УДК 539.216.2:667.287.5

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ТОНКИХ СЕНСОРНЫХ ПЛЕНОК КОМПОЗИТА ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ–ПОЛИСТИРОЛ

© 2000 г. О. М. Стукалов[1], А. В. Мисевич[2], А. Е. Почтенный[2], М. О. Галлямов[3], И. В. Яминский[3]

[1]*Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ, Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*
[3]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 14.04.2000 г.

Методом АСМ исследовалось влияние отжига на структуру тонких сенсорных пленок композита металлфталоцианина меди (CuPc) и полистирола (PS), полученных лазерным распылением в вакууме. Обнаружена перекристаллизация CuPc в виде игольчатых кристаллитов при температурах отжига более 200°C. В пленке, отожженной при 200°C, обнаруживаются фазы CuPc и PS, а в пленке, отожженной при 250°C, полимерная фаза не наблюдается, по-видимому, вследствие испарения полимера. Улучшение сенсорных свойств композитных пленок после отжига по сравнению с пленками чистого CuPc объясняется тем, что они имеют пористую структуру и большую эффективную площадь поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Металлфталоцианины (MePc), обладающие высокой химической и термической стойкостью в сочетании с полупроводниковыми свойствами, относятся к наиболее перспективному классу органических электронных материалов [1]. MePc находят применение в молекулярной электронике, солнечной энергетике, электрофотографии [1, 2]. Особенно интересно применение этих материалов в качестве высокочувствительных и селективных химических сенсоров [3]. При этом на характеристики сенсоров оказывает влияние как структура самой молекулы, так и кристаллическая и надмолекулярная структура MePc.

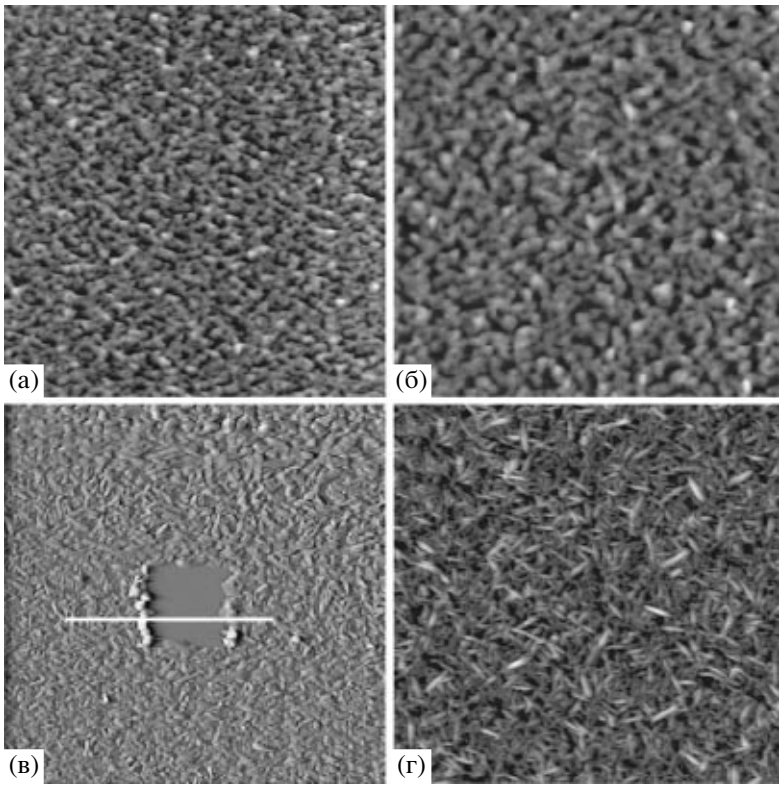
Принцип действия адсорбционно-резистивных химических сенсоров основан на изменении удельной проводимости пленки при адсорбции молекул из окружающей среды. Сенсоры на основе пленок фталоцианинов некоторых металлов (в частности, фталоцианина меди) используют для измерения концентрации NO_2 в воздухе. Газочувствительные свойства адсорбционно-резистивных сенсоров характеризуют относительным сенсорным откликом (ОСО), который представляет собой отношение проводимостей пленки в присутствии и отсутствии регистрируемого газа в окружающей среде. Для решения некоторых прикладных задач требуется повысить величину ОСО MePc. Для этого применяются, например, ионная имплантация [4] и температурная обработка, изменяющая структуру пленки [5].

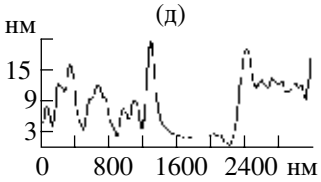
Путем лазерного напыления пленок на основе композита инертного полимера (в частности, полистирола (PS)) и фталоцианина меди (CuPc) с последующим отжигом удается повысить ОСО такого материала в сравнении с пленками чистого CuPc. При этом величина ОСО зависит от исходного массового соотношения CuPc и PS [6]. Наилучшие результаты показала пленка, содержащая 20 масс. % CuPc в исходной смеси. Предварительные исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что при отжиге значительно изменяется морфология композитных пленок [7].

Цель настоящей работы – изучить влияние отжига на структуру композитных пленок CuPc–PS с помощью АСМ и интерпретировать изменение их сенсорных свойств по сравнению с пленками чистого CuPc.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения композитных структур использовался метод лазерного распыления в вакууме, позволяющий избежать деструкции молекул распыляемых органических веществ. Пленки чистых MePc, полученные таким способом, имеют поликристаллическую структуру [1]. Установка для получения тонких органических пленок методом лазерного распыления изготовлена на базе универсального вакуумного поста ВУП-5. Источником излучения является газовый CO_2-лазер ЛГН-703, обеспечивающий плотность потока излучения 30–40 Вт/см^2 при длине волны 10.6 мкм. Лазерный луч вводится в вакуумную камеру горизонтально через Ge-окно, отражается от металлического зеркала и попадает в тигель с испаряемым веществом. Скорость испарения регулируется изменением мощности излучения, вводимого в камеру. Регулирование мощности осуществляется путем рассеяния части лазерного излучения на металлической пластине, которая вводится в поле





АСМ-изображения высоты композитных пленок металлфталоцианина меди и полистирола, полученные в контактном режиме: а – до отжига; б, в, г – после отжига при 150, 200 и 250°С, соответственно, размеры кадров 3.5 × 3.5 мкм; д – сечение, проведенное на рис. в.

излучения микрометровым винтом. Скорость напыления контролируется по изменению частоты кварцевого резонатора.

Мишень представляла собой Al-тигель, заполненный порошкообразной смесью PS и CuPc, содержащей 20 масс.% CuPc. Скорость напыления ~0.1 нм/с. Для изучения влияния температуры на структуру пленки отжигались при температурах 150, 200 и 250°С. Этот диапазон выбирался потому, что при температурах ~200°С происходит полиморфное превращение CuPc из α- в β-форму [8].

Для проведения АСМ-экспериментов пленки толщиной ~10 и 30 нм осаждались на подложки из слюды. Измерения проводились на микроскопе Nanoscope III (Digital Instruments, USA) в контактном режиме на воздухе с использованием стандартных кантилеверов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было обнаружено, что многократное сканирование пленок композита CuPc–PS вызывает сначала сглаживание поверхности, уменьшающее среднюю шероховатость, а затем частичное разрушение пленки. Это может быть связано с сильным воздействием капиллярных сил на поверхность мягких органических пленок. Для уменьшения воздействия иглы применялось увеличение скорости сканирования и уменьшение силы, приложенной к консоли. Для анализа использовались изображения, полученные при первом сканировании, имеющие наименьшие искажения.

При анализе АСМ-изображений, полученных при больших полях сканирования, обнаруживаются неоднородные образования округлой формы размером ~1 мкм. Такие образования, не наблюдавшиеся при изучении пленок чистого CuPc [7], могут быть связаны с испарением сравнительно крупных капель полимера и осаждением их на подложке. Плотность таких образований составляет 8–10 на 100 мкм^2. Между отдельными каплями пленка достаточно однородна.

На рисунке приведены АСМ-изображения пленки композита CuPc–PS толщиной 10 нм после отжига в различных режимах. На изображениях неотожженных и отожженных при 150°С пленок принципиальных изменений в морфологии не наблюдается.

Значительное изменение в морфологии происходит в пленке, отожженной при 200°C. Образуются наноразмерные агрегаты вытянутой формы ("игольчатые"). Для контроля толщины пленки путем сканирования при большой силе в центре проделано квадратное отверстие и проведено сечение (рис. д). Так как исходная толщина пленки, определяемая при напылении, порядка 10 нм, три различаемые на рисунке уровня высоты могут соответствовать подложке и двум составляющим композит компонентам. Наноагрегаты, выступающие на поверхности пленки, можно интерпретировать как нанокристаллиты CuPc, диспергированные в полистироловую матрицу. Исходя из последнего, можно предположить, что при температуре ~200°C в композите происходит перекристаллизация CuPc в виде "иголок", что может быть связано как с полиморфным превращением CuPc, так и, в первую очередь, с плавлением PS.

АСМ-изображение пленки композита толщиной ~30 нм после отжига при 250°C приведено на рис. г. Вся пленка имеет "игольчатую" структуру. Полимерной фазы на изображении не наблюдается. Это можно объяснить полным термическим испарением PS, который в кристаллическом состоянии имеет температуру плавления ~220°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление результатов АСМ-исследований с результатами измерения ОСО на NO_2 [9] позволяет сделать следующие выводы. Отжиг при 150°C не изменяет морфологию композитных пленок. Отжиг при 200°C вызывает частичную перекристаллизацию пленки с образованием "игольчатых" нанокристаллитов CuPc, выступающих из PS-матрицы. Отжиг при 250°C вызывает полную перекристаллизацию CuPc, причем PS, по-видимому, полностью испаряется. Такая пленка имеет пористую структуру и большую эффективную площадь поверхности, что вызывает увеличение ОСО лазерно-напыленных и отожженных пленок композита CuPc–PS по сравнению с пленками CuPc [7, 9].

Работа поддержана частично Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант № Ф99Р-12).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Симон Ж., Андре Ж.* Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. 344 с.
2. *Katamura T., Miyazawa Y., Yoshimura H.* // J. Imaging Sci. and Tech. 1996. V. 40. P. 171.
3. *Göpel W., Schierbaum K.-D.* // Sensors. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 1991. V. 2. P. 430.
4. *Pochtenny A.E., Fedoruk G.G., Ilyushonok I.P., Misevich A.V.* // Electron Technology. 2000. V. 30. (в печати).
5. *Campbell D., Collins R.A.* // Phys. Stat. Sol. 1995. B. A152. S. 431.
6. *Почтенный А.Е., Сагайдак Д.И., Федорук Г.Г., Мисевич А.В.* // ФТТ. 1996. Т. 38. С. 2592.
7. *Pochtenny A.E., Misevich A.V., Yaminsky I.V. et al.* // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures / Eds Borisenko V.E. et al. Singapore: World Scientific, 1999. P. 221.
8. *Wright J.D.* // Prog. Surf. Sci. 1989. V. 31. P. 1.
9. *Fedoruk G.G., Sagaidak D.I., Misevich A.V., Pochtenny A.E.* // Sensors and Actuators. 1998. V. B48. P. 351.

Atomic Force Microscopy of Thin Sensor Composite Films of Copper Phthalocyanine–Polystrene

O. M. Stukalov, A. V. Misevich, A. E. Pochtennyi, M. O. Gallyamov, I. V. Yaminsky

The influence of annealing on laser evaporated thin sensor composite films of copper phthalocyanine (CuPc) and polysterene (PS) was investigated by atomic force microscopy. It was found recrystallization of CuPc in needle-like nanocrystallites at annealing temperatures over 200°C. There are both CuPc phase and PS in films annealed at 200°C, but there is no polymer phase in film annealed at 250°C. It seems this fact take place due to evaporation of polymer. The improvement of sensor properties of the composite films after annealing in comparison with the CuPc films is explained by porous film structure and large effective surface area.

Сдано в набор 11.08.2000 г. Подписано к печати 06.10.2000 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 12.0 Усл. кр.-отт. 2.9 тыс. Уч.-изд. л. 12.0 Бум. л. 6.0
Тираж 229 экз. Зак. 4082

Свидетельство о регистрации № 0110355 от 11.07.95 г.
в Комитете Российской Федерации по печати
Учредители: Российская академия наук, Отделение общей физики и астрономии РАН,
Институт физики твердого тела РАН

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6