

Водорастворимый фталоцианин меди для оптимизации газовых сенсорных характеристик диоксида олова при адсорбции аммиака

© А.С. Комолов¹, Э.Ф. Лазнева¹, Н.Б. Герасимова¹, М.В. Зимина^{1,2}, Р. Си³, Ю.А. Панина¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, Czech Republic

³ Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan, China

E-mail: a.komolov@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 21 мая 2015 г.)

Приведены результаты исследований электропроводности тонких пленок наночастиц диоксида олова (SnO_2), пленки молекул тетранатриевой соли 3, 4', 4'', 4'''-тетрасульфокислоты фталоцианина меди ($\text{CuPc}-4\text{SO}_3\text{Na}$) и композитной пленки на основе смеси равных объемных частей этих двух материалов при адсорбции аммиака. Адсорбционные эксперименты выполнены в условиях вакуума при комнатной температуре при увеличении давления аммиака до $3 \cdot 10^3$ Па от базового давления остаточных газов $5 \cdot 10^{-1}$ Па. В случае однокомпонентной пленки на основе наночастиц SnO_2 увеличение электропроводности при этом достигало 100% и не являлось полностью обратимым при комнатной температуре после откачки газа. Для однокомпонентной пленки $\text{CuPc}-4\text{SO}_3\text{Na}$ и композитной пленки $\text{CuPc}-4\text{SO}_3\text{Na}/\text{SnO}_2$ наблюдалось увеличение их электропроводности в 400 и 150 раз соответственно. При откачке аммиака до базового давления электропроводность уменьшалась к исходным значениям в течение 1 с. Механизм влияния адсорбированных молекул аммиака на электропроводность исследованного композитного материала обсуждается с использованием модели формирования исследованного композитного образца, согласно которой органический компонент располагается в пустотах между наночастицами SnO_2 .

Работа выполнена при поддержке научного гранта СПбГУ 11.38.219.2014, РФФИ (грант № 14-03-00087а), National Natural Science Foundation of China (N 51301096) и Czech Science Foundation (проект N 14-36566G).

1. Введение

Изменение электропроводности тонких пленок и наноструктурированных слоев полупроводниковых оксидов металлов при адсорбции газовых молекул вызывает интерес в плане конструирования газовых химических сенсоров на основе этих материалов [1–4]. Модификация свойств оксидов металлов путем добавления сопряженных органических молекул позволяет получать новые композитные материалы для фоточувствительных, люминесцентных, транзисторных устройств [5–8] и адсорбционно-чувствительных устройств, характеризующихся более низкими рабочими температурами и меньшими временами релаксационных процессов [9–11]. Одним из наиболее известных механизмов изменения электропроводности поликристаллических, а также наноструктурированных оксидов металлов, в частности SnO_2 , при адсорбции газовых молекул является изменение высоты и протяженности межзеренных потенциальных барьеров [1,2]. Адсорбированные окисляющие газовые молекулы, например O_2 , NO_x , представляют собой центры захвата электронов с поверхности. Поэтому их адсорбция на поверхности органических пленок с положительными основными носителями заряда (дырками),

таких как пленки замещенных и незамещенных фталоцианинов металлов, приводит к повышению электропроводности [2,12,13]. Адсорбция восстанавливающих газовых молекул, аммиака, может приводить к понижению электропроводности, обусловленной движением положительных носителей заряда в органической пленке [12]. В композитных материалах на основе фталоцианина меди (CuPc) и наночастиц SnO_2 адсорбция аммиака в концентрации, равной 10^{-4} от концентрации насыщенных паров, приводила к 1000-кратному повышению электропроводности [14].

Пленки CuPc , замещенного натриевой солью сульфокислоты, растворимы в воде, что позволяет наносить их на подложку методом полива из раствора и другими методами, используемыми для нанесения пленок проводящих полимеров [15]. Для таких пленок характерны достаточно высокие значения подвижности носителей заряда, которые на два порядка превышают значения подвижности носителей заряда в случае незамещенных пленок CuPc [16]. В настоящей работе приводятся результаты исследований электропроводности тонких композитных пленок на основе фталоцианина меди, замещенного натриевой солью сульфокислоты, и наночастиц SnO_2 при адсорбции аммиака.

2. Эксперимент

Для изготовления пленок использовались органические молекулы тетранатриевой соли 3, 4', 4'', 4'''-тетрасульфокислоты фталоцианина меди (CuPc-4SO₃Na, рис. 1) и наночастицы SnO₂ диаметром около 20 nm (оба реактива коммерчески доступны в Sigma-Aldrich). Однокомпонентные пленки формировались из взвеси наночастиц SnO₂ и из раствора CuPc-4SO₃Na в дистиллированной воде. Двухкомпонентный материал получался путем смешивания реактивов CuPc-4SO₃Na и наночастиц SnO₂ в воде с дальнейшим осаждением из жидкой фазы на поверхность подложки. Концентрации взвеси варьировались в пределах от 1 до 10 mg/ml. Приготовленная взвесь порциями по 1 μl наносилась на область поверхности изолирующей подложки размером 10 × 15 mm с Au-электродами, расположенными на расстоянии 0.5 mm друг от друга. Затем в течение 20 h проводилось испарение воды при повышении температуры до 40°C. Усредненная толщина исследованных пленок составляла 1000 nm. Для исследований были выбраны образцы с одинаковым по объему содержанием компонентов CuPc-4SO₃Na и SnO₂. Ранее нами было обнаружено, что такое соотношение органического и неорганического компонентов в смешанной пленке показывало оптимальные результаты по чувствительности к воздействию паров летучих органических соединений для нескольких видов композитов [14].

Образец помещался в измерительную вакуумную камеру с базовым давлением $5 \cdot 10^{-1}$ Pa и выдерживался не менее 5 h. Для проведения исследований адсорбции на поверхности исследуемых пленок в измерительную камеру напускался аммиак (NH₃) из контейнера, содер-

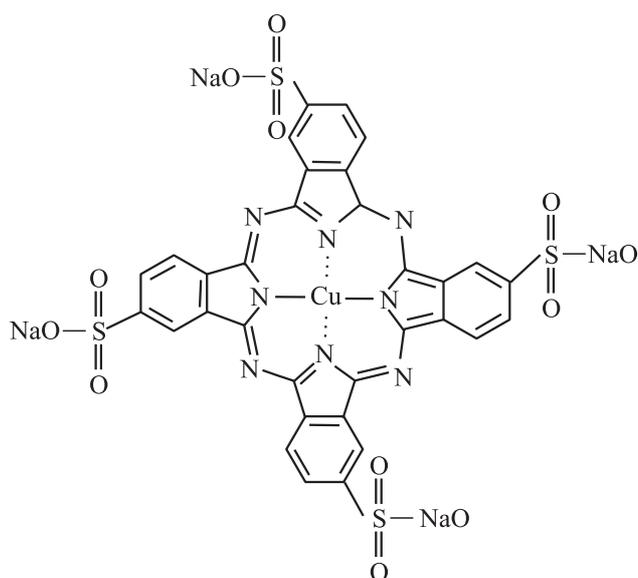


Рис. 1. Структура молекулы тетранатриевой соли 3, 4', 4'', 4'''-тетрасульфокислоты фталоцианина меди (CuPc-4SO₃Na).

жащего водный раствор NH₃ при температуре 22°C. Так, над поверхностью образца достигалось выбранное значение давления около $3 \cdot 10^3$ Pa. Табличное значение концентрации насыщенных паров NH₃ при температуре 22°C и атмосферном давлении составляет $5.6 \cdot 10^6$ объемных частей на миллион (ppm). Поэтому использованный диапазон давлений в измерительной камере приблизительно соответствует диапазону концентраций NH₃ от 20 до $2 \cdot 10^5$ ppm. После закрытия шлюза между измерительной камерой и контейнером с тестируемым газом проводилась откачка газа до достижения базового давления в измерительной камере. При определении электропроводности использовались измерительный модуль (Stanford Research Instruments) и система предусилителей. В используемой схеме включения образца с металлическими электродами, нанесенными на подложку, расстояние между которыми составляет 0.5 mm, значения напряженности внешнего приложенного поля достигали 100 V/cm при используемых напряжениях смещения до 5 V. Диапазон измеряемых значений токов находился в пределах от 10^{-4} до 10^{-12} A. Разрешение по времени переходных характеристик токов и напряжений составляло около 0.1 s.

3. Результаты и обсуждение

Вольт-амперные характеристики исследованных образцов (пленок наночастиц SnO₂, пленок CuPc-4SO₃Na и смешанных пленок CuPc-4SO₃Na/SnO₂) имели линейный вид в диапазоне приложенных напряжений от -5 до 5 V, что свидетельствует о слабом влиянии контактов с металлическими электродами на общую проводимость образцов. По наклону экспериментальных вольт-амперных характеристик с учетом геометрии эксперимента были оценены значения удельного сопротивления исследованных материалов при базовом давлении $5 \cdot 10^{-1}$ Pa. Значения удельного сопротивления композитной пленки CuPc-4SO₃Na/SnO₂ в 1.5–2 раза превышали значения удельного сопротивления пленок наночастиц SnO₂ и по порядку величины составляли $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$. Значения удельного сопротивления однокомпонентной органической пленки CuPc-4SO₃Na были приблизительно на порядок выше ($10^8 \Omega \cdot \text{cm}$).

Регистрация влияния адсорбции проводилась путем измерения электропроводности в процессе напуска и откачки NH₃ при внешнем напряжении смещения 4 V. Адсорбция NH₃ сопровождалась увеличением электропроводности как однокомпонентных пленок наночастиц SnO₂, пленок CuPc-4SO₃Na, так и композитных пленок. Степень изменения электропроводности при адсорбции удобно характеризовать величиной $K = J - J_0 / J_0$, где J_0 — ток до напуска газа, $J - J_0$ — изменение тока при адсорбции. Таким образом, K представляет собой коэффициент чувствительности исследуемого материала к тестируемому газу. На рис. 2, a, b показаны изменения значений давления и соответствующие изменения значе-

ний коэффициента чувствительности K в цикле напуска и откачки NH_3 для случая однокомпонентной пленки SnO_2 . Отчетливый рост тока наблюдался при повышении давления NH_3 более 50 Па. После прекращения напуска газа в измерительную камеру при поддержании давления на уровне $3 \cdot 10^3$ Па электропроводность продолжала увеличиваться в течение нескольких десятков секунд, а коэффициент чувствительности K достиг значения 1.1 (рис. 2, *a, b*). Это указывает на значительное время релаксации образца SnO_2 при воздействии аммиака. При последующей откачке NH_3 из измерительной камеры наблюдалось уменьшение тока через образец, но полной обратимости электропроводности не было достигнуто (рис. 2, *a, b*). Для достижения исходных значений элек-

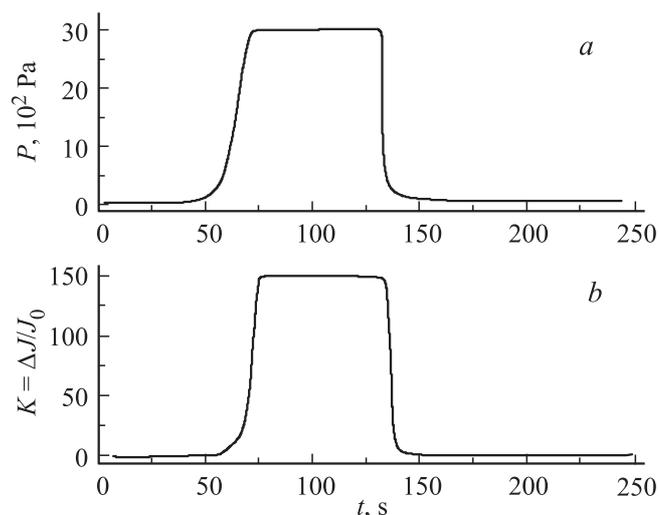


Рис. 3. Относительное изменение электропроводности K композитной пленки $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na/SnO}_2$ в цикле напуска и откачки аммиака. *a* — изменение давления, *b* — изменение K .

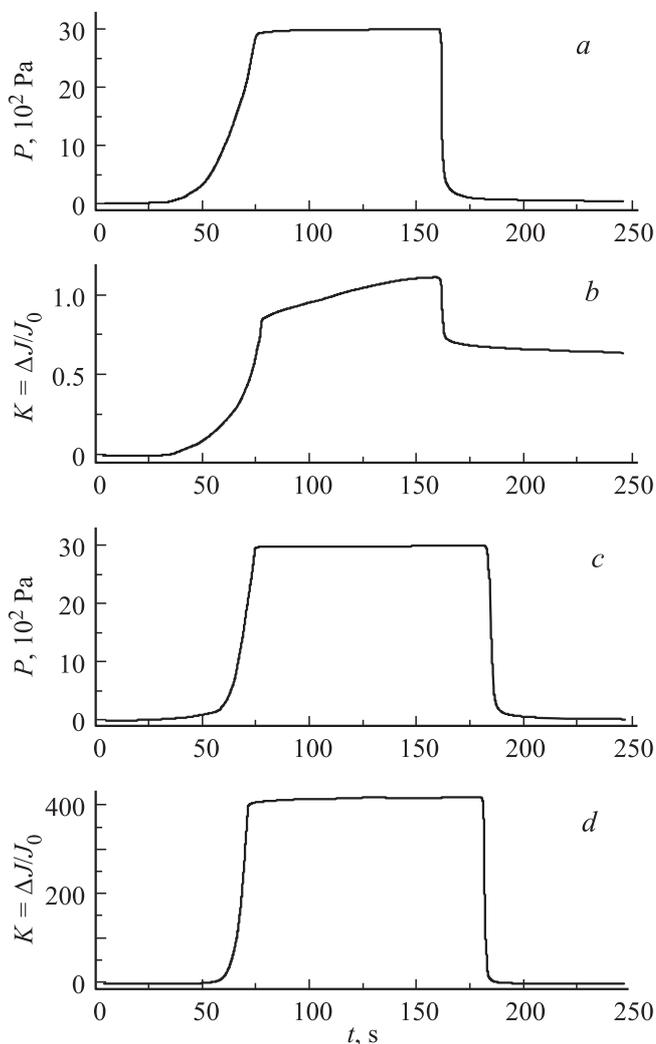


Рис. 2. Относительное изменение электропроводности K в цикле напуска и откачки аммиака. *a, b* — изменение давления и изменение K соответственно в случае однокомпонентной пленки на основе наночастиц SnO_2 , *c, d* — изменение давления и изменение K соответственно в случае однокомпонентной пленки $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na}$. Величина K рассчитана как отношение изменения значений тока через образец при адсорбции $J - J_0$ к исходному значению тока J_0 .

тропроводности образца SnO_2 требовался нагрев до $200-300^\circ\text{C}$. Об отсутствии полной обратимости электропроводности различных видов оксидов металлов после откачки аммиака и других газов при комнатной температуре сообщалось ранее рядом авторов [1,2,16,17], за исключением некоторых случаев специально разработанных наноструктурированных устройств на основе ZnO [16].

Адсорбция NH_3 на поверхность однокомпонентных пленок $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na}$ по сравнению со случаем адсорбции на поверхность пленок SnO_2 сопровождалась намного более значительным увеличением электропроводности (рис. 2, *c, d*). Так, значение коэффициента чувствительности K при давлении аммиака $3 \cdot 10^3$ Па достигло примерно 420. При поддержании давления на постоянном уровне около $3 \cdot 10^3$ Па значения электропроводности практически не изменялись, а при откачке NH_3 из измерительной камеры наблюдалось уменьшение тока через образец вплоть до исходных значений, предшествующих напуску NH_3 (рис. 2, *c, d*). Время релаксации электропроводности при этом составило около 0.5 с. Отчетливые и обратимые изменения электропроводности при адсорбции NH_3 наблюдались и в случае композитной пленки $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na/SnO}_2$ (рис. 3, *a, b*). По мере увеличения давления аммиака до $3 \cdot 10^3$ Па значения коэффициента чувствительности K увеличивались до 150. После мере откачки NH_3 происходила релаксация электропроводности до исходных значений в течение 1–5 с (рис. 3, *a, b*). Полученные результаты по чувствительности пленок, содержащих $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na}$, носят характер, аналогичный более ранним результатам исследований чувствительности пленок незамещенного фталоцианина меди (CuPc) [14]. Было показано, что добавление CuPc в состав пленки на основе наночастиц SnO_2 приводило к увеличению ко-

эффицента чувствительности на один-два порядка и релаксации электропроводности до исходных значений после откачки аммиака и других летучих органических соединений в течение нескольких секунд [14].

Рассмотрим модель строения исследованной композитной пленки $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na/SnO}_2$, согласно которой пустоты между частицами SnO_2 заполнены органическим материалом [18]. В таком образце могут реализоваться два канала электропроводности: 1) электропроводность по системе частиц SnO_2 ; 2) движение носителей заряда по материалу $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na}$. Как было показано в работах [19–21], пленки на основе молекул незамещенного бензола и фталоцианина меди обладают электрон-донорными свойствами по отношению к оксидам кремния, титана и олова. Следует считать, что и пленки, образованные $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na}$, также обладают электрон-донорными свойствами по отношению SnO_2 [15]. При этом в составе композитной пленки молекулы $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na}$ имеют пониженную электронную плотность за счет взаимодействия с частицами SnO_2 и адсорбированным кислородом по сравнению с нейтральными молекулами $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na}$. Пленка $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na}$ обладает преимущественно дырочной проводимостью за счет достаточно высокой подвижности в ней положительных носителей заряда по сравнению с подвижностью отрицательных носителей заряда [16]. Таким образом, зарядка поверхности $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na}$ при адсорбции NH_3 способствует повышению концентрации дырок в приповерхностной области и приводит к увеличению ее проводимости. Наряду с этим зарядка внешней поверхности пленки $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na}$ вызывает ее поляризацию, и на границе $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na}$ и SnO_2 индуцируется положительный заряд. SnO_2 является электронным полупроводником, и положительный заряд на его поверхности приводит к увеличению концентрации электронов и увеличению его электропроводности.

4. Заключение

Получены новые данные по электропроводности пленочных образцов композита водорастворимого замещенного фталоцианина меди $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na}$ с наночастицами SnO_2 размером около 20 nm при адсорбции аммиака. В случае однокомпонентной пленки на основе наночастиц SnO_2 наблюдалось увеличение электропроводности примерно на 100% при повышении давления от $5 \cdot 10^{-1}$ до $3 \cdot 10^3$ Pa. При последующей откачке аммиака из измерительной камеры полной обратимости электропроводности пленки SnO_2 при комнатной температуре достигнуто не было. При росте давления аммиака от базового значения $5 \cdot 10^{-1}$ Pa до величины $3 \cdot 10^3$ Pa в случае исследованных композитных пленок наблюдалось 150-кратное увеличение электропроводности, а в случае однокомпонентных пленок $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na}$ увеличение электропроводности было 400-кратным. При

откачке аммиака до базового давления $5 \cdot 10^{-1}$ Pa значения электропроводности композитной пленки и чисто органической однокомпонентной пленки $\text{CuPc-4SO}_3\text{Na}$ возвращались к исходным значениям в течение ~ 1 s.

Список литературы

- [1] K.B. Shierbaum, V. Weiman, W. Göpel. *Sensors Actuators B* **7**, 709 (1992).
- [2] Л.А. Обвинцева. *Рос. хим. журн.* **LI**, 2, 113 (2008).
- [3] В.И. Альмяшев, К.Г. Гареев, С.А. Ионин, В.С. Левицкий, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. *ФТТ* **56**, 2086, (2014).
- [4] Т.В. Пешкова, Д.Ц. Димитров, С.С. Налимова, И.Е. Кононова, Н.К. Николаев, К.И. Папазова, А.С. Божинова, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. *ЖТФ* **84**, 5, 143 (2014).
- [5] J. Min, H. Zhang, T. Stubhan, Y.N. Luponosov, M. Kraft, S.A. Ponomarenko, T. Ameri, U. Scherf, C.J. Brabec. *J. Mater. Chem. A* **1**, 37, 11 306 (2013).
- [6] A.Y. Sosorev, O.D. Parashchuk, S.A. Zapunidi, G.S. Kashtanov, D.Y. Paraschuk. *J. Phys. Chem. C* **117**, 6972 (2013).
- [7] П.С. Крылов, А.С. Берестенников, А.Н. Алешин, А.С. Комолов, И.П. Щербаков, В.Н. Петров, И.Н. Трапезникова. *ФТТ* **57**, 8, 1639 (2015).
- [8] Y.Y. Wang, D.X. Wang, Y.S. Zhang, Z.Y. Wang. *Adv. Mater. Res.* **981**, 838 (2014).
- [9] M.T. Li, G.W. Meng, Q. Huang, S.L. Zhang. *Sci. Rep.* **4**, 4284 (2014).
- [10] X. Wang, S. Ji, H. Wang, D. Yan, *Organic Electron.* **12**, 2230 (2011).
- [11] F. Meng, X. Yan, Y. Zhu, P. Si. *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 179 (2013).
- [12] F.I. Bohrer, C.N. Colesniuc, J. Park, M.E. Ruidiaz, I.K. Schuller, A.C. Kummel, W.C. Trogler. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 478 (2009).
- [13] A. Kumar, J. Brunet, C. Varenne, A. Ndiaye, A. Pauly, M. Penza, M. Alvisi. *Sensors Actuators B* **210**, 398 (2015).
- [14] А.С. Комолов, Н.Б. Герасимова, Э.Ф. Лазнева, С.Н. Ахремчик. *ФТТ* **51**, 1653 (2009).
- [15] G. Chaidogiannos, F. Petraki, N. Glezos, S. Kennou, S. Nespurek. *Mater. Sci. Eng. B* **152**, 105 (2008).
- [16] X. Pan, X. Zhao, J. Chen, A. Bermak, Z. Fan. *Sensors Actuators B* **206**, 764 (2015).
- [17] А.С. Комолов, Н.Б. Герасимова, С.А. Комолов, Э.Ф. Лазнева, И.С. Бузин. *ЖПХ* **83**, 783 (2010).
- [18] S. Bubel, A. Ringk, P. Strohhriegl, R. Schmechel. *Physica E* **44**, 2124 (2012).
- [19] A. Komolov, P.J. Møller, J. Mortensen, S. Komolov, E. Lazneva. *Surf. Sci.* **586**, 129 (2005).
- [20] N.L. Asfandiarov, S.A. Pshenichnyuk, A.S. Vorob'ev, E.P. Nafikova, A. Modelli. *Rapid Commun. Mass Spectrometry* **29**, 910 (2015).
- [21] D. Hohnholz, S. Steinbrecher, M. Hanack. *J. Mol. Struct.* **521**, 231 (2000).