

## Краткие сообщения

06

### Проводимость композитных пленок фталоцианин меди—полистирол в присутствии адсорбированного кислорода

© А.Е. Почтенный, А.В. Мисевич, В.К. Долгий

Белорусский государственный технологический университет,  
220006 Минск, Белоруссия  
e-mail: pae@tut.by

(Поступило в Редакцию 22 января 2014 г.)

Экспериментально исследованы электропроводность и адсорбционно-резистивный отклик на диоксид азота композитных пленок, содержащих наночастицы фталоцианина меди, диспергированные в матрицу полистирола. Полученные результаты проанализированы в рамках двухуровневой модели прыжковой проводимости. Выявлен вклад в проводимость собственных и примесных центров локализации, определены концентрация центров локализации во фталоцианине меди без примесей и радиусы локализации электронов в примесных и собственных состояниях.

В настоящее время активно разрабатываются композитные структуры на основе фталоцианинов для таких элементов органической электроники, как химические сенсоры [1], биологические сенсоры [2] и солнечные батареи [3] с улучшенными характеристиками. В частности, формирование нанокомпозитных структур фталоцианин–полимер повышает чувствительность и быстродействие сенсоров диоксида азота [4,5]. Учитывая, что газовые сенсоры функционируют в присутствии атмосферного кислорода, адсорбированные молекулы которого влияют на электропроводность фталоцианинов, для оптимизации сенсорных свойств подобных материалов принципиально важно знать механизм такого влияния, включая вклад собственных электронных состояний и состояний адсорбированного кислорода в процессы электропереноса. Выяснение этих вопросов и является целью настоящей работы.

В качестве исследуемого материала использовались композитные структуры на основе фталоцианина меди (CuPc), диспергированного в газопроницаемую матрицу полистирола (PS). Пленки CuPc и CuPc–PS толщиной 100 nm были получены методом лазерного распыления в вакууме  $10^{-2}$  Pa таблеток, спрессованных из смесей порошков CuPc и PS, содержащих 0, 2, 5, 10, 20, 40, 60 и 100 массовых процентов CuPc, с последующим осаждением газообразных продуктов распыления на подложки из поликора, снабженные встречно-штыревой системой электродов, находящиеся при комнатной температуре. Спектры поглощения полученных пленок в видимой и ультрафиолетовой области спектра показали отсутствие смещения пиков поглощения при диспергировании CuPc в матрицу полистирола, следовательно, радиусы локализации электронов в собственных состояниях фталоцианина меди не изменяются при его диспергировании в полистирол. Методами атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроско-

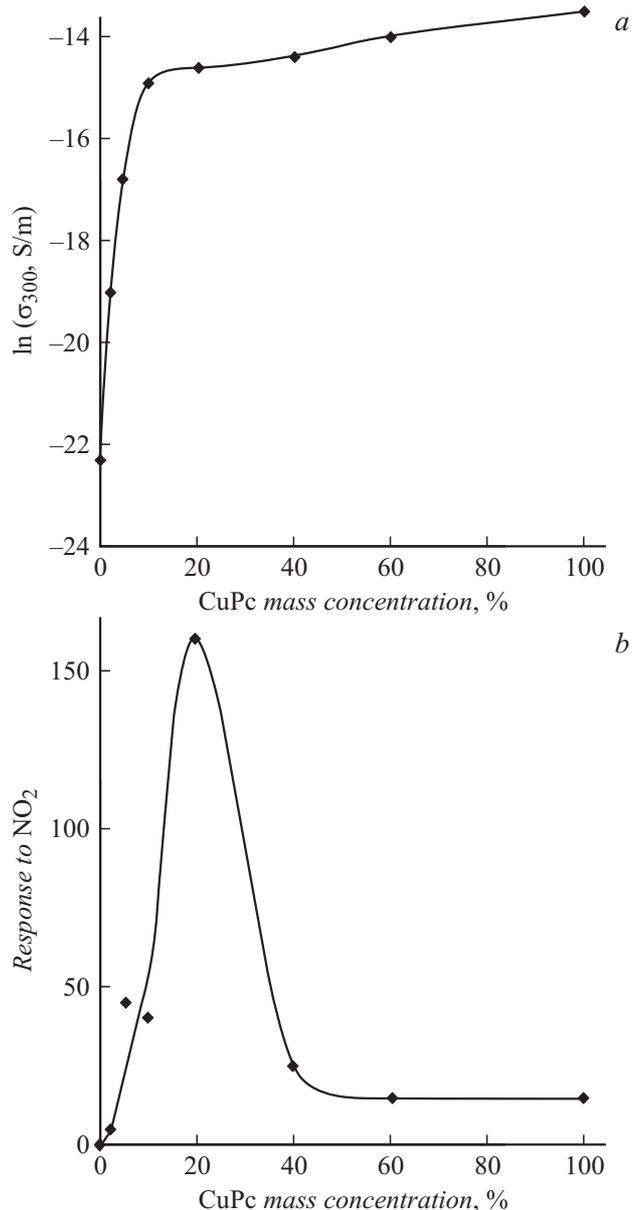
пии и оптической спектроскопии установлено, что композитные пленки представляют собой аморфную полистирольную матрицу, содержащую кристаллиты  $\alpha$ -фазы фталоцианина меди, имеющие характерные размеры от 30 до 100 nm.

Адсорбционно-резистивный отклик измерялся при температурах от 330 до 430 K в потоке воздуха, содержащего 1.7 ppm диоксида азота. Проводимость на постоянном токе в интервале температур от комнатной до 430 K измерялась в вакууме  $10^{-2}$  Pa методом циклической термодесорбции [6]. При этом образец нагревался до некоторой температуры  $T_0$ , после чего охлаждался, и в процессе охлаждения измерялась зависимость удельной проводимости  $\sigma$  от абсолютной температуры  $T$ , имеющая вид

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный (туннельный) множитель,  $E_a$  — энергия активации проводимости,  $k$  — постоянная Больцмана. Концентрация адсорбированного кислорода при охлаждении не увеличивалась, так как измерения проводились в вакууме. Образец последовательно нагревался до все более высоких температур  $T_0$ , т.е. все более низких концентраций адсорбированного кислорода. Измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении от этих температур  $T_0$  позволило получить набор температурных зависимостей проводимости, соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода в одном и том же образце. Измеренный набор температурных зависимостей позволил определить набор значений  $\sigma$  (при температуре 300 K),  $\sigma_0$  и  $E_a$ , соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода.

Как показали измерения (рис. 1, а), удельная проводимость пленок при комнатной температуре, измеренная



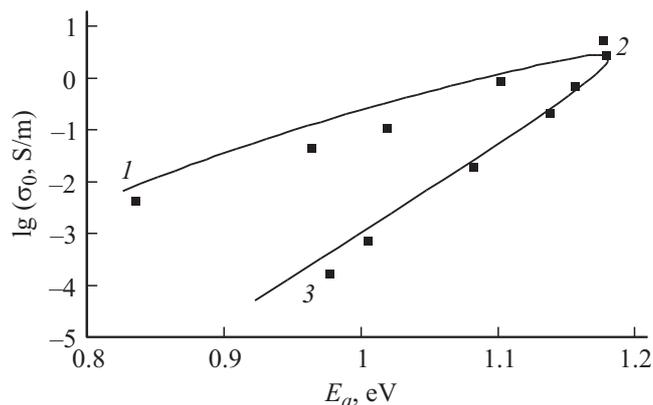
**Рис. 1.** *a* — зависимость удельной проводимости при комнатной температуре пленок CuPc–PS от концентрации CuPc в распыляемой мишени, *b* — зависимость сенсорного отклика тех же пленок на диоксид азота от концентрации CuPc в распыляемой мишени.

перед первым циклом термодесорбции, монотонно убывает примерно в 5 раз при уменьшении концентрации фталоцианина меди в композите до значения 10%, после чего резко уменьшается на три порядка величины. Наиболее вероятной причиной такого резкого уменьшения может служить разрыв бесконечного кластера из наночастиц фталоцианина меди, в результате чего ниже порога протекания сопротивление композитной пленки будет определяться полистиролом.

Относительный адсорбционно-резистивный отклик на диоксид азота, т.е. отношение проводимости в присут-

ствии регистрируемого газа к проводимости в его отсутствие, измеренный через 600 s после подачи газа, слабо растет в интервале концентраций CuPc от 100 до 40%, после чего довольно резко увеличивается примерно в 15 раз, достигая максимума в окрестности концентрации CuPc 20%, а затем падает, достигая единицы в чистом полистироле (рис. 1, *b*). Достаточно очевидной, но, видимо, не единственной причиной такого поведения является облегчение доступа молекул диоксида азота к активным адсорбирующим наночастицам фталоцианина меди, увеличивающее отклик до тех пор, пока существует бесконечный фталоцианиновый кластер.

Особый интерес для изучения деталей влияния адсорбированного кислорода на проводимость нанокompозита представляют пленки с концентрацией CuPc 20%, так как именно при этом содержании CuPc обнаружен наиболее широкий интервал концентраций адсорбированного кислорода в процессе циклической термодесорбции. Действительно, как показывает рис. 2, по мере десорбции кислорода вначале (интервал 1–2 на графике) увеличивается как энергия активации проводимости, так и вероятность нерезонансного туннелирования электронов (предэкспоненциального множителя  $\sigma_0$  в температурной зависимости проводимости), т.е. растет концентрация центров локализации, обеспечивающих прыжковый электроперенос. Затем по достижении некоторой концентрации адсорбированного кислорода (точка 2 на графике) дальнейшее уменьшение этой концентрации снижает значения  $E_a$  и  $\sigma_0$  (интервал 2–3), т.е. концентрация центров локализации уменьшается. Эти данные могут быть проанализированы качественно и количественно на основе двухуровневой модели прыжковой проводимости, описанной впервые в [7], в рамках которой проводимость исследуемых пленок рассматривается как сумма проводимостей по парал-



**Рис. 2.** Связь между предэкспоненциальным множителем  $\sigma_0$  и энергией активации проводимости  $E_a$  в пленке 20% CuPc–PS при различных концентрациях адсорбированного кислорода. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчет по формулам (2)–(5). Цифрами обозначены точки, полученные при максимальной (1) и минимальной (3) концентрациях адсорбированного кислорода, а также точка перехода от собственной проводимости к примесной (2).

лельным каналам, обусловленным собственной системой электронных энергетических уровней фталоцианина меди с радиусами локализации электронов  $a_1$  и примесной системой уровней адсорбированного кислорода с радиусами локализации электронов  $a_2$ . В этом случае удельная проводимость

$$\sigma = (\sigma_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_{a1}}{kT}\right) + (\sigma_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_{a2}}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $(\sigma_{03})_1$  и  $(\sigma_{03})_2$  — постоянные, зависящие от радиуса локализации,  $\alpha = 1.73$  — перколяционная константа [8],  $n_1$  и  $n_2$  — концентрации центров локализации, соответствующие собственным и примесным состояниям,  $E_{a1}$  и  $E_{a2}$  — энергии активации собственной и примесной проводимости соответственно. Величины  $E_{a1}$  и  $E_{a2}$  определяются соотношениями [9]

$$E_{a1} = \frac{0.99e^2 n_1^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad E_{a2} = \frac{0.99e^2 n_2^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (3)$$

где  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость.

Поскольку примесные уровни образуются за счет отщепления от набора собственных уровней, концентрации центров локализации электронов в собственных и примесных состояниях связаны между собой соотношением

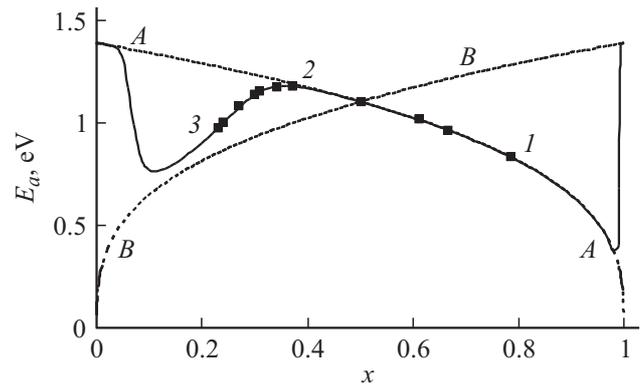
$$n_1 + n_2 = n = \text{const}. \quad (4)$$

При этом температурная зависимость проводимости описывается соотношением (1), а наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости, входящая в это соотношение, вычисляется как

$$E_a = -\frac{\partial(\ln \sigma)}{\partial(1/kT)}. \quad (5)$$

Результаты расчета энергии активации проводимости композитных пленок 20% CuPc–PS по формулам (2)–(5) приведены на рис. 3. Здесь под относительной концентрацией адсорбированного кислорода подразумевается величина  $x = n_2/n$ . Наилучшее согласие результатов расчета с экспериментальными данными получено при значениях  $a_1 = 145$  pm,  $a_2 = 100$  pm,  $n = 0.9 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ .

Следовательно, приведенные на рис. 2, 3 экспериментальные и расчетные результаты можно интерпретировать следующим образом. При высоких начальных концентрациях адсорбированного кислорода (точка 1 на рис. 2, 3) проводимость и ее энергия активации обусловлены переносом электронов по собственным состояниям. Десорбция кислорода уменьшает количество примесных состояний и соответственно увеличивает количество собственных состояний, что приводит к росту энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя  $\sigma_0$  (участок 1–2 на рис. 2, 3).



**Рис. 3.** Зависимость энергии активации проводимости пленки 20%CuPc–PS от относительной концентрации адсорбированного кислорода. Точки — экспериментальные данные, штриховые линии — расчет с учетом только собственных состояний (A–A) и с учетом только примесных состояний (B–B), сплошная линия — расчет по формулам (2)–(5).

При  $x < 0.4$  (точка 2 на рис. 2, 3) уровень Ферми перезахватывается примесными состояниями, которые и обеспечивают не полностью, но преимущественно проводимость материала при дальнейшей десорбции кислорода, вызывая уменьшение как энергии активации проводимости, так и величины  $\sigma_0$ .

Таким образом, получены зависимости проводимости и адсорбционно-резистивного отклика на диоксид азота нанокompозитных пленок на основе фталоцианина меди, диспергированного в матрицу полистирола; установлено, что проводимость этих пленок может обеспечиваться собственными электронными состояниями либо совместной системой примесных и собственных состояний, в зависимости от концентрации адсорбированного кислорода, и определены микроскопические параметры прыжкового электропереноса — концентрация центров локализации во фталоцианине меди без примесей и радиусы локализации электронов в собственных состояниях фталоцианина меди и примесных состояниях, т. е. состояниях адсорбированного кислорода.

Работа осуществлялась при финансовой поддержке программы „Конвергенция“ (грант ГБ11-175).

## Список литературы

- [1] *Rahim A., Santos L.S.S., Barros S.B.A., Kubota L.T., Gushikem Y.* // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. Vol. 177. P. 231–238.
- [2] *Apetrei I.M., Rodriguez-Mendes M.L., Apetrei C., de Saja J.A.* // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. Vol. 177. P. 138–144.
- [3] *Takeda A., Oku T., Suzuki A., Akiyama T., Yamasaki Y.* // Synthetic Metals. 2013. Vol. 177. P. 48–51.
- [4] *Pochtenny A.E., Fedoruk G.G., Ilyushonok I.P., Misevich A.V.* // Electron Technology. 2000. Vol. 33. P. 145–152.

- [5] *Azim-Araghi M.E., Jafari M.J., Barhmat S., Karimi-Kerdabadi E.* // *Sensor Letters*. 2011. Vol. 9. P. 1349–1355.
- [6] *Почтенный А.Е., Сагайдак Д.И., Федорук Г.Г., Мисевич А.В.* // *ФТТ*. 1996. Т. 38. Вып. 8. С. 2592–2601.
- [7] *Почтенный А.Е., Мисевич А.В.* // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т. 29. Вып. 1. С. 56–61.
- [8] *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. Ч. 1. Гл. 6. С. 186.
- [9] *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л., Янчев И.Я.* // *Письма в ЖЭТФ*. 1971. Т. 14. Вып. 5. С. 348–351.