

11;12

## Электропроводность пленок кремнийорганических полигомосопряженных полимеров при адсорбции летучих органических соединений

© А.С. Комолов,<sup>1</sup> Н.Б. Герасимова,<sup>1</sup> Э.Ф. Лазнева,<sup>1</sup> А.А. Гусаров,<sup>1</sup> А.Ю. Осадчев,<sup>2</sup> В.В. Шаманин<sup>2</sup><sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
198504 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: akomolov07@ya.ru<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 13 ноября 2007 г. В окончательной редакции 4 февраля 2008 г.)

Приведены результаты исследования электрофизических характеристик пленок кремнийорганических полигомосопряженных полимеров, а также результаты изменения электропроводности этих пленок при воздействии паров воды, толуола и аммиака. Исследуемые пленки толщиной 1–2 мкм изготавливались методом полива из раствора поли[2,2-диметил-2-сила-1,3-пропилен-(4, 4'-бифенилен)]а (I) и поли[2-н-бутил-2-фенил-2-сила-1,3-пропилен-(4, 4'-бифенилен)]а (II). Адсорбция летучих органических соединений (ЛОС) и воды проводилась в процессе измерения электропроводности пленок путем пошагового изменения давления над поверхностью образца в пределах от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  Торр. Исходные значения удельного сопротивления пленок полимеров I и II были оценены как  $4 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ . В результате экспозиции тестируемых пленок в парах ЛОС и воды отчетливо наблюдалось обратимое изменение их проводимости. В случае пленок I электропроводность при адсорбции паров аммиака, толуола и воды превышала исходную в 150, 10 и 600 раз. Пленки II показали чувствительность, меньшую в полтора–два раза. Время изменения электропроводности в процессе напуска и откачки паров не превышало 10 и 30 с соответственно. Проведено сравнение механизма адсорбции ЛОС и воды на поверхности кремнийорганических полигомосопряженных полимеров с механизмами адсорбции на поверхности  $\pi$ -полисопряженных органических пленок.

PACS: 73.21.-b

### Введение

Детектирование загрязняющих примесей в воздухе с помощью химических сенсоров в последние годы привлекает значительный интерес [1–3]. Например, в сельскохозяйственных выбросах в воздух обнаружено более 300 летучих органических соединений (ЛОС) [4,5]. Среди них присутствуют спирты, кетоны, альдегиды, жирные кислоты и ароматические углеводороды. Наряду с оксидами металлов для разработки высокочувствительных химических сенсоров используются сопряженные органические молекулы и полупроводниковые полимеры [2,3,6,7]. Сенсорные элементы обычно изготавливаются в виде пленок [8,9]. Одним из перспективных новых классов полупроводниковых органических материалов являются элементоорганические полимеры [10]. В структурах на основе пленок полигомосопряженных полимеров определены значения удельной электропроводности и обнаружен фотовольтаический эффект [11].

### Эксперимент

Для изготовления пленок использовались синтезированные недавно полимеры I и II (рис. 1), которые были получены по реакции Вюрца–Фиттига в соответствии с методиками, представленными в работах [10,11]. Пленки формировались методом полива из раствора в

толуоле. Раствор концентрацией 10 mg/ml наносился на поверхность подложки порциями по 10–20 мкл. В качестве подложек использовались керамические пластины  $7 \times 15 \text{ mm}$  с системой змеевидных серебряных контактов общей длиной 100 mm и расстоянием между ними 0.5 mm. Растворитель испарялся в течение нескольких часов в лабораторных условиях при температуре 45°C. Средняя толщина изготовленных таким образом пленок составляла  $2000 \pm 300 \text{ nm}$ .

Экспериментальным решением для получения паров воды, толуола и аммиака была закачка воздуха из кон-

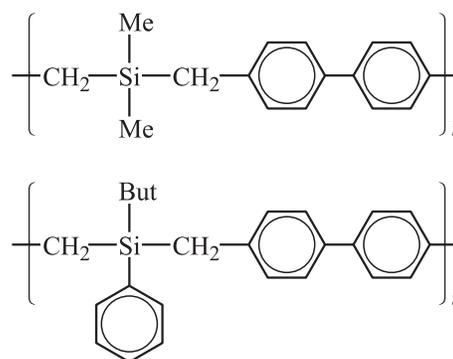


Рис. 1. Структура молекул поли[2,2-диметил-2-сила-1,3-пропилен-(4, 4'-бифенилен)]а (I) и поли[2-н-бутил-2-фенил-2-сила-1,3-пропилен-(4, 4'-бифенилен)]а (II).

тейнера с жидкой фазой ЛОС и воды в измерительную камеру с детектирующим элементом. Детектирующий элемент находился в вакуумной камере с базовым давлением  $10^{-3}$  Торг. После открытия шлюза между измерительной камерой и контейнером газ, в концентрации насыщенных паров, направлялся в измерительную камеру до достижения определенного порогового давления величиной в  $10^{-1}$  Торг. По мере роста давления в течение нескольких десятков секунд проводились измерения электропроводности детектирующего элемента. После закрытия шлюза между измерительной камерой и контейнером с тестируемым газом в измерительной камере устанавливалось базовое давление  $10^{-3}$  Торг. Табличные значения концентраций исследуемых ЛОС и воды при температуре  $22^\circ\text{C}$  и давлении 750 mm Hg в условиях насыщенных паров составляют приблизительно 20 500 ppm (частей на миллион), 122 000 и 5 600 000 ppm — для паров воды, толуола и аммиака соответственно. Заметим, что значения эффективной концентрации насыщенных паров в измерительной камере в условиях проведения измерений в вакууме  $10^{-1}$  Торг приблизительно на 4 порядка меньше аналогичных значений, соответствующих атмосферному давлению.

Регистрация отклика чувствительного элемента проводилась путем определения изменений его электропроводности. Для этого на образец прикладывалось внешнее смещение 5 V, и с помощью системы предусилителей (Analog devices) и компьютерной системы регистрации (Keithley) измерялся электрический ток через образец. Установка позволяла производить измерения вольт-амперных характеристик при значении измеряемых токов в пределах от  $10^{-4}$  до  $10^{-12}$  А с погрешностью менее 2%. Погрешность измерительных устройств была пренебрежимо мала по сравнению с погрешностью измерений. Средний разброс результатов измерений тока не превышал 40% от измеряемых значений в диапазоне от  $10^{-12}$  до  $5 \cdot 10^{-11}$  А, и не превышал 10% при больших значениях измеряемых токов. Разрешение по времени переходных характеристик токов и напряжений составляло около 0.1 s. В используемой схеме измерения с металлическими электродами, нанесенными на подложку, с расстоянием между ними 0.5 mm, значение напряженности внешнего приложенного поля достигало 100 V/cm.

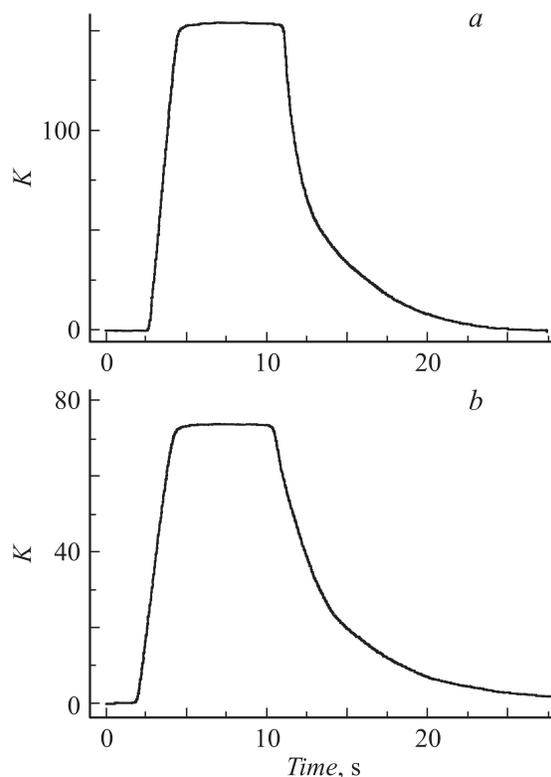
## Результаты и обсуждение

При измерении вольт-амперных характеристик (ВАХ) в структурах на основе пленок кремнийорганических полимеров I и II ток измерялся в направлении, параллельном поверхности пленки между нанесенными на поверхность пленки электродами. Вольт-амперные характеристики имели линейный вид, что связано с малым влиянием сопротивления интерфейсных барьеров по сравнению с объемным сопротивлением органической пленки в исследованных структурах. По наклону экспериментальных ВАХ, с учетом геометрии эксперимента,

исходные значения удельного сопротивления пленок I и II были оценены как  $4 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ . Эти значения хорошо совпадают с результатами, полученными ранее для аналогичных пленок [11].

В результате экспозиции пленок I и II в парах аммиака, толуола и воды отчетливо наблюдалось обратимое изменение их проводимости. Для описания изменения электропроводности в процессе напуска и откачки паров в измерительную камеру использовалась относительная величина  $K$ , которая рассчитывалась как отношение изменения значений тока через образец к исходному значению тока до начала напуска паров:  $K = \Delta I / I_0$ .

Типичные характеристики изменения электропроводности пленок I и II в процессе экспозиции в парах аммиака представлены на рис. 2. Напуск паров в измерительную камеру производился через 2.5 s после начала отсчета времени, максимальное давление в камере  $10^{-1}$  Торг устанавливалось к 5–6 s после начала отсчета времени. В течение 5–6 s происходило относительное увеличение электропроводности приблизительно в 150 и в 70 раз в случае пленок I и II соответственно. При поддержании давления  $10^{-1}$  Торг в камере дальнейших изменений электропроводности образцов практически не наблюдалось, это видно по горизонтальному участку зависимости величины  $K$  от времени на участке от 5–6 до 11–12 s (см. рис. 2). При значениях 11–12 s по шкале



**Рис. 2.** Изменение электропроводности пленок I (a) и II (b) в результате экспозиции в парах аммиака. Относительное изменение электропроводности  $K$  рассчитано как отношение изменения значений тока через образец к исходному значению тока.

времени начиналась откачка из измерительной камеры, что сопровождалось резким уменьшением значений электропроводности исследуемых пленок. Исходное давление в измерительной камере  $10^{-3}$  Торг достигалось приблизительно через 3 с после откачки, и значение  $K$  за это время уменьшалось примерно до 30% от максимального. Дальнейшая релаксация электропроводности до исходных значений происходила в течение 10–15 с.

Результаты по изменению электропроводности пленок **I** и **II** в процессе экспозиции в парах толуола представлены на рис. 3. Как и в случае экспозиции в парах аммиака, наблюдалось резкое увеличение электропроводности пленок **I** и **II** во время напуска паров в измерительную камеру приблизительно от 5 до 10 с по шкале времени. При поддержании давления  $10^{-1}$  Торг в камере значения электропроводности образцов оставались практически постоянными. При начале откачки из измерительной камеры (см. рис. 3) наблюдалось резкое уменьшение электропроводности образцов, и через 3–5 с по достижении исходного давления в камере относительное изменение электропроводности  $K$  составляло 30–40% от максимального. Заметим, что максимальные значения  $K$  при экспозиции образцов **I** и **II** в парах толуола достигали приблизительно 10 и 8 соответственно, что в 10–15 раз меньше, чем соответствующие значения изменения электропроводности этих образцов под действием паров аммиака. Релаксация электропроводности после достижения исходного давления в камере после откачки паров толуола происходила дольше, чем в случае паров аммиака, — в течение 20–25 с (рис. 3).

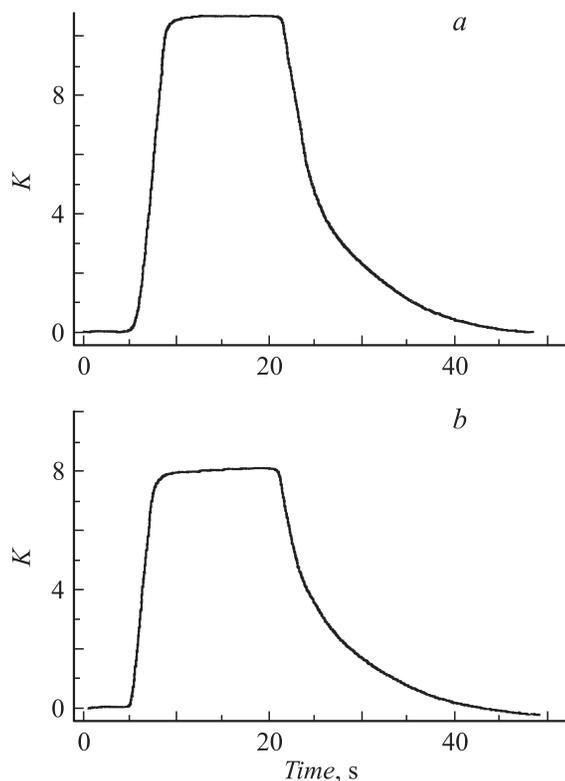


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для паров толуола.

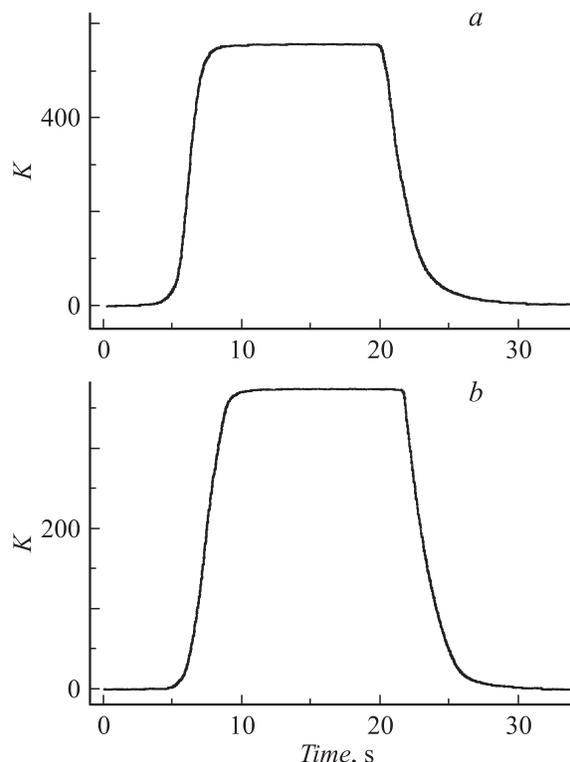


Рис. 4. То же, что на рис. 2 для паров воды.

Наиболее значительные изменения электропроводности пленок **I** и **II** были зарегистрированы при воздействии на них паров воды (рис. 4). Максимальные значения относительного изменения электропроводности  $K$  достигают 600 и 400 для пленок **I** и **II** соответственно. Нарастание тока в образцах происходит в течение  $\approx 5$  с во время напуска паров воды в измерительную камеру при значениях времени от 5 до 10 с (рис. 4). При начале откачки паров из измерительной камеры в момент времени, соответствующий приблизительно 20 с по шкале времени, происходит релаксация электропроводности образцов, т.е. ее резкое уменьшение. При этом электропроводность достигала своих исходных значений в течение 5 с, характерного времени установления в камере исходного давления. Таким образом, релаксация электропроводности после экспозиции пленок **I** и **II** в парах воды происходила быстрее, чем в случае аналогичных тестов с парами аммиака и толуола.

Одним из ключевых механизмов воздействия ЛОС на электронную структуру и электропроводность сопряженных органических пленок считается механизм переноса электронного заряда в ходе образования комплекса переноса заряда [2,3,6,7]. Это взаимодействие более сильное, по сравнению с взаимодействием Ван-дер-Ваальса, что обеспечивает достаточную чувствительность сенсора. С другой стороны, это взаимодействие более слабое, чем ковалентное. Поэтому сенсор, работающий на основе переноса электронного заряда, восстанавливает свои исходные характеристики после эвакуации тестируемого газа.

Образование комплекса переноса заряда, вероятнее всего, сопровождается слабым возмущением  $\pi$ -электронного облака органических молекул в пленке. Структура электронных состояний молекул при этом практически не претерпевает существенной модификации [12,13]. По аналогии с сопряженными органическими пленками можно предположить, что адсорбция ЛОС и воды на поверхности пленок из кремнийорганических полигомосопряженных полимеров **I** и **II** сопровождается образованием комплекса переноса заряда с переносом электронного заряда с адсорбированных молекул в первую очередь на вакантные  $d$ -орбитали атомов кремния, не принимающих участия в гомосопряжении. Энергетические уровни последних, по-видимому, располагаются в запрещенной зоне. Появление на них электронной плотности эквивалентно легированию полупроводника, что и обуславливает рост электропроводности исследуемых кремнийорганических полигомосопряженных полимеров.

## Выводы

Проведены исследования электропроводности пленок поли[2,2-диметил-2-сила-1,3-пропилен-(4, 4'-бифенилен)]а (**I**) и поли[2-н-бутил-2-фенил-2-сила-1,3-пропилен-(4, 4'-бифенилен)]а (**II**) толщиной 1–2  $\mu\text{m}$  в условиях адсорбции ЛОС и воды. Адсорбция паров аммиака, толуола и воды проводилась путем пошагового изменения давления над поверхностью образца в пределах от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  Торг. Значение удельного сопротивления пленок **I** и **II** при давлении  $10^{-3}$  Торг было оценено как  $4 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ .

В случае пленок **I** электропроводность при адсорбции паров аммиака, толуола и воды превышала исходную в 150, 10 и 600 раз соответственно. Пленки **II** показали в полтора–два раза меньшую чувствительность. Время изменения электропроводности в процессе напуска и откачки тестируемых паров не превышало 10 и 30 с соответственно.

Проводилось сравнение механизма адсорбции ЛОС на поверхности элементоорганических полигомосопряженных полимеров с механизмами адсорбции на поверхности  $\pi$ -полисопряженных органических пленок. Было сделано предположение, что процесс адсорбции ЛОС на поверхности полигомосопряженных полимеров аналогичен процессу адсорбции на поверхности  $\pi$ -полисопряженных органических пленок, сопровождающемуся в обоих случаях образованием комплекса переноса заряда между ЛОС и полисопряженными макромолекулами.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (№ 05-03-33237, 08-03-00273, 08-03-00270) и программой „Комплексная автоматизированная измерительная система физических и химических свойств среды с возможностью ее наноструктурной нормализации“.

## Список литературы

- [1] Lampe U., Fleischer M., Reitmeier J., McMonagle J.B., Marsh A., Meixner H. Sensors Update ed. by H. Baltes, W. Göpel and J. Hesse. Weinheim, Wiley: 1996. P. 1.
- [2] Fang Q., Chetwynd D.G., Covington J., Toh C., Gardner J. // Sens. Act. B. 2002. Vol. 84. Is. 1. P. 66.
- [3] Tai H., Jiang Y., Xie G., Yu J., Chen X. // Sens. Act. B. 2007. Vol. 125. Is. 2. P. 644.
- [4] Willig S., Lacorn M., and Claus R. // J. of Chromatography. A. 2004. Vol. 1038. P. 11.
- [5] Rappert S. and Müller R. // Waste Management. 2005. V. 25. P. 887.
- [6] Schierbaum K.D., Zhou R., Knecht S., Dieing R., Hanack M., and Göpel W. // Sensors and Actuators B. 1995. Vol. 24–25. P. 69.
- [7] Wright J.D. // Progr. Surf. Sci. 1989. Vol. 31. P. 1.
- [8] Komolov A., Schaumburg K., Møller P.J., and Monakhov V. // Appl. Surf. Sci. 1990. Vol. 142. P. 591.
- [9] Si P., Komolov A., Denborg J., Mortensen J. and Moller P.J. // Analytica Chimica Acta. 2007. Vol. 597. Is. 2. P. 223.
- [10] Шаманин В.В., Осадчев А.Ю., Скороходов С.С. // ДАН. Химия. 2001. Т. 380. Вып. 1–3. С. 247.
- [11] Блинова Н.В., Краснопеева Е.Л., Николаев Ю.А., Осадчев А.Ю., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И., Шаманин В.В. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 1. С. 53.
- [12] Komolov A.S. and Møller P.J. // Appl. Surf. Sci., 2005. Vol. 244. P. 573–577.
- [13] Hill I., Milliron D., Schwartz J., and Kahn A. // Appl. Surf. Sci. 2000. Vol. 166. P. 354.