

## Адсорбционно-резистивные свойства фталоцианина меди, диспергированного в полимерную матрицу

© А.Е. Почтенный, Д.И. Сагайдак\*, Г.Г. Федорук\*, А.В. Мисевич

Белорусский государственный технологический университет,  
220630 Минск, Белоруссия

\*Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем,  
220064 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 12 сентября 1997 г.  
В окончательной редакции 30 октября 1997 г.)

Исследованы механизм проводимости и сенсорный отклик на диоксид азота тонких композитных пленок фталоцианина меди ( $PcCu$ )–полимер. Установлено, что в этих материалах при 290–350 К реализуется прыжковый механизм проводимости в режиме одиночных прыжков электронов, а величина и скорость адсорбционно-резистивного сенсорного отклика на  $NO_2$  выше, чем в чистом  $PcCu$ .

Применение металлфталоцианинов в качестве молекулярной распознающей основы химических сенсоров обычно базируется на адсорбционно-резистивном эффекте, состоящем в изменении удельной проводимости при селективном поглощении молекул окружающей газовой среды [1,2]. При этом важны как свойства самих молекул фталоцианина, так и их межмолекулярные взаимодействия и надмолекулярная структура. Оптимизация адсорбционно-резистивных свойств может достигаться химическим модифицированием молекул фталоцианинов либо управлением надмолекулярной структурой за счет различных методов формирования тонких пленок. Еще одной возможностью управления адсорбционно-резистивными свойствами является диспергирование фталоцианиновых агрегатов в инертную полимерную матрицу [3–5]. В такой композитной структуре разделение ассоциатов фталоцианина полимерной средой изменяет электрические характеристики пленки и может облегчать доступ молекул из газовой среды к центрам адсорбции. В данной работе представлены результаты исследования электрических и газосенсорных свойств композитных структур фталоцианина меди ( $PcCu$ )–полимер.

Композитные пленки толщиной от 50 до 500 nm формировались методами плазмоактивированного и лазерного вакуумного напыления. В первом случае композиты создавались одновременным осаждением на подложку термически возогнанного  $PcCu$  и продуктов разложения бензола в плазме высокочастотного (13.56 MHz) разряда [4,5]. Во втором случае пленки формировались распылением в вакууме с помощью лазера ЛГН-703 порошкообразной смеси  $PcCu$  и полистирола [3]. Использовались поликорковые подложки размером  $11 \times 14$  mm со встречно-штыревой системой из 25 пар никелевых электродов.

Постоянный темновой омический ток измерялся при напряжении 10 V электрометром V7-49 (Белвар) в интервале температур 290–350 К на воздухе и в вакууме при различной концентрации адсорбированного кислорода. Температурные зависимости проводимости получены

методом быстрого охлаждения [4]. Проводимость на переменном токе измерялась на воздухе при комнатной температуре в частотном диапазоне 500 Hz–0.5 MHz с помощью измерителя импедансов VM-507 (Tesla). Измерение адсорбционно-резистивного отклика пленок на диоксид азота осуществлялось в потоке смеси сухого воздуха с 2 ppm  $NO_2$  при постоянном напряжении 10 V и температуре образца 350–430 K.

Температурная зависимость темновой проводимости металлфталоцианинов на постоянном токе подчиняется соотношению

$$G = G_0 \exp(-\varepsilon/kT), \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  — энергия активации проводимости,  $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана. Вид множителя  $G_0$  определяется механизмом проводимости вещества. Как показано в [4], экспериментальные зависимости электропроводности от дозы ионно-имплантированного кислорода и  $G_0$  от  $\varepsilon$  свидетельствуют о том, что в плазмосинтезированных  $PcCu$ -композитах в интервале температуры 290–350 К реализуется прыжковый механизм проводимости.

Еще одним источником информации о механизме проводимости служит частотная зависимость проводимости на переменном токе  $\sigma_{ac}$ , которая при случайном пространственном распределении центров локализации имеет вид [6]

$$\sigma_{ac} \sim \omega^n, \quad (2)$$

где  $\omega$  — частота электрического поля, а показатель степени  $n \leq 1$ .

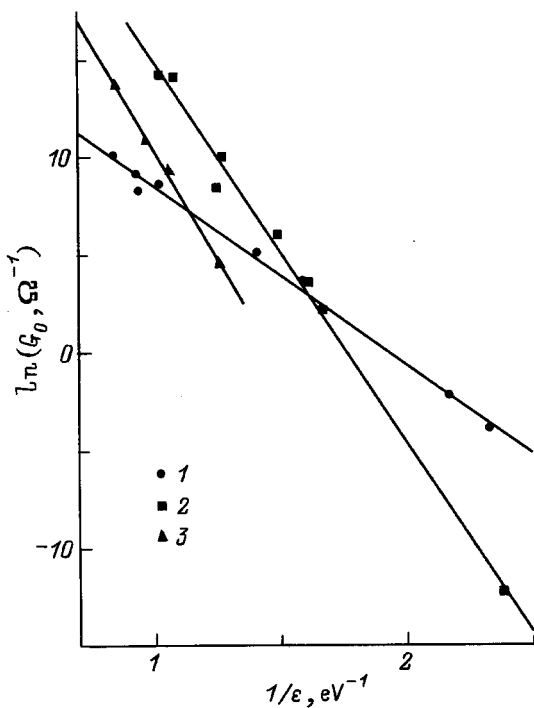
Наблюдаемая частотная зависимость  $\sigma_{ac}$  согласуется с формулой (2) и подтверждает прыжковый характер проводимости синтезированных структур. При этом экспериментальные значения  $n$  близки к единице (0.96–0.99), что соответствует проводимости в режиме одиночных прыжков электронов [6]. Аналогичные частотные зависимости проводимости наблюдались для пленок  $PcCu$ , осажденных при плазменной активации [7], а также для пленок  $PcCo$  [8] и  $PcPb$  [9].

Полученная информация о механизме проводимости свидетельствует о том, что множитель  $G_0$  в уравнении (1) определяет вероятность туннелирования между центрами локализации [10] и, следовательно, равен [4]

$$G_0 = G_{03} \exp \left[ - \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{\alpha e^2}{\chi a \varepsilon} \right], \quad (3)$$

где  $\alpha = 1.73$  — константа протекания,  $e$  — заряд электрона,  $\chi$  — относительная диэлектрическая проницаемость вещества,  $a$  — радиус локализации электронов, множитель  $G_{03}$  зависит от геометрии образцов.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные в координатах  $\lg G_0 - 1/\varepsilon$  для чистого  $PcCu$ , синтезированного в плазме и лазерно-напыленного композитов. Эти данные аппроксимируются в соответствии с формулой (3) линейной зависимостью и позволяют рассчитать радиус локализации электронов. Его значение для чистого  $PcCu$  ( $\chi = 3.6$  [11]) составило  $120 \pm 12$  нм. Для композитов наклон зависимостей  $\lg G_0(1/\varepsilon)$  должен увеличиваться, так как входящее в (3) произведение  $\chi a$  должно уменьшаться из-за меньшего значения диэлектрической проницаемости композитов по сравнению с чистым  $PcCu$ . Это действительно подтверждается экспериментально. Кроме того, должно происходить и уменьшение радиуса локализации электронов из-за ослабления в композите взаимодействия между молекулами  $PcCu$ . В самом деле, определенное из данных рис. 1 значение  $\chi a$  составляет 430 нм для чистого  $PcCu$  и уменьшается



**Рис. 1.** Зависимость предэкспоненциального множителя  $G_0$  от величины, обратной энергии активации проводимости, для чистого  $PcCu$  (1), синтезированного в плазме (2) и лазерно-напыленного (3) композитов. Сплошные линии — расчет по формуле (3).

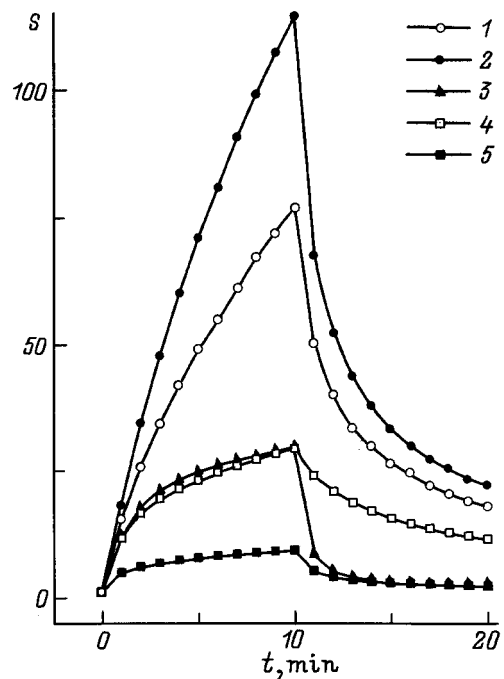
до 180 нм для композита  $PcCu$ –полистирол. Поскольку для чистого полистирола  $\chi = 2.5$ , в этом композите значение  $a$  не может превышать 72 нм.

На рис. 2 приведены кинетики сенсорного отклика  $S$ , представляющего собой отношение тока  $I_g$  в смеси воздуха с 2 ppm  $NO_2$  к току в воздухе  $I_a$  ( $S = I_g/I_a$ ), для композита  $PcCu$ –полистирол в зависимости от содержания  $PcCu$  и температуры. Из сравнения кривых 1–3 видно, что максимальный отклик на  $NO_2$  достигается при температуре 373 К, несколько большей соответствующего значения (353 К) для чистого  $PcCu$ . Сопоставление отклика композитов 20%  $PcCu$ –полистирол, 40%  $PcCu$ –полистирол и чистого  $PcCu$  при температуре 373 К показывает, что величина  $S$  растет с уменьшением содержания  $PcCu$  в композите.

Как известно [2], сенсорный отклик в металлфталоцианинах подчиняется уравнению Рогинского–Зельдовича–Еловича

$$dS/dt = A \exp(-BS), \quad (4)$$

где  $A$  и  $B$  — константы. Следовательно, экспериментальные данные по кинетике сенсорного отклика удобно представить в координатах  $\ln(dS/dt) - S$ , линеаризующих уравнение (4). Данные в указанных координатах для  $PcCu$  и композита  $PcCu$ –полистирол демонстрируют двухстадийность процесса, которая может быть связана либо с различием адсорбционно-резистивных эффектов на поверхности и в объеме образца, либо с наличием двух типов сорбционных центров. При этом



**Рис. 2.** Кинетики отклика на диоксид азота композитов 20%  $PcCu$ –полистирол при температурах 353 (1), 373 (2) и 413 К (3), 40%  $PcCu$ –полистирол (4) и чистого  $PcCu$  (5) при 373 К. Воздействие  $NO_2$  начинается в момент времени  $t = 0$  и заканчивается через 10 мин.

диспергирование  $PcCu$  в полистирол увеличивает величину и уменьшает длительность как быстрой, так и медленной (заканчивающейся выходом на стационарное значение) составляющих кинетики сенсорного отклика. Двухстадийность адсорбционно-резистивного эффекта и увеличение сенсорного отклика обнаружены и для синтезированного в плазме композита [5].

## Список литературы

- [1] Sensor / Ed. W. Gopel, J. Hesse, J.N. Zemel. Weinheim (1991). V. 2. Pt 1. 706 p.
- [2] J.D. Wright. *Progr. Surf. Sci.* **31**, 1–2, (1989).
- [3] G.G. Fedoruk, A.V. Misevich, A.E. Pochtenny, D.I. Sagaidak. In: *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviews and Notes to Nanomeeting-97*. Singapore (1997). P. 205.
- [4] А.Е. Почтенный, Д.И. Сагайдак, Г.Г. Федорук, А.В. Мисевич. *ФТТ* **38**, 8, 2592 (1996).
- [5] А.Е. Почтенный, Д.И. Сагайдак, Г.Г. Федорук. *Высокомолекуляр. соединения А* **39**, 7, 1199 (1997).
- [6] M. Polak, T.H. Geballe. *Phys. Rev.* **122**, 1743 (1961).
- [7] C.-G. Choi, S. Lee, W.-J. Lee. *Jap. J. Appl. Phys.* **34**, Pt 1, 11, 6178 (1995).
- [8] S.I. Shihub, R.G. Gould, S. Gravon. *Physica* **B222**, 1–3, 136 (1996).
- [9] M.E. Azim-Araghi, D. Campbell, A. Krier, R.A. Collins. *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 1, 39 (1996).
- [10] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. М. (1979). 416 с.
- [11] R.D. Gould. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **9**, 1785 (1986).