ИЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А. 1997, том 39, № 7, с. 1199–1205

УДК 541.64:546.56

# композиционные сенсорные пленки фталоцианин меди–полимер, синтезированные в плазме

© 1997 г. А. Е. Почтенный\*, Д. И. Сагайдак\*\*, Г. Г. Федорук\*\*

\*Белорусский государственный технологический университет 220630 Минск, ул. Свердлова, 13а \*\*Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко

\*\*Научно-исслеоовительский институт приклаоных физических проолем им. А.П. Севченко 220064 Минск, ул. Курчатова, 7

Поступила в редакцию 15.07.96 г. Принята в печать 04.12.96 г.

В высокочастотной (13.56 МГц) плазме тлеющего разряда из паров фталоцианина меди и бензола синтезированы композиционные структуры фталоцианин меди-полимер в виде пленок толщиной 100–600 нм, осажденных на диэлектрические подложки. Изучены оптические (в видимой области спектра), электрофизические и сенсорные (по отношению к диоксиду азота) свойства полученных материалов. На основе измерений проводимости на постоянном и переменном токе установлено, что в композитах реализуется прыжковый механизм электропроводности по электронным состояниям с радиусом около 60 пм. Обнаружено, что чувствительность синтезированных структур к диоксиду азота втрое выше, чем у пленок осажденного в вакууме фталоцианина меди. Предложен механизм сенсорного отклика структур на основе фталоцианина меди на газы-окислители.

### введение

Обладая высокой химической и термической стойкостью, фталоцианины являются хорошими поглотителями различных субстанций (газов, оптического излучения, органических молекул) [1-4]. По этой причине они вызывают интерес как молекулярная распознающая часть химических сенсоров и как хромофоры для оптических и оптоэлектронных приложений. Для практических применений фталоцианины приготавливают преимущественно в виде тонких пленок. При этом для увеличения механической прочности, оптимизации электрофизических, оптических и сенсорных свойств перспективны полимерные композиции с наполнителем в виде ультрадисперсных частиц (нанокластеров) фталоцианинов, позволяющие сочетать свойства полимерной среды и органического конвертора [5, 6]. Изменение количества и структуры диспергированных частиц дает возможность получать композиции со свойствами, не реализуемыми для раздельно используемых компонентов.

Вследствие плохой растворимости фталоциапинов в большинстве растворителей, а также изза трудностей последующего полного удаления растворителя приготовление тонкопленочных структур фталоцианин-полимер "мокрым" способом не всегда приемлемо. Недавно удалось реализовать "сухие" методы вакуумного получения указанных структур. При этом фталоцианин осаждался из газовой фазы одновременно с газофазным синтезом полимеров (полиимид [5] или полимочевина [6]).

Композиционные структуры фталоцианинполимер можно создавать также одновременным проведением вакуумного осаждения фталоцианина и плазменного синтеза полимерных материалов [7, 8]. Подобные структуры удобны для изучения процессов самоорганизующегося роста кластерных структур, а также для получения композитов с заданными свойствами органических конверторов. Это обусловлено возможностью фиксировать в полимерной основе кластеры, их ассоциаты или кристаллиты, образованные на разной стадии объединения макроциклических молекул фталоцианина. Такая возможность важна для введения фталоцианина в полимерную матрицу в требуемой форме, например микрокристаллитной, предпочтительной для фотопроводимости, или мономерной, необходимой для реализации оптических нелинейных эффектов.

В настоящей работе исследованы оптические, электрические и сенсорные (по отношению к диоксиду азота) свойства тонкопленочных композиционных структур фталоцианин меди (CuPc)полимер, которые получены вакуумным диспергированием CuPc с введением его в полимерную пленку в процессе ее плазменного синтеза.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Синтез композиционных структур

Композиционные структуры синтезировали из паров фталоцианина меди и бензола в высокочастотной плазме тлеющего разряда. Схема использованной при этом аппаратуры приведена на



Рис. 1. Схема установки плазменного синтеза композиционных пленок CuPc-полимер: 1 – радиочастотный генератор, 2 – катод, 3 – анод, 4 – кварцевый цилиндр, 5 – испаритель CuPc, 6 – паропровод, 7 – вакуумный насос, 8 – резервуар мономера, 9 – система подачи газов (O<sub>2</sub>, Ar), 10 – подложка, 11 – источник тока.

рис. 1. Установка состоит из высокочастотного (13.56 МГц) генератора, реактора, образованного двумя электродами и кварцевым цилиндром, испарителя CuPc с паропроводом, систем создания вакуума и регулируемой подачи мономера или газов (O<sub>2</sub>, Ar). Высокочастотный разряд создавался между электродами диаметром 100 мм, расстояние между которыми составляло 40 мм, при давлении плазмообразующего газа около 50 Па. CuPc в зону разряда вводили термической возгонкой. Мощность разряда не превышала 150 Вт. Она выбиралась достаточно высокой, чтобы из паров бензола синтезировался полимер [9], но такой, чтобы осаждаемый CuPc не претерпевал при этом существенной деструкции под действием активных частиц плазмы. Концентрация CuPc (5-30%) в композиционной структуре задавалась соотношением скоростей осаждения полимера и CuPc.

Композиционные структуры имели площадь 1–1.5 см<sup>2</sup>, толщину 100–600 нм и осаждались на стеклянные или поликоровые подложки со встречно-штыревой системой никелевых электродов. Перед осаждением композита подложки подвергали плазменному травлению в атмосфере кислорода. Скорость осаждения пленки не превышала 0.5 нм/с. Полученные пленки композитов полимер–СиРс были более прочными и имели лучшие адгезионные свойства к подложке, чем осажденные в вакууме пленки СиРс.

Газоплазменный синтез композитов проводили при температуре подложки, превышающей 80°С. Измерение температуры подложки в процессе плазменного синтеза затруднено, ее оценка сделана по результатам измерений в отсутствис высокочастотного разряда.

#### Методы исследования свойств пленок

Оптические спектры поглощения синтезированных пленок регистрировали в видимом диапазоне на спектрометре "Specord UV-VIS" ("Carl Zeiss", Jena).

Проводимость композиционных структур СuPc-полимер измеряли на постоянном токе электрометром B7Э-42 (БелВар, Минск) в вакууме и на воздухе в интервале 290–350 К. Проводимость на переменном токе исследовали на воздухе при комнатной температуре в частотном диапазоне 500 Гц–0.5 МГц с помощью измерителя импедансов BM-507 ("Tesla").

Чувствительность полученных пленок к диоксиду азота измеряли в динамическом режиме с использованием диффузионного источника газа при скорости диффузии 1.7 мкг/мин, скорости прокачки газовой смеси (сухого воздуха с NO<sub>2</sub>) через измерительную камеру 0.5 л/мин, постоянном напряжении 10 В и температуре образца 100°С.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Оптические спектры

Кристаллографическую структуру микрокристаллов CuPc в полимерной матрице трудно определить дифракционными методами (электронная и рентгеновская дифракция) [5]. В то же время оптическая спектроскопия видимого диапазона дает возможность характеристики их структуры. Как известно [1, 10], CuPc имеет несколько полиморфных форм ( $\alpha$ ,  $\beta$  и x), каждая из которых имеет характерный спектр в диапазоне 500–750 нм (давыдовское расщепление).

Спектры поглощения полученных нами пленок приведены на рис. 2. Когда плазменное воздействие на CuPc отсутствует и полимер не образуется, CuPc осаждается преимущественно в α-форме (спектр *a*). Приведенный спектр практически совпадает со спектрами, полученными ранее [10] для пленок, осажденных в вакууме при температуре подложки около 150°С. В случае композитов трансформация спектров связана с CuPc, поскольку синтезируемый полимер не имеет полос поглощения в этой области. Как видно, интенсивность давыдовского расщепления уменьшается при росте мощности разряда. При мощности, превышающей 100 Вт, уменьшение значительно и свидетельствует о существенной деструкции CuPc.

Спектры композитов не могут быть отнесены ни к одной из известных полиморфных форм. По сравнению с термоосажденной пленкой в композите с ростом мощности разряда полоса при

630 нм становится слабее, а полоса при 700 нм смещается к 690 нм. Спектр b напоминает по виду спектр В-формы, однако отличается от него положением пиков. Осаждение CuPc в этой форме в наших условиях маловероятно, так как температура подложки во время синтеза не достигала 300°С, необходимых для образования β-фазы [1]. Скорее всего спектр является суперпозицией спектров микрокристаллитов α-формы и частиц исходного мономера CuPc, имеющего пик в районе 680 нм [11]. Похожие спектры наблюдались для CuPc, диспергированного в полиимиде [5] и полимочевине [6], а также для плазмополимеризованного CuPc [4]. Полученные нами и приведенные в работах [4-6] спектры имеют близкие частоты обоих пиков, но отличаются соотношением их амплитуд. По-видимому, это обусловлено различным соотношением в данных пленках микрокристаллитов α-формы и частиц исходного мономера СиРс.

### Электрические свойства

В органических полупроводниках возможны два механизма проводимости – зонный и прыжковый. Низкие значения подвижности носителей во фталоцианине меди (около  $10^{-8}-10^{-6}$  м<sup>2</sup>/В с [12]) свидетельствуют в пользу прыжкового механизма проводимости синтезированных композитов. Для идентификации этого механизма можно использовать две возможности: исследовать зависимость удельной проводимости на постоянном токе  $\sigma_{dc}$  от концентрации центров локализации N [13] или зависимость удельной проводимости на переменном токе  $\sigma_{ac}$  от частоты внешнего электрического поля  $\omega$  [14].

Удельная проводимость на постоянном токе в случае прыжкового переноса электронов по случайно распределенным в пространстве центрам локализации описывается соотношением [13]

$$\sigma_{dc} = \sigma_{03} \exp(-\eta / a N^{1/3} - E / kT), \quad (1)$$

где a – радиус локализации электронов, E – энергия активации проводимости, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана,  $\eta = 1.73$  – константа протекания,  $\sigma_{03}$  – предэкспоненциальный множитель.

Введя обозначение

$$\sigma_0 = \sigma_{03} \exp(-\eta / a N^{1/3}) \tag{2}$$

для величины, определяющей вероятность туннельных переходов между центрами локализации, выражение (1) можно записать в традиционном виде

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E/kT) \tag{3}$$

Реализация описываемой соотношением (1) зависимости  $\sigma_{dc}$  от N является отличительной

Рис. 2. Спектры поглощения пленок осажденного в вакууме CuPc (*a*) и композитов CuPc-полимер, приготовленных при мощности высокочастотного разряда 25 (*б*), 50 (*в*) и 150 Вт (*г*). Толщина пленок 250 нм. Спектры *а*-*в* смещены по вертикали.

чертой прыжковой проводимости. Однако величина N в органических материалах обычно неизвестна, и проверку указанной зависимости можно провести косвенным образом, используя то, что величина энергии активации проводимости также зависит 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 проводимости, зависимость E(N) можно представить следующим образом [13]:

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

где e – заряд электрона,  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость материала.

Исключая *N* из выражений (3) и (4), получим соотношение

$$\sigma_0 = \sigma_{03} \exp\left[-\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{\eta e^2}{\varepsilon aE}\right], \quad (5)$$

которое может быть подвергнуто экспериментальной проверке.

Поскольку все исследованные образцы имели одинаковую форму и размеры, аналогичные со-

7 ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Серия А том 39 № 7 1997

Материал	<i>Е</i> , эВ	Условия измерений
CuPc	0.60	Воздух 100 кПа
Композит 1	0.42	То же
Композит 2	0.62	»
Композит 3	0.67	»
Композит 2	0.80	Вакуум 0.1 Па после первого прогревания
Композит 3	0.79	То же
Композит 2	0.93	Вакуум 0.1 Па после второго прогревания
Композит 3	0.98	То же

Энергия активации проводимости исследованных образцов и условия ее измерения

отношения справедливы также для полной проводимости G, причем величины G<sub>0</sub> и E определяются по экспериментальным температурным зависимостям проводимости.

Проводимость металлфталоцианинов зависит от концентрации сорбированного кислорода. При нагревании вследствие десорбции кислорода сильно искажаются температурные зависимости проводимости, поэтому мы проводили измерения при охлаждении образцов со скоростью 2 град/мин, что исключало влияние обратного процесса сорбции кислорода даже при измерениях на воздухе. При измерениях в вакууме каждый цикл нагревание-охлаждение приводит к уменьшению количества сорбированного в образце кислорода. Используя несколько таких циклов, для каждого образца можно получить серию температурных зависимостей проводимости, каждая из которых характеризуется своей энергией активации Е и предэкспоненциальным множителем G<sub>0</sub>.

Экспериментальные данные для CuPc и полученных нами композиционных материалов приведены в таблице и на рис. 3. Композиты синтезированы при мощности разряда 50 Вт и пронумерованы в порядке возрастания концентрации CuPc, точное значение которой неизвестно.

Как видно из рис. 3, связь между E и  $G_0$  линейна в координатах  $\lg G_0 - (1/E)$ . Это соответствует соотношению (5) и свидетельствует о прыжковом механизме проводимости полученных нами структур. Результаты расчетов по формуле (5) при  $\varepsilon = 3.6$ (диэлектрическая проницаемость CuPc [12]) согласуются с экспериментальными данными при a = 57 пм, т.е. радиус локализации электронов близок к характерным размерам атомных волновых функций.

Приведенные в таблице данные указывают на то, что десорбция кислорода приводит к увеличению энергии активации проводимости, а следовательно, в соответствии с выражением (2), к увеличению концентрации центров локализации. На основании этого можно сделать вывод, что в исследованных материалах сорбированный кислород не создает новых центров локализации, а блокирует имеющиеся.

Другим источником информации о механизме проводимости полученных структур явилось исследование частотной зависимости проводимости на переменном токе. Как известно [15], при случайном распределении центров локализации выполняется соотношение

$$\sigma_{ac} \sim \omega^{s},$$
 (6)

где показатель степени  $s \le 1$ .

На рис. 4 приведена типичная частотная зависимость импеданса Z, полученная для композита CuPc-полимер, при комнатной температуре на воздухе. Эта зависимость согласуется с формулой (б) и свидетельствует о реализации прыжкового механизма проводимости в исследованных материалах. Экспериментальные значения s в композиционных структурах близки к единице (0.99 для приведенной на рис. 4 зависимости), что соответствует одиночным прыжкам [15]. Аналогичная частотная зависимость проводимости наблюдалась для пленок CuPc, осажденных при плазменной активации в атмосфере аргона [16].

#### 

На рис. 5 изображены кинетические кривые откликов на диоксид азота пленок осажденного в вакууме фталоцианина меди и синтезированного в плазме при мощности разряда 50 Вт композита СиРс-полимер. Концентрация СиРс в этом композите промежуточная между таковыми в композитах 1 и 2 (таблица). По вертикальной оси отложено отношение тока *I*, который течет через пленку, находящуюся в потоке смеси сухого воздуха и NO<sub>2</sub> (3.4 мг/м<sup>3</sup>), к току  $I_a$ , соответствующему пленке в сухом воздухе без диоксида азота. Как видно, через 10 мин после начала воздействия смеси NO<sub>2</sub>-сухой воздух ток возрастает с термонапылением CuPc (кривая 1) в 3.6 раза, в композите полимер-СиРс (кривая 2) - в 11.6 раза, если измерения проведены через 1 сутки после синтеза. При этом величина сенсорного отклика для осажденного в вакууме CuPc согласуется по порядку величины с литературными данными [17].

Возрастание отклика синтезированного композита по сравнению с откликом осажденного в вакууме CuPc может быть обусловлено увеличением поверхности CuPc, которое связано как с пористой структурой композита, так и с меньшими размерами диспергированных частиц CuPc. Влияние пористости подтверждается тем фактом, что



Рис. 3. Связь между энергией активации проводимости и предэкспоненциальным множителем в температурной зависимости проводимости СuPc и композитов CuPc-полимер. Сплошная линия – расчет по формуле (5).

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 СиРс в плазме. Об уменьшении размеров диспергированных частиц свидетельствуют оптические спектры (сдвиг правого пика поглощения композита на рис. 2 в район полосы мономера).

Было обнаружено, что отклик композита на воздействие  $NO_2$  увеличивается при хранении образца в течение 165 суток (рис. 5, кривая 3) в 2 раза, в то время как для фталоцианиновых пленок характерно уменьшение отклика при их хранении. Так, для образца осажденного в вакууме CuPc, хранившегося в таких же условиях как композит, отклик уменьшился за то же время в 1.7 раза. Можно предположить, что после синтеза оставшиеся в полимере напряжения приводят к размельчению микрокристаллов CuPc и увеличению их поверхности.

На рис. 6 приведена кинетика отклика на диоксид азота того же, что на рис. 5, композита, подвергнутого термической обработке в течение 1 ч при 160°С. Данные получены через 170 суток после синтеза с одновременным измерением сенсорного отклика осажденного в вакууме СиРс. Термообработка не изменяет характера кинетики. Изменение величины отклика композита по сравнению с данными рис. 5 обусловлено скорее всего изменением структуры полимерной составляющей пленки при термообработке, так как измене-



**Рис.** 4. Зависимость импеданса композита CuPсполимер от частоты электрического поля.

ние полиморфной формы CuPc происходит при температурах, превышающих 300°С [1].

Выбор координат  $I/I_a$ -lgt на рис. 6 обусловлен тем, что кинетика хемосорбции в ряде материалов, включая фталоцианины [17], описывается уравнением

$$Q = [\ln(t + t_0) - \ln(t_0)]/B, \tag{7}$$

где Q – количество газа, поглощаемое за время t,  $t_0 = 1/bB$ , b и B – константы. Мы предполагаем, что измеряемый ток, проходящий через тонкую органическую пленку, пропорционален количеству поглощаемого газа. В случае выполнения соотношения (7) кинетика в указанных координатах линеаризуется.

Исходя из прыжкового характера проводимости, можно высказать следующие соображения о механизме наблюдаемого сенсорного отклика. Поскольку NO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> являются окислителями, можно предположить, что они оказывают на проводимость похожее влияние: сорбированные молекулы этих газов блокируют имеющиеся в исходном материале центры локализации. Действительно, как показано в работе [18], воздействие NO<sub>2</sub> на H<sub>2</sub>Pc, PbPc, ZnPc, CuPc, AlPcCl, AlPcF и AlPc-О приводит к уменьшению энергии активации проводимости всех указанных материалов. В соответствии с формулой (4) при этом уменьшается концентрация центров локализации. Обозначив через n<sub>0</sub> концентрацию собственных центров локализации и через *n* концентрацию

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Серия А том 39 № 7 1997



Рис. 5. Отклик на диоксид азота пленок осажденного в вакууме CuPc и композита CuPc-полимер. I - CuPc, 2 - композит через сутки послесинтеза, <math>3 - тот же композит через 165 суток после синтеза. Воздействие NO<sub>2</sub> начинается в момент времени <math>t = 0 и оканчивается через 10 мин.



**Рис. 6.** Зависимость отклика пленок композита CuPc-полимер (1) и осажденного в вакууме CuPc (2) от времени воздействия  $NO_2$ .

сорбированных молекул NO<sub>2</sub>, на основе формул (1) и (4) запишем соотношение

$$\frac{I}{I_a} = \frac{G}{G_a} = \exp\left\{\frac{\eta}{a} [n_0^{-1/3} - (n_0 - n)^{-1/3}] + \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{e^2}{\varepsilon kT} [n_0^{1/3} - (n_0 - n)^{1/3}]\right\},$$
(8)

определяющее величину сенсорного отклика металлфталоцианина на газ-окислитель. В выражении (8)  $G_a$  и G – проводимости образца соответственно в потоке воздуха и в потоке смеси NO<sub>2</sub>-воздух. Наше предположение о пропорциональности тока количеству сорбируемого газа справедливо, если концентрация сорбированных молекул NO<sub>2</sub> много меньше исходной концентрации центров локализации в пленке. В этом случае можно ограничиться линейным членом разложения формулы (8) по степеням величины  $n/n_0$ .

Рисунок 6 показывает, что кинетика сенсорного отклика как для осажденного в вакууме CuPc, так и для композита, соответствует уравнению (7), но является двустадийной, причем отклик композита больше отклика термонапыленного CuPc на обеих стадиях процесса. К наиболее вероятным причинам такого поведения можно отнести двустадийность самого процесса сорбции либо различное протекание процессов на поверхности и в объеме пленки.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в плазме высокочастотного тлеющего разряда возможен синтез композиционных материалов, сочетающих механическую прочность полученных в плазме полимеров с сенсорными свойствами фталоцианина меди. Установлено, что в синтезированных композитах реализуется прыжковый механизм электрической проводимости. При этом чувствительность электропроводности к NO<sub>2</sub> для композитов, полученных при мощности разряда, меньше 75 Вт, выше, чем у осажденного в вакууме СиРс. Это делает указанные композиты перспективными материалами для химических сенсоров.

Авторы признательны Н.А. Поклонскому, Б.Г. Шулицкому и А.В. Мисевичу за помощь при выполнении работы.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Симон Ж., Андре Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988.
- Sensors / Ed. by Gopel W., Hesse J., Zemel J.N. Weinheim: VCH, 1991. V. 2. Pt 1.
- Kurosawa S., Arimura T., Tamura M., Shibakami M., Sekiya A., Kamo N. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. 1995. V. 34. № 7A. P. 3658.
- Saito M., Koyano T., Miyamoto Y., Kaifu K. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. 1995. V. 34. № 6A. P. 3271.
- Sakakibara Y., Matsuhata H., Tani T. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt 2, 1993. V. 32. № 11B. P. L1688.
- 6. Tsukagoshi K., Sakakibara Y., Ijima M., Takahashi Y. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2. 1994. V. 33. № 3. P. L463.
- Почтенный А.Е., Сагайдак Д.И., Федорук Г.Г. // Тез. докл. VIII науч.-техн. конф. "Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления". М.: Московский гос. ин-т электроники и математики, 1996. Т. 2. С. 249.

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ СЕНСОРНЫЕ ПЛЕНКИ

- Почтенный А.Е., Сагайдак Д.И., Федорук Г.Г., Мисевич А.В. // Физика твердого тела. 1996. Т. 38. № 8. Р. 25.
- 9. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988.
- 10. Lucia E.A., Verderame F.D. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 6. P. 2674.
- 11. Lucia E.A., Marino C.P., Verderame F.D. // J. Mol. Spectrosc. 1968. V. 26. P. 133.
- 12. Gould R.D. // J. Phys., Appl. Phys. 1986. V. 9. P. 1785.
- 13. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
- 14. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982.
- Pollak M., Geballe T.H. // Phys. Rev. 1961. V. 122. P. 1743.
- Choi C.-G., Lee S., Lee W.-J. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. 1995. V. 34. № 11. P. 6178.
- 17. Wright J.D. // Progr. Surf. Sci. 1989. V. 31. № 1/2. P. 1.
- Sadaoka Y., Sakai Y., Jones T.A., Gopel W. // J. Mat. Sci. 1990. V. 25. P. 3024.

# Plasma-Synthesized Copper Phthalocyanine–Polymer Composite Sensor Films

A. E. Pochtennyi\*, D. I. Sagaidak\*\*, and G. G. Fedoruk\*\*

\*Belarussian State Technological University, ul. Sverdlova 13a, Minsk, 220630 Belarus \*\*Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, ul. Kurchatova 7, Minsk, 220064 Belarus

Copper phthalocyanine-polymer composite structures, having the form of 10-600 nm thick films, were synthesized. The films were deposited onto insulating substrates from RF (13.56 MHz) glow-discharge plasma in a copper phthalocyanine-benzene vapor phase. The optical (visible range), electrophysical, and sensor (with respect to nitrogen dioxide) properties of the material were studied. The results of ac and dc conductivity measurements showed that the charge transport in the composite structures can be described in terms of the hopping mechanism of conduction via the electron states with a radius of about 60 pm. The sensitivity of the composite structures with respect to nitrogen dioxide is three times that of the usual vacuum- deposited films of copper phthalocyanine. A possible mechanism explaining the response of the copper phthalocyanine based sensors to oxidizing gases is proposed.