气体传感器,研究了3,4-乙烯二氧噻吩薄膜气体传感器对有毒气体NO₂和NH₃的敏感特性以及其自身的温度特性。结果发现,3,4-乙烯二氧噻吩薄膜气体传感器对低浓度的NO₂和NH₃都具有很好的敏感特性。该文还对3,4-乙烯二氧噻吩薄膜对NO₂和NH₃两种气体的敏感机理进行了详细的讨论。

关键词 导电聚合物; 气体传感器; 氨气; 氧化氮; 3,4-乙烯二氧噻吩

中图分类号 TP212

文献标识码 A

Study on Conducting Polymer PEDT Used as a Gas Sensor Material

WANG Mian¹, XIE Guang-zhong^{1,2}, TAI Hui-ling¹, JIANG Ya-dong^{1,2}

(1. School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054;

2. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract The conducting polymer Poly 3,4-Ethylene Dioxy Thiophene (PEDT) thin films was prepared by chemical polymerization. Fourier transform infrared and Scanning Electron Microscope (SEM) were used to characterize its optical property and morphology. A gas sensor using PEDT thin film was fabricated with the assistance of interdigitated electrodes. The sensitivities of the prepared sensor to toxic NO₂ and NH₃ and its temperature property were studied. Results show that PEDT thin film sensor is very sensitive to NO₂ and NH₃ of low concentrations. And the sensitive mechanisms of PEDT thin film to toxic gases NO₂ and NH₃ were also discussed in detail in the paper.

Key words conducting polymer; gas sensor; NH₃; NO₂; Poly 3,4-Ethylene Dioxy Thiophene

自1977年导电聚合物被发现以来,世界各国掀起了研究导电聚合物的热潮。大量研究表明,各种共轭聚合物经掺杂后都能变为具有不同导电性能的导电聚合物。具有代表性的共轭聚合物有聚乙烯、聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚对苯等。

导电聚合物的突出优点是既具有金属和无机半导体的电学和光学特性,又具有聚合物柔韧的机械性能、可加工性和化学氧化还原活性。这些特点决定了导电聚合物材料在未来的有机光电子器件和电化学器件的开发和应用中将发挥重要作用。20世纪80年代后期,德国拜耳公司成功研制开发出一种新型的导电聚合物3,4-乙烯二氧噻吩(Poly 3,4-Ethylene Dioxy Thiophene, PEDT),它的导电性能非常好,最高可以达到550 S/cm^[1],比目前的一般导电聚合物的导电性能都好很多倍^[2],而且PEDT膜导电性能比较稳定,是电性能最为稳定的高聚物^[3]。目前, PEDT

已广泛应用于通孔线路板涂层^[4]、传感器^[5]、充电电池^[5]、光电二极管^[5]、固体电解电容^[6-7]等方面。

本文采用化学聚合法在金叉指电极上制作一层PEDT膜^[8],并测试其对NO₂气体以及NH₃气的敏感特性。

1 实验部分

试验步骤主要有:(1)平面叉指电极的制备。(2)PEDT敏感膜的合成和制备。(3)传感器的气敏特性测试。

1.1 平面叉指电极的制备

因为PEDT为有机聚合物材料,其电阻率较高,所以要选用电极间距小而相对面积大的平面叉指电极,电极间距1 mm、宽1 mm,共10对,单指长14 mm,电极材料为金,基板为载玻片。

试验采用型真空蒸镀制膜机,真空度为3×10⁻³

收稿日期: 2005-07-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60372002)

作者简介: 王 勉(1981-),男,硕士,主要从事气体传感器方面的研究。

Pa, 源基距20 cm, 蒸发电流为130 A。先在基板上蒸镀一层Ni, 再在其上蒸镀金。

1.2 PEDT敏感膜的合成和制备

PEDT是由单体聚合而来的, 其单体结构和聚合反应分别如图1、图2所示^[9]。

制备PEDT敏感膜采用化学聚合法^[10], 先把丙酮和异丙醇按比例混合作为反应溶剂, 然后依比例加入聚合单体EDT、氧化剂和少量促剂。反应在常温(或低温)下进行, 30 min后把处理好的干净玻璃基片浸入到反应液中, 静置3 min, 使溶液与基片表面充分接触, 最后取出基片, 室温条件下驱溶成膜。



图1 PEDT单体结构式

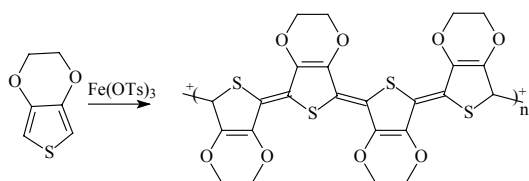


图2 PEDT聚合反应

1.3 气敏特性测试方法

测试装置如图3所示, 所采用的仪器为德国Keithly2700数据采集仪及其配套软件、微型电子计算机、氮气钢瓶、NO₂钢瓶和NH₃钢瓶。测试气体以氮气为稀释气体, 在测试时通入氮气进行稀释, 以达到相应的浓度。进气口用橡胶塞密封, 导气管通过橡胶塞插入测试室, 其边缘用真空脂密封, 采用静态配气, 每次用针管抽取测试气体注入测试室。

测试步骤如下:

- (1) 首先测试其在空气中的电阻, 再通入氮气, 驱除空气, 待数据稳定后, 录其在纯氮气中的电阻。
- (2) 注入定量的测试气体, 并开始纪录数据, 等待数据稳定后, 停止记录。

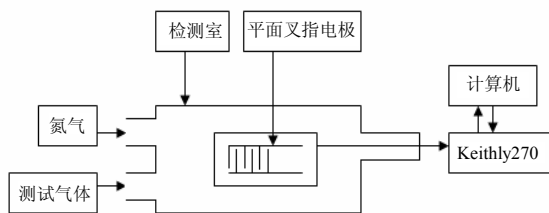


图3 传感器测试装置

2 性能测试与分析

PEDT是一种电子型导电聚合物材料^[11], 其导电性主要由其结构中聚合形成的线性共轭 π 电子体系产生, 即由单双键间隔形成不饱和 π 键的长链。这种体系中能级间隙很小, 电子或空穴相比普通饱和聚合物容易迁移, 容易与适当的电子给体或电子受体发生电荷转移, 因此PEDT在接触到容易失电子或得电子的气体分子时, 就会发生电荷转移, 产生类似于掺杂的效应, 改变载流子浓度, 导致电阻发生相应的变化。而在共轭长链之间, 当链与链距离很近时, 主要靠跃迁产生电子或空穴的移动来导电, 因而导电主要发生在一维主链方向。

在实验中, 通过调整反应条件和单体氧化剂配比, 可以提高其导电能力, 使其更容易表现出电阻的变化。扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)分析如图4所示。图中, 实验制备出的PEDT膜表面布满细微小孔, 这种膜的表面可以增大比表面积, 有利于吸附气体, 并使气体深入膜层内部, 提高敏感性。

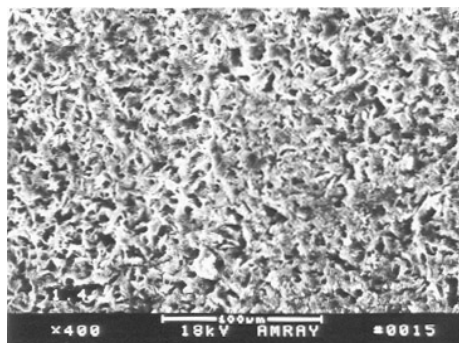


图4 扫描电子显微镜下PEDT膜的表面形貌

本文利用傅里叶变换红外光谱法测定了PEDT膜的红外吸收光谱图, 并对其主要的特征峰进行了分析, 如图5所示。图中, 685 cm^{-1} 为噻吩环的变形振动吸收峰; 1 509 cm^{-1} 、1 425 cm^{-1} 为环的伸缩振动吸收峰; 1 090 cm^{-1} 为噻吩环上亚乙二氧基的醚键吸收峰; 1 184 cm^{-1} 为一些掺杂剂的吸收峰。在制备PEDT膜时使用的掺杂剂有三氯化铁, 其属于电子接受型的p-掺杂剂。

NO₂分子易得电子, 当其 PEDT膜层接触时, 可能会与PEDT的共轭 π 电子体系发生相互作用, 电子由PEDT向NO₂中转移, 相当于在PEDT中注入了很多空穴^[7], 使其空穴浓度提高, 因而导电性提高, 电阻下降。如图6、7所示, 起始浓度的NO₂注入后, 电阻降低。但是随着NO₂浓度的增加, 氧化时间的

延长,氧化程度也极大的增加,会改变PEDT原来氧化态和还原态混杂的状态,使其都处于更高的氧化态,因而使其电阻增大。由图6、图7可以看出,继续增加NO₂的浓度,电阻不断升高。

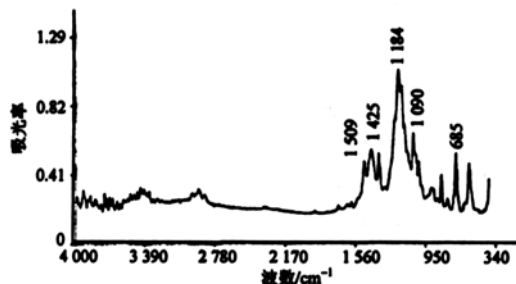


图5 PEDT膜的红外吸收光谱图

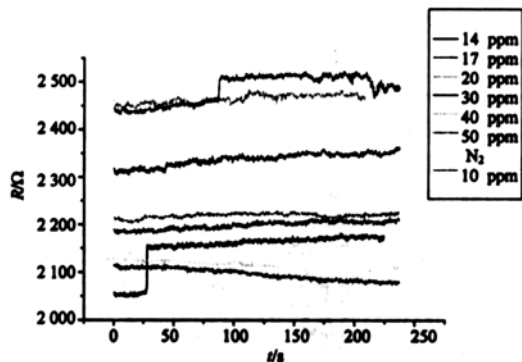


图6 PEDT对不同浓度的NO₂随时间的响应

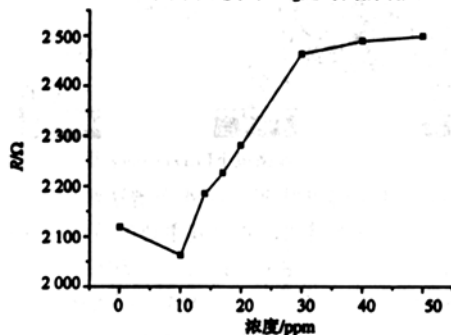


图7 不同浓度NO₂下PEDT电阻的变化

实验同时测试了PEDT对氨气的敏感特性,如图8所示。由于氨气分子易于失去电子,当氨气分子吸附到膜层上时,会使PEDT的氧化态得到电子,复合了其中的空穴,降低了PEDT的导电性,使其电阻增加,这也符合图8所表现出来的曲线走势。随着气体浓度的增加,当表面的氧化态已经被吸附的氨气复合完全之后,随着吸附氨气的增加,相当于给体系中注入了电子,使得导电性增加,电阻变小。随着

所有表面态都被吸附的氨气占据之后,气体分子进一步向膜层内部扩散,与膜层内部的氧化态复合,使得导电性再次下降。

最后测试了PEDT薄膜的电阻温度特性,如图9所示。随着温度上升,PEDT膜内电子或空穴的热运动增加,有更多的几率脱离原位的束缚,在导电链上运动或者跃迁到相邻的分子链上,相当于增加了导电粒子,因而导电性增强,电阻下降。当温度进一步升高,在固定方向上运动的电子或空穴流的密度减小,导致固定方向上的电流减小,表现出电阻升高。

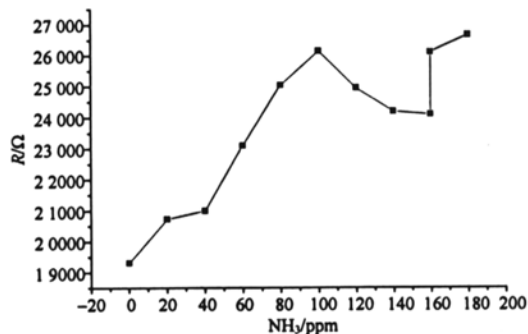


图8 在不同浓度的氨气中PEDT电阻的变化

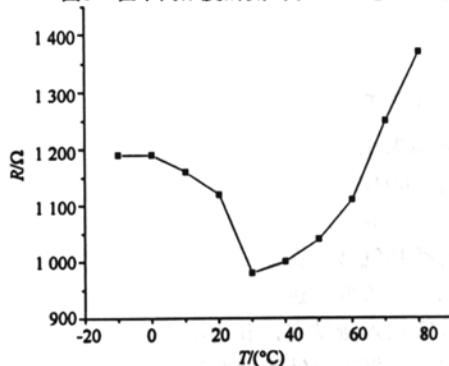


图9 PEDT电阻随温度变化

3 结果与讨论

本文主要得到结论:利用化学氧化法制作了PEDT敏感膜,并对其进行了分析及表征。通过试验发现,PEDT处于氧化还原状态混杂时导电性较好,被过度氧化或还原,其导电性都要变差。由于制备出来的膜本身混杂氧化和还原态,所以接触到两种气体,就会被氧化或者还原,因而电阻都相应升高。实验表明,PEDT膜对于10~30 ppm范围内的NO₂具有较好的敏感性和线性范围,且对于0~100 ppm范围内的氨气也具有较好的敏感性和较低浓度时的线性度。可以看出,电子导电型聚合物PEDT,对于氨

化性或者还原性气体具有敏感特性, 很有可能作为气体敏感材料得到应用。

参考文献

- [1] 牛林, 陈晓, 魏丰华, 等. 导电聚合物的结构和性能表征方法[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(1): 91-98.
- [2] BOUGUETTAYA M, VEDIE N, CHEVROL C. New conductive adhesive based on Poly(3,4-ethylene dioxathiophene)[J]. Synthetic Metals, 1999, 102: 1428-1431.
- [3] 陈湘宁. 导电薄膜BAYTRON及其应用[J]. 化工新型材料, 1999, 27(9): 36-37.
- [4] KINGSBOROUGH H R P, SWAGER T M. Polythiophene hybrids of transition-metal Bis(Saliaylidenimine)s: Correlation between structure and electronic properties[J]. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121(38): 8825-8834.
- [5] ARIAS A C, GRANSTROM M, PETRITSCH K. Organic

- photodiodes using polymeric anodes[J]. Synth. Met., 1999, 102(1-3): 953-954.
- [6] 陈湘宁. 导电聚合物BAYTRON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.
- [7] LARMAT F, REYNOLDS J R, QIU I J. Polypyrrol as a solid electrolyte for tantalum capacitors[J]. Synth. Met., 1996, 79(3): 229-233.
- [8] 余道建, 沈瑞琪. NO₂气体传感器敏感材料[J]. 传感器技术, 2001, 20(4): 1-5.
- [9] 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): 42-45.
- [10] 周红阳. 导电聚合物PEDT酶电极的制备及特性研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2005.
- [11] 封伟, 项显红, 韦玮. π 共轭导电高分子材料的研究进展及存在问题[J]. 化工新型材料, 1998, 6: 13-19.

编辑 漆蓉

(上接第662)

3 结论

用溶胶凝胶法在N型硅、P型硅、石英、铂金、镍五种衬底上制备了LiTaO₃薄膜; 实验发现少量掺杂环氧树脂能改善LiTaO₃溶胶对衬底粘附性和薄膜成膜的均匀性, 但却使LiTaO₃薄膜出现部分粒子团聚现象。在镍衬底上制备LiTaO₃薄膜, 研究了衬底与薄膜厚度的关系, 薄膜厚度在0.2 μm 以下可以看到衬底的XRD峰值强度, 厚度在0.2 μm 以上, 衬底的XRD峰值强度几乎不出现, 说明衬底对薄膜的结晶取向有重要影响; 研究了不同衬底对LiTaO₃薄膜结晶晶向的影响, 发现N型硅、P型硅、石英衬底上制备的LiTaO₃薄膜为多晶薄膜, 在(012)、(104)晶向上XRD强度较大; 铂金衬底生长的LiTaO₃薄膜在(012)晶向有非常强的择优取向性; 在镍衬底上制备的LiTaO₃薄膜的C轴择优结晶取向系数为0.082, 比其他四种衬底大得多, 表明使用镍衬底生长的LiTaO₃多晶薄膜具有更好的C轴择优取向性。

参考文献

- [1] NORKUS V. Pyroelectric infrared detectors based on lithium tantalate: state of the art and prospects[C]//Proc of SPIE. Etienne: [s. n.], 2004, 5251: 121-128.
- [2] KOHLI C H, MOSER J, PRASAD K, et al. Characterization of lithium tantalite thin films sputter-deposited onto RuO₂/Si substrates[J]. Microelectronic Engineering, 1995, 29: 201-

204.

- [3] PLEHNERT C, NORKUS V, MÖHLING S, et al. Reactive ion beam etching of lithium tantalite and its application for pyroelectric infrared detectors[J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 74-75: 932-936.
- [4] WERNBERG A, BRAUNSTEIN H G, GYSLING J H. Improved solid phase epitaxial growth of lithium tantalate thin films on sapphire, using a two-step metalorganic chemical-vapor deposition process[J]. Appl Phys Lett, 1993, 63(19): 2649-2651.
- [5] ZHANG D Y, HUANG D G, HE Y Q. Intelligent temperature control strategy for LiTaO₃ thin films deposition process[C]//IEEE International Conference Intelligent Machtronics and Automation. Chengdu: [s. n.], 2004: 339-344.
- [6] KAO C M, LEE S M, WANG M C, et al. Properties of LiTaO₃ thin films derived by a diol-based sol-gel process[J]. Jpn J Appl Phys, 2002, 41: 2982-2986.
- [7] GONZÁLEZ H A, SIMÕES A Z, ZAGHETE A M, et al. Effect of preannealing on the morphology of LiTaO₃ thin films prepared from the polymeric precursor method[J]. Materials Characterization, 2003, 50: 233-238.
- [8] ZHANG D Y, HUANG D G, DONG Z. Design and fabrication of pyroelectric infrared detector based on sol-gel derived LiTaO₃ thin film[J]. Opto-Electronic Engineering, 2006, 33(12): 113-118.
- [9] 张德银, 黄大贵, 李金华, 等. ITO衬底上LiTaO₃薄膜的制备与介电特性[J]. 红外与毫米波学报, 2007, 26(3): 161-164.

编辑 税红