

УДК 537.312.6

Л. Д. Русак, А. Е. Почтенный, А. В. Мисевич
Белорусский государственный технологический университет

**АДСОРБЦИОННО-РЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ АММИАКА НА ПЛЕНКИ
ФТОРЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ**

Рассмотрены электрофизические свойства пленок фторзамещенного фталоцианина меди с помощью специально собранной установки для определения адсорбционно-резистивного отклика. Определены температурные зависимости отклика пленок на аммиак и их характер. Установлены зависимости отклика пленок от концентрации аммиака в газовой смеси. Описаны параметры работы сенсора, использующего данные пленки для контроля концентрации аммиака. Разработана теоретическая модель адсорбционно-резистивного отклика пленок на аммиак, а также установлена взаимосвязь проводимости пленок от концентрации адсорбированного аммиака.

Ключевые слова: сенсор, фталоцианин, аммиак, прыжковая проводимость, адсорбция.

L. D. Rusak, A. E. Pochtenny, A. V. Misevich
Belarusian State Technological University

**ADSORPTION-RESISTIVE EFFECT WHEN EXPOSING
FILM OF FLUORINE-SUBSTITUTED
COPPER PHTHALOCYANINE TO AMMONIA**

The electrical properties of the films of phthalocyanine fluorine-substituted copper are determined on a specially assembled unit for determination of adsorption-resistive response. The temperature dependences of the response of the films to ammonia and their character were defined. The concentration dependences of the response of the films are fixed from the concentration of ammonia in the gas mixture. The parameters of the sensor using these films to control the concentration of ammonia were described. A theoretical model of the adsorption-resistive response of the films to ammonia, and the relationship of film conductivity on the concentration of adsorbed ammonia were also developed.

Key words: sensor, phthalocyanine, ammonia, hopping conduction adsorption.

Введение. Одним из важнейших направлений в газовом анализе является контроль токсичных неорганических газов: NO_x , H_2S , NH_3 и др.

На процессы переноса электронов в пленках фталоцианинов существенное влияние оказывают адсорбированные на них газы [1–4]. В работе было выдвинуто предположение, что пленки CuPcF селективны для определения концентрации аммиака в газовой смеси.

Основная часть. Фталоцианины рассматриваются как один из наиболее перспективных материалов для определения окислов азота. Чувствительностью к NO_x обладают пленки CuPc (Pc – фталоцианин), PbPc , TiPc_2 и CuTTBPc (тетрагетбутилзамещенный фталоцианин меди). Чувствительны к аммиаку также хеморезисторы на основе фталоцианина индия, легированного ионами кислорода.

На первом этапе необходимо было выяснить, имеется ли отклик у данных пленок на аммиак и каков их характер.

Для определения адсорбционно-резистивного отклика пленок CuPcF , опираясь на результаты [5–7], была собрана установка, представленная на рис. 1.

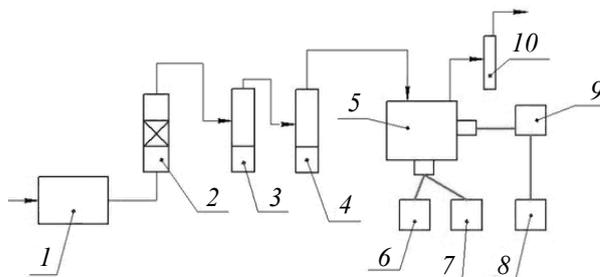


Рис. 1. Установка для измерения адсорбционно-резистивного отклика:

- 1 – микрокомпрессор; 2 – адсорбер с силикагелем; 3 – склянка с раствором аммиака; 4 – склянка с осушающей смесью; 5 – измерительная ячейка; 6 – источник постоянного напряжения; 7 – электрометр В7Э-42; 8 – терморегулятор; 9 – вольтметр; 10 – поглотительная склянка

Принцип работы установки для измерения адсорбционно-резистивного отклика можно описать следующим образом: воздух, подаваемый микрокомпрессором 1, проходит адсорбер с силикагелем 2, где из него удаляются пары воды, и далее продувается через склянку 3 с раствором аммиака, после этого

смесь поступает в склянку 4, где происходит удаление паров воды из газовой смеси (осушение проводится сухой смесью гидроксида натрия и оксида кальция).

Осушенная смесь попадает в измерительную ячейку 5, где осуществляется адсорбция аммиака на исследуемом образце, отходящая газовая смесь проходит склянку 10, где поглощается аммиак раствором соляной кислоты. К измерительной ячейке 5 подключен источник напряжения 6 и электрометр 7 для измерения силы тока в электрической цепи с включенным в нее исследуемым образцом. Регулирование температуры осуществляется терморегулятором 8, непосредственное измерение температуры происходит при помощи термодпары, а термоЭДС измеряется вольтметром 9.

Пленки были получены методом термического распыления в вакууме 10^{-2} Па порошкообразных мишеней с последующим осаждением газообразных продуктов распыления на подложки из полимера со встречно-штыревой системой электродов, находящихся при комнатной температуре.

Измерения адсорбционно-резистивного отклика проводились следующим образом: на образец подавалось напряжение в 15 В, через 60 с через систему начинала продуваться смесь аммиака с воздухом в течение 5 мин, далее продолжал поступать воздух без аммиака. Измерение токов выполнялось с интервалом в 20 с.

В ходе измерений было установлено, что определению аммиака в газовой смеси мешают пары воды, поэтому после склянки с аммиаком была установлена склянка с осушителем (рис. 1), после чего был явно выявлен обратимый отклик, так как выражено изменение тока на присутствие в смеси аммиака (происходит вначале процесс адсорбции, а затем десорбции).

Проводимость материалов зависит от температуры, также температура оказывает влияние на динамику процессов адсорбции/десорбции. Поэтому измерения были произведены при разных температурах, но с одинаковыми концентрациями аммиака для выявления температуры с наибольшей чувствительностью к адсорбции аммиака. Наибольший отклик достигается при 30°C и с ростом температуры уменьшается. Измерения не выполнялись при температуре выше 150°C во избежание деструкции пленок.

Далее производились исследования на выявление изменения отклика пленок в зависимости от концентрации аммиака. Измерения осуществлялись при температуре 50°C для уменьшения влияния колебания температур окружающей среды.

Было установлено, что с ростом концентрации аммиака увеличивается отклик, поэтому проведя большее количество измерений при разных концентрациях аммиака, можно получить зависимость максимального отклика пленки (при этом наблюдается минимальное значение тока) от концентрации аммиака.

В ходе измерения адсорбционно-резистивного отклика пленок от концентрации раствора аммиака аппроксимацией была получена зависимость (1), достоверность аппроксимации – $R^2 = 0,927$:

$$y = 0,392x^{0,306}, \quad (1)$$

где $y = I_0 / I$, $x = C_p$ (здесь C_p – концентрация аммиака в растворе, мг/л).

Из выражения (1) находим:

$$(C_p)^{0,306} = \frac{2,551I_0}{I}, \quad (2)$$

где I_0 – значение тока в начальный момент поступления в систему аммиака, А; I – значение тока через 5 мин после начала поступления в систему аммиака, А.

Теперь необходимо перейти от концентрации аммиака в растворе к концентрации аммиака в газовой смеси.

Для определения содержания аммиака в газовой смеси была использована методика определения концентрации аммиака фотоколориметрическим методом с реактивом Несслера. Методика основана на образовании окрашенного в желтый цвет соединения при взаимодействии аммиака с реактивом Несслера и последующем измерении содержания аммиака фотоколориметрическим методом.

Зависимость оптической плотности от содержания аммиака выражается следующим образом:

$$D = 0,072m - 0,021, \quad (3)$$

где m – содержание аммиака в пробе, мкг.

Концентрация аммиака в газовой смеси определяется по формуле

$$C = \frac{1,2m}{V_0}, \quad (4)$$

где коэффициент 1,2 получен отношением объема применяемого поглотительного раствора (6 мл) к объему пробы, используемой для определения содержания аммиака (5 мл); V_0 – объем газовой пробы, дм^3 , приведенный к нормальным условиям по формуле

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot P}{760 \cdot (273 + t)}, \quad (5)$$

где V – объем газа при условиях отбора, дм^3 ; P – атмосферное давление, мм рт. ст.; t – температура газа, $^{\circ}\text{C}$.

Измерив концентрации аммиака в газовой смеси при заданных концентрациях растворов аммиака, аппроксимацией ($R^2 = 0,924$) была получена зависимость, выразив из которой значение концентрации аммиака в растворе, получим:

$$C_p = e^{(0,553C_r + 1,190)}, \quad (6)$$

где C_r – концентрация аммиака в газовой смеси, $\text{мг}/\text{м}^3$.

Далее подставив формулу (6) в выражение (2), имеем:

$$\left(e^{(0,553C_r + 1,190)}\right)^{0,306} = \frac{2,551I_0}{I}. \quad (7)$$

Преобразовав выражение (7), получим зависимость концентрации аммиака в газовой смеси от отклика пленки:

$$C_r = 5,908 \ln\left(\frac{2,551I_0}{I}\right) + 3,418. \quad (8)$$

Однако при проведении измерений в условиях, отличающихся от условий измерений, описанных в данной работе, в уравнение (8) необходимо вводить поправочные коэффициенты.

На следующем этапе производилось теоретическое установление связи между концентрацией адсорбированных молекул и электропроводностью пленки.

В пленках фторзамещенного фталоцианина меди реализуется прыжковый механизм проводимости, и в интервале температур от комнатной и примерно до 150°C проводимость пленок фторзамещенного фталоцианина меди осуществляется по собственным состояниям. Примесные уровни, обусловленные адсорбированным из атмосферы кислородом, лежат по шкале энергий ниже, чем собственные [8].

Адсорбция аммиака увеличивает электрическое сопротивление пленок (повышение концентрации аммиака увеличивает адсорбционно-резистивный отклик) фторзамещенного фталоцианина меди (адсорбционно-резистивный отклик $I_0/I = R/R_0$, где I – измеряемая сила тока в пленке; R – сопротивление пленки; индекс 0 соответствует отсутствию аммиака в окружающей среде), что было установлено выше.

Основываясь на модели прыжковой проводимости в данных пленках, рассмотрев различные подходы к описанию проводимости в пленках, был выбран один вариант, наиболее подходяще описывающий экспериментальные результаты.

Данный вариант модели представлен на рис. 2 и 3.

Описывая зависимости, показанные на рис. 3, необходимо отметить, что адсорбция аммиака увеличивает сопротивление пленки фторзамещенного фталоцианина меди, причем тем больше, чем больше концентрация адсорбированного аммиака, при этом уменьшение содержания адсорбированного кислорода в пленке, что происходит при ее нагревании, снижает адсорбционно-резистивный отклик.

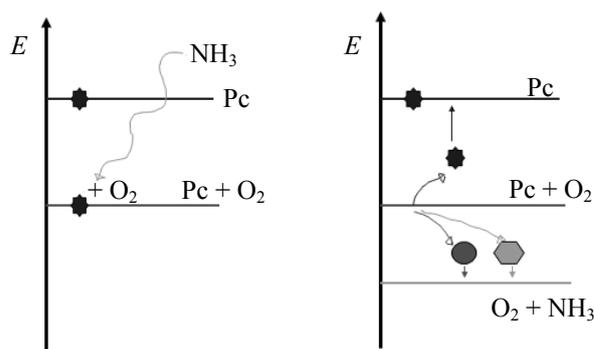


Рис. 2. Электронная энергетическая диаграмма адсорбции аммиака

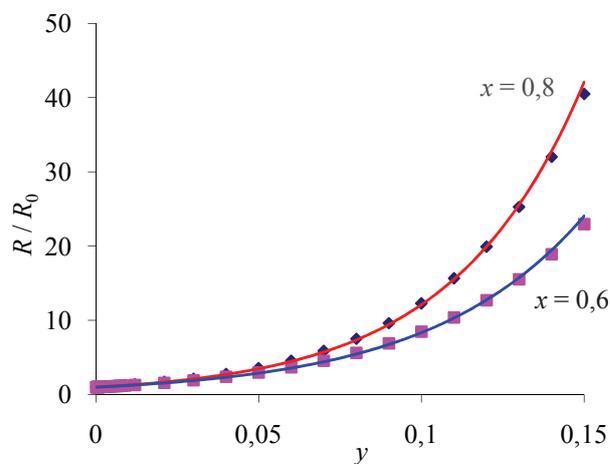


Рис. 3. Расчетная зависимость относительного изменения сопротивления пленки от относительной концентрации адсорбированного аммиака:
 x – относительная концентрация адсорбированного O_2 в пленке;
 y – относительная концентрация NH_3 в пленке

Залючение. Проводимость пленок CuPcF изменяется в случае присутствия в газовой смеси аммиака; проводимость пленок CuPcF зависит от температуры и концентрации аммиака в газовой смеси; наибольший отклик достигается при комнатных температурах, что позволяет в конструкции сенсора обойтись без нагревательного элемента; на основе данных пленок возможно разработать газовые сенсоры для

контроля концентрации или превышения установленного значения концентрации аммиака в газовых смесях; измерения сенсором на основе пленок CuPcF можно производить как пе-

риодически, так и непрерывно; для данных пленок разработана теоретическая модель, которая хорошо отражает полученные экспериментальные данные.

Литература

1. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок композита фталоцианин меди – полистирол / А. Е. Почтенный [и др.] // Труды БГТУ. 2013. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 56–59.
2. Проводимость пленок фталоцианина меди и его композита с полистиролом в присутствии адсорбированного кислорода / А. Е. Почтенный [и др.] // Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 17–18 мая 2012 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск, 2012. С. 329–332.
3. Почтенный А. Е., Русак Л. Д. Расчет параметров прыжковой проводимости в композитных пленках фталоцианин меди – полистирол // Сборник научных работ 63-й научно-технической конференции студентов и магистрантов 23–28 апреля 2012 г. Минск: БГТУ, 2012. С. 28–31.
4. Русак Л. Д., Почтенный А. Е. Влияние ширины примесной зоны на энергию активации проводимости органического полупроводника // Сборник научных работ 64-й научно-технической конференции студентов и магистрантов 22–27 апреля 2013 г. В 3 ч. Ч. 2. Минск: БГТУ, 2013. С. 35–39.
5. Прыжковая проводимость во фталоцианине меди и композиционных структурах на его основе / А. Е. Почтенный [и др.] // Физика твердого тела. 1996. Т. 38, № 8. С. 2592–2601.
6. Misevich A. V., Pochtenny A. E. The effect of gas adsorption on hopping conduction in metallophthalocyanines // *Electron Technology*. 2000. Vol. 33, no. 1/2. P. 167–170.
7. Почтенный А. Е., Мисевич А. В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. С. 56–61.
8. Индексация механизма проводимости в конденсированных пленках методом циклической термодесорбции / А. Е. Почтенный [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 83–87.

References

1. Pochtenny A. E., Misevich A. V., Dolgy V. K., Rusak L. D. Effect of adsorbed oxygen on the conductivity of the composite film of copper phthalocyanine – polystyrene. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 56–59 (In Russian).
2. Pochtenny A. E., Misevich A. V., Dolgy V. K., Rusak L. D. [The conductivity of copper phthalocyanine films and its composite with polystyrene in the presence of adsorbed oxygen]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii (Avtomaticheskiiy kontrol' i avtomatizatsiya proizvodstvennykh protsessov)* [Materials of the International Scientific and Technical Conference (Automatic control and automation of production processes)]. Minsk, 2012, pp. 329–332 (In Russian).
3. Pochtenny A. E., Rusak L. D. Calculation of hopping conduction parameters in the composite films of copper phthalocyanine – polystyrene. *Sbornik nauchnykh rabot 63-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii studentov i magistrantov 23–28 aprelya 2012 g.* [Collection of scientific works of the 63rd scientific conference of students and undergraduates 23–28 April 2012]. Minsk, BGTU Publ., 2012, pp. 28–31 (In Russian).
4. Rusak L. D., Pochtenny A. E. Influence of the impurity band width in the conductivity activation energy of an organic semiconductor. *Sbornik nauchnykh rabot 64-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii studentov i magistrantov 22–27 aprelya 2013 g.* [Collection of scientific works of the 64rd scientific conference of students and undergraduates 22–27 April 2013]. Minsk, BGTU Publ., 2013, pp. 35–39 (In Russian).
5. Pochtenny A. E., Sagaydak D. I., Fedoruk G. G., Misevich A. V. Hopping conductivity of copper phthalocyanine and its composite structures. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 1996, vol. 38, no. 8, pp. 2592–2601 (In Russian).
6. Misevich A. V., Pochtenny A. E. The effect of gas adsorption on hopping conduction in metallophthalocyanines. *Electron Technology*, 2000, vol. 33, no. 1/2, pp. 167–170.
7. Pochtenny A. E., Misevich A. V. Effect of adsorbed oxygen on the conductivity of lead phthalocyanine films. *Pis'ma v ZhTF* [Technical Physics Letters], 2003, vol. 29, pp. 56–61 (In Russian).

8. Pochtenny A. E., Misevich A. V., Klimovich S. A., Kovalionok A. O., Dolgy V. K., Kukhto A. V. Identification of the conduction mechanism in condensed films by cyclic thermal desorption. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 83–87 (In Russian).

Информация об авторах

Русак Леонид Дмитриевич – магистрант кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: profleometal@mail.ru

Почтенный Артем Евгеньевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pae@tut.by

Мисевич Алексей Васильевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: misevich@rambler.ru

Information about the authors

Rusak Leonid Dmitrievich – Master's degree student, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: profleometal@mail.ru

Pochtenny Artyom Evgen'yevich – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pae@tut.by

Misevich Aliaksei Vasil'yevich – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: misevich@rambler.ru

Поступила 07.03.2016