

вается с помощью магазина сопротивлений. Для измерения напряжения и силы тока используются два цифровых вольтметра В7-73/2.

Как показал эксперимент, все перечисленные технологические параметры оказывают существенное влияние на электрическую мощность, вырабатываемую топливным элементом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Basu, S. Fuel cell systems/ S. Basu // Available at: <http://web.iitd.ac.in/~sbasu/FC-Descrip.pdf> (accessed: 14.04.2013).

2 Poplavsky, V.V. Microstructure and Composition of Catalytic Layers Formed by the Ion-Beam-Assisted Deposition of Platinum onto Carbon Substrates / V.V. Poplavsky, A.V. Dorozhko // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2013. – Vol. 7, No. 2. – P. 303–309.

3 Поплавский, В. В. Исследование активных слоев электрокатализаторов окисления метанола и этанола, формируемых с применением технологии ионно-ассистированного осаждения / В. В. Поплавский, А. В. Дорошко, В. Г. Матыс // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 10/3. – С. 216–221.

4 Poplavsky, V.V. Ion Beam Formation of Electrocatalysts for Direct Methanol and Ethanol Fuel Cells / V. V. Poplavsky, A. V. Dorozhko, V. G. Matys // 5th International Conference on Radiation Interaction with Materials: Fundamentals and Applications. Kaunas, Lithuania, May 12–15, 2014. Program and materials // Kaunas University of Technology, Vytautas Magnus University, et al. – Kaunas: Technologia, 2014. – P. 104–107.

УДК 539.213.2

А. В. Мисевич, доц., канд. физ.-мат. наук;  
А. Е. Почтенный, доц., канд. физ.-мат. наук;  
С. А. Климович, магистрант (БГТУ, г. Минск)

#### **ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ПЛЕНКАХ ФТОРЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ**

Тонкопленочные структуры, способные изменять свою проводимость под действием внешних факторов, широко применяются в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. Среди материалов, используемых при создании таких чувствительных элементов, особое место занимают металлфталоцианины, которым можно придать селективность к тому или иному газу, замещая атомы водорода в молекуле различными функциональными группами. Кроме того газовые сенсоры на основе металлфталоцианинов работают при более низких температурах по сравнению с наиболее распространенными металлооксидными сенсорами.

Замещение атомов водорода высокоотрицательными атомами фтора должно приводить к существенному изменению электрических и газочувствительных свойств металлфталоцианина. Цель данной работы – изучить влияние адсорбированного из воздуха кислорода на прыжковую проводимость фторзамещенного фталоцианина меди ( $\text{CuPcF}_{16}$ ).

Для получения пленок  $\text{CuPcF}_{16}$  использовался метод термического распыления в вакууме из молибденовой лодочки. Для изучения электрических свойств пленки осаждались на поликоровые подложки размером  $1 \times 3$  см. Остаточное давление во время осаждения пленок составляло не более  $5 \cdot 10^{-4}$  Па. В процессе осаждения температура подложек была комнатной. На подложки была предварительно нанесена система встречно-штыревых никелевых электродов, которая позволяет существенно уменьшить сопротивление образцов пленок. Толщина осаждаемых пленок составляла 30–40 нм. Для контроля скорости осаждения пленок использовался кварцевый резонатор.

Экспериментальное исследование проводимости на постоянном токе пленок  $\text{CuPcF}_{16}$  осуществлялось методом вольтметра-амперметра в вакууме ( $10^{-2}$  Па) в диапазоне температур 70–160°C. При этом применялся метод циклической термодесорбции. Суть этого метода состоит в следующем. Нагревание образца в вакууме до некоторой температуры уменьшает концентрацию адсорбированного пленкой кислорода до какого-то фиксированного уровня. Дальнейшее охлаждение образца в вакууме от этой температуры позволяет измерить температурную зависимость проводимости при неизменной концентрации кислорода в пленке. Нагревание образца до все более высоких температур и измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении от этих температур позволяет получить набор температурных зависимостей проводимости, соответствующих различным концентрациям адсорбированного в пленке кислорода.

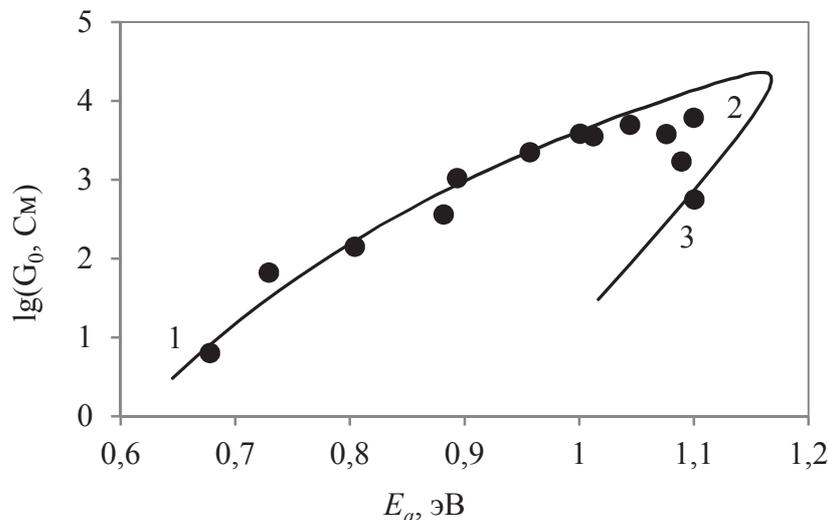
Полученные для фторзамещенного фталоцианина меди зависимости проводимости  $G$  от температуры  $T$  имеют активационный характер, т. е. подчиняются уравнению

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (26)$$

где  $G_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  – энергия активации;  $k$  – постоянная Больцмана.

Для каждой температурной зависимости были вычислены значения  $E_a$  и  $G_0$ . Результаты представлены на рисунке 1. Тот факт, что в процессе термодесорбции кислорода энергия активации проводимо-

сти пленок  $\text{CuPcF}_{16}$  существенно изменялась, указывает на прыжковый механизм электропереноса в этом материале.



точки 1, 2, 3 – экспериментальные данные;

— — расчет по двухуровневой модели прыжковой проводимости

**Рисунок 1 – Взаимосвязь между предэкспоненциальным множителем прыжковой проводимости и энергией активации проводимости пленки  $\text{CuPcF}_{16}$**

Качественное и количественное описание полученных для  $\text{CuPcF}_{16}$  результатов было выполнено на основе двухуровневой модели прыжковой проводимости [1]. Согласно этой модели, перенос электронов в пленках  $\text{CuPcF}_{16}$  может осуществляться как по собственным состояниям с концентрацией  $n_1$  и радиусом локализации  $a_1$ , так и по примесным – с концентрацией  $n_2$  и радиусом локализации  $a_2$ . Примесное состояние образуется при связывании молекул кислорода молекулами фталоцианина, в результате чего возникающее примесное состояние отщепляется от набора собственных электронных состояний, т. е.

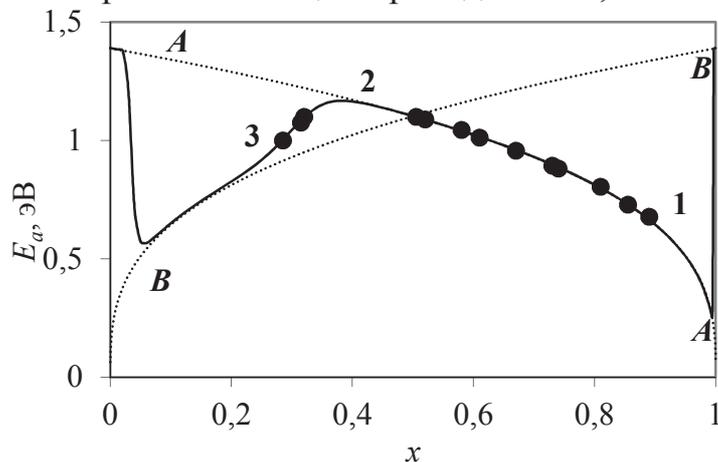
$$n_1 + n_2 = n = \text{const}, \quad (2)$$

где  $n$  – концентрация центров локализации в материале без примесей.

Результаты сопоставления экспериментальных данных с расчетами по двухуровневой модели прыжковой проводимости позволили получить для  $\text{CuPcF}_{16}$  зависимость, представленную на рисунке 1 в виде сплошной линии. При расчетах использовались значения  $a_1 = 190$  пм,  $a_2 = 120$  пм,  $n = 9 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ , наилучшим образом описывающие экспериментальные данные. По мере десорбции кислорода вначале (интервал 1–2 на графике) наблюдается увеличение как  $E_a$ , так и вероятности нерезонансного туннелирования электронов (предэкспоненциального множителя  $G_0$ ), что соответствует увеличению концентрации центров локализации, обеспечивающих прыжковый электро-

перенос. Затем, по достижении некоторой критической концентрации адсорбированного кислорода (точка 2 на графике), дальнейшее уменьшение этой концентрации уменьшает значения  $E_a$  и  $G_0$  (интервал 2–3), то есть концентрация центров локализации уменьшается. Тот факт, что для  $\text{CuPcF}_{16}$  экспериментально полученные данные (точки на графике) согласуются с расчетами по двухуровневой модели прыжковой проводимости (сплошная линия на графике), указывает на прыжковый механизм электропереноса в этом материале.

Приведенные на рисунке 1 экспериментальные и расчетные данные можно пояснить, используя рисунок 2, на котором  $x = n_2/n$  – относительная концентрация адсорбированных молекул кислорода. При высоких начальных концентрациях адсорбированного кислорода (точка 1 на рисунке 2) 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  $G_0$  (участок 1–2 на рисунке 2). При концентрации кислорода, соответствующей точке 2 на рисунке, происходит пере захват уровня Ферми примесными состояниями, перенос электронов по которым и вносит основной вклад в проводимость пленок при дальнейшем уменьшении концентрации адсорбированного кислорода (участок 2–3 на рисунке 2). При этом дальнейшая десорбция кислорода уменьшает как энергию активации проводимости, так и величину  $G_0$ .



точки 1, 2, 3 – экспериментальные данные;  
 - - - - - расчет с учетом только собственных состояний (A–A) и с учетом только примесных состояний (B–B); ———— – расчет по двухуровневой модели прыжковой проводимости

**Рисунок 2 – Зависимость энергии активации проводимости пленки  $\text{CuPcF}_{16}$  от доли примесных центров локализации**

Таким образом, установлено, что в пленках фторзамещенного

фталоцианина меди реализуется прыжковый механизм проводимости, причем в зависимости от концентрации адсорбированного кислорода, проводимость может осуществляться либо по собственным состояниям, либо по примесным состояниям кислорода, при этом примесные уровни лежат по шкале энергий ниже собственных; определены значения радиусов локализации собственных и примесных состояний и концентрация центров локализации в материале без примесей. Впервые определены микроскопические параметры прыжковой проводимости в  $\text{CuPcF}_{16}$  – радиусы локализации собственных и примесных состояний и концентрация состояний в материале без примесей. Замещение в молекулах фталоцианина меди атомов водорода атомами фтора приводит к появлению примесной проводимости при низкой концентрации адсорбированного кислорода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Почтенный, А. Е. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца / А. Е. Почтенный, А. В. Мисевич // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29. – С. 56 – 61.

УДК 539.213.2

Русак Л. Д., магистрант;  
Почтенный А. Е., доц., канд. физ.-мат. наук;  
Мисевич А. В., доц., канд. физ.-мат. наук, (БГТУ, г. Минск)  
[misevich@rambler.ru](mailto:misevich@rambler.ru)

#### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛЕНОК ФТОРЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ ДЛЯ СЕНСОРА КОНТРОЛЯ АММИАКА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ**

Целью работы является установление влияния адсорбции аммиака на проводимость пленок ряда фталоцианинов.

В данной работе исследовались пленки фталоцианина меди ( $\text{CuPc}$ ), фталоцианина свинца ( $\text{PbPc}$ ) и фторзамещенного фталоцианина меди ( $\text{CuPcF}_{16}$ ), которые были нанесены по подложки из поликора со встречно-штыревой системой электродов.

Измерения проводились следующим образом: на образец, помещенный в измерительную ячейку, подавали напряжение 15 В, через 60 секунд после подачи напряжения через измерительную ячейку начинали прокачивать смесь аммиака с воздухом, прокачка продолжалась 5 минут, после чего через ячейку начинали прокачивать воздух без аммиака. Смесь воздух – аммиак была получена продуванием воздуха через раствор аммиака. Измерение токов проводилось электрометром с интервалом в 20 секунд. В ходе измерений было установле-