

- <sup>1</sup> Posselt M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. Vol. 91. P. 103.  
<sup>2</sup> Комаров Ф.Ф., Леонтьев А.В., Коньшин И.В. // Вакуумная техника и технология. 1994. Т. 4. № 4. С.15.  
<sup>3</sup> Ziegler J.P., Biersack J.P., Littmark U. Stopping and Ranges of Ions in Solids. Perg. Pr. New York, 1985.  
<sup>4</sup> Комаров Ф.Ф., Леонтьев А.В., Острецов Е.Ф., Туровец О.Л. // Микроэлектроника. 1992. Т.21. Вып.1. С.75.  
<sup>5</sup> Комаров Ф.Ф., Новиков А.П., Буренков А.Ф. Ионная имплантация. Мн., 1991.  
<sup>6</sup> Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И. Физические основы электронной и ионной технологии. М., 1984.  
<sup>7</sup> Валиев К.А., Раков А.В. Физические основы субмикронной литографии в микроэлектронике. М., 1984.

Поступила в редакцию 26.04.99.

УДК 535.341

*М.И.АМБРАЖЕВИЧ, О.Э.КАРАПЕТЯН, Д.И.САГАЙДАК, Г.Г.ФЕДОРУК, Б.Г.ШУЛИЦКИЙ*

### **СТРУКТУРА И АДсорбЦИОННО-РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЗИТНЫХ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ-ПОЛИМЕР**

Using a vacuum method, copper phthalocyanine has been dispersed in thin polymer films. Plasma-synthesized polymer and polyimide were used as polymer matrixes. The structure of phthalocyanine aggregate in the composite films has been investigated by optical absorption spectroscopy and transmission electron microscopy. The hopping mechanism of conductivity of the prepared composites has been identified in the temperature range 290–350 K using ac conductivity. The influence of oxygen and NO<sub>2</sub> on dc conductivity of composite films has been investigated.

Фталоцианины (ФЦ) привлекательны как хромофоры для оптических и оптоэлектронных приложений и как молекулярная распознающая часть газовых сенсоров [1–3]. Для этих приложений ФЦ в основном используются в форме тонких пленок. Композиты ФЦ-полимер, объединяющие свойства полимерной матрицы и фталоцианинового конвертора, перспективны для улучшения полезных свойств пленочных материалов на основе ФЦ [3,4].

Применение пленок ФЦ в качестве газовых сенсоров обычно основывается на изменении их удельной электропроводности при избирательной адсорбции молекул газовой среды [1,2]. Разделение агрегатов ФЦ полимером изменяет электрические и адсорбционные характеристики композитных пленок [4,5]. Важную роль в этом случае играет надмолекулярная структура ФЦ агрегатов, которая вместе со структурой полимера облегчает проникновение молекул газа к адсорбционным центрам. Это дает возможность улучшить параметры газовых сенсоров, используя указанные композитные пленки и оптимизируя структуру агрегатов ФЦ. В представленной работе исследованы оптические, электрические и сенсорные свойства фталоцианина меди (CuPc) в тонких композитных пленках CuPc-полимер. Полиамовая кислота, полиимид и синтезированный в плазме полимер из бензола использовались как полимерные матрицы.

#### **Материал и методика**

Композитные пленки толщиной от 50 до 150 нм были приготовлены вакуумным напылением на стеклянные, алюминиевые и керамические (со встречно-штыревыми никелевыми электродами) подложки и на кристаллы NaCl. Пленки были изготовлены активизированной плазмой и термическим вакуумным осаждением. В первом случае CuPc-агрегаты были осаждены в процессе синтеза полимера в ВЧ-плазме [5]. Пленки CuPc-полиамовая кислота и CuPc-полиимид были изготовлены термическим вакуум-



ным осаждением CuPc, пиромеллитдиангида и диаминодифенилоксида [6]. Имидизация осуществлялась нагревом полиамовой кислоты в воздухе при 473 К в течение 1 ч.

Для определения структуры агрегатов CuPc использовалась абсорбционная спектроскопия в видимой области, так как спектральные свойства зависят от молекулярной упаковки в агрегате CuPc [3,7]. Имидизация композита CuPc-полиамовая кислота была идентифицирована на основании инфракрасных спектров поглощения. В этом случае композиты были подготовлены на подложках из алюминия, а ИК-спектры получены методом многократного прохождения [6]. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометрах «Spesord» фирмы «Карл Цейс Йена».

Морфология пленок исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе фирмы «Joel» (Япония).

Темновая проводимость на постоянном токе измерялась в омическом режиме в диапазоне температур 290–350 К (290–480 К для CuPc-полиимид) при давлении воздуха  $P$  в диапазоне от  $10^5$  до  $10^{-3}$  Па. Проводимость на переменном токе измерялась в диапазоне частот от 500 Гц до 0,5 МГц [5].

Влияние кислорода, присутствующего в воздухе, на удельную электропроводность композитных пленок было исследовано в статическом режиме, когда образец находился в термодинамическом равновесии с газовой средой. Чувствительность проводимости на постоянном токе к  $\text{NO}_2$  измерялась в динамическом режиме (концентрация  $\text{NO}_2$  в сухом воздухе составила две миллионных доли) [4].

### Результаты и их обсуждение

*Оптические спектры и морфология пленок.* На рис. 1 представлены абсорбционные спектры композитов в видимом диапазоне длин волн 500–800 нм. Концентрация CuPc составляла около 30 мас %. В этом диапазоне отсутствуют полосы поглощения полимера, поэтому спектры обусловлены структурой агрегатов CuPc, присутствующих в композитах.

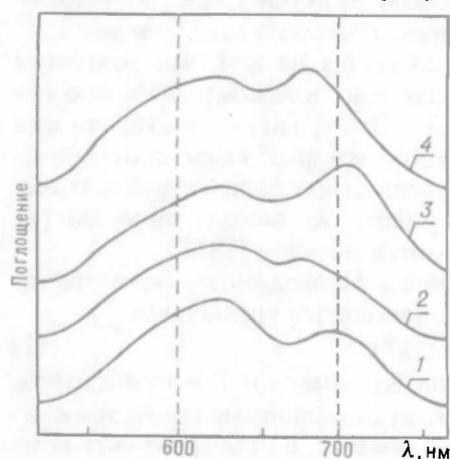


Рис. 1. Спектры видимого диапазона композитов CuPc-полиамовая кислота (1), CuPc-полиимид (2), CuPc-полиимид после отжига при 603 К (3), CuPc-плазмоосажденный полимер (4)

Как известно [2,7], CuPc может быть осажден в виде  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\chi$ -полиморфных форм, каждая из которых имеет типичный спектр в диапазоне 500–750 нм (давыдовское расщепление). Мы пришли к выводу, что CuPc диспергирован в пленках полиамовой кислоты, как и в большинстве пленок чистого CuPc, преимущественно в виде микрокристаллитов  $\alpha$ -формы (рис.1, кривая 1). На рис. 2 представлены фотографии пленок CuPc и CuPc-полиамовая кислота, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В случае композита (рис. 2б) видны хаотично расположенные микрокристаллиты характерной игольчатой формы длиной до 0,5 мкм и толщиной ~0,05 мкм. Для пленок CuPc (рис. 2а)

характерна плотная упаковка микрокристаллитов.

Суперпозиция кристаллической  $\alpha$ -формы и некристаллических агрегатов наблюдается в осажденных в плазме композитах (см. рис.1, кривая 4).

Доля некристаллических агрегатов CuPc увеличивается при увеличении мощности разряда [5].

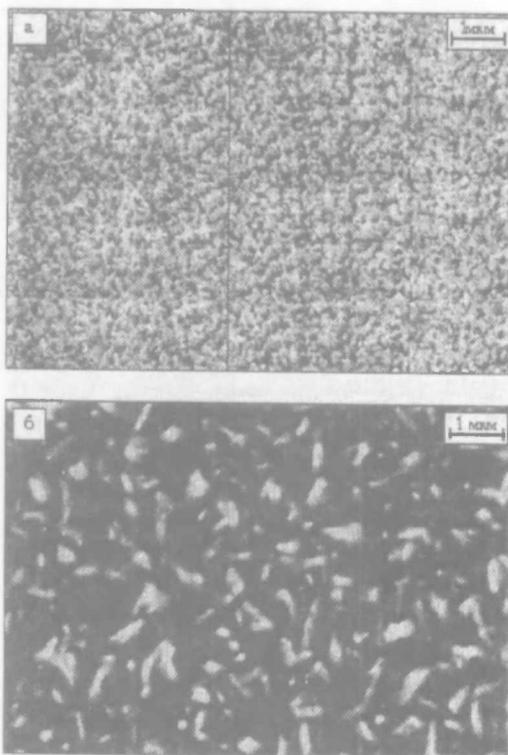


Рис. 2. Фотографии, полученные методом ПЭМ: (а) – пленка CuPc, (б) – композит CuPc-полиамидная кислота.

Изменениями в параметрах микрокристаллической решетки CuPc. Этот сдвиг можно связать с увеличением числа некристаллических молекулярных агрегатов CuPc. Такое предположение основывается на том, что максимум рассматриваемой полосы сдвигается к характеристическому значению полосы поглощения мономера CuPc (~ 680 нм). Это указывает на то, что при имидизации имеет место процесс деструкции, который ведет к механическому измельчению микрокристаллов и увеличению доли некристаллической молекулярной формы CuPc [3.6]. К такому же выводу приводят результаты исследования морфологии композитов методом ПЭМ.

*Влияние кислорода на электропроводность.* Проводимость металлофталоцианинов при постоянном токе обычно описывается уравнением

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где  $E$  – энергия активации,  $k$  – постоянная Больцмана и  $T$  – температура. Предэкспоненциальный множитель  $\sigma_0$  зависит от механизма проводимости.

Влияние кислорода, присутствующего в воздухе, на проводимость композита CuPc-полиимид показано на рис. 3. Этот трехмерный график был получен в режиме постоянного тока и имеет одинаковый характер для всех приготовленных композитных пленок. Трехмерный график, т. е. поверхность в координатах  $\lg \sigma_{ac} = f(\lg P, 1/T)$ , дает нам возможность видеть, что при постоянной температуре все кривые типа  $\lg \sigma_{ac} = f(\lg P)$  имеют похожий характер изменения, возрастают при  $T < 343$  К, достигая максимума при  $T = 343-403$  К и уменьшаясь при  $T > 403$  К.

В то же время при постоянном давлении проводимость не описывается уравнением (1) с постоянной энергией активации. В вакууме ( $P = 10^{-3}-10^{-2}$  Па)

Типичные изменения в видимых спектрах наблюдаются в процессе формирования полиимидной матрицы после термообработки. Термообработка (473 К, 1 ч) приводит к увеличению интенсивности поглощения в диапазоне 660–700 нм и сдвигу максимума при 700 нм в сторону более коротких длин волн (рис. 1, кривая 2). Увеличение температуры в течение термообработки до 593 К не вызывает существенных изменений в видимом спектре, но при 593–623 К обнаружена деформация спектра, которая свидетельствует о формировании более устойчивой  $\beta$ -фазы CuPc (рис. 1, кривая 3).

Из-за слабого молекулярного взаимодействия CuPc с полиимидом можно предположить, что сдвиг абсорбционного максимума при 700 нм в сторону более коротких длин волн в процессе термической имидизации композита CuPc-полиимид не связан с изме-

энергия активации проводимости слабо зависит от температуры и составляет около 0,4 эВ для всех композитов. Подобные результаты ранее были получены в вакууме для монокристаллов CuPc, H<sub>2</sub>Pc, LiPc и PbPc [8].

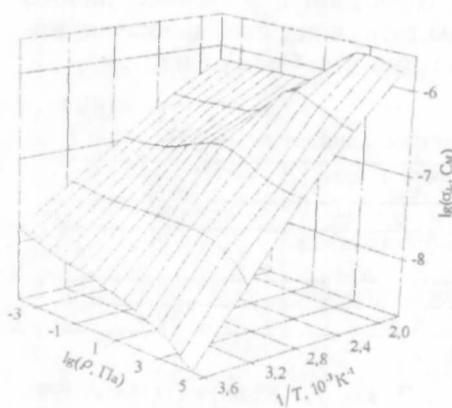


Рис. 3. Зависимость темновой проводимости композита 30% CuPc-полиимид от температуры и давления воздуха

При других давлениях энергия активации уменьшается при нагревании от 0,85 эВ до 0,4 эВ. Эта температурная зависимость энергии активации не объясняется прыжковой моделью [8]. При сравнении этих результатов с результатами, полученными методом быстрого охлаждения [5], мы допускаем, что наблюдаемое поведение энергии активации в процессе нагревания объясняется температурной зависимостью концентрации адсорбируемого кислорода. В этом случае, если прыжковый механизм проводимости имеет место, изменение концентрации центров локализации заряда вызывает температурное изменение энергии активации.

Частотная зависимость проводимости может давать информацию о механизме проводимости в приготовленных композитах. Известно [9], когда локализованные состояния распределены беспорядочно, проводимость на переменном токе зависит от частоты  $\omega$ , как

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

где  $n \leq 1$ .

Частотная зависимость проводимости композитов измерялась в диапазоне температур 290–350 К в воздушной среде. Согласно уравнению (2), измеряемая проводимость на переменном токе пропорциональна  $\omega^n$ . Незначительное отклонение от пропорциональности наблюдается при комнатных температурах только при низких частотах. Отклонение увеличивается с увеличением температуры по мере роста проводимости на постоянном токе. Полученные значения показателя  $n$  близки к 1 ( $n=0,96-0,99$  для синтезированного в плазме композита,  $n=0,94-0,96$  для композита CuPc-полиимид). Это показывает, что в диапазоне температур 290–350 К имеет место прыжковый механизм проводимости в композите CuPc-полимер и что проводимость на переменном токе реализуется в основном посредством одиночных прыжков носителей заряда между локализованными состояниями [5]. Аналогичные частотные зависимости наблюдались для CuPc-пленок, приготовленных активированным плазмой напылением [10], CoPc- [11] и PbPc- [12] пленок.

**Чувствительность к NO<sub>2</sub>.** Композитные пленки CuPc-полимер имеют высокую чувствительность к NO<sub>2</sub> [4,5]. В таблице представлены результаты исследования сенсорного отклика  $S$  композита при воздействии на него двух миллионных долей NO<sub>2</sub>.  $S$  равно отношению тока через композит, находящийся в газовой смеси (воздух + две миллионных доли NO<sub>2</sub>), к току через композит в воздухе. Отклики композитов измерялись в течение 10 мин при температуре 373 К. Максимальные отклики наблюдались для композитов при этой температуре.

Как показано в таблице, диспергирование CuPc в полимерную матрицу позволяет увеличить отклик на NO<sub>2</sub> в случае, когда структура композита

облегчает проникновение молекул  $\text{NO}_2$  из среды к адсорбционным центрам CuPc. Это видно на примере синтезированного в плазме композита. Надмолекулярная структура агрегатов фталоцианина и структура полимера в этом случае увеличивает отклик композита в сравнении с откликом чистого CuPc. В то же время полиимидная матрица затрудняет проникновение молекул  $\text{NO}_2$  в композит и уменьшает отклик композита CuPc-полиимид.

Таблица  
Чувствительность композитов к двум миллионным долям  $\text{NO}_2$

Образец	Сенсорный отклик, S	Полиморфная форма CuPc	Концентрация CuPc, мас. %
CuPc	9	$\alpha$	100
CuPc-плазмо-осажденный композит	32	некристаллический	~ 15
CuPc-полиимид	2	некристаллический	30
CuPc-полиамовая кислота	8	$\alpha$	30

<sup>1</sup> Chemical and Biochemical Sensor. / Gopel W., Hesse J., Zemel J. (eds). 1991. Vol. 2. P.457.

<sup>2</sup> Wright J.D. // Progress in Surface Science. 1989. Vol. 31. P. 1.

<sup>3</sup> Sakakibara Y., Matsuhata H., Tani T. // Jap. J. Appl. Phys. Pt.2. 1993. Vol. 11B. P.688.

<sup>4</sup> Fedoruk G.G., Sagaidak D.I., Misevich A.V., Pochtenny A.E. // Sensors & Actuators B. 1998. Vol. 48. P.351.

<sup>5</sup> Pochtenny A.E., Sagaidak D.I., Fedoruk G.G. // Polymer Science A. 1997. Vol.39. P. 808.

<sup>6</sup> Сагайдак Д.И., Федорук Г.Г., Шулицкий Б.Г., Григорьев В.В. // ЖПС 1997. Vol.64. P.502.

<sup>7</sup> Lucia E.A., Marino C.P., Verderame F.D. // J. Phys. Chem. 1973. Vol.4. P.133.

<sup>8</sup> Barbe D.F., Westgat C.R. // J. Chem. Phys. 1970. Vol.52. P.4016.

<sup>9</sup> Pollak M. Geballe T.H. // Physical Review. 1961. Vol.122. P.1743.

<sup>10</sup> Choi C.-G., Lee S., Lee W.-J. // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 1. 1995. Vol.34. P.6178.

<sup>11</sup> Shihub S.L, Gould R.G., Gravon S. // Physica B. 1996. Vol.222. P.136.

<sup>12</sup> Azim-Araghi M.E., Campbell D., Krier A., Collins R.A. // Semicond. Sci. and Technol. 1996. Vol.11. P.39.

Поступила в редакцию 29.10.99.

УДК 778.38

В.В. ЗВЕРЕВА, Т.В. ОЛЕЙЧИК

### ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИЗОБРАЖЕНИЯ НА ВОСПРИЯТИЕ СТЕРЕОПАРЫ

In the work consideration is being given to the basic factors influencing the creation of stereo-images for subsequent formation of a composite hologram. The effects of the focal length and shooting distance and also of the image resolution on the stereo-pair perception are studied.

Композиционная голограмма, созданная из набора плоских транспарантов, даст правильное представление об объемности объекта, если плоские изображения, записанные на голограмме, будут образовывать стереопары [1].

В данной работе рассматриваются особенности создания плоских изображений объекта, используемых при записи композиционной голограммы. Создание плоских изображений предполагает выбор дистанции съемки, фокусного расстояния объектива камеры и разрешения получаемых изображений [2, 3].

Для изучения влияния длины фокуса объектива и дистанции съемки на восприятие изображений были рассчитаны возникающие при съемке иска-

