

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ НА ИХ АДСОРБЦИОННО- РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА

Проводимость пленок на основе фталоцианинов существенным образом зависит от состава окружающей газовой среды, в частности многие пленки фталоцианинов проявляют адсорбционно-резистивный отклик на окислы азота, озон, кислород, аммиак, сероводород. Пленки на основе фталоцианинов, получаемые вакуумными методами, имеют, как правило, поликристаллическую зеренную структуру, т. е. поверхность пленок является неоднородной, что должно сказываться на их адсорбционно-резистивных свойствах. Целью данной работы является установление особенностей влияния неоднородности пленок фталоцианина свинца (PbPc) и композита фталоцианин меди – полистирол (CuPc–PS) на их адсорбционно-резистивные свойства по отношению кислороду.

Для изучения адсорбционно-резистивных свойств пленок использовался метод циклической термодесорбции кислорода [1]. Сначала образец нагревался в вакууме (10^{-2} Па) до определенной температуры, что уменьшало концентрацию адсорбированного пленкой кислорода до некоторого фиксированного уровня. Далее образец охлаждался в вакууме, концентрация кислорода в пленке при снижении температуры оставалась неизменной. В процессе охлаждения измерялась температурная зависимость проводимости. Потом образец нагревался до более высокой температуры, и измерение повторялось, но уже при меньшей концентрации адсорбированного кислорода. В результате был получен набор температурных зависимостей проводимости, причем концентрация кислорода в пленке в каждом последующем цикле нагревание-охлаждение становилась меньше, чем в предыдущем.

Проводимость пленок PbPc и CuPc–PS зависела от температуры T согласно выражению

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации проводимости; k – постоянная Больцмана. Поэтому измеренный набор температурных зависимостей проводимости позволяет определить набор значений энергии активации проводимости E_a и предэкспоненциальных множителей σ_0 в температурной зависимости проводимости

(туннельных множителей), соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода. Анализ этих данных был выполнен на основе двухуровневой модели прыжковой проводимости [1]. В результате была получена зависимость относительной концентрации адсорбированного кислорода x от температуры прогрева пленки в вакууме, т.е. изобара адсорбции. На рис. 1 и 2 представлены рассчитанные данным методом изобары адсорбции для пленок PbPc и CuPc–PS.

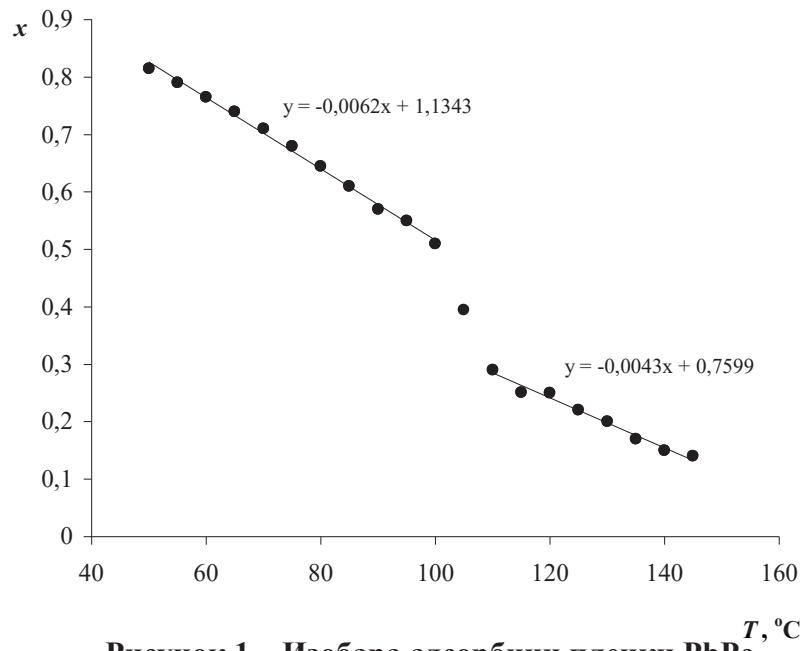


Рисунок 1 – Изобара адсорбции пленки PbPc

В соответствии со статистической теорией адсорбции на неоднородной поверхности [2] линейные участки на полученных графиках, свидетельствуют о равномерном распределении адсорбционных центров по теплоте адсорбции Q .

Равномерное распределение указывает, что пленка содержит участки с разной теплотой адсорбции, причем количество адсорбционных центров, приходящееся на единичный интервал Q , является константой.

Изменение наклона линейных изобар адсорбции на рис. 1 и 2 согласуется с изменением типа проводимости. При низких температурах реализуется прыжковая проводимость по собственным центрам локализации материала, а при повышении температуры происходит переход к прыжковой проводимости по примесным центрам локализации адсорбированного кислорода.

Неоднородность поверхности пленок PbPc и CuPc–PS проявляется также и в кинетике адсорбции, так как разные участки неоднород-

ной поверхности должны иметь неодинаковые энергии активации адсорбции.

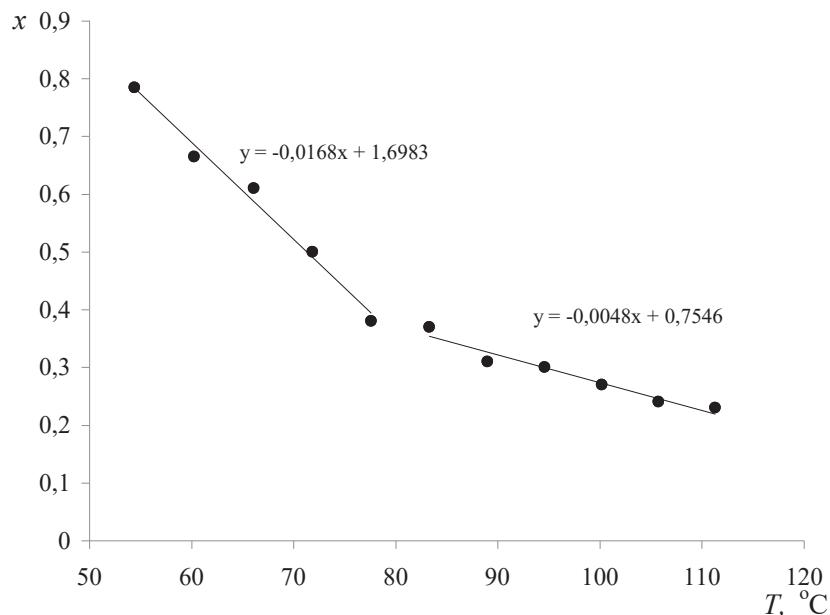


Рисунок 2 – Изобара адсорбции пленки CuPc-PS

Согласно статистической теории адсорбции на неоднородной поверхности [2] равномерному распределению участков поверхности по энергии активации соответствует кинетическая изотерма адсорбции, называемая изотермой Рогинского – Зельдовича – Еловича

$$dx/dt = A \exp(-Bx), \quad (2)$$

где A и B – некоторые константы. Согласно выводам двухуровневой модели прыжковой проводимости зависимость проводимости пленок PbPc и CuPc-PS от относительной концентрации примеси x близка к линейной в широком интервале значений x . Поэтому кинетическая изотерма (2) должна описывать кинетику адсорбционно-резистивного отклика этих пленок.

На рис. 3 представлена кинетическая кривая адсорбционно-резистивного отклика пленки CuPc-PS на диоксид азота в координатах $\ln(-dS/dt) - S$, где $S = G/G_0$, т.е. отношение проводимости пленки G в некоторый момент времени t после начала экспонирования к ее проводимости G_0 в начальный момент времени.

Линейность этой изотермы подтверждает предположение о равномерном распределении адсорбционных центров по энергии активации.

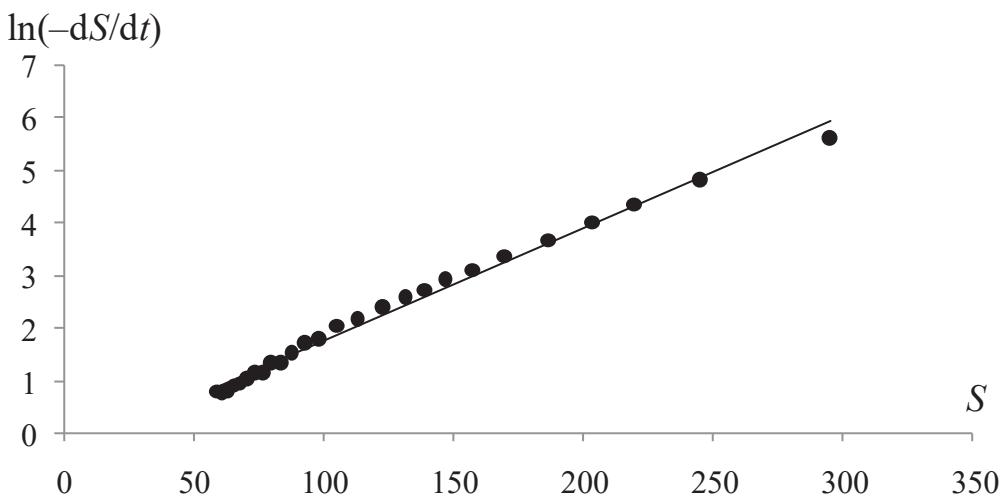


Рисунок 3 – Кинетическая кривая адсорбционно-резистивного отклика пленки CuPc-PS на диоксид азота при температуре 60°C

Таким образом, анализ температурных зависимостей проводимости пленок PbPc и CuPc-PS, измеренных методом циклической термодесорбции примесей, основанный на двухуровневой модели прыжковой проводимости, позволяет получить зависимость относительной концентрации адсорбированной примеси от температуры пленки, т.е. изобару адсорбции. Полученные изобары адсорбции являются линейными в координатах $x - T$, что в соответствии со статистической теорией адсорбции на неоднородной поверхности указывает на равномерное распределение участков поверхности по теплоте адсорбции. Равномерное распределение участков поверхности по теплоте адсорбции согласуется с результатами измерений кинетики адсорбционно-резистивного отклика пленок CuPc-PS на диоксид азота, которая подчиняется уравнению Рогинского–Зельдовича–Еловича, являющегося следствием равномерного распределения участков поверхности по энергии активации адсорбции. Обнаружена корреляция между адсорбционными свойствами пленок PbPc и CuPc-PS и их электронной проводимостью на постоянном токе, что указывает взаимосвязь между электронными и адсорбционными свойствами этих материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Почтенный А.Е., Мисевич А.В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 1. С. 56–61.
2. Рогинский С.З. Гетерогенный катализ: Некоторые вопр. теории / Москва : Наука, 1979. – 416 с.