Д. И. САГАЙДАК, Г. Г. ФЕДОРУК, Б. Г. ШУЛИЦКИЙ

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ С НИЗКОРАЗМЕРНЫМИ ФТАЛОЦИАНИНОВЫМИ АССОЦИАТАМИ

ВВЕДЕНИЕ

Моно- и мультислойные полупроводниковые материалы на основе органических поликристаллических молекулярных структур широко используются в технологиях микро- и оптоэлектроники, аналитической химии и биотехнологии, в качестве рабочих элементов современных информационных систем [1, 2]. На основе таких материалов функционируют фоторецепторы копировальных аппаратов и лазерных принтеров [3], фоторефрактивные системы для обратимой записи голограмм [4], зарядовочижекционные и эмиссионые слои органических электролюминесцентных дисплеев [5], пленочные преобразователи солнечной энергии, оптические диски памяти и др.

Вакуумно осаждаемые органические поликристаллические пленки характеризуются многоуровневой иерархией надмолекулярной структуры (тип органической молекулы – монокристаллическая форма микрокристаллитов – текстура) и большим разнообразием сочетаний форм на каждом уровне организации. Управление структурообразованием таких пленочных систем открывает путь к широкой вариации анизотропии физико-химических и электрофизических свойств и получению новых супрамолекулярных материалов со структурно- и энергетически-метастабильными состояниями, ориентированных на использование в информационных технологиях.

В работе рассмотрены органо-неорганические гетероструктуры с низкоразмерными фталоцианиновыми ассоциатами, включая композитные структуры фталоцианин меди – полимер. Особенности надмолекулярной структуры и влияние на них макропараметров процесса вакуумного синтеза исследованы методами поляризационной оптической спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. Описаны электрофизические, в том числе газосенсорные, свойства органических структур на основе ассоциатов фталоцианина меди.

1. ОСОБЕННОСТИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

Фталоцианины, аналоги биологически важных порфиринов, представляют собой большие планарные молекулы с разветвленной системой делокализованных π -электронов. В твердом состоянии межмолекулярное взаимодействие реализуется пре-имущественно посредством слабых дисперсионных сил притяжения и короткодействующих сил отталкивания. Как и для большинства молекулярных кристаллов, это яв-

ляется причиной существования большого разнообразия монокристаллических струк-

тур фталоцианинов (полиморфизма) [6].

Для поликристаллических пленок молекулярных кристаллов появляется еще один, новый структурный уровень-форма и тип «упаковки» микрокристаллитов в пленке (текстура). Для фталоцианинов характерны иглоподобные микрокристаллиты (вискеры) с характерными размерами 10÷100 нм, ориентированные под некоторыми углами к поверхности подложки [6]. Варианты преимущественной ориентации определяются макропараметрами процесса формирования пленочной структуры.

Исследованные нами тонкие пленки фталоцианина меди и композитов CuPc-полимер толщиной 0,1-3 мкм осаждались на неорганические подложки из NaCl, KBr, Al, Si и SiO₂ термическим испарением в вакууме. При осаждении варьировались скорость осаждения ($10\div100$ нм/мин), давление в вакуумной камере ($10^{-5}\div1,0$ Па), тип газовой среды (воздух, азот), температура подложки ($10\div100$ °C), дополнительные воздействия в области осаждения (электростатическое поле напряженностью до 500 В/см ортогонально и параллельно подложке, виброакустические воздействия в диапазоне частот $15\div15000$ Γ ц).

Фталоцианин меди, как известно, относится к классу металлозамещенных тетраазобензопорфиринов, для которых в видимой области спектра находится \mathcal{Q} -полоса поглощения, связанная с переходами между $\pi \to \pi^*$ возбужденными состояниями молекулы. Для кристаллического состояния характерно расщепление полосы в результате динамического взаимодействия молекул в кристаллической ячейке (давыдовское расщепление), при этом число давыдовских компонентов равно числу молекул в примитивной кристаллической ячейке. Для СиРс полосы в области 630 нм и 700 нм соответствуют двум компонентам давыдовского расщепления, интенсивность и положение которых несет определенную информацию о форме кристаллической структуры.

Участок спектра исследованных нами пленок в области ИК диапазона 1800–600 см $^{-1}$ представлен на рис. 1 [7]. Полосы в области 720–730 см $^{-1}$ отнесены к неплоским деформационным колебаниям связей СН бензольных колец $-\gamma$ (С–Н), полосы

1070 и 1120 см 1 связаны с плоскостными колебаниями β (С–Н), в то время как полосы 1288, 1422, 1506 и 1611 см 1 обусловлены валентными колебаниями связей СС бензольных колец $-\nu$ (С–С). Полная интерпретация ИК спектра затруднена, что объясняется сложностью молекулярной и надмолекулярной структуры СuPc, но, несмотря на это, ИК спектроскопия остается одним из доступных и чувствитель-

ных методов регистрации структурных особенностей поликристаллических пленок [8].

Спектр малоугловой рентгеновской дифракции пленочного образца CuPc показан на рис. 2.

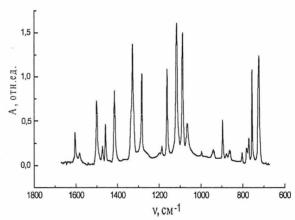


Рис. 1. Оптическая плотность вакуумно осажденной пленки CuPc

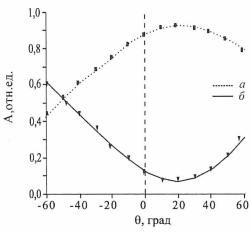


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от угла отклонения светового пучка от нормали образца: a - v = 754 см⁻¹; b - v = 769 см⁻¹

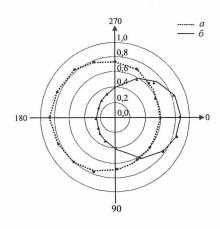


Рис. 3. Зависимость онтической плотности от азимутального угла поворота плоскости поляризации при отклонении светового пучка на угол $\theta = 50^{\circ}$ от нормали образца: a - v = 754 см⁻¹, b - v = 769 см⁻¹

Уверенно регистрируется одиночный пик в области 6,88° и группа пиков в области $22^{\circ} < 2\theta < 28^{\circ}$ (24,12°, 25,2°, 26,8°, 27,7°), что характерно для α -формы CuPc. Как известно, для β -формы в области 6-10° характерны два интенсивных легко регистрируемых пика, следовательно, в исследованных образцах наличие β -формы можно исключить. В соответствии с определением структуры по [6], одиночный пик в области 6,88° относится к плоскости (001) кристаллографической ячейки α -формы. Однако если структуру α -формы CuPc рассматривать как позднее предложенную орторомбическую или моноклинную, то этот пик соответствует отражению от плоскости (200). Группа пиков в области $22^{\circ} < 2\theta < 28^{\circ}$ для тетрагональной структуры индексируется как (411), (500), (510) и (520) или, в случае орторомбической или моноклинной, (11-1), (11-2), (11-3) и (313).

2. ВЛИЯНИЕ МАКРОПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ВАКУУМНОГО ОСАЖДЕНИЯ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

Анизотропия оптических свойств в области ИК спектров вакуумно конденсированных пленок CuPc впервые регистрировалась в работе [9]. Попытка количественной оценки предпринята в [8], однако используемый «метод отношений» не учитывает комплексный характер оптических параметров среды, что ведет к большой погрешности результата. В работе [10] методом спектроэллипсометрии (VASE-метод) исследованы комплексные оптические параметры пленок CuPc в области видимого диапазона 400–800 нм. Вследствие слабой чувствительности электронных спектров поглощения CuPc к изменению ориентации молекул использование спектров видимого диапазона для количественной оценки структурных особенностей малоэффективно.

Нами разработан метод количественного анализа надмолекулярной структуры органических поликристаллических пленок с использованием поляризационной ИК

спектроскопии [7]. Анизотропные оптические параметры определяются методом вращения пленочного образца при изменении направления поляризации монохроматического светового пучка относительно нормали к поверхности и разделении обратной задачи на ряд этапов с оптимизацией по не более чем 2 неизвестным параметрам. Это обеспечивает возможность графического отображения процесса оптимизации, визуальный контроль и, как следствие, возможность оперативной коррекции многозначности решения и минимизацию погрешности на каждом этапе решения. При неоднозначности результата имеется возможность увеличить число экспериментально измеренных параметров за счет вариации угла отклонения падающего излучения от нормали образца, а минимизация погрешности возможна на основе вариации отношения d h0 и использования свойства гладкости и непрерывности функций $n(\lambda)$ 1, $n(\lambda)$ 2 и n(d h)3, n(d h)4.

На основании разработанного метода оценена анизотропия структуры пленок CuPc с учетом комплексности оптических характеристик среды. Структурные исследования проведены в диапазоне 800–700 см⁻¹, содержащем ряд полос с взаимоортогональной ориентацией дипольных моментов переходов. Для исследованных образцов установлен ряд полос поглощения, реагирующих на изменение ориентации образца: 721, 725, 729, 754 и 769 см⁻¹. Спектры пропускания и отражения линейно поляризованного излучения измерялись при различных положениях образца относительно направления поляризации падающего излучения. Формы распределений интенсивностей поглощения от азимутального угла ϕ и угла падения θ для полос 754 и 769 см⁻¹ показаны на рис. 2 и 3.

Для обработки спектров использован пакет прикладных программ эллипсометрии, разработанный в Пенсильванском университете (США) на основе 4×4 матричного формализма с учетом поляризационных и интерференционных эффектов на границах анизотропных сред [11], и пакет эллипсометрических программ для одноосных слоистых сред, созданный в лаборатории кристаллооптики ИФ АНБ. Оптимизация проведена флексиплекс-методом (метод скользящего допуска). Технология получения образцов описана нами в работе [12]. В табл. 1 приведены результаты исследования пленок CuPc, вакуумно конденсированных на подложки NaCl при T=20 и 80 °C без поля-и в электростатическом поле 200 B/см.

Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о значительном влиянии макропараметров процесса вакуумного осаждения на анизотропию структуры исследованных образцов. Это объясняется слабостью дисперсионных сил межмолекулярного взаимодействия в органических кристаллических веществах.

Таблица 1 Оптические и структурные параметры вакуумно осажденных пленок CuPc: a – без электростатического поля, δ – в электростатическом поле 200 B/cм

Γ	No	T,	λ, cnг¹	no	k _o	n _{eψ}	$k_{e\psi}$	ne	k _e	ψ,	f_i
		°C								град.	
	a	20	769	1,78	0,08	1,77	0,09	1,31	0,18	11	0,33
	a	20	754	1,69	0,37	1,65	0,36	1,25	0,20	11	-0,17
	б	20	769	1,87	0,07	1,86	0,08	1,95	0,54	2	0,77
	б	20	754	1,94	0,29	1,93	0,28	1,2	0,07	2	-0,38
	a	80	769	1,71	0,12	1,70	0,13	1,70	0,13	_	0,00
	a	80	754	1,62	0,49	1,65	0,50	1,61	0,51	_	0,00

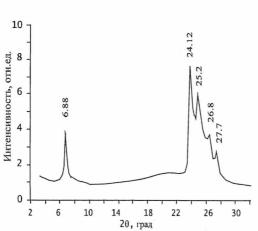
Важным макропараметром процесса осаждения является температура подложки. Вследствие конкурирующих процессов адсорбции/десорбции/диффузии у поверхности подложки формируется приповерхностный межфазный квазиаморфный слой. Подвижность молекул на поверхности определяется соотношением между миграционным барьером, определяемым подложкой, и ван-дер-ваальсовым взаимодействием между молекулами. Температура подложки изменяет миграционную подвижность отдельных молекул и смещает динамическое равновесие процессов адсорбции, десорбции и диффузии.

Исследования характера поведения полос 769 и 754 см 1 методом поляризационной ИК спектроскопии показали преимущественно вертикальную ориентацию кристаллографической оси b микрокристаллов относительно поверхности подложки в образцах, осажденных при T=20 °C (табл. 1). Это подтверждает и спектр рентгеноструктурного анализа (рис. 4). При T=80 °C формируется разориентированный оптически изотропный образец.

В соответствии с работами [10, 13] преимущественная вертикальная ориентация оси b при осаждении металлофталоцианинов может наблюдаться только в области оптимальной температуры подложки $T_{opt}=5\div10$ °C, определяемой на основании соотношения:

$$T_{opt} = \frac{1}{3} T_{boil} , \qquad (1)$$

где T_{opt} — оптимальная температура подложки для получения качественной структуры; T_{boil} — температура кипения испаряемого материала при нормальных условиях. Однако в ряде работ для пленок CuPc толщиной 1,5 мкм, осажденных при комнатных температурах, как и в нашем случае, получена преимущественная вертикальная ориентация оси b [14, 15]. На рис. 5 приведен спектр малоуглового рентгеноструктурного ана-



Риг. 4. Спектр малоугловой рентгеновской дифракции пленки СuPc, осажденной на подложку NaCl (толщина пленки – 1,5 мкм)

лиза исследованной нами пленки толщиной 0,2 мкм, осажденной при температуре подложки T = 20 °C [7]. Интенсивный одиночный дифракционный пик 20 = 6,88° свидетельствует о высокой степени преимущественной ориентации микрокристаллов с кристаллографической осью b, параллельной плоскости подложки. На этом основании можно предположить, что зависимость ориентации микрокристаллитов вакуумно осажденных пленок CuPc от температуры подложки определяется толщиной осаждаемой пленки, следовательно, температура подложки как управляющий параметр процесса структурообразования должна рассматриваться только совместно с толщиной формируемых образований.

Сильным возмущающим фактором для надмолекулярной структуры является внешнее электромагнитное поле. Известен факт обнаружения сегнетоэлектрических свойств у вакуумно осажденных пленок СuPc [16]. Проведенное в [17] моделирование молекулы фталоцианина методом молекулярных орбиталей показало возможность принципиальной дипольной неустойчивости такого рода молекул и, следовательно, возможность существования мтновенного дипольного момента даже у отдельной молекулы.

Нами исследованы пленки CuPc, осажденные на подложки NaCl в электростатических полях до 500 B/см, ориентированных перпендикулярно и параллельно поверхности подложки, при T=20 и 80 °C (табл. 1) [7]. При T=20 °C заметное повышение степени преимущественной ори-

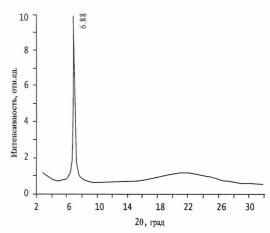


Рис. 5. Спектр малоугловой ренттеновской дифракции пленки CuPc, осажденной на подложку NaCl (толщина пленки – 0,2 мкм)

ентации образцов регистрировалось только в присутствии поля напряженностью 200 В/см и более и ориентированного вертикально к поверхности подложки. Ось преимущественной ориентации микрокристаллитов приближалась к нормали образца пропорционально величине поля.

Образцы, осажденные вне поля при $T=80\,^{\circ}$ С, имели разориентированную оптически изотропную структуру. Приложенное электростатическое поле уже при $100\,\mathrm{B}/\mathrm{cm}$ резко меняет характер структуры. Анализ показывает появление выраженной анизотропии с ориентацией оси b микрокристаллитов перпендикулярно поверхности подложки. Необходимо отметить, что поверхность ионного кристалла NaCl обладает сильным собственным кристаллическим полем. Повышение температуры подложки уменьшает влияние ориентирующих приподложечных полей, снижает миграционный барьер в приповерхностном межфазном слое и повышает подвижность адсорбируемых молекул. Это приводит к повышению кристалличности пленок, но понижает степень ориентированности вплоть до изотропии среды, о чем свидетельствуют полученные нами результаты для образцов, осажденных при $T=80\,^{\circ}$ С вне поля (табл. 1). В такой ситуации приложенное внешнее электростатическое поле играет определяющую роль в процессе структурообразования и приводит к выраженной анизотропии среды [7].

ФИКСАЦИЯ АССОЦИАТОВ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Ключевыми проблемами использования органо-неорганических гетероструктур в качестве рабочих элементов современных информационных устройств являются низкие стабильность и долговечность органических молекулярных конверторов, связанные со спонтанно протекающим процессом структурной перестройки под действием термо- и электромагнитных полей. В этом плане для улучшения механической проч-

ности и стабильности, оптимизации электрофизических, оптических и сенсорных свойств тонкопленочных структур на основе фталоцианинов перспективны композиции фталоцианин – полимер, позволяющие сочетать свойства полимерной среды и фталоцианинового конвертора [18]. Из-за плохой растворимости фталоцианинов в большинстве растворителей приготовление структур фталоцианин – полимер «мокрым» способом не приемлемо. В последнее время сделаны первые шаги в реализации вакуумных («сухих») методов получения указанных структур, в которых фталоцианин осаждался из газовой фазы в процессе газофазного [19] либо плазменного [18] синтеза полимеров.

Тонкопленочные композиционные структуры фталоциании меди (CuPc) — поли-имид (ПИМ), содержащие 10–90 % CuPc, получены нами методом вакуумного соосаждения [20]. Важное достоинство синтезированных композитов — их высокая термическая стойкость (до $+350\,^{\circ}$ C), обусловленная термической стабильностью CuPc и ПИМ и инертность к большинству агрессивных сред. В качестве мономеров для получения полиамовой кислоты использовались пиромеллитдиангидрид (ПМДА) и диаминодифенилоксид (ДАДФО). Потоки мономеров в вакууме создавались термической генерацией молекулярного состояния. При конденсации на целевой поверхности ингредиенты (ПМДА, ДАДФО и CuPc) вступали во взаимодействие и образовывали композитные структуры CuPc — полиамовая кислота. Полиамовая кислота после процесса отвердения в течение 30–60 мин при T=175–200 °C превращается в ПИМ и «зашивает» CuPc в собственной матрице.

В отличие от методов электронной и рентгеновской дифракции, малоинформативных из-за наложения дифракционных картин CuPc и ПИМ-матрицы [19], оптическая спектроскопия видимого и инфракрасного диапазонов позволяет исследовать особенности структуры полученных композитов. На рис. 6 представлены ИК спектры композита CuPc – ПИМ. Поглощение при 1650 см⁻¹ (рис. 6, *a*) свидетельствует о наличии на подложке полиамовой кислоты, а при 1850, 1550 и 880 см⁻¹

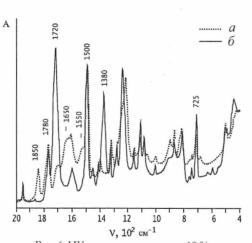


Рис. 6. ИК спектры композитов 10 % CuPc-полиимид: a – до отжига; δ – после отжига при 200°C, 1 ч

соответствует не прореагировавшим исходным мономерам ПМДА и ДАДФО. Термообработка (200 °C, 1 ч) приводит к резкому увеличению интенсивностей полос с $V_{max} = 1720$ и 1380 см⁻¹, соответствующих имидной группе ПИМ (рис. 6, δ). При этом практически исчезают максимумы ангидридной группы (1850 см-1), амина (1550 см-1) и амидной группы в области 1650 см-1. В результате анализа процесса имидизации установлено, что образование ПИМ протекает практически независимо от процентного содержания CuPc в композите, и даже при 10 %-ном содержании исходных мономеров ПМДА и ДАДФО наблюдаются образование амидов при осаждении и последующая имидизация при термообработке.

Обнаружены характерные изменения спектров видимого диапазона в процессе

образования ПИМ-матричной структуры. Термическое воздействие (200 °C, 1 ч) приводит к росту интенсивности поглощения в области 660–700 нм и сдвигу максимума 700 нм в сторону меньших длин волн. В диапазоне 320–350 °C наблюдается деформация спектра, свидетельствующая об образовании более устойчивой β -фазы CuPc. Термообработка при температуре 360 °C приводит к обесцвечиванию композитов, связанному с сублимацией заключенного в ПИМ-матрице CuPc. Совпадение энергетических порогов полиморфного ($\alpha \rightarrow \beta$) перехода и сублимации заключенного в ПИМ и чистого CuPc свидетельствует об относительно слабой связи CuPc с ПИМ-окружением, а также создает благоприятные условия для иниципрования процессов ориентационной самоорганизации [21].

Слабость межмолекулярного взаимодействия CuPc с ПИМ-основой позволяет предположить, что сдвиг абсорбционного максимума 700 нм в сторону меньших длин волн при термоимидизации композита CuPc – ПИМ не связан с изменением параметров микрокристаллической решетки CuPc. При рассмотрении наблюдаемого спектра как суперпозиции спектров различных форм CuPc данный сдвиг может быть связан с возрастанием доли некристаллических молекулярных агрегатов CuPc. Это указывает на существование в ходе имидизации деструктивного процесса, приводящего к механическому измельчению микрокристаллов и увеличению доли некристаллических молекулярных форм CuPc [22].

В реализованных нами условиях CuPc осаждается преимущественно в виде иглообразных микрокристаллов со средней длиной около 500 нм (рис. 7). Механизм формирования микрокристаллитов в полимер-композитах до сих пор не ясен. В работе [23] на основе анализа распределения микрокристаллов по размерам в пленках полимочевины, содержащих 3÷30 % CuPc и полученных при различных (400÷440 °C) температурах источника, пришли к заключению о формировании микрокристаллитов

CuPc во время сублимационных процессов в источнике и встраивании в растущую на подложке пленку полимера. С другой стороны, исследования с использованием электронной микроскопии высокого разрешения [24] и, более поздние, атомно-силовой микроскопии [25] показывают, что микрокристаллиты формируются на подложке, начиная с толщин порядка нескольких монослоев, а до этих толщин на подложку осаждаются отдельные молекулы. Полученные нами и приведенные выше данные демонстрируют существование в ПИМ-матрице движений и процессов переструктуризации фталоцианиновых включений. В силу этого, повидимому, следует допустить возможность объединения молекул CuPc в микрокристаллы в процессе синтеза композита на подложке [22].

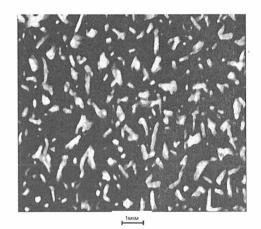


Рис. 7. Фотография микроструктуры вакуумно осажденной композитной пленки CuPc—полиимид, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии

4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ АССОЦИАТЫ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

В органических полупроводниках возможны два механизма проводимости — зонный и прыжковый. Низкие значения подвижности носителей во фталоцианине меди (около $10^{-8}\div10^{-6}$ м²/В·с [6]) свидетельствуют в пользу прыжкового механизма проводимости. Для идентификации механизма можно использовать две возможности: исследовать зависимости удельной проводимости на постоянном токе σ_{dc} от концентрации центров локализации N [26] и удельной проводимости на переменном токе σ_{dc} от частоты внешнего электрического поля ω [27].

Удельная проводимость на постоянном токе при прыжковом переносе электронов по случайно распределенным в пространстве центрам локализации описывается соотношением [26]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_{03} \exp(-\eta/aN^{1/3} - E/kT), \tag{2}$$

где a — радпус локализации электронов; E — энергия активации проводимости; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана; $\eta = 1,73$ — константа протекания; σ_{03} — предэкспоненциальный множитель. Введя обозначение:

$$\sigma_0 = \sigma_{03} \exp(-\eta/aN^{1/3}) \tag{3}$$

для величины, определяющей вероятность туннельных переходов между центрами локализации, соотношение (2) можно записать в традиционном виде:

$$\sigma_{\rm dc} = \sigma_0 \exp(-E/kT). \tag{4}$$

Реализация описываемой соотношением (2) зависимости σ_{dc} от N является отличительной чертой прыжковой проводимости. Однако величина N в органических материалах обычно неизвестна, и проверку указанной зависимости можно провести косвенным образом, используя зависимость величины энергии активации проводимости от N.

Поскольку в молекулярных материалах с малой шириной разрешенных энергетических зон энергия активации проводимости представляет собой энергию Ферми, отсчитанную от пика плотности состояний в зоне, по которой осуществляется электроперенос, зависимость E(N) можно представить в явном виде:

$$E = \left(\frac{4\pi N}{3}\right)^{1/3} \frac{e^2}{\varepsilon} \,,\tag{5}$$

где e – заряд электрона, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость материала. Исключая N из (3) и (5), получим соотношение

$$\sigma_0 = \sigma_{03} \exp \left[-\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{\eta e^2}{\varepsilon a E} \right], \tag{6}$$

которое может быть подвергнуто экспериментальной проверке.

Экспериментальные данные, полученные на основе измерения темновой проводимости CuPc и композиционных материалов на постоянном токе в омическом режиме, приведены в табл. 2. Композиты синтезированы в ВЧ-плазме 13,56 МГц при мощности разряда 50 Вт и пронумерованы в порядке возрастания концентрации CuPc [28, 29].

Рассчитанная на основе приведенных данных связь между E и G_0 линейна в координатах $\lg G_0 - (1/E)$, что соответствует соотношению (6) и

 Таблица 2

 Энергия активации проводимости

 и условия ее измерения

Материал $E, \ni B$ Условия измерений CuPc 0.60 Воздух 100 кПа 11 0,42 Композит 1 _ " Композит 2 0,62 _ 11_ Композит 3 0.67 Композит 2 0,80 Вакуум 0,1 Па после 1го прогревания 0,79 Композит 3 Вакуум 0,1 Па после 2-0,93 Композит 2 го прогревания Композит 3 0,98

свидетельствует о прыжковом механизме проводимости полученных нами структур.

Информацию о механизме проводимости содержит частотная зависимость проводимости. Известно [27], когда ограниченные состояния распределены беспорядочно, проводимость на переменном токе зависит от частоты ω как:

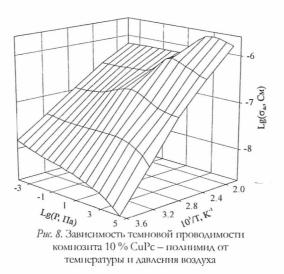
$$\sigma_{ac} \propto \omega^n$$
, (7)

TAE $n \leq 1$.

Частотная зависимость проводимости композитов измерялась в диапазоне частот от 500 Гц к 0,5 МГц при температурах 290–350 К в воздушной среде. Согласно уравнению (7) измеряемая проводимость на переменном токе пропорциональна ω^n . Незначительное отклонение от пропорциональности наблюдается при комнатных температурах только при низких частотах. Отклонение увеличивается с увеличением температуры благодаря росту 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 прыжковый механизм проводимости реализуется в композите CuPc – полимер в диапазоне температур 290–350 К и что проводимость на переменном токе происходит в основном благодаря одиночным прыжкам носителей заряда между локализованными состояниями. Аналогичные частотные зависимости наблюдались для CuPc-пленок, приготовленных активированным плазмой напылением [30], CoPc [31] и PbPc пленок [32].

Влияние кислорода на проводимость вакуумно осажденного композита CuPc — полимид исследовалось в статическом режиме в условиях термодинамического равновесия образца с газовой средой и показано на рис. 8 [12, 33]. Этот трехмерный график был получен в режиме постоянного тока и имеет одинаковый характер для всех конденсированных в вакууме композитных пленок. Трехмерный график, т. е. поверхность в координатах $\lg \sigma_{dc} = f(\lg P, 1/T)$ дает возможность видеть, что при постоянной температуре все кривые типа $\lg \sigma_{dc} = f(\lg P)$ имеют похожий характер изменения, возрастая при T < 343 K, достигая максимум при $T = 343 \div 403$ K и уменьшаясь при T > 403 K.

В то же время при постоянном давлении проводимость не описывается уравнением (4) с постоянной энергией активации. В вакууме ($P = 10^{-3} \div 10^{-2}$ Па) энергия актива-



ции проводимости имеет слабую зависимость от температуры и составляет около 0,4 эВ для всех композитов. Подобные результаты были получены ранее в вакууме для монокристаллов CuPc, H₂Pc, LiPc и PbPc [6]. При других давлениях энергия активации уменьшается в течение нагревания от 0,85 эВ до 0,4 эВ. Сравнение этих результатов с результатами, полученными методом быстрого охлаждения [28], дает основания предположить, 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.

На рис. 9 изображены измеренные в динамическом режиме кинетические кривые откликов на диоксид азота пленок осажденного в вакууме фталоцианина меди и синтезированного в плазме при мощности разряда 50 Вт композита CuPc — полимер. По вертикальной оси отложено отношение тока I при нахождении пленки в потоке сухого воздуха, содержащего NO_2 с постоянной концентрацией 3,4 мг/м³, к величине тока I_a при воздействии сухого воздуха без диоксида азота. Как видно, через 10 мин после на-

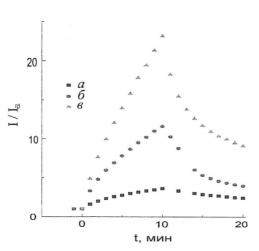


Рис. 9. Отклик на диоксид азота пленок осажденного в вакууме CuPc и композита CuPc — полимер: a — CuPc, δ — композит через сутки после синтеза, δ — через 165 сут после синтеза

чала воздействия смеси NO_2 — сухой воздух ток возрастает в термонапыленном CuPc (рис. 9, *a*) в 3,6 раза, в композите полимер — CuPc (рис. 9, *б*) — в 11,6 раза при измерении через сутки после синтеза. При этом величина сенсорного отклика осажденного в вакууме CuPc была того же порядка, что приводится в литературе [6].

Возрастание отклика синтезированного композита по сравнению с откликом осажденного в вакууме СuPс может быть обусловлено увеличением поверхности СuPс как за счет пористой структуры композита, так и за счет меньших размеров диспергированных частиц CuPс. Влияние пористости подтверждается тем фактом, что при осаждении композита при мощности высокочастотного разряда, превышающей 75 Вт, его сенсорные свойства ухудшались. Это связано с более плотной структурой полимера, синтезируемого при большей мощности разряда, а также с деструкцией молекул CuPc в плазме. Об уменьшении размеров диспергированных частиц свидетельствуют оптические спектры.

Обнаружено возрастание величины отклика композита на воздействие NO_2 после хранения образца в течение 165 сут (рис. 9, θ) в два раза, в то время как для фталоцианиновых пленок было характерно уменьшение отклика с увеличением времени их хранения. Так, проведенные одновременные измерения для образца осажденного в вакууме CuPc, хранившегося в аналогичных условиях, констатировали уменьшение его отклика в 1,7 раза. Можно предположить, что после синтеза в композитах оставшиеся в полимере напряжения приводят к измельчению микрокристаллитов CuPc и увеличению их поверхности.

Таким образом, установлено, что в синтезированных композитах реализуется прыжковый механизм электрической проводимости. При этом чувствительность электропроводности композитов, полученных при мощности разряда, меньшей 75 Вт, к NO_2 выше, чем у осажденного в вакууме CuPc, что делает указанные композиты перспективными для химической сенсорики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали возможность управления анизотропией свойств вакуумно синтезируемых структур на основе фталоцианиновых ассоциатов с использованием температурных и электростатических полей. Микрокристаллиты CuPc в пленке толщиной 1,5 мкм, осажденной при $T=20\,^{\circ}$ С, имеют преимущественную вертикальную ориентацию относительно подложки. При $T=80\,^{\circ}$ С осаждаются разориентированные оптически изотропные поликристаллические пленки, при этом температура как управляющий макропараметр процесса должна рассматриваться только совместно с толщиной формируемых образований. Обнаружено влияние постоянного электрического поля в процессе структурообразования пленок CuPc на подложке NaCl при напряженности поля более 200 B/см.

Использование полимер-композитных матриц, позволяющее сочетать свойства полимерной среды и фталоцианинового конвертора, является эффективным способом повышения стабильности и долговечности органо-неорганических гетероструктур. Установлено существование в полимерной матрице процессов переструктуризации фталоцианиновых ассоциатов, что свидетельствует в пользу гипотезы приповерхностного механизма образования микрокристаллических ассоциатов в процессе вакуумной конденсации.

Исследование электрофизических свойств вакуумно и плазмоосажденных пленок CuPc и композитов CuPc – полимер показало, что прыжковый механизм проводимости реализуется в диапазоне температур 290÷350 К и что проводимость на переменном токе происходит в основном благодаря одиночным прыжкам носителей заряда между локализованными состояниями.

Таким образом, управление анизотропией надмолекулярной структуры органических поликристаллических пленок открывает путь к широкой вариации физико-химических и электрофизических свойств органо-неорганических гетероструктур с фталоцианиновыми ассоциатами. При этом обеспечивается возможность создания наноструктур, в частности, из молекул фталоцианина свинца, обеспечивающих одномерный квантовый транспорт [34].