

Электропроводность смешанных структур на основе сопряженных органических материалов и оксидов металлов при адсорбции летучих органических соединений

© А.С. Комолов, Н.Б. Герасимова, Э.Ф. Лазнева, С.Н. Ахремчик

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: akomolov07@ya.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 29 декабря 2008 г.)

Приводятся результаты исследования электрофизических характеристик пленок на основе сопряженных органических молекул фталоцианина меди (CuPc) и производной перилена 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid dianhydride, смешанных с микрочастицами TiO_2 и наночастицами SnO_2 . Значения удельного сопротивления исследованных смешанных пленок находились в пределах от $5 \cdot 10^8$ до $5 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Для исследования электропроводности при адсорбции на поверхности исследуемых пленок использовали пары воды и летучих органических соединений: этанола, аммиака, толуола и ацетона при давлении в пределах от 10^{-1} до 10 Па. Адсорбция паров ацетона и толуола не вызвала значительных изменений электропроводности пленок, в то время как экспозиция к парам воды, этанола и аммиака приводила к обратимому многократному увеличению электропроводности исследованных пленок. В случае смешанных пленок CuPc/ TiO_2 электропроводность при адсорбции паров аммиака превышала исходную приблизительно в 2500 раз. Обсуждаются механизмы наблюдавшихся изменений электропроводности с учетом увеличения электронной плотности в пленках за счет электронного обмена с адсорбированными молекулами восстанавливающих газов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 08-03-00270).

PACS: 73.61.Ph, 73.61.Le, 72.80.Tm

1. Введение

Исследование влияния процессов адсорбции летучих органических соединений (ЛОС) на электрофизические свойства некристаллических полупроводниковых пленок в последние годы привлекает значительный интерес, связанный с развитием высокочувствительных химических газовых сенсоров [1–4]. Значительное распространение получили датчики на основе оксидов металлов, таких как SnO_2 и TiO_2 , электропроводность которых увеличивается в результате адсорбции молекул восстанавливающих газов [1,2]. Обратимая адсорбция газовых молекул на поверхности оксидов металлов наблюдается обычно при температурах, превышающих 150°C . Наряду с оксидами металлов для разработки высокочувствительных химических сенсоров используются сопряженные органические молекулы и полупроводниковые полимеры [3–6]. Модификация поверхности оксидов металлов покрытиями на основе сопряженных органических молекул может сопровождаться поверхностными химическими реакциями, что приводит к изменению свойств материала в приповерхностной области. Хорошо известны фотовольтаические устройства на основе интерфейсов оксидов металлов с сопряженными органическими пленками [7,8]. В них сильное электрическое поле на интерфейсе между органическим и неорганическим материалом способствует эффективной диссоциации экситонов.

Тонкие и ультратонкие пленки фталоцианина меди (CuPc) и производной перилена 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid dianhydride (PTCDA) (рис. 1) исследо-

ваны достаточно хорошо. Они обладают полупроводниковыми свойствами и могут быть использованы в качестве химически чувствительных покрытий [5,9,10]. Было показано, что молекулы CuPc обладают электрондонорными свойствами по отношению к окислам крем-

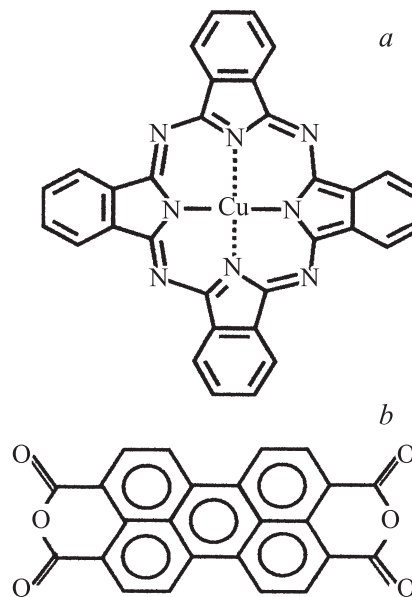


Рис. 1. Структура молекул фталоцианина меди (CuPc) (a) и производной перилена 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid dianhydride (b).

ния, титана, в то время как молекулы PTCDA являются акцептором электронов. В работе [11] было обнаружено изменение электронной плотности при модификации поверхности оксидов металлов CuPc и PTCDA покрытиями, что может повлиять на адсорбцию молекул ЛОС. Смешанные пленки представляют собой совокупность межмолекулярных или межкластерных донорно-акцепторных интерфейсов. Теоретическое моделирование показало, что эффективность устройств, полученных в результате хаотического смешивания компонент, может превосходить эффективность устройств на основе специально изготовленных чередующихся донорных и акцепторных слоев и гетеропереходов [12].

В настоящей работе приводятся результаты исследования электрофизических характеристик смешанных пленок на основе сопряженных органических покрытий CuPc и PTCDA с микрочастицами TiO_2 и наночастицами SnO_2 . Представлены результаты изменения электропроводности этих пленок при воздействии на них паров воды, толуола, ацетона, этанола и аммиака.

2. Эксперимент

Для изготовления пленок использовали молекулы фталоцианина меди (CuPc) и производной перилена 3,4,9,10-perylentetracarboxylic acid dianhydride производилета Sigma-Aldrich (рис. 1). Отобраны следующие порошки оксидов металлов (Sigma-Aldrich): нанопудра SnO_2 с размером частиц 20 nm и пудра TiO_2 с размером частиц менее 5 μm . Пленки формировали методом полива из эмульсии в толуоле. Эмульсию концентрацией 10 mg/ml наносили на поверхность подложки порциями по 10–20 μl . Образцы высушивали при температуре 50°C в течение нескольких часов при атмосферном давлении. Однокомпонентные пленки формировали из эмульсии исследуемых органических молекул. Однокомпонентные покрытия, сформированные частицами исследуемых оксидов металлов, обладали слабой адгезией к подложке, поэтому были мало пригодны для проведения измерений. Смешанные пленки изготавливали на основе смеси органических молекул с пудрой оксида металла в равной весовой пропорции. Такая процедура осаждения позволяла контролировать среднюю толщину пленок, оцениваемую с учетом массы осаждаемого вещества и площади пленочного покрытия, с погрешностью 10–15%. Характерные значения средней толщины пленок составляли приблизительно 2000 nm. Шероховатость поверхности пленок в значительной степени определялась размером частиц оксидов металлов, во много раз превосходящим размеры используемых органических молекул. В качестве подложек использовали керамические пластины размеров 7×15 mm с системой змеевидных серебряных контактов общей длиной 100 mm и расстоянием 0.5 mm между ними.

Для проведения исследований адсорбции на поверхности пленок использовали пары воды и ЛОС: эта-

нола, аммиака, толуола и ацетона. Пары получались с помощью закачки газовой фазы из контейнера, содержащего и газовую, и жидкую фазу ЛОС, и воды в измерительную камеру с исследуемым пленочным образцом. Условия в контейнере соответствовали условиям насыщенных паров при базовом давлении 10^5 Pa и температуре 22°C. Образец находился в вакуумной камере с базовым давлением 10^{-1} Pa. После открытия шлюза между измерительной камерой и контейнером газовая фаза ЛОС с концентрацией насыщенных паров направлялась в измерительную камеру до достижения определенного порогового давления величиной в 10 Pa. По мере роста давления в течение нескольких секунд проводились измерения электропроводности исследуемого пленочного образца. После закрытия шлюза между измерительной камерой и контейнером с тестируемым газом в измерительной камере устанавливалось базовое давление 10^{-1} Pa.

Регистрация отклика чувствительного элемента проводилась путем определения изменений его электропроводности. Для этого на образец прикладывалось внешнее смещение 5 eV, и с помощью системы предусилителей (Analog devices) и компьютерной системы регистрации (Keithley) измерялся электрический ток через образец. Установка позволяла производить измерения вольт-амперных характеристик при значениях измеряемых токов в пределах от 10^{-4} до 10^{-12} A с погрешностью менее 2%. Погрешности измерительных устройств были пренебрежимо малы по сравнению с погрешностью измерений. Средний разброс результатов измерений тока не превышал 40% от измеряемых значений в диапазоне от 10^{-12} до $5 \cdot 10^{-11}$ A и 10% при больших значениях измеряемых токов. Разрешение по времени переходных характеристик токов и напряжений составляло около 0.1 s. В используемой схеме измерения с металлическими электродами, нанесенными на подложку на расстоянии 0.5 mm друг от друга, значения напряженности внешнего приложенного поля достигали 100 V/cm.

3. Результаты и обсуждение

При измерении вольт-амперных характеристик смешанных пленок на основе сопряженных органических покрытий CuPc и PTCDA с микрочастицами TiO_2 и наночастицами SnO_2 ток определялся в направлении, параллельном поверхности пленки между нанесенными на нее электродами. Вольт-амперные характеристики имели линейный вид, что связано с малым влиянием сопротивления интерфейсных барьеров по сравнению с объемным сопротивлением органической пленки в исследованных структурах. По наклону экспериментальных вольт-амперных характеристик с учетом геометрии эксперимента было определено, что значения удельного сопротивления исследованных смешанных пленок находятся в пределах от $5 \cdot 10^8$ до $5 \cdot 10^9$ $\Omega \cdot \text{cm}$. Значения

электропроводности однокомпонентных пленок CuPc и PTCDA были приблизительно на порядок меньше, что соответствует результатам исследований проводимости и подвижности носителей заряда в неупорядоченных пленках CuPc и PTCDA других авторов [13,14].

Для описания изменения электропроводности в процессе напуска и откачки паров в измерительную камеру использовалась относительная величина K , которая рассчитывалась как отношение изменения значений тока через образец к исходному значению тока до начала напуска паров: $\Delta J/J_0$. В результате экспозиции смешанных пленок CuPc/SnO₂, PTCDA/SnO₂, CuPc/TiO₂, PTCDA/TiO₂ отчетливо наблюдалось обратимое увеличение их электропроводности в случаях паров воды, этанола и аммиака. При экспозиции смешанных пленок в парах толуола и ацетона были обнаружены менее значительные изменения электропроводности. Было обнаружено, что изменения электропроводности однокомпонентных пленок CuPc и PTCDA были по крайней мере на порядок меньше по сравнению с изменениями электропроводности смешанных пленок.

Типичные характеристики изменения электропроводности пленок CuPc/TiO₂ представлены на рис. 2, d пленок PTCDA — на рис. 3. Напуск паров в измерительную камеру производился через 2–3 с после начала отсчета времени, максимальное давление в камере 10¹ Па устанавливалось через 5–10 с после начала отсчета (рис. 2 и 3). За это время происходило относительное увеличение значений электропроводности вплоть до насыщения. Время экспозиции составляло несколько секунд, после чего через ~ 20 с после начала отсчета (рис. 2 и 3) проводилась откачка паров из измерительной камеры, чему соответствовала релаксация значений электропроводности исследованных пленок.

Максимальные значения относительного увеличения тока K составили 20, 5 и 2500 в случае экспозиции пленок CuPc/TiO₂ в парах воды, этанола и аммиака соответственно (рис. 2). В случае экспозиции пленок CuPc/TiO₂ в парах толуола и ацетона относительное изменение тока было менее выражено, и значения K не превышали 1. Для оценки чувствительности на основе измеренных значений K исследованных органических пленок целесообразно оценить концентрацию ЛОС в проведенных экспериментах. Табличные значения концентраций исследуемых ЛОС при температуре 22°C и давлении 10⁵ Па при условиях насыщенных паров составляют приблизительно 20 500, 220 000 и 5600 000 ppm (частей на миллион) для паров воды, этанола и аммиака соответственно. Для паров толуола и ацетона эти значения составляют 122 000 и 550 00 ppm соответственно. Заметим, что значения эффективной концентрации насыщенных паров в измерительной камере в условиях проведения измерений в вакууме 10⁻¹ Па приблизительно на четыре порядка меньше аналогичных значений, соответствующих атмосферному давлению.

При измерении электропроводности пленок PTCDA/TiO₂ максимальные значения относительного

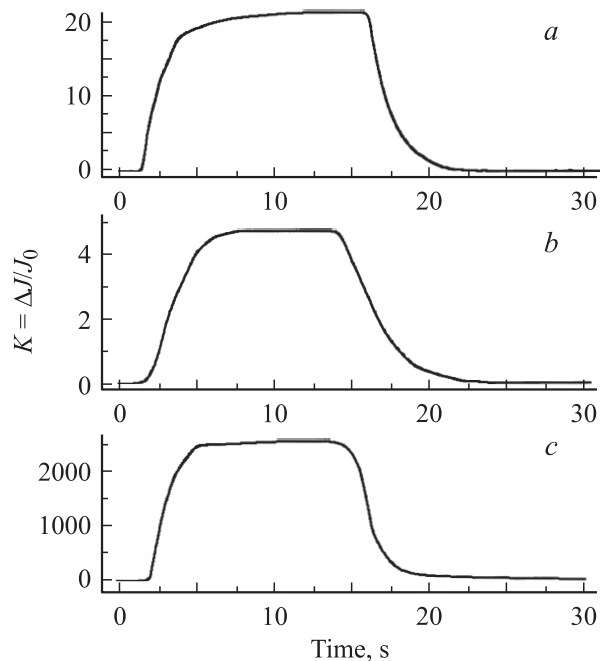


Рис. 2. Нарастание и спад электропроводности смешанных пленок CuPc/TiO₂ в результате импульсной экспозиции в парах воды (a), этанола (b) и аммиака (c).

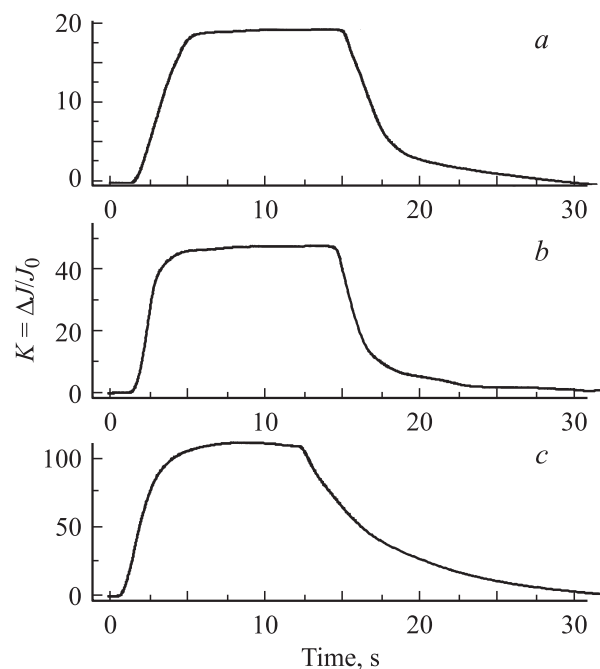


Рис. 3. Нарастание и спад электропроводности смешанных пленок PTCDA/TiO₂ в результате импульсной экспозиции в парах воды (a), этанола (b) и аммиака (c).

увеличения тока K составили 20, 50 и 100 в случае экспозиции в парах воды, этанола и аммиака соответственно (рис. 3). При экспозиции пленок PTCDA/TiO₂ в парах толуола и ацетона аналогично случаю пленок CuPc/TiO₂ значения относительного изменения тока K не

превышали 1. Изменения электропроводности пленок, содержащих частицы SnO_2 , в парах толуола и ацетона также были слабо выражены. Закономерности изменения электропроводности смешанных пленок с использованием наночастиц SnO_2 под действием паров воды, этанола и аммиака в значительной мере аналогичны закономерностям, рассмотренным для пленок с использованием частиц TiO_2 . В то же время максимальные значения относительного изменения электропроводности K в случае экспозиции пленок с использованием SnO_2 в 10–15 раз меньше, чем в случае пленок с использованием частиц TiO_2 . Заметим, что полярность молекул исследуемых паров ЛОС не оказывает определяющего влияния на чувствительность к ним исследуемых пленок. Так, пары ацетона и толуола с полярностями молекул 2.85 и 0.39 D соответственно не вызвали значительных изменений электропроводности пленок. Молекулы воды, этанола и аммиака имеют полярность 1.84, 1.64 и 1.48 D соответственно. Экспозиция исследованных пленок к парам этих молекул приводила ко многократным изменениям электропроводности пленок.

Наиболее значительное изменение электропроводности наблюдалось в случае пленок, содержащих CuPc , при экспозиции в парах аммиака. Действительно, при этом максимальные значения величины K достигают 2500 (рис. 2), что на один-два порядка больше, чем для других исследованных ЛОС и пленок, содержащих PTCDA . Как было показано в работах [9,10,13,14], молекулы CuPc обладают электрон-донорными свойствами по отношению к оксидам кремния, титана, олова, в то время как молекулы PTCDA являются акцептором электронов. Можно предположить, что изменение электронной плотности в молекулах CuPc в составе смешанной органической пленки является одной из причин чувствительности пленок к парам аммиака. Действительно, молекулы CuPc в смешанной пленке имеют уменьшенную по сравнению со свободными молекулами электронную плотность за счет взаимодействия с частицами оксидов металлов и с адсорбированным кислородом. Взаимодействие с молекулами аммиака, имеющими явно выраженные восстанавливающие свойства, увеличивает электронную плотность в молекулах CuPc , за счет чего наблюдается резкое возрастание проводимости в пленках CuPc/TiO_2 и CuPc/SnO_2 . В отличие от этого электронная плотность в молекулах PTCDA в составе смешанных пленок повышается за счет взаимодействия с частицами оксидов [9,11]. Для таких пленок характерны относительно малые значения чувствительности к парам аммиака и воды (рис. 3), на фоне которых наблюдается достаточно высокая чувствительность к парам этанола.

4. Заключение

Проведены исследования электрофизических характеристик смешанных пленок на основе сопряженных органических покрытий фталоцианина меди (CuPc) и

производной перилена 3,4,9,10-perylentetracarboxylic acid dianhydride с микрочастицами TiO_2 и наночастицами SnO_2 в условиях адсорбции паров воды и ЛОС: этанола, аммиака, толуола и ацетона. Усредненная толщина пленок составляла приблизительно 2000 nm. Максимальные значения эффективной концентрации паров в условиях проведения измерений были приблизительно на четыре порядка меньше значений концентрации насыщенных паров, соответствующих атмосферному давлению. Адсорбция паров ацетона и толуола не вызвала значительных изменений электропроводности пленок, в то время как экспозиция к парам воды, этанола и аммиака приводила к обратимому многократному увеличению электропроводности исследованных пленок. Наиболее значительное увеличение электропроводности наблюдалось в случае смешанных пленок CuPc/TiO_2 , когда электропроводность при адсорбции паров аммиака превышала исходную приблизительно в 2500 раз. Такое ярко выраженное изменение электропроводности при взаимодействии с восстанавливающими молекулами аммиака можно объяснить тем, что молекулы CuPc в смешанной пленке имеют уменьшенную электронную плотность за счет взаимодействия с частицами оксидов металлов и адсорбированным кислородом.

Список литературы

- [1] P. Gruendler. Chemical sensors. Springer, Berlin (2007). Ch. 5. P. 280.
- [2] U. Lampe, M. Fleischer, J. Reitmeier, J.B. McMonagle, A. Marsh, H. Meixner. In: Sensors update / Eds H. Baltes, W. Göpel, J. Hesse. Wiley, Weinheim (1996). P. 1.
- [3] Q. Fang, D.G. Chetwynd, J. Covington, C. Toh, J. Cardner. Sens. Act. B **84**, 1, 66 (2002).
- [4] H. Tai, Y. Jiang, G. Xie, J. Yu, X. Chen. Sens. Act. B **125**, 2, 644 (2007).
- [5] K.D. Schierbaum, R. Zhou, S. Knecht, R. Dicing, M. Hanack, W. Göpel. Sens. Act. B **24–25**, 69 (1995).
- [6] J.D. Wright. Progr. Surf. Sci. **31**, 1 (1989).
- [7] J. Nelson. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **6**, 87 (2002).
- [8] H. Ishii, H. Oji, E. Ito, N. Hayashi, D. Yoshimura, K. Seki. J. Lumin. **87–89**, 61 (2000).
- [9] A. Komolov, P.J. Møller, J. Mortensen, S. Komolov, E. Lazneva. Surf. Sci. **586**, 129 (2005).
- [10] D. Hohnholz, S. Steinbrecher, M. Hanack. J. Mol. Struct. **521**, 231 (2000).
- [11] S. Heutz, A.J. Ferguson, G. Rumbles, T.S. Jones. Organic Electr. **3**, 119 (2002).
- [12] K.O. Sylvester-Hvid, M.A. Ratner. J. Phys. Chem. B **109**, 200 (2005).
- [13] N.B. McKeown. Phtalocyanine materials: synthesis, structure and function. Cambridge University Pres, Cambridge (1998). 224 p.
- [14] S.R. Forrest, P.E. Burrows, E.I. Haskal, F.F. So. Phys. Rev. B **49**, 16, 11 309 (1994).