

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 539.213.2 + 539.234

Мисевич Алексей Васильевич

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ – ПОЛИМЕР

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Минск - 2001

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете

Научный руководитель -- кандидат физико-математических наук
доцент Почтенный Артем Евгеньевич

Научный консультант -- кандидат физико-математических наук
Федорук Григорий Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
профессор Шенцелевич Василий Григорьевич
кандидат технических наук
Гапоненко Николай Васильевич

Оппонирующая организация -- Институт физики твердого тела
и полупроводников НАН Беларуси

Защита состоится 1 июня 2001 г. в 14⁰⁰ на заседании совета по защите
диссертаций Д 02.01.16 при Белорусском государственном университете
по адресу:
220050, Минск, пр. Скорины, 4, ауд. 206,
тел. ученого секретаря 226-55-41.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Белгосуниверситета

Автореферат разослан "28" апреля 2001 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций



В.Ф. Стельмах

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Обладая высокой термической и химической стойкостью, фталоцианины являются хорошими поглотителями различных субстанций (газов, оптического излучения, органических молекул). По этой причине они вызывают интерес как молекулярная распознающая часть химических сенсоров и как хромофоры для оптических и оптоэлектронных приложений. Особый интерес в последнее время вызывает их применение для создания электролюминесцентных устройств нового поколения. Для практических применений фталоцианины приготавливают преимущественно в виде тонких пленок. При этом для увеличения механической прочности, оптимизации электрофизических, оптических и сенсорных свойств перспективно диспергирование низкоразмерных агрегатов фталоцианинов в полимерную матрицу. Формирование таких композитов позволит получать материалы со свойствами, не реализуемыми для отдельно используемых фталоцианинов и полимеров.

Плохая растворимость фталоцианинов в большинстве растворителей и трудности последующего удаления остатков растворителя ограничивают применимость «мокрых» методов получения тонкопленочных структур фталоцианин-полимер. По этой причине предпочтительны «сухие» вакуумные методы получения указанных структур. Такие методы основаны на одновременном вакуумном осаждении фталоцианина и синтезе полимера в процессе получения пленки или путем ее последующей термической или фотообработки.

Композитные структуры фталоцианин-полимер удобны для изучения процессов самоорганизующегося роста низкоразмерных фталоцианиновых агрегатов в полимерной матрице, а также для получения композитов с заданными свойствами. Это обусловлено возможностью фиксировать в полимерной матрице кластеры, их ассоциаты или кристаллиты, образованные на разной стадии объединения макроциклических молекул фталоцианина. Такая возможность важна для управления пространственным распределением и концентрацией фталоцианина в полимерной матрице, и, следовательно, газочувствительными, электрическими и оптическими свойствами композитов.

Таким образом, разработка методов вакуумного синтеза композитов фталоцианин-полимер позволит создать новые материалы с низкоразмерным структурированием. Изучение структуры и электрофизических свойств таких материалов актуально как для выявления особенностей электропереноса в конденсированных средах с низкоразмерным структурированием, так и для применения их в качестве активных элементов электронных устройств, в частности, газовых сенсоров.



Связь работы с крупными научными программами, темами

Представленная работа выполнялась в рамках госбюджетных тем № 94–029 "Физико-химические основы получения и функционирования сенсорных структур на базе органических и металлооксидных материалов" (1994–1996 годы, Республиканская межвузовская программа "Химэкология"), № 95–035 "Теоретическое и экспериментальное исследование механизма проводимости и разработка методов определения параметров электропереноса в сенсорных слоях металлфталоцианинов" (1995–1997 годы), № 96–063 "Разработка газочувствительных материалов на основе сложных оксидов и фталоцианинов" (1996–1997 годы, Государственная научно-техническая программа "Белсенсор"), № 98–008 "Теоретическое и экспериментальное исследование механизма адсорбционно-резистивного эффекта в металлфталоцианинах" (1998–1999 годы), № 20-032 «Экспериментальное и теоретическое исследование влияния газовой среды на кинетику адсорбционно-резистивного отклика тонких сенсорных пленок металлфталоцианинов» (2000–2001 годы).

Цель и задачи исследования

Цель работы – разработать физические основы и метод вакуумного синтеза тонких композитных пленок на основе фталоцианина меди и полистирола, исследовать их структуру и электрофизические свойства и установить возможность улучшения характеристик газовых сенсоров на основе фталоцианина меди.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработать методы вакуумного получения тонких композитных пленок на основе полимеров и фталоцианинов;
- исследовать структуру и морфологию композитных пленок;
- исследовать влияние адсорбции кислорода на электрофизические свойства композитных пленок;
- исследовать сенсорные свойства композитных пленок при адсорбции диоксида азота;
- выявить взаимосвязь структурных, электрофизических и сенсорных свойств композитных пленок фталоцианин меди–полимер.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются тонкие пленки композитного материала фталоцианин меди–полимер, полученные методом лазерного распыления в вакууме. Предметом исследования являются структурные, электрофизические и сенсорные свойства композитных пленок.

Гипотеза

Диспергирование фталоцианина меди в полимерную матрицу увеличивает отношение его активной поверхности к объему, что может усилить воздействие адсорбированного газа на электрофизические свойства композита фталоцианин – полимер.

Методология и методы проведенного исследования

Для получения пленок на основе фталоцианинов использовалось лазерное распыление в вакууме.

При исследовании структуры пленок использовались следующие методы:

- оптическая спектроскопия в видимой и инфракрасной области;
- просвечивающая электронная микроскопия;
- растровая электронная микроскопия;
- дифракция электронов;
- атомно-силовая микроскопия.

Измерение электропроводности пленок осуществлялось на подложках со встречно-штыревой структурой электродов методом вольтметра-амперметра. Для измерения температурных зависимостей проводимости разработан метод циклической термодесорбции, позволяющий фиксировать концентрацию адсорбированной примеси в процессе измерения. Влияние диоксида азота на электропроводность пленок исследовалось в потоке смеси диоксида азота с сухим воздухом.

Научная новизна и значимость полученных результатов

Впервые композитные пленки фталоцианин меди–полистирол толщиной 10 – 200 нм получены методом лазерного распыления в вакууме, заключающимся в распылении мишени (смеси фталоцианина меди и полистирола) лучом CO_2 -лазера и последующем одновременном осаждении из газовой фазы продуктов распыления на подложку.

Обнаружено, что композитные пленки представляют собой аморфную полистирольную матрицу с диспергированными в нее кристаллитами α -фазы фталоцианина меди, форма и размеры которых изменяются при термообработке.

Для измерения температурных зависимостей проводимости разработан метод циклической термодесорбции, заключающийся в быстром охлаждении образца от различных температур и позволяющий фиксировать концентрацию адсорбированной примеси в процессе измерения.

Впервые на основе анализа температурных зависимостей проводимости определен радиус локализации электронных состояний во фтало-

цианине меди и его изменении при диспергировании фталоцианина меди в полимерную матрицу.

Впервые показана возможность управления сенсорными свойствами фталоцианинов путем их диспергирования в полимерную матрицу, позволяющая увеличить величину и скорость адсорбционно-резистивного отклика.

Практическая значимость полученных результатов

Предложен метод вакуумного формирования тонких композитных пленок на основе фталоцианинов и полимеров, позволяющий получать новые материалы с низкоразмерным структурированием.

Установлена возможность увеличения чувствительности и быстродействия химических сенсоров для селективного детектирования диоксида азота в воздухе путем использования в качестве чувствительных слоев композитных пленок фталоцианин меди–полимер.

Полученные результаты могут быть использованы научными организациями, которые занимаются разработкой химических сенсоров (МНИРМ, ИЭ НАНБ, МНИИИ), а также предприятиями, выпускающими газоаналитическую аппаратуру (НПП "Фармэк").

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

1. Установленные особенности диспергирования фталоцианина меди в полистирол и метод получения композитных пленок фталоцианин меди – полистирол, заключающийся в лазерном распылении в вакууме мишени (смеси фталоцианина меди и полистирола) и последующем одновременном осаждении из газовой фазы продуктов распыления на подложку. Метод позволяет получать тонкие композитные пленки с низкоразмерным структурированием фталоцианиновых включений, которое определяется соотношением компонентов, толщиной пленок и условиями их последующей термообработки.

2. Модель влияния адсорбированных молекул кислорода и диоксида азота на прыжковую проводимость тонких пленок на основе фталоцианинов, учитывающая образование при адсорбции примесных электронных состояний и связывающая изменение проводимости с составом пленки и концентрацией адсорбированных молекул.

3. Установленные условия увеличения адсорбционно-резистивного отклика при селективной адсорбции диоксида азота тонкими пленками на основе фталоцианина меди путем диспергирования фталоцианина меди в полимерную матрицу, что обеспечивает повышение чувствительности и быстродействия химических газовых сенсоров.

Личный вклад соискателя

Содержание диссертации отражает личный вклад автора, он заключается в непосредственном проведении расчетных и экспериментальных работ, в анализе, интерпретации и обобщении результатов. Основная часть работы выполнена на кафедре физики Белорусского государственного технологического университета; получение плазмоосажденных композитных пленок фталоцианин меди – полимер выполнено совместно с сотрудниками НИИ прикладных физических проблем при БГУ; исследования структуры пленок методом атомно-силовой микроскопии выполнены соискателем совместно с сотрудниками Института физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси и Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Апробация результатов диссертации

Результаты работы докладывались и обсуждались на II Республиканской студенческой научной конференции по физике конденсированных сред (Гродно, 1994), 2^{ой} международной конференции "Датчики электрических и неэлектрических величин" (Датчик – 95, Барнаул, 1995), Республиканской научно-технической конференции "Автоматический контроль и управление производственными процессами" (Минск, 1995), VIII Научно-технической конференции "Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления" (Датчик – 96, Гурзуф, 1996), Республиканской конференции "Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии" (Гродно, 1996), Международной конференции "Nanomeeting – 97" (Минск, 1997), Международной конференции "EUROSENSORS XI" (Варшава, 1997), 4^{ой} Международной конференции "Protection of materials and structures from the low earth orbit space environment" (ICPMSE-4, Торонто, 1998), Международном семинаре по полупроводниковым газовым сенсорам SGS'98 (Устронь, 1998), Международной конференции «Nanomeeting–99» (Минск, 1999), 4-м Белорусском семинаре по сканирующей зондовой микроскопии (Гомель, 2000), конференции «Зондовая микроскопия 2000» (Нижний Новгород, 2000), семинаре «Наноструктурные материалы – 2000: Беларусь – Россия» (Минск, 2000), Международном совещании "Сканирующая зондовая микроскопия 2001" (Нижний Новгород, 2001).

Опубликованность результатов

Основные результаты диссертации опубликованы в 24 научных работах, среди которых 8 статей в научных журналах, 9 статей в сборниках научных трудов и материалов конференций и 7 тезисов докладов на кон-

ференциях. Общий объем опубликованных материалов составляет 96 страниц.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, списка использованных источников. Общий объем диссертации составляет 152 страницы, в том числе 43 рисунка на 42 страницах, 8 таблиц на 7 страницах. Список использованных источников состоит из 152 наименований и занимает 12 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** и **общей характеристике работы** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, охарактеризованы научная новизна, научная и практическая значимость полученных в работе экспериментальных и теоретических результатов.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в первом разделе которого дана общая характеристика физико-химических свойств фталоцианинов, рассмотрена их кристаллическая структура, оптические, адсорбционные и электрофизические свойства. Во втором разделе после краткого обзора основных подходов к описанию электропереноса по локализованным состояниям представлена модель прыжковой проводимости. В основу этой модели положена идея об изонергетическом туннелировании электронов сквозь потенциальные барьеры между центрами локализации, которые случайным образом распределены в пространстве. Приводятся ссылки на экспериментальные работы, подтверждающие применимость этой модели для описания электропереноса в органических материалах, в том числе и во фталоцианинах. В третьем разделе аналитического обзора представлена краткая характеристика композитных материалов полимер – проводящий наполнитель, и сделан обзор экспериментальных работ, в которых исследованы электрофизические, оптические и фотоэлектрические свойства композитных пленок фталоцианин – полимер.

Во **второй главе** описаны физические основы и методика получения композитных пленок фталоцианин меди – полистирол лазерным распылением в вакууме; методы исследования состава и структуры пленок на основе фталоцианина меди; методика измерения температурных зависимостей проводимости и адсорбционно-резистивного отклика на диоксид азота (NO_2).

Выбор в качестве основного объекта исследования композитных пленок фталоцианин меди – полистирол обусловлен следующим:

- структура и электрофизические свойства тонких пленок на основе фталоцианина меди (CuPc) достаточно хорошо изучены, и накопленные результаты являются хорошим базисом для сравнения и интерпретации экспериментальных данных по композитным пленкам;
- кристаллическая структура CuPc легко идентифицируется оптическими методами без привлечения рентгеновских методов;
- проводимость CuPc чувствительна к адсорбции диоксида азота, что позволяет использовать этот материал в сенсорах NO₂;
- полистирол (PS) – это инертный к воздействию газов, аморфный полимер, обладающий высоким удельным сопротивлением и высокой газопроницаемостью.

В качестве объектов сравнения были взяты тонкие пленки фталоцианина меди, фталоцианина свинца (PbPc), полистирола и плазмосожденного композита фталоцианин меди–полимер.

Установка для получения органических пленок лазерным распылением (рис. 1) сконструирована и изготовлена на базе универсального вакуумного поста ВУП-5. Источником излучения является CO₂-лазер ЛГН-703 с плотностью потока излучения 30-40 Вт/см² при длине волны 10,6 мкм. Распыляемая мишень представляла собой спрессованную под давлением 30 МПа смесь порошков фталоцианина меди и полистирола. Лазерный луч, вводимый в вакуумную камеру горизонтально через германиевое окно, отражается от металлического зеркала и попадает в мишень, которая установлена на держателе подложек и вращается вместе с ним. Вращение мишени и подложек позволяет увеличить однородность получаемых пленок. Пространство под подложками и мишенью ограничено цилиндрическим металлическим экраном и связано с остальным вакуумным объемом через отверстие в основании цилиндрического экрана и кольцевой зазор между держателем подложек и верхним краем цилиндрического экрана. Капли расплава PS, выбрасываемые из мишени попадают на экран, и не достигают подложек. Пары PS и CuPc концентрируются в объеме, ограниченном экраном, и осаждаются на подложки, находящиеся при комнатной температуре. Изменение ширины кольцевого зазора позволяет оптимизировать однородность осаждаемой пленки. Скорость испарения определяется мощностью излучения и регулируется путем рассеяния части лазерного луча на металлической светоделительной пластине, которая вводится в поле излучения микровинтом. Скорость осаждения композитных пленок составляла ~1 нм/с и контролировалась кварцевым резонатором.

Для оптической спектроскопии в видимой области пленки толщиной ~50 нм осаждались на стеклянные подложки. Для ИК-спектроскопии пленки фталоцианина меди и полистирола толщиной ~200 нм осажда-

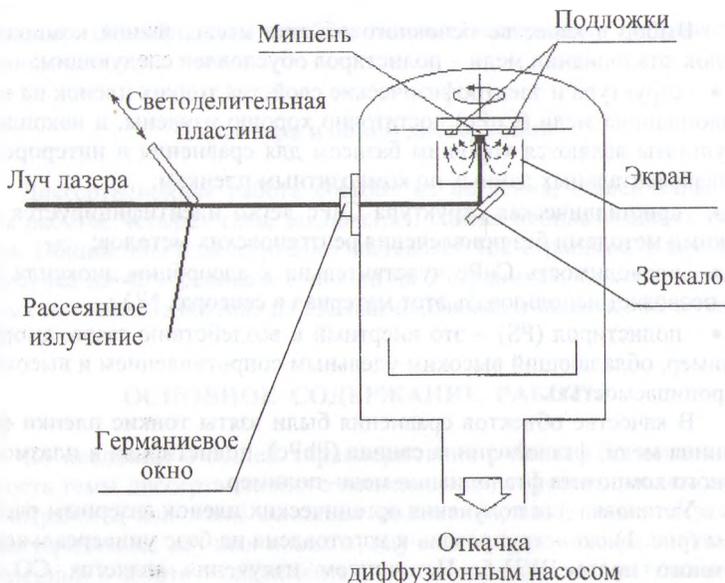


Рис. 1. Схема установки лазерного распыления для получения композитных пленок фталоцианин меди – полистирол.

лись на монокристаллические диски KBr и NaCl. Анализ выполнялся на спектрофотометрах SPECORD M 40 и SPECORD M 80.

Пленки CuPc и композита CuPc – PS толщиной 10 нм, осажденные на кристаллы NaCl, отделялись от кристалла протравливанием в дистиллированной воде и изучались на просвечивающем электронном микроскопе УЭМВ-100 К. Для установления факта кристалличности проводились эксперименты с дифракцией электронов. Метод растровой электронной микроскопии применялся для обнаружения микрокапель расплава полимера на поверхности композитных пленок. Для атомно-силовой микроскопии (АСМ) пленки толщиной 10 и 100 нм осаждались на подложки из слюды. Все АСМ-эксперименты проводились на сканирующем зондовом микроскопе Nanoscope IIIa (Digital Instruments, США) на воздухе.

Для измерения электрофизических свойств пленки толщиной 50 – 200 нм напылялись на поликоровые подложки размером $12 \times 15 \text{ мм}^2$ со встречно-штыревой системой никелевых электродов с межэлектродным расстоянием 60 мкм. Измерения проводимости выполнялись в омическом режиме при напряжении между электродами 30 В, что соответству-

ет напряженности электрического поля $5 \cdot 10^5$ В/м. Измерения температурных зависимостей проводимости выполнялись в температурном диапазоне 293 – 423 К в воздухе и в вакууме при давлении 10 мПа. Для изучения влияния адсорбированного кислорода на электрофизические свойства пленок использовался метод измерения температурных зависимостей проводимости при циклической термодесорбции кислорода. Измерения адсорбционно-резистивного отклика при температурах образцов от 60 до 200 °С проводились при прокачке через измерительную ячейку газовой смеси воздуха и диоксида азота с концентрацией NO_2 в воздухе 3,4 мкг/л.

В третьей главе представлены результаты исследования структуры пленок фталоцианина меди, полистирола и композитных пленок фталоцианин меди – полистирол, полученных лазерным распылением в вакууме, а также влияния на структуру этих пленок термообработки в воздухе и в вакууме.

Методами атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, оптической спектроскопии в видимой и инфракрасной области спектра показано, что лазерно-напыленные пленки CuPc толщиной 10 – 200 нм представляют собой наноструктурированные поликристаллические пленки α -фазы фталоцианина меди с зеренной морфологией поверхности и характерным поперечным размером зерна 40 – 80 нм. Лазерно-напыленные пленки PS толщиной 100 нм представляют собой гладкие аморфные пленки, состоящие из макромолекул полистирола с ненасыщенной связью в конце углеродной цепочки и окисленных макромолекул полистирола, имеющих в своем составе карбонильные группы. Лазерно-напыленные пленки композита CuPc – PS толщиной 10 – 200 нм, полученные из мишени, содержащей 20 % масс. CuPc , представляют собой аморфную полистирольную матрицу с диспергированными в нее кристаллитами α -фазы фталоцианина меди, имеют зеренную структуру с характерным размером зерна 60 – 100 нм.

Методами оптической спектроскопии в видимой и инфракрасной области спектра показано, что термообработка пленок CuPc и композита CuPc – PS толщиной 10 – 200 нм в течение 1 часа на воздухе и в вакууме при температурах до 300 °С не изменяет кристаллическую структуру фталоцианина меди. Термообработка пленок PS в течение 1 часа при температуре 200 °С приводит к частичному окислению полимера. Методами атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии показано, что термообработка пленок CuPc на воздухе в течение 1 часа при температурах до 250 °С не изменяет структуры пленок толщиной 10 нм, но приводит к перекристаллизации пленок толщиной 100 нм при температуре 200 °С с образованием зерен с поперечными размерами 100 – 150 нм. Термообработка композитных пленок фталоцианин меди – полистирол толщиной 10 – 200 нм, полученных из мише-

ни, содержащей 20 масс. % CuPc, на воздухе при температурах до 200 °С в течение 1 часа существенно не изменяет их зеренной структуры, тогда как термообработка при температурах от 200 до 250 °С приводит к перекристаллизации CuPc с образованием игольчатых кристаллитов α -фазы фталоцианина меди длиной 200 – 250 нм и шириной 50 – 70 нм. Термообработка в вакууме в течение 1 часа при температуре 200 °С не приводит к заметному изменению структуры пленок CuPc толщиной 100 нм, тогда как пленка композита CuPc – PS такой же толщины, полученная из мишени, содержащей 20 масс. % CuPc, приобретает ярко выраженную зеренную структуру с характерным размером зерна 50 – 70 нм. Термообработка в течение 1 часа пленок полистирола толщиной 100 нм при температуре 200 °С не изменяет их структуры.

В четвертой главе рассматриваются результаты экспериментального исследования электрофизических и адсорбционно-резистивных свойств композитных пленок фталоцианин меди – полистирол в сравнении с электрофизическими свойствами пленок фталоцианина меди, фталоцианина свинца, полистирола и плазмоосажденного композита фталоцианин меди – полимер.

Анализ зависимости удельной проводимости композитных пленок CuPc – PS от концентрации CuPc в распыляемой мишени (рис. 2) показал, что в пленках, полученных из мишеней с содержанием CuPc более

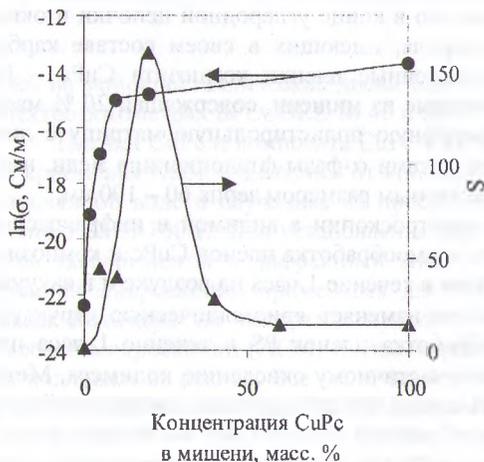


Рис. 2. Удельная проводимость σ и относительный адсорбционно-резистивный отклик S к диоксиду азота композитных пленок CuPc – PS.

10 масс. %, электроперенос происходит по системе кристаллитов α -формы фталоцианина меди, которые либо соприкасаются, как и в поликристаллической пленке чистого CuPc, либо отделены друг от друга тонкими слоями PS, не препятствующими туннелированию электронов.

Проводимость пленок на основе фталоцианинов сильно зависит от концентрации адсорбированного кислорода. При нагревании образца происходит термодесорбция кислорода. Поэтому при нагревании получают температурную зависимость проводимости при посток-

янной концентрации адсорбированного кислорода невозможно. При охлаждении, наоборот, происходит адсорбция пленкой кислорода и других газов из окружающей среды. Однако если производить охлаждение образца достаточно быстро с постоянной скоростью изменения температуры $\sim 1,7$ К/мин, то даже при измерениях в воздухе адсорбция не будет оказывать влияние на ход температурных зависимостей проводимости, и они будут получаться линейными в координатах $\ln G - 1/kT$. Если же проводить измерения в вакууме, то можно получать неискаженные адсорбцией температурные зависимости проводимости при охлаждении для малых концентраций газа в пленке, не реализуемых при измерениях в воздухе.

Для измерения неискаженных адсорбцией температурных зависимостей проводимости при концентрации адсорбированного кислорода, постепенно уменьшающейся от измерения к измерению, использовался метод измерения температурных зависимостей проводимости при циклической термодесорбции. Суть этого метода состоит в том, что концентрация адсорбированного в образце газа будет уменьшаться, если при каждом цикле нагревание – охлаждение увеличивать температуру прогрева. Используя несколько таких циклов и производя измерения проводимости в вакууме в процессе охлаждения, можно получить серию температурных зависимостей проводимости при разной концентрации адсорбированного кислорода. Каждая такая зависимость соответствует фиксированной концентрации адсорбированного кислорода.

Температурные зависимости проводимости, полученные при измерениях в воздухе, в вакууме или методом циклической термодесорбции, характеризуются энергией активации ε и предэкспоненциальным множителем G_0 :

$$G = G_0 \exp(-\varepsilon / kT). \quad (1)$$

Предэкспоненциальный множитель G_0 , определяющий вероятность туннельных переходов между центрами локализации, равен

$$G_0 = G_{03} \exp\left(-\frac{2\gamma r}{a}\right), \quad (2)$$

где r – среднее расстояние между случайно расположенными в пространстве центрами локализации;

a – радиус локализации;

γ – константа протекания;

G_{03} – предэкспоненциальный множитель.

В случае трехмерного протекания (задача сфер) $\gamma = 1,39$, в случае двумерного (задача окружностей) $\gamma = 2,12$.

Если пренебречь шириной зоны, по которой осуществляется электроперенос и считать, что разброс энергетических состояний в зоне вызван только их кулоновским взаимодействием с заряженными дефектами, то энергию активации проводимости можно считать равной

$$\varepsilon = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\chi r}, \quad (3)$$

где e – элементарный заряд;

$\varepsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная;

χ – относительная диэлектрическая проницаемость материала.

Исключая r из (3) и (4), получим выражение

$$G_0 = G_{03} \exp\left(-\frac{2\gamma e^2}{4\pi\varepsilon_0\chi a \varepsilon}\right). \quad (4)$$

Наблюдавшимся в опыте значениям энергии активации проводимости $\varepsilon = 0,4 \div 1,1$ эВ соответствуют согласно выражению (3) значения $\chi r = 1,3 \div 3,6$ нм, сравнимые по порядку величины с размером отдельной молекулы фталоцианина меди. Использование в этом случае макроскопической диэлектрической проницаемости материала является сомнительным, так как на таких расстояниях ослабление электрического поля заряженного дефекта вследствие поляризации его окружения является незначительным. По этой причине следует считать $\chi \approx 1$.

Связь между величинами G_0 и ε может служить основой для систематизации результатов измерений температурных зависимостей проводимости, выполненных при различных условиях (в воздухе, в вакууме, при циклической термодесорбции) и, исходя из формулы (4), должна линеаризоваться в координатах $\ln G - (1/\varepsilon)$.

В пленках фталоцианина меди и полистирола (рис. 3) при десорбции кислорода величина G_0 увеличивается. Значит, как это следует из формулы (2), происходит уменьшение среднего расстояния между центрами локализации, то есть увеличение их концентрации. Из этого можно сделать вывод о том, что перенос электронов в этих пленках осуществляется по собственным центрам локализации, которые блокируются адсорбированным кислородом. По наклонам получившихся зависимостей были рассчитаны радиусы локализации собственных состояний, которые в предположении трехмерного протекания и единичной диэлектрической проницаемости получились равными: для CuPc $a = 0,89 \pm 0,14$ нм и для PS $a = 0,16 \pm 0,03$ нм.

В композитных пленках CuPc – PS (рис. 3) при больших концентрациях адсорбированного кислорода электропроводность осуществля-

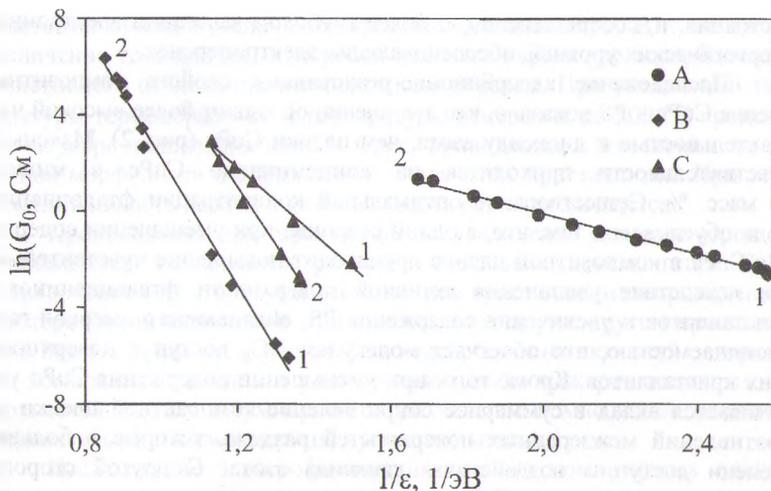


Рис.3. Связь между предэкспоненциальным множителем G_0 и энергией активации проводимости ϵ для пленки CuPc толщиной 100 нм (А), пленки PS толщиной 200 нм (В) и пленки композита CuPc – PS толщиной 50 нм, полученной из мишени с 20 масс. % CuPc (С). Цифрами (1) и (2) обозначены точки, полученные при максимальной и минимальной концентрации адсорбированного кислорода соответственно.

ется по собственным центрам с радиусом локализации $a = 0,31 \pm 0,05$ нм, а при десорбции кислорода происходит переход к проводимости по примесным центрам с меньшим радиусом локализации. Такой переход, в отличие от пленок чистого CuPc, оказался возможным благодаря инертности и высокой газопроницаемости полистирола. Молекулы кислорода легко проникают в объем композитной пленки и так же легко десорбируются. Это позволило получить при термодесорбции в вакууме низкие концентрации адсорбированного кислорода. Измерения, выполненные в аналогичных условиях для пленок PbPc, который не связывает кислород так сильно, как CuPc, также показали переход от проводимости по собственным состояниям с радиусом локализации $a = 0,64 \pm 0,09$ нм к проводимости по примесным состояниям с меньшим радиусом локализации.

Величина радиуса локализации характеризует высоту потенциальных барьеров между локализованными состояниями, а в приближении водородоподобной волновой функции физический смысл этой величины сводится к расстоянию, на котором модуль волновой функции уменьшается в e раз. Меньшие значения радиуса локализации свидетельствуют о более высоких потенциальных барьерах, разделяющих локализованные

состояния, и, соответственно, о более глубоком залегании электронных энергетических уровней, обеспечивающих электроперенос.

Исследование адсорбционно-резистивных свойств композитных пленок CuPc – PS показало, что эти пленки обладают более высокой чувствительностью к диоксиду азота, чем пленки CuPc (рис. 2). Максимум чувствительности приходится на концентрацию CuPc в мишени 20 масс. %. Существование оптимальной концентрации фталоцианина меди обусловлено тем, что, с одной стороны, при уменьшении содержания CuPc в композитной пленке происходит повышение чувствительности вследствие увеличения активной поверхности фталоцианиновых кристаллитов и увеличения содержания PS, обладающего высокой газопроницаемостью, что облегчает молекулам NO₂ доступ к поверхности этих кристаллитов. Кроме того, при уменьшении содержания CuPc увеличивается вклад в суммарное сопротивление композитной пленки сопротивлений межзеренных поверхностей раздела, которые в большей степени доступны воздействию диоксида азота. С другой стороны, уменьшение содержания CuPc ниже порога протекания снижает чувствительность к NO₂, так как увеличивается вклад в суммарное сопротивление композитной пленки полистирольных промежутков, которые не

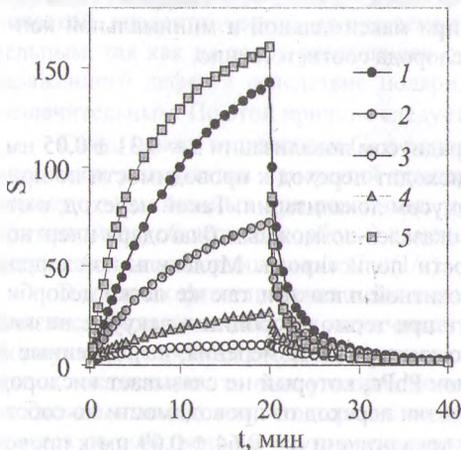


Рис. 4. Адсорбционно-резистивный отклик пленки, полученной из мишени состава 20 масс. % CuPc – PS и термообработанной при 120 (1), 150 (2, 4, 5) и 200 °C (3). Измерения выполнены при температурах 100 (4), 120 (1, 2, 3) и 150 °C (5).

изменяют своего сопротивления при адсорбции NO₂. Оптимальная концентрация фталоцианина меди в мишени соответствует его объемной доле в пленке 0,24, что близко к теоретическому значению порога протекания (0,17) для статистических композитов со сферическими частицами (то есть для трехмерного протекания).

Сопоставление результатов влияния термообработки (рис. 4) на адсорбционно-резистивный отклик к диоксиду азота и на структуру и морфологию композитных пленок CuPc – PS показывает, что увеличение размеров зерен при термообработке приводит к уменьшению относительной

чувствительности и увеличению времени восстановления. В то же время, увеличение температуры измерения изменяет параметры адсорбционно-резистивного отклика противоположным образом. При увеличении температуры термообработки и температуры измерения до 200 °С происходит перекристаллизация пленок CuPc, приводящая к изменению ее зеренной морфологии и образованию игольчатых кристаллитов. При этом чувствительность пленки к диоксиду азота резко уменьшается.

Происходящее при термообработке увеличение размеров зерен сопровождается увеличением размеров отдельных кристаллитов CuPc, упорядочением их структуры, уплотнением кристаллитного проводящего кластера (увеличению доли соприкасающихся друг с другом кристаллитов). Все это приводит к уменьшению адсорбционно-активной поверхности композитных пленок и уменьшению вклада межкристаллитных поверхностей раздела в суммарное сопротивление композитной пленки, а следовательно, и к уменьшению чувствительности.

Исследование электрофизических свойств композитных пленок, полученных при вакуумном соосаждении фталоцианина меди и полимера, образующегося из бензола в плазме высокочастотного тлеющего разряда, показало, что адсорбированный кислород блокирует собственные центры локализации композитной пленки, радиус локализации которых ($a = 0,21 \pm 0,03$ нм) меньше, чем у пленок CuPc. Относительный адсорбционно-резистивный отклик к NO_2 плазмоосажденных композитных пленок, измеренный при температуре 100 °С, в 6 раз выше, чем у пленки CuPc такой же толщины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые композитные пленки фталоцианин меди–полистирол толщиной 10 – 200 нм получены методом лазерного распыления в вакууме, заключающемся в распылении мишени (смеси фталоцианина меди и полистирола) лучом CO_2 -лазера и последующем одновременном осаждении из газовой фазы продуктов распыления на подложку. Методами атомно-силовой микроскопии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, оптической спектроскопии в видимой и инфракрасной области спектра показано, что композитные пленки представляют собой аморфную полистирольную матрицу с диспергированными в нее кристаллитами α -фазы фталоцианина меди; поверхность пленок имеет зернистую структуру с характерным размером зерна 60 – 100 нм [9, 10, 14, 16].

2. Методами оптической спектроскопии в видимой и инфракрасной области спектра установлено, что термообработка пленок композита фталоцианин меди – полистирол толщиной 10 – 200 нм на воздухе и в

вакууме при температурах до 300 °С в течение 1 часа не изменяет структуру кристаллитов фталоцианина меди. Методами атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии показано, что термообработка на воздухе при температурах до 200 °С в течение 1 часа композитных пленок фталоцианина меди – полистирол, полученных из мишени, содержащей 20 масс. % фталоцианина меди, существенно не изменяет их зернистую структуру, тогда как термообработка при температурах от 200 до 250 °С приводит к перекристаллизации фталоцианина меди с образованием игольчатых кристаллитов длиной 200 – 250 нм и шириной 50 – 70 нм [15, 17].

3. На основе анализа температурных зависимостей проводимости при циклической термодесорбции показано, что проводимость на воздухе и в вакууме лазерно-напыленных тонких пленок как фталоцианина меди, так и полистирола обусловлена прыжковым электропереносом по собственным центрам локализации, концентрация которых в обоих материалах уменьшается по мере десорбции кислорода [3, 11, 13].

4. Установлено, что уменьшение концентрации фталоцианина меди в распыляемой составной мишени фталоцианин меди – полистирол от 100 до 10 масс. % уменьшает проводимость композитной пленки в 3,7 раза, тогда как дальнейшее уменьшение концентрации фталоцианина меди в мишени приводит к уменьшению проводимости пленки на 3 порядка величины. Показано, что проводимость композитных пленок, полученных из мишени с содержанием фталоцианина меди 20 – 40 масс. %, при больших концентрациях адсорбированного кислорода обусловлена прыжковым электропереносом по собственным центрам локализации, а по мере десорбции кислорода переходит в проводимость по примесным центрам локализации, созданным адсорбированным кислородом [4, 5, 12, 13].

5. Установлено, что диспергирование фталоцианина меди в полимерную матрицу вызывает возрастание величины и скорости адсорбционно-резистивного отклика композитных пленок на диоксид азота. Максимальный адсорбционно-резистивный отклик достигается для пленок фталоцианин меди – полистирол, полученных из мишени с содержанием фталоцианина меди 20 масс. %, термообработанных в течение 1 часа на воздухе при температуре 150 °С, при температуре измерения 150 °С. Величина отклика при этом в 14 раз больше, а время восстановления в 7 раз меньше, чем у пленки фталоцианина меди такой же толщины [6 – 8, 10].

6. Экспериментально показано, что диспергирование фталоцианина меди в полимерную матрицу позволяет создавать газовые сенсоры для определения диоксида азота в воздухе с повышенными значениями чувствительности и быстродействия [8, 12, 21, 23].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Статьи

1. Мисевич А.В., Почтенный А.Е. Лазерное напыление топких пленок фталоцианина меди // Труды БГТУ. Вып. III. Сер. IV. Физико-математические науки. – Минск, 1996. – С. 75 – 78.

2. Сенсорные слои органических и металлооксидных полупроводников, полученные и модифицированные вакуумными методами / А.Е. Почтенный, Н.Я. Шишкин, В.К. Долгий, В.Г. Зарапин, И.П. Ильюшонок, В.Г. Лугин, А.В. Мисевич // Вестник Белорусского государственного университета. Серия 2. (Химия, биология, география). – 1996. – № 1. – С. 23 – 28.

3. Электрофизические и сенсорные свойства лазерно-напыленных пленок фталоцианина меди / В.К. Долгий, И.П. Ильюшонок, А.В. Мисевич, А.Е. Почтенный // Труды БГТУ. Вып. IV. Сер. IV. Физико-математические науки. – Минск, 1996. – С. 65 – 74.

4. Прыжковая проводимость во фталоцианине меди и композиционных структурах на его основе / А.Е. Почтенный, Д.И. Сагайдак, Г.Г. Федорук, А.В. Мисевич // Физика твердого тела. – 1996. – Т. 38, № 8. – С. 2592 – 2601.

5. Прыжковая проводимость в композите полимер – фталоцианин меди / А.Е. Почтенный, Д.И. Сагайдак, Г.Г. Федорук, А.В. Мисевич // Современные вопросы оптики, радиационного материаловедения, информатики, радиофизики и электроники: Сборник статей. – Мн., 1996. – С. 137 – 142.

6. Adsorption-resistive properties of copper phthalocyanine nanoaggregates in polymer matrix / G.G. Fedoruk, A.V. Misevich, A.E. Pochtenny, D.I. Sagaydak // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting '97, Minsk, Belarus, 19 – 23 May 1997 / Editors V.E. Borisenko, A.V. Filonov, S.V. Gaponenco, V.S. Gurin – Singapore: World Scientific, 1997. – P. 205 – 206.

7. Адсорбционно-резистивные свойства фталоцианина меди, диспергированного в полимерную матрицу / А.Е. Почтенный, Д.И. Сагайдак, Г.Г. Федорук, А.В. Мисевич // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, № 4. – С. 773–775.

8. Electrical and gas sensing properties of copper phthalocyanine – polymer composites / G.G. Fedoruk, D.I. Sagaydak, A.V. Misevich, A.E. Pochtenny // Sensors and actuators: B. – 1998. – Vol. 48. – P. 351 – 355.

9. Исследование локальной структуры органических пленок на основе металлфталоцианинов методом атомно-силовой микроскопии / А.Е. Почтенный, А.В. Мисевич, В.К. Солонович, О.М. Стукалов,

Г.Ю. Акулов // Third Belarussian seminar on scanning probe microscopy: Conference proceedings, Grodno, October 8–9 1998 / Research center on resource savings of NAS of Belarus. – Grodno, 1998. – P. 99–101.

10. Nanostructural sensor films of copper phthalocyanine and their polymer composites / A.E. Pochtenny, A.V. Misevich, I.G. Yaminsky, M.O. Gallyamov, V.K. Solonovich, O.M. Stukalov // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting '99, Minsk, Belarus, 17 – 21 May 1999 / Editors V.E. Borisenko, A.V. Filonov, S.V. Gaponenco, V.S. Gurin. – Singapore: World Scientific, 1999. – P. 221 – 224.

11. Мисевич А.В., Почтенный А.Е. Электрофизические и сенсорные свойства тонких пленок фталоцианина меди // Весці Нацыянальнай Акадэміі Навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 1999. – № 2. – С. 14 – 18.

12. The modified metallophthalocyanines: Electron transport mechanism and gas sensing properties / A.E. Pochtenny, G.G. Fedoruk, I.P. Pyushonok, A.V. Misevich // Electron Technology. – 2000. – Vol. 33, № 1/2. – P. 145 – 152.

13. Misevich A.V., Pochtenny A.E. The effect of gas adsorption on hopping conduction in metallophthalocyanines // Electron Technology. – 2000. – Vol. 33, № 1/2. – P. 167 – 170.

14. Атомно-силовая микроскопия тонкопленочного сенсорного композита фталоцианина меди – полистирол / О.М. Стукалов, А.В. Мисевич, А.Е. Почтенный, М.О. Галлямов, И.В. Яминский // Зондовая микроскопия – 2000: Материалы совещания, Нижний Новгород, 28 февраля – 2 марта 2000 г. / Институт физики микроструктур РАН. – Нижний Новгород, 2000. – С. 102 – 106.

15. Стукалов О.М., Мисевич А.В., Почтенный А.Е. Влияние толщины, состава, температуры и среды отжига на морфологию тонких сенсорных пленок на основе фталоцианина меди // 4-й Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии: Сборник докладов, Гомель, 24 – 25 октября 2000 г. / ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2000. – С. 69 – 74.

16. Атомно-силовая микроскопия тонких сенсорных пленок композита фталоцианина меди–полистирол / О.М. Стукалов, А.В. Мисевич, А.Е. Почтенный, М.О. Галлямов, И.В. Яминский // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2000. – № 11. – С. 94 – 96.

17. Stukalov O.M., Misevich A.V., Pochtenny A.E. AFM study of low-dimensional copper phthalocyanine aggregates dispersed in polystyrene matrix // Scanning Probe Microscopy – 2001: International Workshop Proceedings, Nizhny Novgorod, February 26 – March 1, 2001. / Institute for physics of microstructure of RAS. – Nizhny Novgorod, 2001. – P. 154 – 156.

Тезисы

18. Мисевич А.В. Получение сенсорных пленок фталоцианинов лазерным распылением в вакууме // Тэз. дакл. П рэсп. студ. навук. канф. па фізіцы кандэнсаваных асяроддзяў, Гродна, 20 – 23 красавіка 1994 г. / Гродзенскі дзяржаўны ўніверсітэт імя Я. Купалы. – Гродна, 1994. – С. 33.

19. Оптимизация характеристик газовых датчиков, изготовленных на основе металлокомплексов фталоцианинов / В.К. Долгий, И.П. Ильюшенок, А.В. Мисевич, А.Е. Почтенный // Автоматический контроль и управление производственными процессами: Тез. докл. республ. научно-техн. конф., Минск, 1995 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск, 1995. – С. 8.

20. Мисевич А.В., Почтенный А.Е. Лазерное напыление сенсорных пленок металлфталоцианинов для датчиков газового анализа // Датчики электрических и неэлектрических величин (Датчик – 95): Тез. докл. 2^{ой} междунар. конф., Барнаул, 18 – 20 декабря 1995 г. / Гос. комитет Российской Федерации по высшему образованию. Алтайский государственный технический университет. – Барнаул, 1995. – С. 207 – 208.

21. Датчики газового анализа на основе композиционных структур фталоцианин меди – полимер / А.Е. Почтенный, Д.И. Сагайдак, Г.Г. Федорук, А.В. Мисевич // Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления (Датчик – 96): Тезисы докладов VIII научно-техн. конф. с участием зарубежных специалистов, Гурзуф, 23 – 30 Мая 1996 г. / Гос. комитет Российской Федерации по высшему образованию. – М.: МГИЭМ, 1996. – Т.2. – С. 249 – 250.

22. Методы вакуумных технологий в применении к созданию твердотельных сенсоров / А.Е. Почтенный, Н.Я. Шишкин, В.К. Долгий, В.Г. Зарапин, И.П. Ильюшенок, В.Г. Лугин, А.В. Мисевич // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тезисы II международной научно-техн. конф., Гродно, 8 – 9 октября 1996 г. / Министерство образования и науки Республики Беларусь. – Гродно, 1996. – С. 243.

23. Плазмоактивированный синтез композиционных сенсорных пленок фталоцианин меди – полимер / А.Е. Почтенный, А.В. Мисевич, Д.И. Сагайдак, Г.Г. Федорук // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ-97): Тезисы II Международной конференции, Минск, 23 – 25 сентября 1997 г. / Министерство образования Республики Беларусь. Национальная Академия наук Беларуси. – Минск, 1997. – С. 53.

24. Chemical sensors for space applications / А.Е. Pochtenny, G.G. Fedoruk, I.P. Ilyushonok, A.V. Misevich // Protection of materiales and structures from the low earth orbit space environment: 4-th International conference proceedings, Toronto, Canada 23-24 April 1998. / Integrity Testing Laboratory, Inc. – Toronto, 1998. – P.20 – 21.

РЭЗЬЮМЕ

Місевіч Аляксей Васільевіч

“Структура і электрафізічныя ўласцівасці кампазітных плёнак
фталацыянін медзі – палімер”

Ключавыя словы: кампазітныя плёнкі, фталацыянін медзі, палімер, лазернае распыленне, скачковая праводнасць, адсарбцыйна-рэзістыўны эфект, газавы сэнсар.

Аб’ект даследавання – тонкія кампазітныя плёнкі фталацыянін медзі–палімер, атрыманыя лазерным распыленнем у вакууме.

Прадмет даследавання – структурныя, электрафізічныя і сэнсарныя ўласцівасці кампазітных плёнак.

Мэта работы – распрацаваць фізічныя асновы і метады вакуумнага сінтэзу кампазітных плёнак на аснове фталацыяніну медзі і полістыролу, даследаваць іх структуру, электрафізічныя ўласцівасці і ўстанавіць магчымасць паляпшэння характарыстык газавых сэнсараў на аснове фталацыяніну медзі.

Пры даследаванні структуры плёнак выкарыстоўваліся: агульная спектраскапія, прасвечвальная электронная мікраскапія, растрвая электронная мікраскапія, дыфракцыя электронаў, атамна-сілавая мікраскапія. Электрычная праводнасць плёнак на падкладках з сустрэчна-штыравой структурай электродаў вымяралася метадам вальтметра-амперметра. Тэмпературныя залежнасці праводнасці вымяраліся метадам цыклічнай тэрмалэсорбцыі, які дазваляе фіксаваць канцэнтрацыю адсарбаваных дамошкаў у працэсе вымярэння. Уплыў дыяксіду азоту на электраправоднасць плёнак даследаваўся ў патоку сумесі дыяксіду азоту і сухога паветру.

Кампазітныя плёнкі фталацыянін медзі – полістырол уяўляюць сабой аморфную полістырольную матрыцу з дыспергаванымі ў яе крышталітамі α -фазы фталацыяніну медзі, форма і памеры якіх змяняюцца пры тэрмаапрацоўцы. Вызначаны радыус лакалізацыі электронных станаў у фталацыяніне медзі і яго змяненне пры дыспергаванні фталацыяніну медзі ў палімерную матрыцу. Устаноўлены ўмовы павелічэння адноснай адчувальнасці і хуткадзейнасці сэнсараў дыяксіду азоту на аснове кампазітных плёнак фталацыянін медзі– полістырол.

Вынікі работы могуць быць выкарыстаны пры распрацоўцы сэнсараў дыяксіду азоту.

РЕЗЮМЕ

Мисевич Алексей Васильевич

“Структура и электрофизические свойства композитных пленок фталоцианин меди – полимер”

Ключевые слова: композитные пленки, фталоцианин меди, полимер, лазерное распыление, прыжковая проводимость, адсорбционно-резистивный эффект, газовый сенсор.

Объект исследования – тонкие композитные пленки фталоцианин меди–полимер, полученные лазерным распылением в вакууме.

Предмет исследования – структурные, электрофизические и сенсорные свойства композитных пленок.

Цель работы – разработать физические основы и метод вакуумного синтеза композитных пленок на основе фталоцианина меди и полистирола, исследовать их структуру, электрофизические свойства и установить возможность улучшения характеристик газовых сенсоров на основе фталоцианина меди.

При исследовании структуры пленок использовались: оптическая спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, дифракция электронов, атомно-силовая микроскопия. Электрическая проводимость пленок на подложках со встречно-штыревой структурой электродов измерялась методом вольтметра-амперметра. Температурные зависимости проводимости измерялись методом циклической термодесорбции, позволяющим фиксировать концентрацию адсорбированной примеси в процессе измерения. Влияние диоксида азота на электропроводность пленок исследовалось в потоке смеси диоксида азота и сухого воздуха.

Композитные пленки фталоцианин меди–полистирол представляют собой аморфную полистирольную матрицу с диспергированными в нее кристаллитами α -фазы фталоцианина меди, форма и размеры которых изменяются при термообработке. Определен радиус локализации электронных состояний во фталоцианине меди и его изменение при диспергировании фталоцианина меди в полимерную матрицу. Установлены условия увеличения относительной чувствительности и быстродействия сенсоров диоксида азота на основе композитных пленок фталоцианин меди – полистирол.

Результаты работы могут быть использованы при разработке сенсоров диоксида азота.

SUMMARY

Misevich Alexey Vasilievich
"Structure and electrical properties
of copper phthalocyanine-polymer composite films"

Keywords: composite films, copper phthalocyanine, polymer, laser vacuum deposition, hopping conduction, adsorption-resistive effect, gas sensor.

The objects of investigation are thin copper phthalocyanine-polymer composite films prepared by laser vacuum deposition.

The subjects of investigation are structure, electrical and sensor properties of composite films.

The aim of the work is the development of physical principles and method of the vacuum synthesis of the composite films on the basis of copper phthalocyanine and polystyrene, the investigation of their structure, electrical properties, and the ascertainment of the possibility of the improvement of the copper phthalocyanine gas sensor characteristics.

The optical spectroscopy, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, electron diffraction and atomic force microscopy were used for the structure investigation. The electrical conduction of films on the substrates with interdigital electrodes was measured by the voltmeter-ammeter method. The temperature dependencies of conduction were measured by the cyclic thermal desorption method which permit to fix the concentration of adsorbed molecules during measuring process. The influence of nitrogen dioxide on electrical conduction of films were investigated in flow of mixture of nitrogen dioxide and dry air.

It is found that the copper phthalocyanine-polystyrene composite film is the amorphous polystyrene matrix with dispersed crystallites of α -phase copper phthalocyanine. The crystallite form and dimension can be modified by thermal treatment. The localisation electron state radius in copper phthalocyanine and its change by dispersion of copper phthalocyanine in polymer matrix was determined. The conditions of increasing of relative sensitivity and speed of response of nitrogen dioxide sensors on the basis of copper phthalocyanine-polystyrene composite were found.

The results of the work can be used for the development of nitrogen dioxide sensors.

