

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechniki Wrocławskiej

Raporty ser. PRE nr 96 /84

Zastosowanie ftalocyjaniny miedzi
w technice detekcji gazowych
zanieczyszczeń powietrza
na przykładzie amoniaku.

Andrzej Szczurek

Praca doktorska

Promotor:

doc. dr hab. inż. Jan D. Rutkowski

Praca doktorska wykonana w Laboratorium
Badań Środowiskowych Instytutu Inżynierii Ochrony
Środowiska Politechniki Wrocławskiej.

słowa kluczowe: półprzewodnik organiczny,
detektor gazowy.

Wrocław, 1984

Składam podziękowanie Panu
Docentowi Janowi D. Rutkowskiemu
za opiekę naukową podczas
wykonywania niniejszej pracy

Panu Doktorowi Krzysztofowi
Lorenzowi dziękuję za wskazanie
tematu pracy oraz pomoc przy
jej realizacji

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	1
2. CEL I ZAKRES PRACY	4
3. PRZEGLĄD LITERATURY ZWIĄZANEJ	8
3.1. Właściwość przewodząca i własności mechaniczne prądu płynącego przez elektrolit	8
3.2. Właściwości fizykochemiczne foliocyjanki	17
4. BUDOWA WŁASNE	35
4.1. Opis aparatury	35
4.2. Działanie układu pomiarowego	43
4.3. Przygotowanie filmu CuFe	43
4.4. Sporządzenie próbek badawczych	54
4.5. Wyniki badań	55
4.5.1. Przewodnictwo elektryczne filmu foliocyjanki miedzi kontaktującego się z powietrzem atmosferycznym	56
4.5.2. Zmiana przewodnictwa elektrycznego o niskiej wartości półprzewodnika spowodowana ekspozycją w wakuu o ciśnieniu (1,456 Pa)	57
4.5.3. Zmiany charakterystyki prądu elektrycznego utrzymywanego w temperaturze około 357 K powodowa- ne wielokrotnymi ekspozycjami w ciśnieństwie powietrza i amoniaku o ciśnieniu parcyjnym równym 0,011 Tr (14,553 Pa) i 1,1 Tr (146,534 Pa)	58
4.5.4. Zmiany charakterystyk prądu elektrycznego płynącego przez elektrolit utrzymywany w temperaturze około 357 K powodowa- ne wielokrotnymi ekspozycjami w ciśnieństwie powietrza i amoniaku o ciśnieniu parcyjnym równym 0,11 Tr (14,553 Pa) i 1,1 Tr (146,534 Pa)	65

Dziękuję bardzo Pracownikom
Instytutu Chemii Organicznej
i Fizycznej a szczególnie Panu
Doktorowi Antoniemu Chyli
za umożliwienie wykonania
pomiarów oraz cenne rady

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	1
2. CEL I ZAKRES PRACY	4
3. PRZEGLĄD LITERATURY ŹRÓDŁOWEJ	8
3.1. Zjawisko adsorpcji a zmiany natężenia prądu płynącego przez adsorbent	8
3.2. Własności fizykochemiczne ftalocyjanin	17
4. BADANIA WŁASNE	35
4.1. Opis aparatury	35
4.2. Działanie układu pomiarowego	45
4.3. Przygotowanie filmu CuPc	46
4.4. Sporządzenie próbek wzorcowych	54
4.5. Wyniki doświadczeń	55
4.5.1. Przewodnictwo elektryczne filmu ftalocyjaniny miedzi kontaktującego się z powietrzem atmosferycznym	56
4.5.2. Zmiana przewodnictwa elektrycznego cienkiej warstwy półprzewodnika spowodowana jednokrotną ekspozycją w mieszaninie powietrza i amoniaku o ciśnieniu parcjalnym równym 0,011 Tr (1,466 Pa)	57
4.5.3. Zmiany charakterystycznych wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent utrzymywany w temperaturze około 357 K powo- dowane wielokrotnymi ekspozycjami w miesza- nie powietrza i amoniaku o ciśnieniu parcjal- nym równym 0,011 Tr (1,466 Pa)	58
4.5.4. Zmiany charakterystycznych wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent utrzymywany w temperaturze około 357 K powo- dowane wielokrotnymi ekspozycjami w mieszaninie powietrza i amoniaku o ciśnieniu parcjalnym równym 0,11 Tr (14,665 Pa) i 1,1 Tr (146,654 Pa).	66

4.5.5.	Zmiany charakterystycznych wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent utrzymywany w różnych temperaturach powodowane wielokrotnymi ekspozycjami w mieszaninie powietrza i amoniaku o ciśnieniu parcjalnym równym 0,011 Tr (1,466 Pa), 0,11 Tr (14,665 Pa), 1,1 Tr (146,654 Pa).....	71
4.5.6.	Czas odpowiedzi filmu ftalocyjaniny miedzi po wprowadzeniu w jego otoczenie mieszaniny powietrza i amoniaku	81
4.5.7.	Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film ftalocyjaniny miedzi powodowane wielokrotnymi ekspozycjami w czystym powietrzu atmosferycznym	83
4.5.8.	Badanie możliwości odtworzenia stanu adsorbenta przed ekspozycjami w mieszaninach powietrza i amoniaku	88
4.5.9.	Badania powtarzalności mierzonych wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film ftalocyjaniny miedzi w warunkach równowagi adsorpcyjnej	91
4.5.10.	Ocena wpływu jednorazowej ekspozycji filmu ftalocyjaniny miedzi w mieszaninie powietrza z wyższą zawartością amoniaku na powtarzalność uzyskiwanych wyników pomiarów minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez badany adsorbent eksponowany wielokrotnie w mieszaninie powietrza o niższej zawartości amoniaku	93
4.5.11.	Wpływ czystego amoniaku o ciśnieniu parcjalnym z przedziału 2 Tr-17 Tr na natężenie prądu elektrycznego płynącego przez badany adsorbent	96
4.5.12.	Ocena wpływu ekspozycji filmu ftalocyjaniny miedzi w czystym amoniaku o ciśnieniu parcjalnym z przedziału 2 Tr-17 Tr na powtarzalność pomiarów wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent podczas eksperymentów polegających na wprowadzaniu i ewakuacji z otoczenia półprzewodnika wybranej mieszaniny gazowej	99
4.5.13.	Ocena wpływu przechowywania filmu ftalocyjaniny miedzi w czystym amoniaku o ciśnieniu parcjalnym równym 734 Tr ($9,8 \cdot 10^4$ Pa) na natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent	105

4.5.14.	Wpływ wygrzewania i ochładzania filmu ftalocyjaniny miedzi w powietrzu poddanego uprzednio działaniu amoniaku o ciśnieniu parcjalnym równym 734 Tr	109
4.5.15.	Badanie wpływu warunków przechowywania filmu ftalocyjaniny miedzi na wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent	113
4.5.16.	Opracowanie sposobu pozwalającego na uzyskanie podstawowego układu odniesienia dla filmu ftalocyjaniny miedzi oraz określenie metody jego odtwarzania	118
5.	PROPONOWANA METODA OKREŚLANIA STEŻENIA AMONIAKU W POWIETRZU PRZY UŻYCIU FILMU FTALOCYJANINY MIEDZI..	125
6.	ANALIZA UZYSKANYCH WYNIKÓW I WNIOSKI	131
7.	PODSUMOWANIE	140
8.	STRESZCZENIE	141
9.	LITERATURA	142

1. WPROWADZENIE

Gwałtowny rozwój gospodarczy świata, niedostateczne powiązanie technologii z potrzebami przyrody, eksplozja demograficzna przyczyniły się w decydującym stopniu do wywołania stanu zagrożenia środowiska naturalnego. Stan ten charakteryzuje się przemianą czynników życiodajnych w toksyczne, które ujemnie wpływają na zdrowie i samopoczucie człowieka. Z tego powodu niezbędne jest powstrzymanie dalszej degradacji środowiska i przywrócenie jego elementom cech zbliżonych do tych, które występują w warunkach naturalnych. W działalności tej coraz większą rolę odgrywa inżynieria środowiska - dyscyplina zajmująca się metodami i technicznymi środkami ochrony i kształtowania jego poszczególnych elementów. W ramach tej dziedziny nauki i techniki opracowuje się m.in. sposoby ochrony powietrza atmosferycznego przed nadmierną ilością substancji toksycznych powstających lub stosowanych w różnorodnych procesach oraz operacjach technologicznych. W wyniku jednak niedostatecznej szczelności aparatury, braku hermetyzacji urządzeń, nie przestrzegania reżimu technologicznego, niskiej wydajności wentylatorów, stratom magazynowym itp. możliwe jest zanieczyszczenie środowiska naturalnego. Tym samym istnieje pewne zagrożenie dla ludzi przebywających w bezpośrednim sąsiedztwie stanowisk pracy jak i w dalszym otoczeniu. Niezbędna jest więc kontrola składu powietrza zarówno na stanowiskach pracy jak i wokół zakładów produkcyjnych. Tylko bowiem na tej drodze można uzyskać wiarygodne informacje o stop-

niu zagrożenia przez substancje toksyczne środowiska, w którym żyje człowiek. Ponadto uzyskane wyniki są przydatne również w ocenie prawidłowości prowadzenia procesu technologicznego, stanowiąc sygnał wyjściowy dla prawidłowego sterowania tymi procesami. Wszystkie te względy sprawiają, że do pomiarów stężeń różnych substancji przywiązuje się szczególną uwagę.

Pomiar ten nie jest jednak łatwy ze względu na małe stężenia zanieczyszczeń, często zachodzącą ich zmienność w czasie oraz konieczność wykonywania licznych prób. Pomimo tych utrudnień opracowano znaczną liczbę sposobów pozwalających oznaczać śladowe ilości zanieczyszczeń w powietrzu. Obecnie prawie w każdej gałęzi przemysłu stosuje się duży asortyment mniej lub bardziej specyficznych metod analitycznych.

Pomimo różnorodności spotykanych technik i metod analitycznych detekcja wybranych zanieczyszczeń gazowych nadal sprawia wiele kłopotów. Szybki rozwój inżynierii ochrony środowiska, a także waga tego problemu sprawiły, że istnieje duże zapotrzebowanie na coraz to doskonalsze sposoby pomiaru koncentracji różnych substancji. Z tego powodu prowadzi się w wielu ośrodkach badawczych na świecie intensywne prace nad opracowaniem nowych, coraz doskonalszych metod oznaczania.

W tej dziedzinie badań duże zainteresowanie wzbudza możliwość wykorzystania zjawiska adsorpcji do oznaczania stężenia różnych gazów w powietrzu. Stwierdzono bowiem, że zaadsorbowane molekuly niektórych substancji zmieniają w istotnym stopniu własności pewnych adsorbentów, przy czym zmiany te są odwracalne, a ich wielkość zależy od koncentracji adsorbatu.

Adsorbentami mogą być zarówno związki organiczne jak i nieorganiczne, np. ZnO , Fe_2O_3 , SnO_2 , CuO , Al_2O_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 ,

NiO , CoO , Cr_2O_3 [1-5]. Zastosowanie jednak substancji z drugiej grupy do oznaczania koncentracji gazów w powietrzu jest mocno ograniczone ze względu na to, że istnieje silne oddziaływanie pomiędzy ich cząsteczkami a molekułami tlenu czy też pary wodnej, co niekorzystnie wpływałoby na czułość i selektywność nowej metody analitycznej [6]. W podejmowanych przez badaczy japońskich [3] próbach okazało się ponadto, że czujnik, w którym zastosowano związki nieorganiczne miał zbyt krótką trwałość, co uniemożliwiało jego praktyczne wykorzystanie.

Natomiast wyniki badań związków organicznych - a szczególnie półprzewodników organicznych - sugerują, że można te substancje z powodzeniem zastosować w technice detekcji gazowych zanieczyszczeń powietrza [7-13]. Od wielu lat pracuje się na przykład nad zastosowaniem ftalocyjanin w nowym typie analizatora gazowego [7,11,12]. Brak jest jednak doniesień, że prace te zostały zakończone sukcesem. Na podstawie dostępnych informacji [7,11,12] można uważać, że wybrane wcześniej sposoby rozwiązania istniejących trudności okazały się mało efektywne.

Natomiast charakterystyczne własności fizykochemiczne ftalocyjanin, które zostaną przedstawione w dalszej części pracy dawały podstawy do założenia, że związki te będą nadawały się z powodzeniem do zastosowania do oznaczania wybranego zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego. Uzyskane rezultaty stanowią kolejny postęp w zakresie detekcji zanieczyszczeń w atmosferze.

Wielkość sygnału elektrycznego, powstającego w CuPc pod wpływem NH_3 , można mierzyć w różny sposób. W niniejszej pracy przyjęto, że sygnał ten będzie określany na podstawie spadku

2. CEL I ZAKRES PRACY

Celem niniejszej pracy jest zbadanie możliwości wykorzystania ftalocyjaniny miedzi (CuPc) w technice detekcji amoniaku (NH_3) jako przykładowego zanieczyszczenia powietrza. Obecnie istnieje wiele metod określania koncentracji NH_3 w powietrzu [14-17]. Metody te jednak opierają się najczęściej na pomiarze pośrednim. Taki sposób określania stężenia NH_3 w powietrzu jest długotrwały, skomplikowany i obarczony znacznym błędem [15]. Z tego powodu postanowiono opracować nową metodę umożliwiającą bezpośredni pomiar koncentracji NH_3 w powietrzu. Założono jednocześnie, że będzie ona metodą prostą, taną, dostatecznie krótkotrwałą i dokładną.

Do bezpośrednich sposobów określania stężenia gazu w powietrzu można zaliczyć metodę polegającą na wykorzystaniu zjawiska adsorpcji na powierzchni półprzewodnika organicznego. Z opublikowanych prac wiadomo bowiem, że oddziaływanie fizyczne pomiędzy cząsteczkami CuPc i NH_3 powoduje zmianę własności elektrycznych adsorbenta, a to z kolei jest przyczyną powstania proporcjonalnego sygnału elektrycznego w półprzewodniku. Zmiany własności elektrycznych adsorbenta są odwracalne. Istnieje zatem możliwość jego regeneracji po skończonej detekcji [11].

Wielkość sygnału elektrycznego, powstającego w CuPc pod wpływem NH_3 , można mierzyć w różny sposób. W niniejszej pracy przyjęto, że sygnał ten będzie określany na podstawie spadku

natężenia prądu elektrycznego płynącego przez półprzewodnik organiczny po wprowadzeniu w jego otoczenie powietrza zanieczyszczonego amoniakiem. Różnica natężenia prądu wyznacza koncentrację badanego gazu w powietrzu.

Istotnym elementem opracowanej metody pomiaru jest desorpcja cząsteczek NH_3 z powierzchni adsorbenta. Założono, że powinna ona prowadzić do efektywnej regeneracji półprzewodnika organicznego, umożliwiając wielokrotne jego użycie. Z tego względu w prezentowanej pracy postanowiono zbadać możliwość regeneracji adsorbenta na podstawie jego okresowego przechowywania w próżni dynamicznej w wybranej temperaturze. Założono, że zabieg ten - powodując desorpcję cząsteczek NH_3 znajdujących się na powierzchni półprzewodnika organicznego - będzie w konsekwencji prowadzić do wzrostu natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent i umożliwi tym samym odtworzenie żadanego stanu filmu CuPc.

Na omówionych założeniach opiera się idea nowego sposobu pomiaru stężenia NH_3 w powietrzu. Przy jej formułowaniu starano się w jak największym stopniu sprostać wymaganiom, jakie są stawiane każdej dobrej metodzie analitycznej. Wymagania te można scharakteryzować za pomocą następujących parametrów [18]:

(1) selektywność - przyjęta metoda powinna być specyficzna dla określonego zanieczyszczenia, a wpływ innych substancji powinien być pomijalnie mały lub łatwy do wyeliminowania;

(2) czułość i zakres - minimalne stężenie możliwe do określenia daną metodą powinno być znacznie mniejsze od dopuszczalnej wartości koncentracji w powietrzu, a zakres pomiaru powinien obejmować wartości większe od tych, które przyjęto traktować jako standardowe stężenia danego zanieczyszczenia w powietrzu.

(3) stabilność próbki - pobrana próbka powinna wykazywać dostateczną wiarygodność składu chemicznego od chwili poboru do chwili wykonania oznaczenia;

(4) dokładność wskazań - błąd względny pomiaru powinien być dostatecznie mały, a błąd systematyczny łatwy do jednoznacznego wyznaczenia;

(5) precyzja - pomiary powinny być powtarzalne i odtwarzalne, dla przyrządów wykorzystujących elektroniczne układy dochodzą jeszcze wymagania dodatkowe:

(6) możliwie duży zakres liniowości wskazań;

(7) stały i możliwie szybki czas detekcji;

(8) niski poziom szumów linii zerowej;

(9) niezawodność działania i prostota obsługi oraz niski koszt urządzenia.

Pomimo znacznego postępu naukowo-technicznego jednoczesne optymalne spełnienie wszystkich wyżej wymienionych warunków jest niezmiernie trudne i z tego powodu w praktyce z konieczności należy wybierać rozwiązania kompromisowe. W takim przypadku parametrami decydującymi o przydatności metody są zazwyczaj jej dokładność i czułość.

Aby spełnić odnośne wymagania należało rozwiązać wiele problemów, które wyznaczają zakres niniejszej pracy. Problemy te można ująć w trzy grupy tematyczne. Pierwsza dotyczyła przygotowania CuPc do detekcji gazu. Druga była związana z opracowaniem sposobu pomiaru sygnału wytworzonego w półprzewodniku organicznym po wprowadzeniu w jego otoczenie powietrza zanieczyszczonego amoniakiem. Ostatnią, trzecią grupę, stanowiły zagadnienia odnoszące się do regeneracji adsorbenta po skończo-

nym pomiarze stężenia gazu. Wymienione problemy, mimo że zostały poklasyfikowane, stanowią pewną integralną całość i z tego powodu były rozwiązywane równocześnie.

Taki sposób realizacji niniejszej pracy był uzasadniony również tym, że w opublikowanych dotychczas pracach można znaleźć niestety niewiele istotnych informacji o wpływie mieszanin gazowych na przewodnictwo elektryczne CuPc. Tym samym wnioski wynikające z dotychczasowych badań dotyczących zmian własności elektrycznych półprzewodnika organicznego po wprowadzeniu w jego otoczenie czystych gazów mogą być wykorzystane tylko w ograniczonym zakresie. Wiadomo bowiem, że zjawisko adsorpcji przebiega zupełnie inaczej, gdy adsorbentem jest czysty gaz oraz gdy ten sam gaz jest w mieszaninie wieloskładnikowej, takiej jak np. powietrze. Z tego powodu konieczne było zbadanie jak duże zmiany natężenia prądu elektrycznego płynącego przez CuPc wywołuje znana ilość NH_3 znajdującego się w powietrzu.

Dopiero na podstawie wniosków wynikających z tego typu doświadczeń można było określić sposób przygotowywania półprzewodnika organicznego do detekcji, zasadę pomiaru sygnału elektrycznego wytworzonego na CuPc, a także metodę regeneracji adsorbenta po zakończonej detekcji. Te trzy grupy zagadnień stanowiły istotę nowego sposobu pomiaru stężenia NH_3 w powietrzu.

3. PRZEGLĄD LITERATURY ŹRÓDŁOWEJ

3.1. Zjawisko adsorpcji a zmiany natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent

Zjawisko wykorzystane w opracowywanej tu nowej metodzie pomiaru stężenia amoniaku w powietrzu atmosferycznym jest znane od dawna. Polega ono na przyleganiu do powierzchni ciała stałego lub cieczy, substancji będącej składnikiem gazu lub roztworu [19,20]. Innymi słowy adsorpcja jest to gromadzenie się na powierzchni rozdziału między fazami substancji występującej w objętości fazowej. W niniejszej pracy fazą objętościową albo inaczej adsorbentem było powietrze albo jego mieszanina z amoniakiem, przy czym stężenie tego ostatniego gazu było niewielkie. Natomiast jako adsorbent wybrano film ftalocyjaniny miedzi (CuPc), który był naparowany na szklanym podłożu. Taki wybór adsorbenta i adsorbentu był podyktowany wieloma czynnikami, które są omówione w dalszej części pracy.

Zjawisko adsorpcji może zachodzić w warunkach statycznych z nieruchomej fazy objętościowej jak i w warunkach dynamicznych, na przykład ze strumienia gazu. Z opublikowanych danych [7,11,13] wiadomo, że próbuje się zastosować w technice analitycznej obydwa przedstawione rodzaje adsorpcji. W niniejszej pracy skoncentrowano się jednak wyłącznie na adsorpcji statycznej ponieważ uważano, że dla tego przypadku równowagę pomiędzy

adsorbentem i adsorbatem uzyska się szybciej, a to z kolei oznacza, że czas detekcji może być odpowiednio krótszy.

Cząsteczka fazy objętościowej, zderzając się z ciałem stałym, może być po paru lub kilkunastu uderzeniach przetrzymana siłami wiązania i przylgnąć do jego powierzchni. Rozróżnia się na ogół dwa główne rodzaje wiązań pomiędzy molekułami adsorbenta i adsorbatu. Do pierwszego rodzaju można zaliczyć wiązania słabe. Zachodzą one w wyniku istnienia małych sił Van der Waalsa. Temu typowi wiązania odpowiada adsorpcja fizyczna. Drugim rodzajem wiązań są wiązania mocne. Tworzą się one dzięki występowaniu dużych sił walencyjnych. Ten rodzaj wiązania odpowiada za adsorpcję chemiczną.

Dla realizacji niniejszej pracy należało wybrać taki adsorbent i adsorbat, aby pomiędzy nimi występowała jedynie adsorpcja fizyczna. Wynika to z dwóch zasadniczych powodów. Po pierwsze, w przypadku fizykosorpcji molekuly adsorbentu zachowują swoje indywidualne cechy, natomiast przy chemisorpcji tworzą się powierzchniowe połączenia chemiczne pomiędzy gazem a adsorbentem. Taki charakter oddziaływania powoduje, że adsorpcja fizyczna jest na ogół odwracalna, a chemisorpcja z reguły nieodwracalna. Innymi słowy film CuPc w pierwszym przypadku będzie można zregenerować, natomiast nie będzie to możliwe dla drugiego rodzaju adsorpcji.

Po drugie, fizykosorpcja zachodzi z reguły dość szybko o ile nie komplikują jej przebiegu procesy uboczne, takie jak na przykład powolna dyfuzja adsorbentu do powierzchni adsorbenta, albo też powolne jego przenikanie w pory ciała stałego. Natomiast szybkość chemisorpcji jest na ogół niewielka. Można więc

uważać, że czas pomiaru koncentracji gazu powinien być w przypadku adsorpcji fizycznej krótszy w porównaniu z chemisorpcją.

Natomiast ujemną stroną fizykosorpcji jest to, że towarzyszy jej często kondensacja kapilarna substancji w porach adsorbentu. W obszarze kondensacji kapilarnej adsorpcja fizyczna jest częściowo nieodwracalna. W związku z występowaniem tego zjawiska należało przy opracowywaniu uzyskanych wyników brać pod uwagę skutki występowania w filmie CuPc wszelkich nieciągłości w strukturze.

Molekuła gazu, która została zaadsorbowana na powierzchni ciała stałego, przebywa na niej tylko przez pewien czas, który zależy od charakteru adsorbenta i adsorbentu, ich temperatury oraz ciśnienia fazy gazowej. Po upływie tego czasu cząsteczka opuszcza adsorbent, tzn. desorbuje. W miarę zapełniania powierzchni szybkość adsorpcji zmniejsza się, a szybkość desorpcji rośnie. Jeśli przyjąć, że adsorpcja następuje tylko na powierzchni wolnej, nie zajętej przez cząsteczki zaadsorbowane (adsorpcja jednocząsteczkowa) oraz, że szybkość desorpcji jest proporcjonalna do powierzchni zajętej przez molekuły zaadsorbowane, to ilość substancji zaadsorbowana na jednostkę masy adsorbenta "a" w czasie "t" od chwili wprowadzenia ciała stałego w atmosferę gazu wynosi:

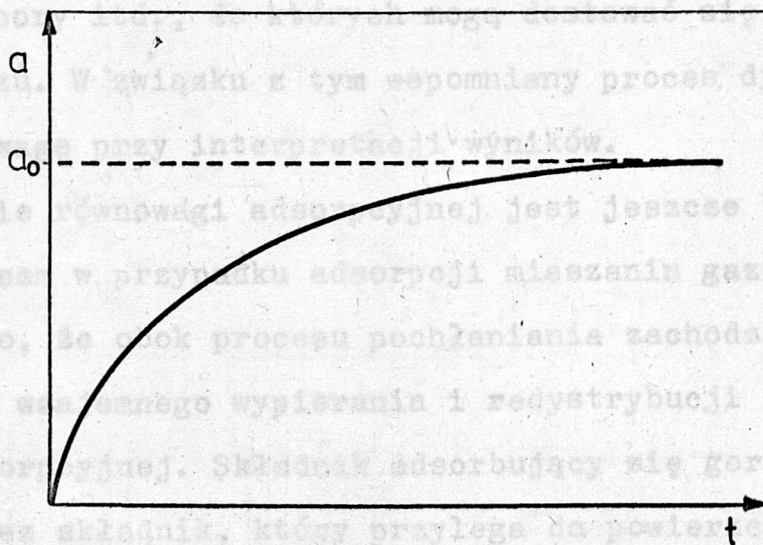
$$a = a_0 [1 - \exp(-Kt)], \quad (1)$$

a szybkość adsorpcji jest równa

$$\frac{da}{dt} = K a_0 \exp(-Kt), \quad (2)$$

gdzie "a₀" to równowagowa ilość substancji zaadsorbowanej przy $t \rightarrow \infty$, natomiast "K" to stała, która zależy od charakteru ad-

sorbentu i powierzchni adsorbenta oraz ich temperatury i ciśnienia gazu. Krzywa opisana równaniem (1) jest szczególnym przypadkiem tzw. krzywej kinetycznej wyrażającej zależność $a = f(t)$ (rys. 1). Chociaż z równania (1) wynika, że $a=a_0$ tylko wówczas,



Rys. 1. Krzywa kinetyczna adsorpcji gazu jednoskładnikowego
 a - ilość substancji zaadsorbowanej na jednostkę masy adsorbenta,
 t - czas, który upłynął od chwili wprowadzenia adsorbentu w atmosferę gazu,
 a_0 - równowagowa ilość substancji zaadsorbowana gdy $t \rightarrow \infty$.

gdy $t = \infty$, jednak praktycznie stan nie różniący się od równowagowego ustala się już po upływie 10^{-5} - 10^{-10} s, w przypadku gdy ciśnienie gazu jest równe ciśnieniu atmosferycznemu. Można więc uważać, że stan równowagi uzyskuje się natychmiast.

Wniosek ten jest jednak słuszny tylko dla powierzchni płaskiej i energetycznie jednorodnej. Przedstawiony opis ulega skomplikowaniu w przypadku adsorbentów, na powierzchni których występują pory, bowiem na takich adsorbentach szybkość adsorpcji będzie zależeć również od szybkości dyfuzji cząsteczek w głąb

porów. Dyfuzja w porach jest etapem procesu adsorpcji znacznie wolniejszym w porównaniu z właściwym aktem adsorpcji polegającym na przyłgnięciu cząsteczki adsorbentu do powierzchni ciała stałego. W cienkich warstwach CuPc występują różnego rodzaju szczeliny, pory itd., do których mogą dostawać się cząsteczki badanego gazu. W związku z tym wspomniany proces dyfuzji należy wziąć pod uwagę przy interpretacji wyników.

Ustalenie równowagi adsorpcyjnej jest jeszcze bardziej złożonym procesem w przypadku adsorpcji mieszanin gazowych. Wynika to z tego, że obok procesu pochłaniania zachodzą jednocześnie procesy wzajemnego wypierania i redystrybucji składników w fazie adsorpcyjnej. Składnik adsorbujący się gorzej jest wypierany przez składnik, który przylega do powierzchni ciała stałego lepiej. Stąd krzywa kinetyczna adsorpcji składnika adsorbującego się gorzej wykazuje maksimum. Jest to przedstawione na rys. 2.

Po ustaleniu się równowagi adsorpcyjnej proces adsorpcji można zapisać w formie ogólnego równania:

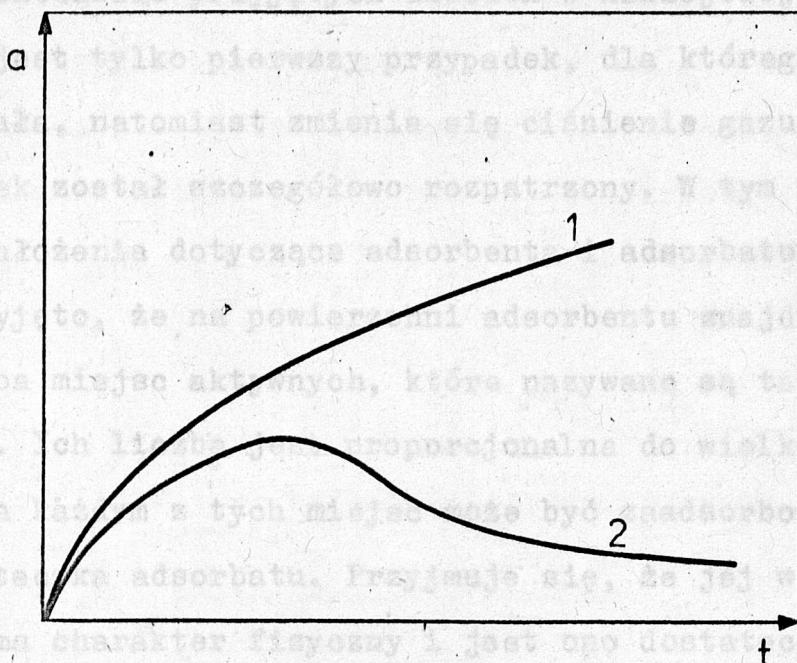
$$f(a, p, T) = 0 \quad (3)$$

w którym "a" oznacza ilość substancji zaadsorbowanej na jednostkę masy adsorbenta, "p" wyraża prężność równowagową gazu w fazie objętościowej, a "T" jest temperaturą.

Równanie (3) można też zapisać w postaci

$$a = f(p, T) \quad (4)$$

W równaniu tym znajdują się trzy parametry. Dlatego też równowagę adsorpcyjną można rozpatrywać na trzy sposoby:



Rys. 2. Krzywe kinetyczne adsorpcji składników mieszaniny gazowej

1 - substancja będąca lepszym adsorbentem,

2 - substancja będąca gorszym adsorbentem,

a - ilość substancji zaadsorbowanej na jednostkę masy adsorbenta,

t - czas, który upłynął od chwili wprowadzenia adsorbenta w atmosferę gazu

(a) jeżeli $T = \text{const}$, to równowagę opisuje się za pomocą równania izotermy adsorpcji

$$a = f(p)_T, \quad (5)$$

(b) jeżeli $p = \text{const}$, to równowagę przedstawia równanie izobary adsorpcji

$$p = f(T)_p, \quad (6)$$

(c) jeżeli $a = \text{const}$, to równowagę wyraża równanie izostery adsorpcji

$$p = f(T)_a. \quad (7)$$

W kontekście przyjętych założeń w niniejszej pracy interesujący jest tylko pierwszy przypadek, dla którego temperatura jest stała, natomiast zmienia się ciśnienie gazu. Ten właśnie przypadek został szczegółowo rozpatrzony. W tym celu poczyniono pewne założenia dotyczące adsorbenta i adsorbentu. Przede wszystkim przyjęto, że na powierzchni adsorbentu znajduje się określona liczba miejsc aktywnych, które nazywane są także centrami aktywnymi. Ich liczba jest proporcjonalna do wielkości powierzchni. Na każdym z tych miejsc może być zaadsorbowana tylko jedna cząsteczka adsorbentu. Przyjmuje się, że jej wiązanie z adsorbentem ma charakter fizyczny i jest ono dostatecznie silne, aby zaadsorbowane molekuly nie przemieszczały się po powierzchni ciała stałego. Jest to więc przypadek adsorpcji zlokalizowanej. Zakłada się ponadto, że oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami adsorbentu w warstwie powierzchniowej jest pomijalnie małe. Na powierzchni adsorbentu powstaje więc jednocząsteczkowa warstwa adsorpcyjna.

Przy takich założeniach równowagę adsorpcyjną można przedstawić następująco:

cząsteczka gazu + wolne miejsce aktywne na powierzchni adsorbentu $\rightleftharpoons$ zlokalizowany kompleks adsorpcyjny.

Równanie na stałą równowagi tego procesu można przedstawić w sposób następujący:

$$K = \frac{\alpha}{p\alpha_0} = \frac{\theta}{p\theta_0}, \quad (8)$$

w którym α_0 oznacza stężenie powierzchniowe wolnych miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu, α - stężenie powierzchniowe zajętych miejsc aktywnych, czyli stężenie powierzchniowe substancji zaadsorbowanej, p - ciśnienie gazu, θ_0 - stopień pokry-

cia powierzchni adsorbentu wolnymi miejscami aktywnymi, Θ - stopień pokrycia powierzchni adsorbentu, $\mathcal{L}_m$ - wielkość adsorpcji gazu na jednostkę powierzchni odpowiadającą całkowitemu pokryciu powierzchni jednocząsteczkową warstwą danego adsorbentu. Dla $\mathcal{L}$, $\mathcal{L}_0$, $\mathcal{L}_m$ oraz Θ i Θ_0 zachodzą następujące relacje

$$\mathcal{L} + \mathcal{L}_0 = \mathcal{L}_m, \quad (9)$$

$$\Theta + \Theta_0 = 1. \quad (10)$$

Po uwzględnieniu tych zależności można otrzymać równanie:

$$K = \frac{\mathcal{L}}{p(\mathcal{L}_m - \mathcal{L})} = \frac{\Theta}{p(1 - \Theta)}. \quad (11)$$

Po przekształceniu dostaje się

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (12)$$

lub

$$\mathcal{L} = \frac{\mathcal{L}_m Kp}{1 + Kp}. \quad (13)$$

Aby otrzymać dokładną postać izotermy adsorpcji należy skorzystać z zależności:

$$\Theta = \frac{a}{a_m} = \frac{\mathcal{L}}{\mathcal{L}_m}, \quad (14)$$

w której "a" oznacza ilość zaadsorbowanego gazu przypadającą na 1 g adsorbenta, "a_m" jest równe ilości gazu zaadsorbowanego na jednostkę adsorbenta w przypadku całkowitego pokrycia powierzchni jednocząsteczkową warstwą danego adsorbentu. Po podstawieniu relacji (14) do równania (13) otrzymujemy:

$$a = \frac{a_m Kp}{1 + Kp}. \quad (15)$$

Jest to dokładna postać izotermy adsorpcji, dla której w obszarze małych ciśnień w fazie gazowej, tzn. gdy $Kp \ll 1$ można na-

писаć:

$$\Theta \approx Kp. \quad (16)$$

Jeżeli następnie przyjąć, że zmiany prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent wywołane przez zaadsorbowane molekuly gazu są proporcjonalne do stopnia pokrycia powierzchni:

$$\Delta I_{\text{ads}} = A \Theta, \quad (17)$$

gdzie A stała proporcjonalności, to otrzymuje się zależność:

$$\Delta I_{\text{ads}} = A Kp. \quad (18)$$

To znaczy, że zmiany prądu elektrycznego wywołane przez adsorbat będą liniowo zależeć od koncentracji gazu znajdującego się w otoczeniu adsorbenta:

$$\Delta I_{\text{ads}} \approx p. \quad (19)$$

Innymi słowy zmiany te będą wprost proporcjonalne do stężenia badanego gazu.

Z przedstawionego modelu można więc wyciągnąć ogólny wniosek, że jeżeli w czasie adsorpcji tworzy się warstwa adsorpcyjna monomolekularna, w której cząsteczki adsorbentu są zlokalizowane i nie oddziałują na siebie wzajemnie, to zmiana prądu płynącego przez adsorbent wywołana przez gaz będzie proporcjonalna do stężenia adsorbentu.

Cechą charakterystyczną przedstawionego modelu jest to, że dotyczy on gazu jednoskładnikowego. W przypadku mieszanin gazowych przedstawione relacje i wnioski mogą ulec pewnym modyfikacjom z powodu wspomnianego już wyżej procesu wypierania i redystrybucji składników w fazie adsorpcyjnej. Teoretyczne opisanie zjawiska adsorpcji dla gazów wieloskładnikowych jest zagad-

nieniem złożonym. W kontekście celu pracy dla tego typu adsorpcji postanowiono skorzystać z wniosków wynikających z przedstawionego modelu dotyczącego gazu jednoskładnikowego. Jednakże wnioski te traktowano jedynie jako ogólne wskazówki przy rozwiązywaniu istniejących problemów. Prawdziwy obraz zjawiska wykorzystywanego w opracowywanej metodzie analitycznej uzyskano dopiero po przeprowadzeniu odpowiednich doświadczeń.

Z tego powodu badano wpływ określonej ilości powietrza i amoniaku na przewodnictwo elektryczne filmu CuPc. Na podstawie doniesień literaturowych wiadomo było, że adsorpcje wielu gazów na cienkich warstwach ftalocyjanin można opisać za pomocą przedstawionego wyżej modelu. Zaadsorbowane molekuły niektórych gazów powodowały ponadto zmiany własności elektrycznych adsorbenta, przy czym zmiany te były odwracalne oraz proporcjonalne do stężenia adsorbatu.

3.2. Własności fizykochemiczne ftalocyjanin

Po raz pierwszy w 1948 roku Wartanian [21], stwierdził, że przewodnictwo elektryczne filmu CuPc, H₂Pc, MgPc zależy od otoczenia, w jakim wymienione półprzewodniki organiczne się znajdują. Eksperymenty Wartaniana zapoczątkowały badania nad wpływem różnych gazów na własności rozmaitych ftalocyjanin. Prace w tej dziedzinie, w różnych ośrodkach badawczych, są kontynuowane do chwili obecnej. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń poznano wiele interesujących faktów.

Terenin i Sidorow [22] badali na przykład widma IR cienkich warstw H₂Pc, MgPc, ZnPc, CuPc, FePc, CoPc, gdy w ich otoczeniu znajdowały się gazy zawierające tlen i azot. Uzyskane

przez nich rezultaty zestawiono w tabeli 1. Na ich podstawie ustalono, że zmiany w widmach IR badanych związków są spowodowane interakcją pomiędzy molekulami gazu i ftalocyjaniny, przy czym oddziaływanie to odbywa się za pośrednictwem centralnie usytuowanego w cząsteczce półprzewodnika organicznego atomu metalu.

Podobnym zagadnieniem zajmowali się Stymne, Sauvage, Wettermark [23,24]. Badali oni mianowicie wpływ par etanolu, fenolu oraz pary wodnej na widma w podczerwieni cienkich warstw H_2Pc , $FePc$, $CuPc$, $MgPc$, $ZnPc$. Nie stwierdzili oni w sposób jednoznaczny oddziaływania pomiędzy parami wymienionych substancji a H_2Pc , $FePc$, $CuPc$. Natomiast zmiany były obserwowane w widmie $MgPc$, a w przypadku $ZnPc$ różnice występowały jedynie po ekspozycji w fenolu, przy czym adsorpcja miała charakter fizyczny [24]. Podobne eksperymenty przeprowadzone dla par pirydyny wykazały, że związek ten tworzy kompleksy z $FePc$ o liczbie koordynacyjnej pięć oraz kompleksy z $ZnPc$ o liczbie koordynacyjnej sześć. Natomiast nie oddziałuje on z $CuPc$ i H_2Pc , sorpcja na $MgPc$ ma charakter fizyczny [23]. Za pomocą spektroskopii w podczerwieni Winogradzki i Sidorow [25] stwierdzili również, że pary HCl i HBr powodują powstanie "sprotonizowanych" form H_2Pc , $CuPc$, $ZnPc$, $FePc$, $VoPc$. Proces tworzenia się tych form jest wieloetapowy oraz zależny od ciśnienia gazu.

Badania spektroskopowe wykonane przez Kawai, Soma, Matsumoto, Onishi, Tamaru [26] pozwoliły także na ustalenie, że cząsteczka kwasu mrówkowego w wyniku oddziaływania z $FePc$, $MgPc$ bądź $CoPc$ ulega rozkładowi. Podobny efekt zachodzi również w przypadku pary wodnej oraz $MgPc$ [26]. Rozkład $HCOOH$ pod wpływem $MgPc$ i $FePc$ potwierdziły także inne badania [27].

Tabela 1

Wpływ różnych par i gazów na widmo absorpcyjne w podczerwieni dla wybranych ftalocyjanin [22]

Pary, gazy	H ₂ Pc	MgPc	ZnPc	CuPc	FePc	CoPc	Ciśnienie par lub gazów [Tr]
H ₂ O i D ₂ O	0	+	+	0	0	0	10 + 15
H ₂ S	0	0					200
Hydrazyna	0	+	+	0	+	0	5 + 10
Fenylhydrazyna	0	+	+				<1
Amoniak	0	0	0	0	0	0	200
Benzyloamina	0	+	+	0	+	2	0,3
Anilina	0	+	+	0	+	2	0,2
Dwufenyloamina	0	0	0	0	0	0	<1
Pirydyny	0	+	+	0	+	0	10 + 15
Indole	0	+	+	0	+	0	<1
Tlen	0	0	0	0	0	0	250+500

Znak + oznacza zmiany w widmie, natomiast 0 oznacza brak zmian

Osobną dziedzinę badań stanowią prace dotyczące zmian przewodnictwa elektrycznego ftalocyjanin w wyniku oddziaływania ich cząsteczek z molekułami różnych gazów. Szczególne zainteresowanie wzbudza rola tlenu w procesach przewodnictwa elektrycznego tych półprzewodników organicznych. Wynika to z kilku powodów. Przede wszystkim gaz ten powszechnie występuje i jest bardzo trudny do usunięcia, a ponadto jego wpływ na własności elektryczne ftalocyjanin jest znaczny. W związku z tym rolę tlenu w procesach przewodnictwa elektrycznego należy uwzględnić we wszystkich pracach dotyczących przewodnictwa elektrycznego tych półprzewodników organicznych. Z doniesień literaturowych wiadomo jest, że tlen powoduje wzrost natężenia prądu płynącego przez H_2Pc [21,28], $CuPc$ [21,28-34], $CoPc$ [33], $ZnPc$ [34-36], $PbPc$ [35-37], $MnPc$ [21,39], $[Pc_2Nd]^{-}H^{+}$ [39], $[Pc_2Gd]^{-}H^{+}$ [39] i to zarówno w przypadku fotoprzewodnictwa (nośniki prądu są generowane za pomocą światła) jak i przewodnictwa ciemnego (nośniki prądu są wstrzykiwane do półprzewodnika organicznego z elektrod). Podobny efekt wywołują również tlenki azotu. Jak stwierdzili van Ewyk, Chadwick i Wright [35] poddanie pojedynczych kryształów $ZnPc$ i $PbPc$ na działanie dwutlenku azotu o ciśnieniu parcjalnym z przedziału 1-10 Pa prowadzi do wzrostu fotoprzewodnictwa o dwa rzędy. Ci sami autorzy [11] badali również zmiany prądu ciemnego w wyniku wpuszczenia $NO_2 + N_2O_4$ w otoczenie $MnPc$, $CoPc$, $NiPc$, $CuPc$, $ZnPc$, $PbPc$, H_2Pc . Uzyskane przez nich rezultaty są przedstawione w tabeli 2. Fotoprzewodnictwo i przewodnictwo ciemnościowe rosło również po ekspozycji H_2Pc i $FePc$ w tlenku azotu [40].

Taki sam przebieg zjawiska zaobserwowano również dla H_2Pc znajdującej się w chlorze bądź w dwutlenku siarki [7] oraz w

Tabela 2

Energie aktywacji oraz opór właściwy różnych ftalocyjanin
znajdujących się w próżni oraz w otoczeniu $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$ [11]

Rodzaj ftalocyjaniny	Rodzaj otoczenia			
	Próżnia		$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$ pod ciśnieniem $5 \times 10^4 \text{ Pa}$	
	Energia aktywacji [eV]	Opór właściwy w temperaturze 295°C [Ω/m^{-1}]	Energia aktywacji [eV]	Opór właściwy w temperaturze 295°K [Ω/m^{-1}]
MnPc	0,37	3×10^3	0,10	1×10^6
CoPc	0,60	2×10^9	0,22	2×10^7
NiPc	0,74	7×10^{10}	0,10	3×10^7
CuPc	0,79	6×10^{10}	0,17	6×10^7
ZnPc	0,69	1×10^9	0,17	2×10^7
PbPc	0,58	3×10^8	0,28	2×10^6
H_2Pc	0,85	1×10^{12}	0,15	1×10^8

przypadku kryształów NiPc, MnPc, CoPc, ZnPc, PbPc, H₂Pc w otoczeniu BF₃ [11,35].

Natomiast niewielki wzrost fotoprzewodnictwa w wyniku oddziaływania tlenku węgla z FePc stwierdzili Langton oraz Day [40]. Małe zmiany prądu ciemnego obserwowali także van Oirschot, van Leeuwen i Medema [7] dla H₂Pc w CO, CO₂, C₃H₈. Ponadto stwierdzono, że azot, argon oraz etylen nie wpływają na przewodnictwo ftalocyjanin [30,40]. Natomiast amoniak [11], wodór [30], siarkowodór [7] i para wodna [36] powodują obniżenie natężenia prądu elektrycznego płynącego przez omawiane półprzewodniki organiczne.

Obserwowane zmiany własności elektrycznych są w większości przypadków odwracalne. Proces ten jest związany ze zjawiskiem desorpcji gazów. Mizuguchi [41] stwierdził na przykład, że spadek natężenia fotoprądu pod wpływem wysokiej temperatury zaczyna się w CuPc podczas wygrzewania jej w bardzo wysokiej próżni rzędu 10⁻⁹ Tr w temperaturze 393 K. Całkowity zanik fotoprądu zachodzi natomiast w temperaturze 423 K. Zjawisko to związane jest z desorpcją tlenu mającą swój początek w próżni równej 6 x 10⁻⁸ Tr w temperaturze 363 K. Istotne jest jednak to, że całkowite usunięcie molekuł tego gazu z powierzchni i objętości kryształów czy też cienkich warstw jest niemożliwe.

Desorpcji ulegają również, jak wykazali to Kawai, Soma, Matsumoto, Onishi i Tamaru [26], molekuły kwasu mrówkowego zaadsorbowane na powierzchni FePc podczas wygrzewania jej w próżni w temperaturze 373 K - 523 K. Podobne eksperymenty pozwoliły Tereninowi, Sidorowi [22] ustalić, że zmiany w widmie IR H₂Pc, ZnPc, CuPc, FePc, CoPc wywołane obecnością w otocze-

niu półprzewodnika organicznego par H_2O , H_2S , hydrazyny, fenylhydrazyny, benzyloaminy, aniliny, dwufenyloaminy oraz pirydyny są odwracalne i można je usunąć za pomocą wygrzewania ftalocyjaniny w próżni przez 2-3 godziny w temperaturze 293 K w przypadku pary wodnej i w temperaturze 473-523 K w przypadku innych gazów. Stymne, Sauvage i Wettermark [24] stwierdzili natomiast, że możliwa jest również regeneracja H_2Pc , $FePc$, $CuPc$, $MgPc$ i $ZnPc$ po ekspozycji w gazowym fenolu i etanolu. Polegała ona mianowicie na wygrzewaniu półprzewodnika organicznego w próżni w temperaturze 423 K przez 15 godzin.

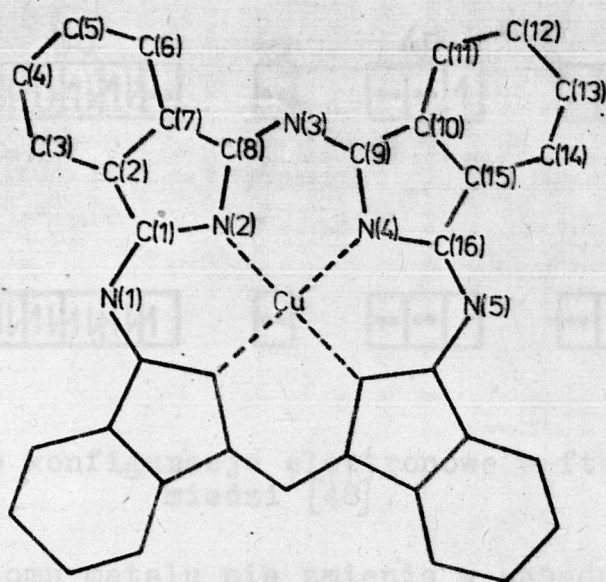
Szybkość i skuteczność desorpcji zależy od wielu czynników. Jednym z nich jest rodzaj ftalocyjaniny. Zagadnienie to zostało pokazane na przykładzie desorpcji $N_2O_4 + NO_2$. Van Ewyk, Chadwick, Wright [11] wykazali na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, że ogrzewanie H_2Pc , $NiPc$, $CuPc$, $ZnPc$ po ekspozycji we wspomnianym gazie w próżni równej 10^{-4} Pa w temperaturze 420 K zwiększa opór właściwy badanego materiału do wartości 5 razy mniejszej w porównaniu z poziomem początkowym. W przypadku $CoPc$ i $MnPc$ do uzyskania tego wyniku potrzebne jest już wygrzewanie w temperaturze 520 K przez 12 godzin, a traktowanie w taki sam sposób $PbPc$ zwiększa opór właściwy jedynie 100-krotnie. Jeszcze trudniejsze jest usunięcie BF_3 z wymienionych ftalocyjanin [11]. Według Langton'a i Day'a [40] kłopotliwe jest także zregenerowanie H_2Pc i $FePc$ po ekspozycji w tlenku azotu. Wzrost prądu ciemnego w H_2Pc , będący wynikiem działania NO , można zredukować pozostawiając badany półprzewodnik organiczny w próżni równej 10^{-6} Tr w temperaturze pokojowej, ale taki sam sposób regeneracji jest już niewystarczający w przypadku $FePc$. Nato-

miast wyeliminowanie skutków działania tlenku azotu na foto-przewodnictwo FePc i H₂Pc wymaga, aby absorbenty te były ogrzewane w temperaturze 473 K w próżni równej 10^{-8} Tr.

Z przedstawionych badań wynika, że oddziaływanie pomiędzy gazami i różnymi ftalocyjaninami nie ma jednakowego charakteru. Zagadnienie to ma zasadnicze znaczenie dla niniejszej pracy, bowiem od charakteru wiązania pomiędzy cząsteczkami gazu i ftalocyjaniny zależy wielkość zmiany przewodnictwa elektrycznego adsorbenta, na podstawie której określa się stężenie oznaczonej substancji w nowej metodzie analitycznej. Natomiast warunki, w jakich najskuteczniej przebiega desorpcja adsorbentu, wyznaczają najefektywniejszy sposób prowadzenia regeneracji półprzewodnika organicznego po zakończonej detekcji.

Na podstawie zaprezentowanych wyników doświadczeń ustalono, że materiałem, który nadaje się do pomiaru stężenia amoniaku w powietrzu atmosferycznym jest CuPc. Wynika to z kilku powodów. Przede wszystkim gazy silnie wpływają na własności elektryczne tego półprzewodnika organicznego, a poza tym zaadsorbowane na jej powierzchni molekuly adsorbentu można w znacznym stopniu usunąć przez wygrzewanie adsorbenta w próżni. Ftalocyjanina miedzi charakteryzuje się ponadto dużą odpornością na działanie chemiczne różnych substancji nawet bardzo agresywnych. Inną pożyteczną cechą jest stosunkowo wysoka temperatura jej rozkładu.

Wymienione własności fizykochemiczne CuPc, dzięki którym związek ten może znaleźć zastosowanie np. w technice analitycznej, wynikają przede wszystkim z charakterystycznej budowy jego cząsteczki. Jest ona schematycznie przedstawiona na rys. 3

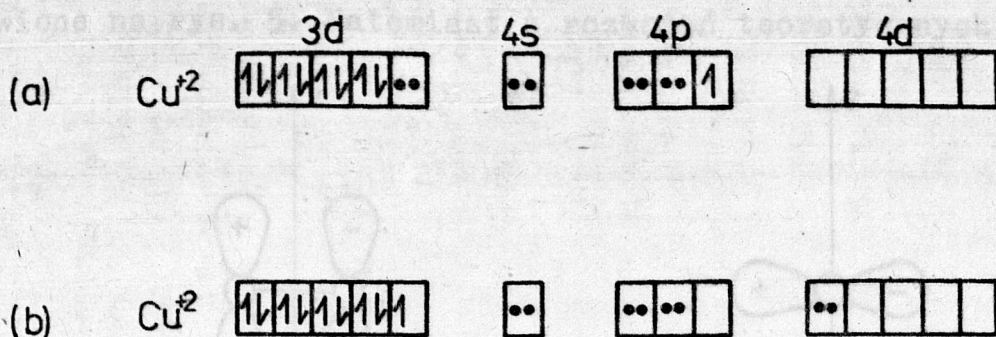


Rys. 3. Budowa cząsteczki ftalocyjaniny miedzi [45]

[42-46]. Molekuła CuPc zbudowana jest z 32 atomów węgla, 16 atomów wodoru, 8 atomów azotu i jednego atomu miedzi. Przedstawioną cząsteczkę należy traktować jednak jako ciągły układ, w którym oprócz czterech zewnętrznych pierścieni benzenowych można wyróżnić 16-członowy wewnętrzny pierścień centralny zbudowany z czterech izoindolowych jednostek połączonych ze sobą atomami azotu [47]. W środku pierścienia centralnego znajduje się atom miedzi Cu. Tworzy on wraz z ftalocyjaniną kompleks, którego struktura w wyniku hybrydyzacji orbitali dsp^2 jest kwadratowo planarna. W przypadku CuPc znane są dwie energetycznie ekwiwalentne konfiguracje elektronowe:



Są one schematycznie zilustrowane na rys. 4. Mogą one tworzyć kwadratowo planarne wiązanie [48,49]. Wartość momentu magnetycznego dla tego związku sugeruje jednak, że powinna występować konfiguracja (a) [48,50].

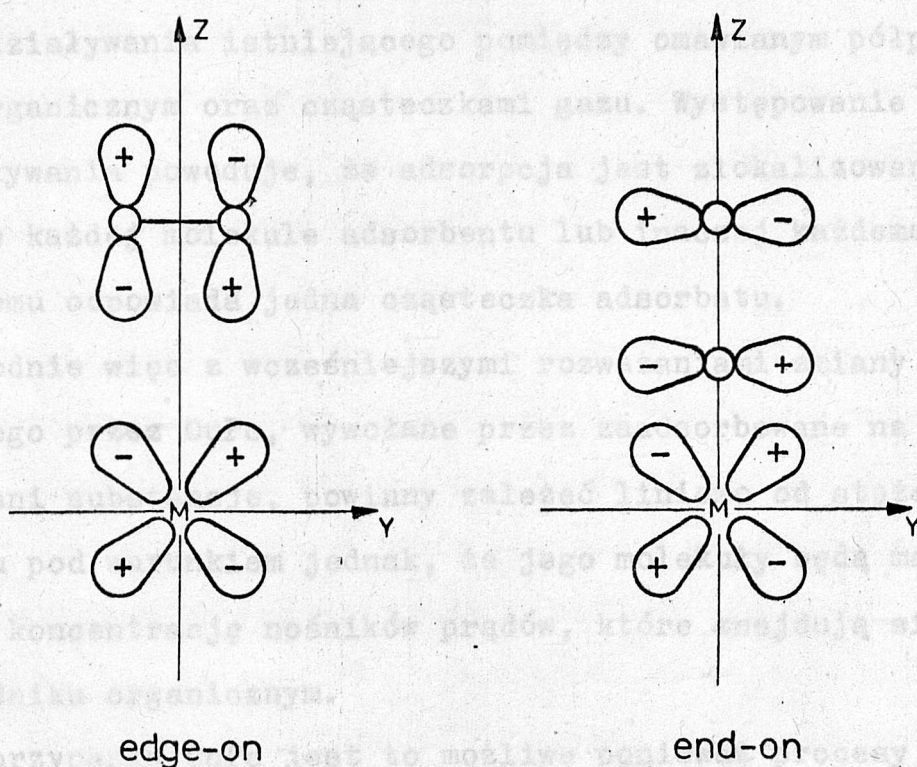


Rys. 4. Możliwe konfiguracje elektronowe w ftalocyjaninie miedzi [48]

Obecność atomu metalu nie zmienia w zasadniczym stopniu struktury cząsteczki, natomiast ma duży wpływ na właściwości całego kompleksu. Wynika to z tego, że pomiędzy atomem miedzi oraz centralnym pierścieniem ftalocyjaniny dochodzi do wzajemnego oddziaływania, co w konsekwencji powoduje powstanie silnych wiązań "out-of plane" oraz brak wiązań "in plane" [51,52].

Dzięki planarnej budowie oraz wiązaniom skierowanym na zewnątrz cząsteczki CuPc stanowi bardzo dobre centrum adsorpcyjne dla molekuł innych substancji znajdujących się w jej otoczeniu. Płaska struktura cząsteczki półprzewodnika organicznego umożliwia bowiem łatwy do niej dostęp molekułom gazu. Natomiast silne wiązania "out-of plane" powodują przechwycenie tych molekuł przez cząsteczki CuPc, co pokazano dalej na przykładzie tlenu. Model ten opracowany przez Dahlberga i Musserra [53] wskazuje, że zaadsorbowane molekuly tlenu są w niezdisocjowanej formie ulokowane bezpośrednio nad atomem metalu znajdującym się w centrum ftalocyjaninowego pierścienia. Są dwie prawdopodobne konfiguracje wiązań pomiędzy cząsteczką tlenu oraz półprzewodnika organicznego. Dla jednej z nich przyjęto termin "end on",

dla drugiej zaś "edge on" [53]. Są one schematycznie przedstawione na rys. 5. Natomiast z rozważań teoretycznych wynika, że



Rys. 7. Model wiązania kompleksu metal-ftalocyjanina z molekułą tlenu [53]

najniżej leżący pusty molekularny orbital cząsteczki tlenu oznaczony symbolem Π^* jest sformowany z p orbitali atomów tego gazu. Ten pusty molekularny orbital ma symetrie, która pozwala na przeniesienie ładunku elektrycznego albo jednego z dwóch orbitali centralnie usytuowanego atomu metalu, bądź też z orbitalu pierścienia ftalocyjaninowego. Bez względu jednak na sposób transferu ładunku tworzy się zawsze kompleks adsorpcyjny $\text{Pc}^{\delta+} - \text{O}_2^{\delta-}$. Wynika to z tego, że nawet w przypadku zachodzenia transferu ładunku z metalu do zaadsorbowanego tlenu musi w jego konsekwencji dojść również do przesunięcia ładunku z orbitalu ftalocyjaninowego pierścienia do atomu metalu.

Przedstawiony model tworzenia się kompleksu adsorpcyjnego ftalocyjanina - tlen może w ogólny sposób zilustrować charakter oddziaływania istniejącego pomiędzy omawianym półprzewodnikiem organicznym oraz cząsteczkami gazu. Występowanie takiego oddziaływania powoduje, że adsorpcja jest zlokalizowana, a ponadto w każdej molekuale adsorbentu lub inaczej każdemu centrum aktywnemu odpowiada jedna cząsteczka adsorbentu.

Zgodnie więc z wcześniejszymi rozważaniami zmiany prądu płynącego przez CuPc, wywołane przez zaadsorbowane na jej powierzchni substancje, powinny zależeć liniowo od stężenia adsorbentu pod warunkiem jednak, że jego molekuly będą mogły wpływać na koncentrację nośników prądów, które znajdują się w półprzewodniku organicznym.

W przypadku CuPc jest to możliwe ponieważ procesy przewodnictwa elektrycznego są zjawiskiem elektronowym. Wynika stąd, że nośnikami ładunku elektrycznego są elektrony lub tzw. dziury względnie jedno i drugie równocześnie. Przewodnictwo elektryczne dla tego związku chemicznego podobnie zresztą jak i dla innych półprzewodników organicznych jest samoistne [54-57]. Oznacza to, że przez CuPc może płynąć prąd jeżeli nawet brak jest w niej domieszek, przy czym ciągłość przepływu tego prądu zależy od tego czy do półprzewodnika organicznego dostarczone będą nośniki ładunku elektrycznego. W przypadku prądów ciemnych elektrony lub dziury są wstrzykiwane z elektrod do CuPc. Poziom tego wstrzykiwania zależy od wysokości bariery potencjału E , która w przypadku anody i dziur jest równa $E_+ = I_c - \Phi$, gdzie I_c - energia jonizacji, a Φ - praca wyjścia. Natomiast dla katody i elektronów wysokość bariery potencjału $E_- = \Phi - |A_c|$; gdzie

$|A_c|$ - powinowactwo elektronowe. W zależności od wartości parametrów $I_c, \phi, |A_c|$ większościowymi nośnikami ładunku elektrycznego są albo dziury, albo też elektrony.

Przy wyborze materiału, z jakiego należało wykonać elektrody trzeba było wziąć pod uwagę oprócz rodzaju nośników odpowiedzialnych za prąd płynący przez adsorbent także własności donorowo-akceptorowe amoniaku.

W niniejszej pracy wybór materiału dla wykonania elektrody był determinowany także odpornością na chemiczne działanie amoniaku. Uwzględniając ten warunek postanowiono wykonać elektrody ze złota ceramicznego. W takim przypadku większościowymi nośnikami ładunku elektrycznego w CuPc powinny być dziury [58]. Ze względu na to, że amoniak jest donorem elektronów należało oczekiwać, że po poddaniu CuPc na działanie tego gazu nastąpi spadek prądu płynącego przez adsorbent.

Nośniki prądu w półprzewodniku organicznym można generować również poprzez naświetlenie. Powstają dzięki temu dziury i elektrony które mogą uczestniczyć w fotoprzewodnictwie. W pracy nie skorzystano jednak z tego rodzaju generacji, ponieważ obawiano się, że światło będzie czynnikiem aktywizującym reakcje chemiczne na powierzchni CuPc. Z tego powodu ograniczono się wyłącznie do przypadku przewodnictwa ciemnościowego.

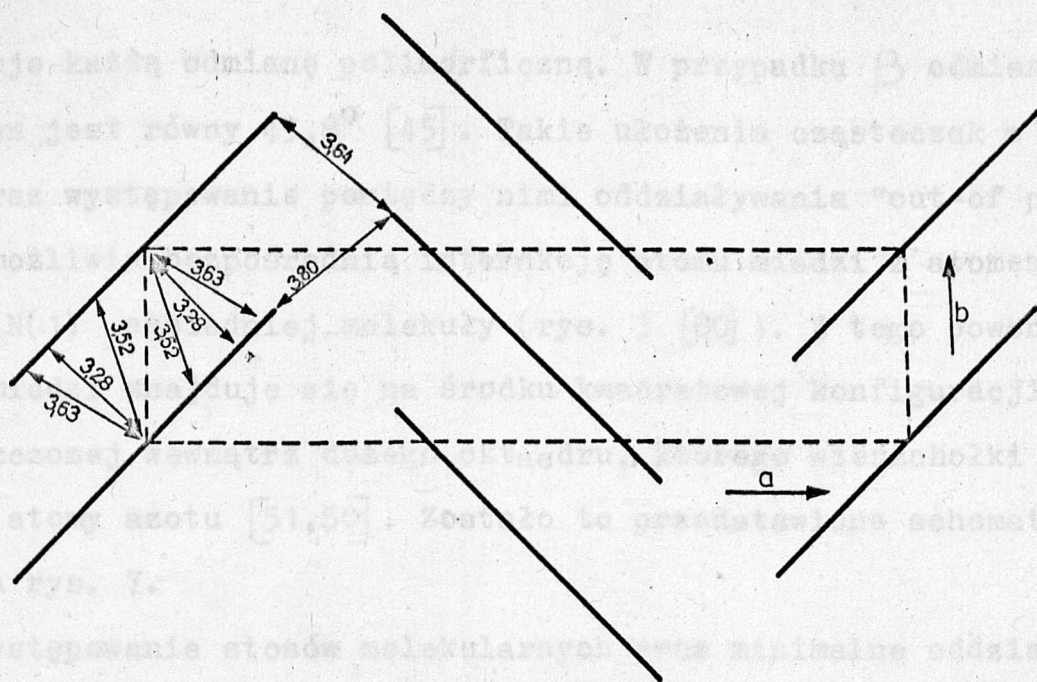
Z przedstawionych wyżej rozważań wynika, że dzięki występowaniu odpowiedniego rodzaju nośników ładunku elektrycznego w CuPc jest możliwa zmiana natężenia prądu płynącego przez półprzewodnik organiczny po wprowadzeniu w jego otoczenie amoniaku. Wpływ tego gazu na przewodnictwo elektryczne CuPc zależy jednak mocno od struktury adsorbentu. Jest to zagadnienie szcze-

gólnie istotne w przypadku zastosowanego półprzewodnika organicznego bowiem wiadomo jest, że może on występować pod różnymi postaciami, np. kryształów, cienkich warstw, czy proszków. Ta różnorodność struktur jest spowodowana tym, że CuPc posiada kilka odmian polimorficznych: α [59-63], β [59-63], γ [64], δ [65], ϵ [66], χ [67]. Odmiany te można zidentyfikować metodą dyfrakcji rentgenowskiej [59-63], [68-70] i proszkowej [71,72] oraz na podstawie widm w podczerwieni [72-74].

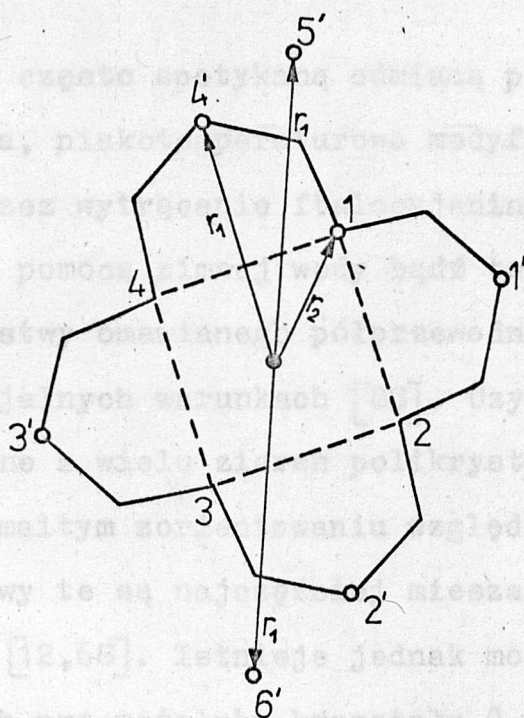
Najlepiej poznaną odmianę polimorficzną jest stabilna forma β . Występuje ona w postaci kryształów o symetrii D_{4n} [50], które podobne są do szpilek o rozmiarach nie większych niż $30 \times 2 \times 1$ mm [75,76]. Otrzymuje się je za pomocą metody opracowanej przez Linstead'a [77]. Komórka elementarna tych kryształów ma wymiary:

$a = 19,61 \text{ \AA}$ [78]	$a = 19,6 \text{ \AA}$ [42,79]
$b = 4,80 \text{ \AA}$ [78],	$b = 4,79 \text{ \AA}$ [42,79]
$c = 14,74 \text{ \AA}$ [78],	$c = 14,6 \text{ \AA}$ [42,79]
$\beta = 121,51^\circ$ [78]	$\beta = 120,36^\circ$ [42,79]

Cząsteczki równoległe w β odmianie znajdują się w odległości $3,38 \text{ \AA}$ i jest to najmniejsza dopuszczalna odległość dla molekuł równoległych [51]. Dzięki występowaniu wiązania "out-of plane" możliwe jest intermolekularne oddziaływanie pomiędzy sąsiednimi równoległymi cząsteczkami półprzewodnika [80], co w połączeniu z minimalnym nakrywaniem się π orbitali molekuł nierównoległych prowadzi do powstania stosów molekularnych, w których cząsteczki zachowują swoje indywidualne cechy (rys. 6) [45,81]. W stosach tych molekuly są równoległe wobec siebie, a ich płaszczyzny tworzą z osią b kąt, którego wartość charak-



Rys. 6. Wzajemna orientacja w przekroju osi a i b kryształu cząsteczek CuPc w stosie molekularnym oraz molekuł znajdujących się w sąsiednich stosach [45]



Rys. 7. Usytuowanie w cząsteczce CuPc najbliższych atomów azotu w stosunku do atomu miedzi [51]

- atom miedzi
- atom azotu
- $r_1 \approx 3,38 \text{ \AA}$
- $r_2 \approx 1,83 \text{ \AA}$

teryzuje każdą odmianę polimorficzną. W przypadku β odmiany kąt ten jest równy $45,8^\circ$ [45]. Takie ułożenie cząsteczek w stosie oraz występowanie pomiędzy nimi oddziaływania "out-of plane" [51] umożliwia bezpośrednią interakcję atomu miedzi z atomem azotu N(1) sąsiedniej molekuly (rys. 3 [80]). Z tego powodu atom miedzi znajduje się na środku kwadratowej konfiguracji umieszczonej wewnątrz dużego oktaedru, którego wierzchołki stanowią atomy azotu [51,50]. Zostało to przedstawione schematycznie na rys. 7.

Występowanie stosów molekularnych oraz minimalne oddziaływanie pomiędzy nimi wpływa w istotnym stopniu na właściwości elektryczne β -CuPc, której przewodnictwo właściwe jest równe $\sigma = 10^{-10} [\text{om}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$, a energia aktywacji wynosi $E = 1,8 \text{ eV}$ [82].

Inną znaną i często spotykaną odmianą polimorficzną CuPc jest tetragonalna, niskotemperaturowa modyfikacja δ [71]. Otrzymuje się ją poprzez wytrącanie ftalocyjaniny ze stężonego kwasu siarkowego za pomocą zimnej wody bądź też w wyniku naparowania cienkiej warstwy omawianego półprzewodnika na odpowiednim podłożu i w specjalnych warunkach [83]. Uzyskane w ten sposób filmy są zbudowane z wielu ziaren polikrystalicznych o różnej strukturze i rozmaitym zorientowaniu względem siebie [84-89]. W praktyce warstwy te są najczęściej mieszaniną różnych odmian polimorficznych [12,68]. Istnieje jednak możliwość otrzymania filmów, w których przeważałyby kryształy δ modyfikacji.

Forma δ -CuPc jest odmianą metastabilną. Pod wpływem niektórych rozpuszczalników organicznych [69,80] bądź też w wyniku ogrzewania w temperaturze powyżej 573 K przechodzi ona w stabilną formę β [91,92].

Cząsteczki również w α modyfikacji tworzą stosy molekularne [84], przy czym kąt pomiędzy osią b kryształu a normalną do płaszczyzny molekuly w przypadku tej odmiany przyjmuje inną wartość w porównaniu z tą, która była charakterystyczna dla β formy [45,50]. Konsekwencją tego jest niejednakowa struktura w obydwu tych modyfikacjach [84]. Wymiary na przykład komórki elementarnej kryształu α CuPc są inne jak w przypadku β CuPc i wynoszą one:

$$a = 25,92 \text{ \AA} \quad [93]$$

$$b = 3,79 \text{ \AA} \quad [93]$$

$$c = 23,92 \text{ \AA} \quad [93]$$

$$\beta = 90,4^\circ \quad [93]$$

Różnice w strukturze powodują, że modyfikacje polimorficzne mają różne własności fizykochemiczne [82,94,95]. Na przykład przewodnictwo elektryczne α CuPc jest o 4 rzędy większe w porównaniu z przewodnictwem elektrycznym β CuPc [82]. Inne są również wartości energii aktywacji. Dla α CuPc energia ta wynosi $E = 0,5 \text{ eV}$, a w przypadku β CuPc jest ona większa i równa się $E = 1,8 \text{ eV}$ [82]. Tak znaczne różnice we własnościach elektrycznych nie mogą być spowodowane wyłącznie zmianami w strukturze krystalicznej. Jak twierdzą Harrison i Ludewig [96] zjawisko to wywołane jest zwiększoną adsorpcją tlenu na α odmianie, co jest możliwe dzięki posiadaniu przez nią bardziej przestrzennej struktury w porównaniu z β formą. Silny wpływ tlenu na własności elektryczne α CuPc jest spowodowany również tym, że w przypadku cienkiej warstwy występuje znacznie więcej centrów aktywnych, na których mogą być zaadsorbowane molekuly gazu w porównaniu z monokryształami.

Przedstawione wnioski można uogólnić również na gazy inne niż tlen. W wyniku uwzględnienia tych wniosków postanowiono do detekcji NH_3 użyć CuPc w postaci cienkiej warstwy. Uważano bowiem, że zmiany przewodnictwa elektrycznego filmu omawianego półprzewodnika organicznego po wprowadzeniu w jego otoczenie danego gazu będą większe w porównaniu ze zmianami, które występowałyby w przypadku, gdyby CuPc była w postaci monokryształów.

Zaprezentowane doniesienia literaturowe oprócz wskazówek pomocnych i cennych przy opracowywaniu sposobu pomiaru koncentracji NH_3 w powietrzu za pomocą filmu CuPc ukazują również złożony charakter zjawiska wykorzystywanego w niniejszej pracy. Na podstawie przedstawionych publikacji wyciągnięto wniosek, że pomimo braku teoretycznego modelu opisującego wpływ gazów na przewodnictwo elektryczne ftalocyjanin [97-106] możliwa jest realizacja postawionego zadania na podstawie odpowiednio zaplanowanych eksperymentów stanowiących treść kolejnych rozdziałów niniejszej pracy.

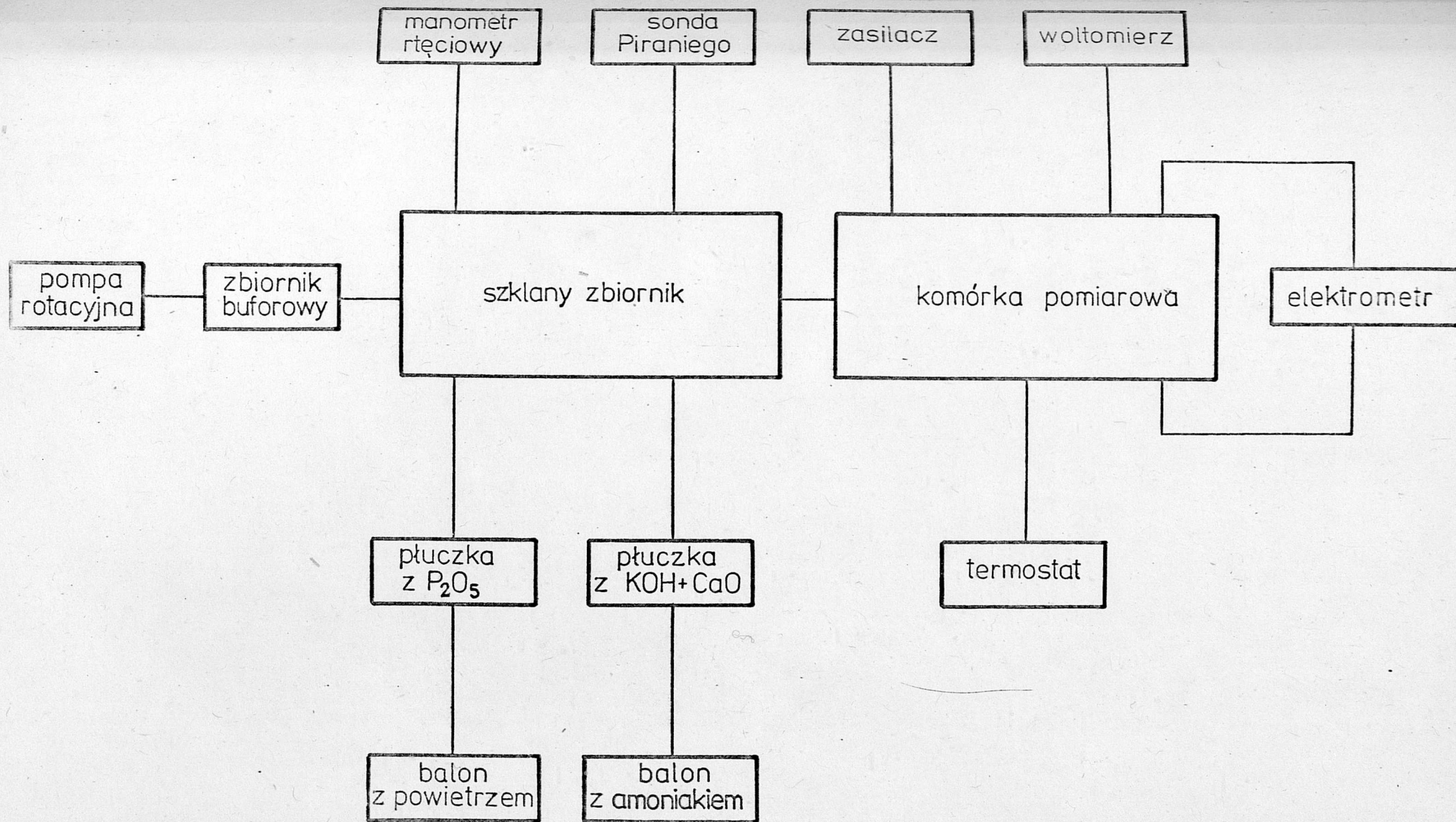
4. BADANIA WŁASNE

Część doświadczalna niniejszej pracy polegała na wykonaniu wielu eksperymentów zmierzających do uzyskania niezbędnych informacji dotyczących przede wszystkim wpływu mieszanin powietrza i amoniaku o ustalonym ciśnieniu parcjale na przewodnictwo elektryczne filmu CuPc. Badano również zmiany natężenia prądu płynącego przez cienką warstwę, gdy znajdowała się ona w powietrzu, w amoniaku oraz w próżni przez różny okres czasu, a także w rozmaitych temperaturach. Dopiero na podstawie tych informacji zaproponowano metodę pomiaru stężenia amoniaku w powietrzu, która charakteryzowała się powtarzalnymi wynikami pomiarów dla tych samych próbek wzorcowych, jak również liniową zależnością pomiędzy natężeniem prądu płynącym przez półprzewodnik organiczny a koncentracją amoniaku w danej mieszaninie gazowej.

4.1. Opis aparatury

Doświadczenia przedstawione w niniejszej pracy zostały wykonane za pomocą aparatury, której ogólny własny schemat jest przedstawiony na rys. 8. Składała się ona z kilku podstawowych części, do których były przyłączone urządzenia peryferyjne. Do zasadniczych elementów aparatury należy zaliczyć:

- pompę rotacyjną,
- szklany zbiornik,
- komórkę pomiarową.



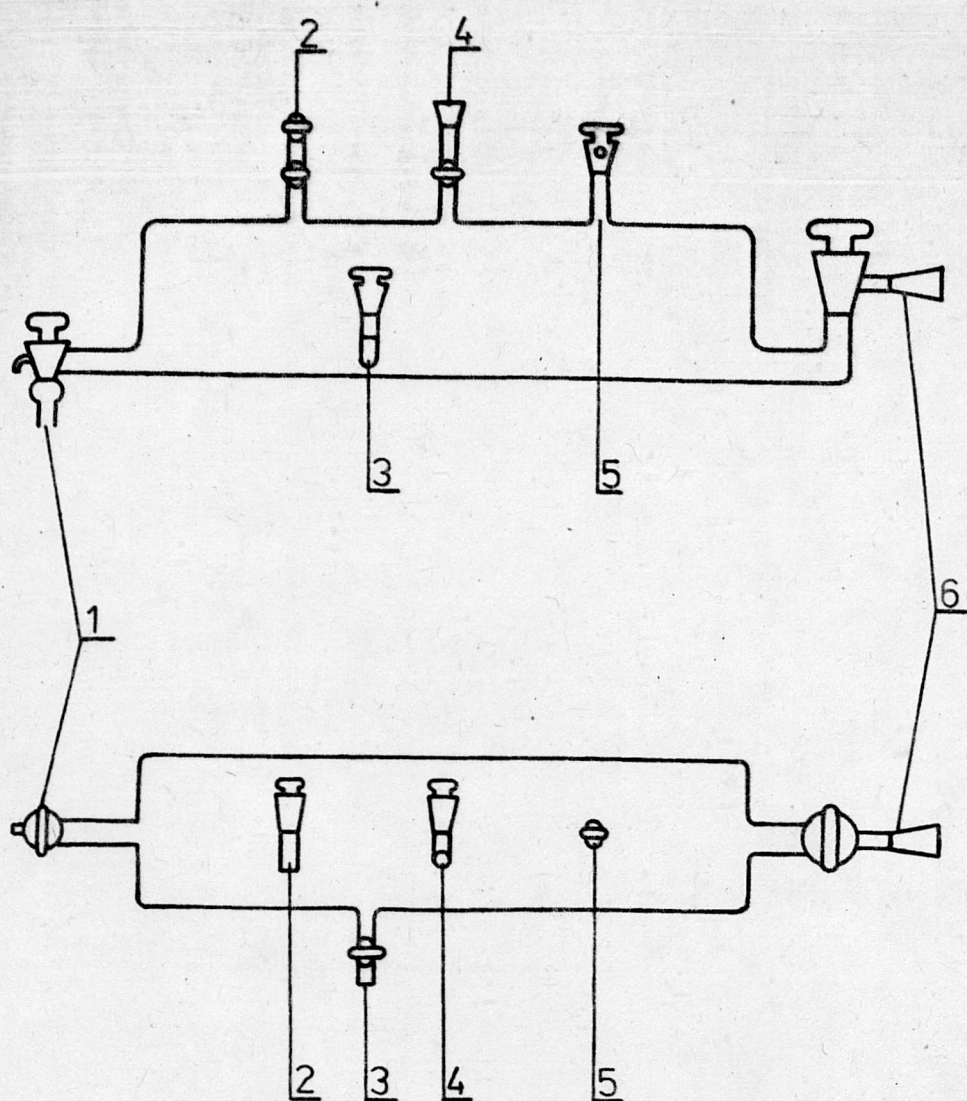
Rys. 8. Schemat blokowy układu pomiarowego

Olejową pompę rotacyjną, za pomocą której można było uzyskać próżnię rzędu 10^{-2} Tr przeznaczono do usuwania gazów z aparatury pomiarowej. W związku z tym była ona używana w czasie regeneracji filmu CuPc po skończonej detekcji, jak również podczas przygotowywania mieszaniny gazowej o wybranym składzie chemicznym. Pompa ta była połączona za pomocą węża próżniowego poprzez zbiornik buforowy ze szklanym zbiornikiem.

Zbiornik ten był wykorzystywany do przygotowywania próbek wzorcowych. Jego schemat jest przedstawiony na rys. 9. Miał on objętość około 1 dcm^3 i był wyposażony w kilka kranów próżniowych. Oddzielały one szklany zbiornik od pozostałych elementów aparatury, takich jak:

- manometr rtęciowy,
- sonda Piraniego,
- płuczka zawierająca P_2O_5 ,
- płuczka wypełniona mieszaniną $\text{KOH} + \text{CaO}$,
- komórka pomiarowa.

Manometr rtęciowy był używany przede wszystkim podczas przygotowywania mieszanin gazowych o ustalonym składzie. Do dokładnego pomiaru ciśnienia panującego w aparaturze służyła sonda Piraniego. Można nią było mierzyć próżnię rzędu 10^{-3} - 10^{-1} Tr. Sonda była wykorzystywana sporadycznie do kontroli szczelności aparatury. Zastosowanie jej do przygotowywania próbek wzorcowych nie było możliwe ponieważ amoniak będąc gazem agresywnym spowodowałby w krótkim czasie jej trwałe uszkodzenie. Do szklanego zbiornika przyłączone były także dwie płuczki wypełnione materiałami służącymi do suszenia powietrza atmosferycznego (P_2O_5) oraz amoniaku (mieszanina $\text{KOH} + \text{CaO}$). Przez płuczki te, w



Rys. 9. Schemat szklanego zbiornika do przygotowywania próbek wzorcowych:

- 1 - połączenie z pompą rotacyjną,
- 2 - króciec doprowadzający amoniak,
- 3 - króciec doprowadzający powietrze,
- 4 - wejście dla sondy Piraniego,
- 5 - króciec do połączenia manometru,
- 6 - połączenie z komórką pomiarową

czasie sporządzania próbek wzorcowych, przepuszczane były odpowiednie gazy, które podczas doświadczeń przechowywano w oddzielnych balonach.

Ostatnim z omawianych elementów połączonych ze szklanym zbiornikiem była komórka pomiarowa. Pokazano ją schematycznie

na rys. 10. W czasie badań komórkę tę umieszczono w metalowej obudowie. W skład komórki pomiarowej wchodziły elementy pokazane na rys. 11.

Zewnętrznym elementem komórki pomiarowej jest piecyk (P), który umożliwiał ogrzewanie filmu CuPc. Składał się on z aluminiowego korpusu, na którym nawinięty był drut oporowy znajdujący się w teflonowej osłonie (UP). Poprzez zmianę wartości natężenia prądu płynącego przez ten drut można było regulować temperaturę warstwy półprzewodnika.

Następnym elementem był dwuczęściowy korpus (KO) wykonany z aluminium. W jego wnętrzu umieszczona była wkładka teflonowa (WT). Wywiercone w niej były dwa kanały. Jeden przeznaczony był dla termopary (KAT), drugi natomiast dla srebrnego drutu (KAD).

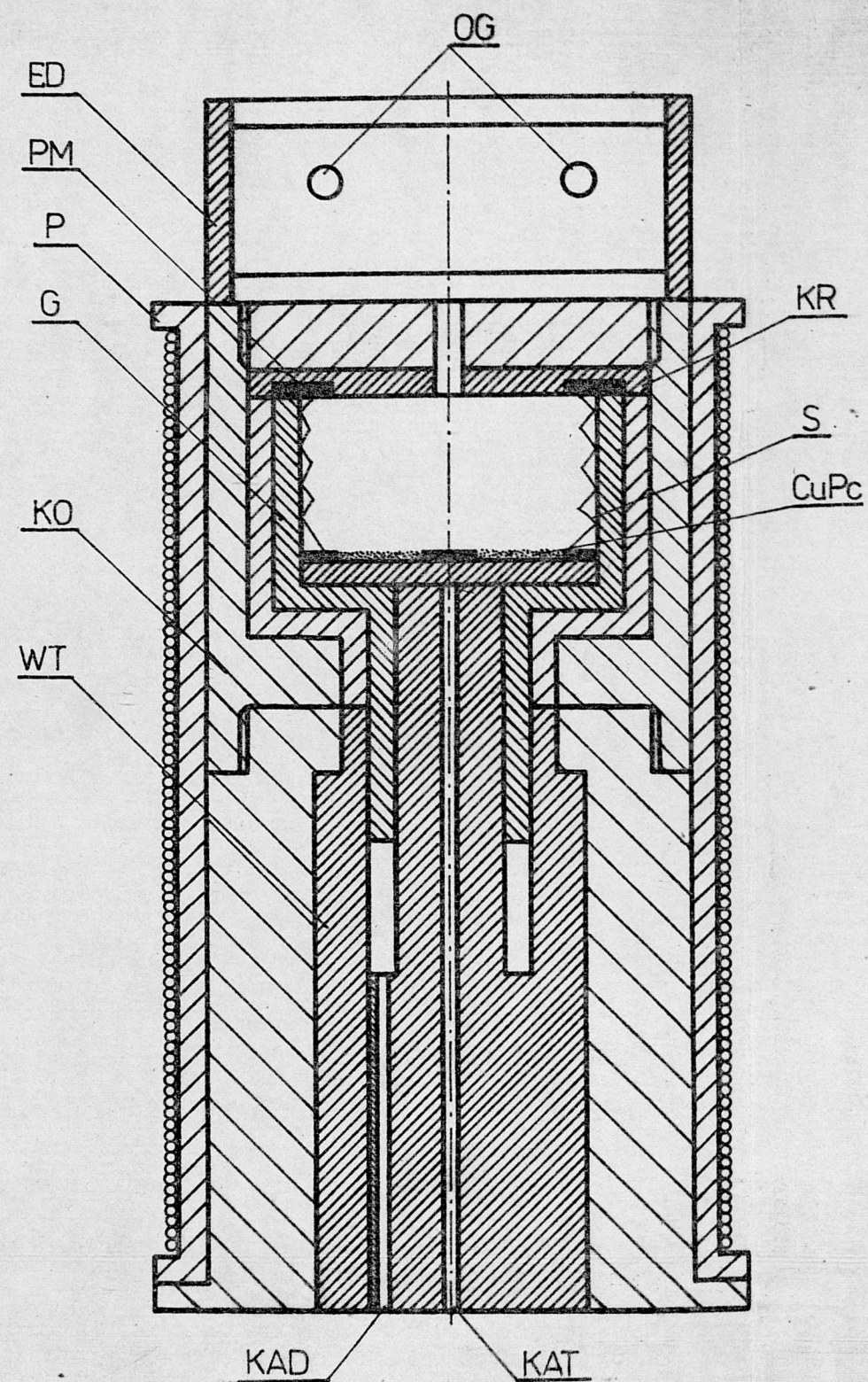
Drut ten przylegał do sprężynki spoczywającej w rowku (RS) znajdującym się w wkładce teflonowej (WT).

W dwuczęściowym korpusie aluminiowym (KO) umieszczono ponadto dwuczęściowe gniazdo (G). Zewnętrzną część tego gniazda wykonano z teflonu natomiast wewnętrzną z aluminium.

Na gnieździe tym spoczywał teflonowy krążek (KR) z koncentrycznym rowkiem, w którym znajdował się metalowy pierścień (PM).

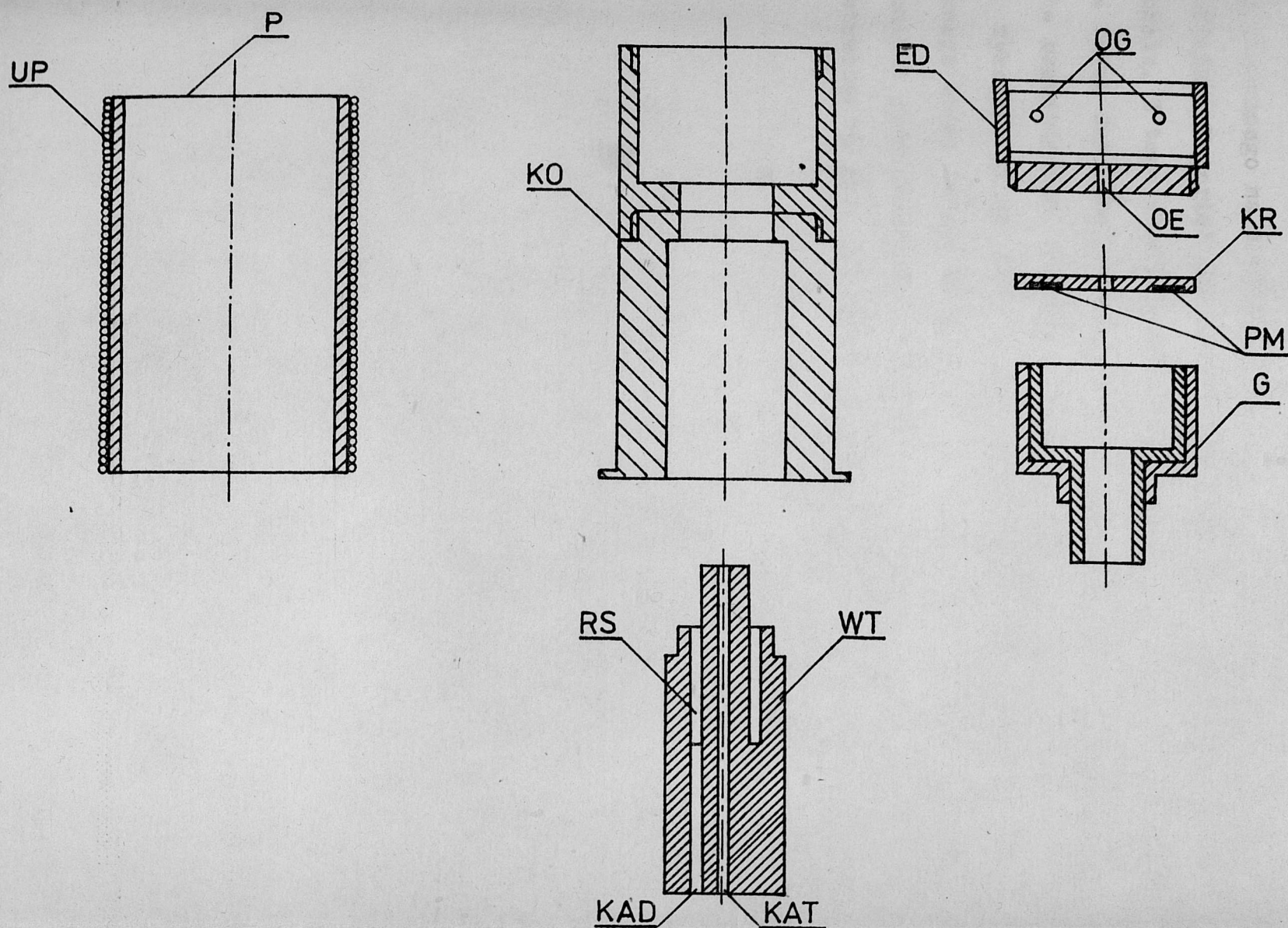
Ostatni element komórki pomiarowej (ED) był wkręcany do korpusu aluminiowego (KO) i służył do uzyskania dobrego kontaktu pomiędzy częściami połączonymi sprężynkami poprzez ich wzajemne dociskanie a ponadto poprzez wywiercone w nim otwory (OG) wprowadzano w otoczenie filmu półprzewodnika organicznego badany gaz.

W czasie doświadczeń ftalocyjanina miedzi wraz z podłożem znajdowała się w teflonowym gnieździe (G) komórki pomiarowej.



Rys. 10. Schemat komórki pomiarowej:

- OG - otwory dla gazów
- ED - element dociskowy
- PM - pasek metalowy
- P - piecyk
- G - gniazdo
- KO - korpus aluminiowy
- WT - wkładka teflonowa
- KAD - kanał dla drutu srebrnego
- KAT - kanał dla termopary
- CuPc - film CuPc
- S - sprężynka
- KR - krążek teflonowy

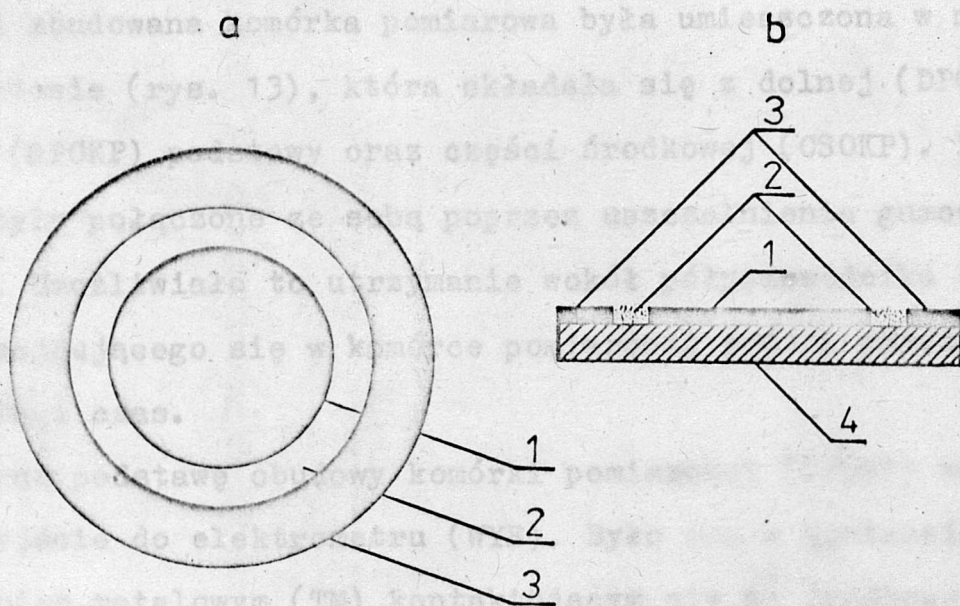


Rys. 11. Schematy części składowych komórki pomiarowej

- P - piecyk
- UP - uzwojenie piecyka
- KO - korpus aluminiowy
- WT - wkładka teflonowa
- RS - rowek dla sprężynki
- KAD - kanał dla drutu srebrnego
- KAT - kanał dla termopary
- OG - otwory dla gazów
- ED - element dociskowy
- OE - otwór dla elektrody dociskowej
- KR - krążek teflonowy
- PM - pasek metalowy
- G - gniazdo

Była ona w postaci cienkiej warstwy o grubości nie przekraczającej 10 μm . Film ten uzyskano poprzez naparowanie półprzewodnika organicznego na krążek o średnicy 19 mm, wycięty ze szkła AGFA-GEVAERT. Materiał ten charakteryzuje się bardzo gładką powierzchnią. Z tego powodu można go było wykorzystać jako podłoże dla filmu CuPc. Na podłożu tym, przed naparowaniem półprzewodnika organicznego, zostały naniesione dwie koncentryczne elektrody. Wykonano je ze złota ceramicznego o symbolu ZS-12-B produkowanego przez Polską Mennicę.

Schemat rozmieszczenia elektrod na szklanym krążku jest przedstawiony na rys. 12. Odległość pomiędzy złotymi koncentrycz-



Rys. 12. Schemat układu elektrod

- a - widok z góry
- b - widok z boku
- 1 - elektroda centralna
- 2 - film CuPc
- 3 - elektroda zewnętrzna
- 4 - szklane podłoże

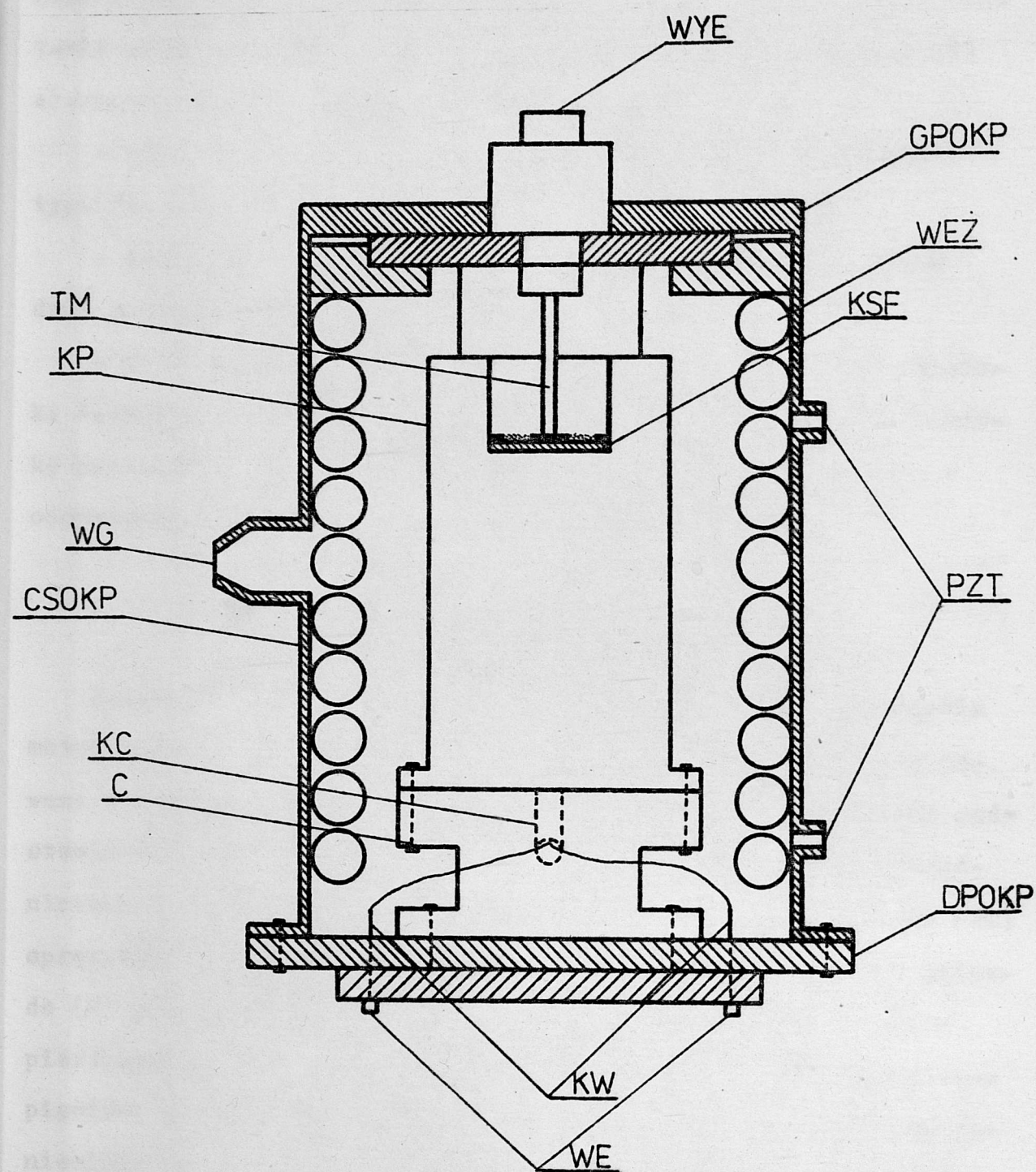
nymi elektrodami wynosiła około 1 mm. Na zewnętrznej elektrodzie spoczywała sprężynka metalowa, która była w kontakcie

z aluminiowym pierścieniem (PM) umieszczonym w teflonowym krążku (KR) - rys. 10. Natomiast wewnętrzna elektroda stykała się z metalowym trzpieniem (TM) - rys. 13, który przechodził przez otwory znajdujące się w środku teflonowego krążka (KR) i elementu dociskającego (EP) - rys. 10 i 11. Drugi koniec trzpienia był w kontakcie z wyjściem na elektrometr (WYE) - rys. 13. Użytkowano w ten sposób elektryczne połączenie między centralną elektrodą a miernikiem prądu. Metalowy trzpień dociskał także szklany krążek z naparowaną CuPc do teflonowego gniazda. Dzięki temu podłoże wraz z półprzewodnikiem znajdowało się zawsze w tym samym miejscu.

Tak zbudowana komórka pomiarowa była umieszczona w metalowej obudowie (rys. 13), która składała się z dolnej (DPOKP) i górnej (GPOKP) podstawy oraz części środkowej (CSOKP). Elementy te były połączone ze sobą poprzez uszczelnienia gumowe typu O-Ring. Umożliwiało to utrzymanie wokół półprzewodnika organicznego znajdującego się w komórce pomiarowej próżni przez stosunkowo długi czas.

Górną podstawę obudowy komórki pomiarowej (GPOKP) wyposażono w wyjście do elektrometru (WYE). Było ono w kontakcie z trzpieniem metalowym (TM) kontaktującym się ze środkową elektrodą znajdującą się na krążku szklanym (KSF) - rys. 13.

Do części środkowej obudowy komórki pomiarowej przymocowano węzownicę (WEŻ), przez którą w czasie eksperymentów płynęła woda z termostatu (PZT). W tej części obudowy umieszczono także wlot dla gazów (WG). Stanowił on jednocześnie połączenie pomiędzy szklanym zbiornikiem a komórką pomiarową (KP), którą przykręcono do cokołu teflonowego (C) przymocowanego do dolnej podstawy



Rys. 13. Schemat komórki pomiarowej

- WYE - wyjście do elektrometru
- TM - trzpień metalowy
- KP - komórka pomiarowa
- WG - wlot gazów
- CSOKP - część środkowa obudowy komórki pomiarowej
- KC - kanały cokołu
- C - cokół
- KW - kontakty wejściowe
- WE - wejścia do elektrometru, termopary, zasilacza
- DPOKP - dolna podstawa obudowy komórki pomiarowej
- PZT - połączenie z termostatem
- KSF - krążek szklany wraz z filmem CuPc
- WEZ - węzownica
- GPOKP - górna podstawa obudowy komórki pomiarowej

obudowy komórki pomiarowej (DPOKP) - rys. 13. W cokole tym znajdował się kanał (KC), przez który przechodziła termopara oraz srebrny drut. W dolnej podstawie znajdowały się także kontakty wejściowe (KW), za pomocą których połączono odpowiednie elementy komórki pomiarowej z:

- miernikiem prądu elektrycznego, którym był elektrometr typu ZRK 219; mierzył on prąd płynący przez film CuPc,

- zasilaczem używanym jako źródło prądu płynącego przez drut oporowy piecyka,

- woltomierzem cyfrowym, do którego podłączone były końcówki termopary; miernik ten służył do pomiaru temperatury. Komórkę pomiarową z obudową, a także szklany zbiornik umocowano w odpowiednich statywach.

4.2. Działanie układu pomiarowego

Działanie układu elektrycznego omówionego wyżej urządzenia można ogólnie przedstawić w sposób następujący. Napięcie podawane z elektrometru na wejście (WE) znajdujące się w dolnej podstawie obudowy komórki pomiarowej było przekazywane za pośrednictwem srebrnego drutu na umieszczoną w teflonowej wkładce (WT) sprężynkę (RS), która była w kontakcie poprzez aluminiowe gniazdo (G) ze znajdującym się w teflonowym krążku (KR) metalowym pierścieniem (PM). Pierścień ten z kolei przekazywał sygnał napięciowy za pośrednictwem sprężynki na zewnętrzną elektrodę naniesioną na krążku szklanym. Sygnał napięciowy był więc podawany na elektrodę zewnętrzną, natomiast odbierany był z elektrody centralnej, która była w kontakcie z elektrometrem poprzez me-

talowy trzpień (TM) będący elektrodą dociskową.

W czasie wszystkich przeprowadzonych doświadczeń pomiędzy elektrodami wytworzona była stała różnica potencjałów równa 100 V. Powodowała ona przepływ przez film CuPc prądu, którego natężenie zależało m.in. od temperatury warstwy. Z tego powodu konieczne było "termostatowanie" otoczenia półprzewodnika organicznego. W tym celu przez węzownicę (WE) przymocowaną do środkowej części obudowy komórki pomiarowej (CSOKP) przepuszczano wodę z termostatu o ustalonej temperaturze. Taki sposób termostatowania pozwalał na utrzymanie stałych warunków termicznych wokół CuPc i był szczególnie przydatny w niższych temperaturach.

Temperatura była mierzona za pomocą termopary miedź-konstantan, której spojenie "gorące" było umieszczone bezpośrednio przy podłożu, na którym naparowany był film CuPc, natomiast końcówka "zimna" znajdowała się w naczyniu z wodą i lodem.

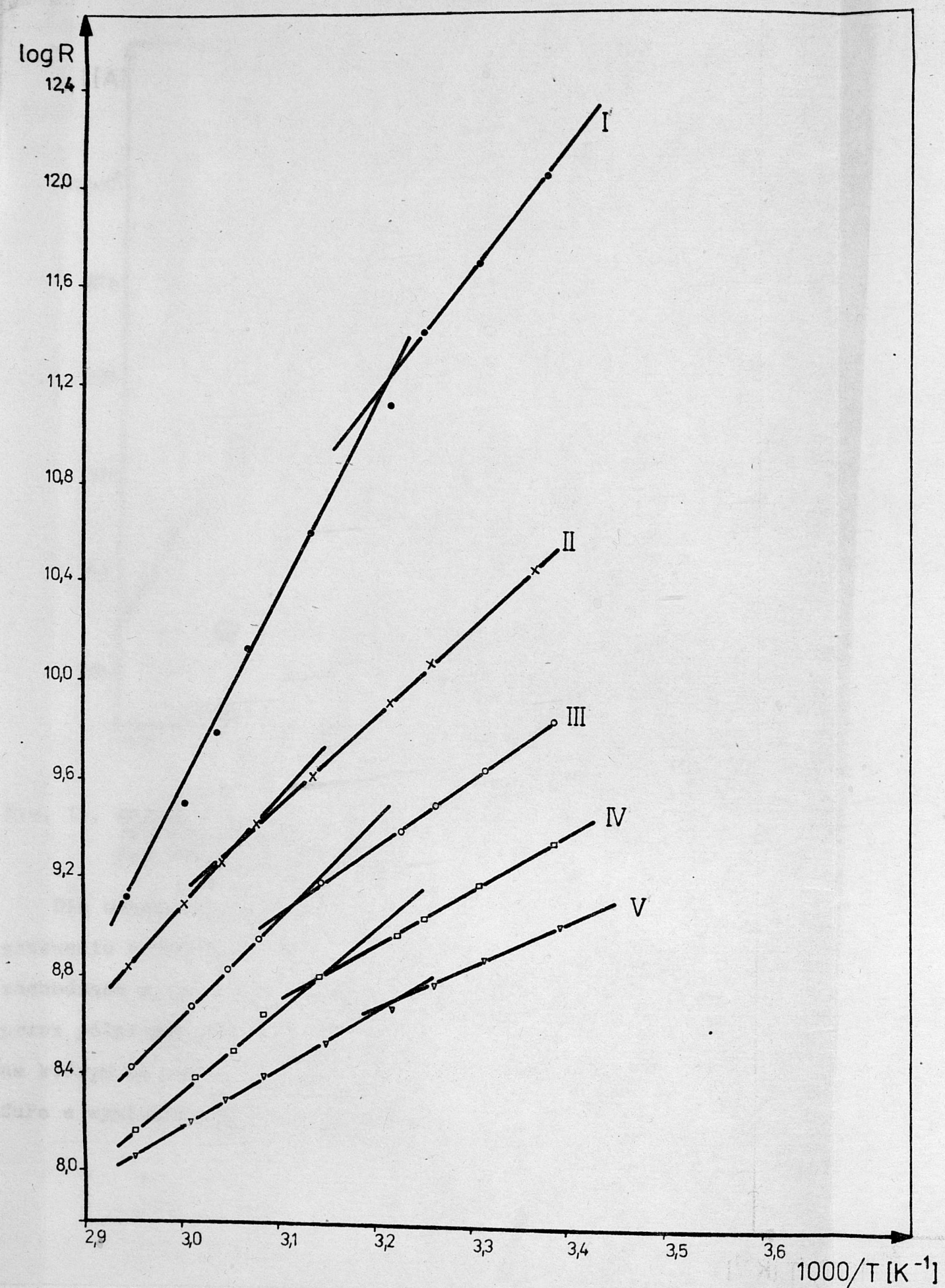
4.3. Przygotowanie filmu CuPc

Flalocyjaninę miedzi, którą zsyntezowano w Instytucie Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej naparowano w próżni wynoszącej $2 \cdot 10^{-5}$ Tr (około $2,7 \cdot 10^{-3}$ Pa) na szklanym krążku, na który wcześniej naniesiono dwie złote, koncentryczne elektrody. Wytworzony w ten sposób film CuPc wraz z podłożem umieszczono w komórce pomiarowej w otoczeniu powietrza atmosferycznego. Przyłożenie do elektrod różnicy potencjałów równej 100 V spowodowało przepływ przez warstwę półprzewodnika prądu elektrycznego, którego natężenie w temperaturze 297 K

było równe $6 \cdot 10^{-11}$ A. Była to wartość stabilna i nie ulegała zmianie również po obniżeniu ciśnienia powietrza w komórcie pomiarowej do wartości około 10^{-3} Tr. Następnie świeżo naparowany film półprzewodnika poddawano zachodzącym na przemian wielokrotnym procesom ogrzewania i schładzania. Procesy te polegały na powolnym, systematycznym zwiększaniu lub zmniejszaniu temperatury CuPc w wybranym zakresie. Były to więc zmiany ciągłe w czasie, a nie skokowe. Ich celem było wystarzenie warstwy półprzewodnika, jak również usunięcie z jego powierzchni słabiej zaadsorbowanych molekuł różnych gazów, których desorpcja podczas dalszych prób mogła wpływać w istotnym stopniu na wartość prądu płynącego przez badany półprzewodnik. W czasie ogrzewania półprzewodnika mierzona była zależność $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$, gdzie R jest oporem elektrycznym filmu CuPc, a T jego temperaturą.

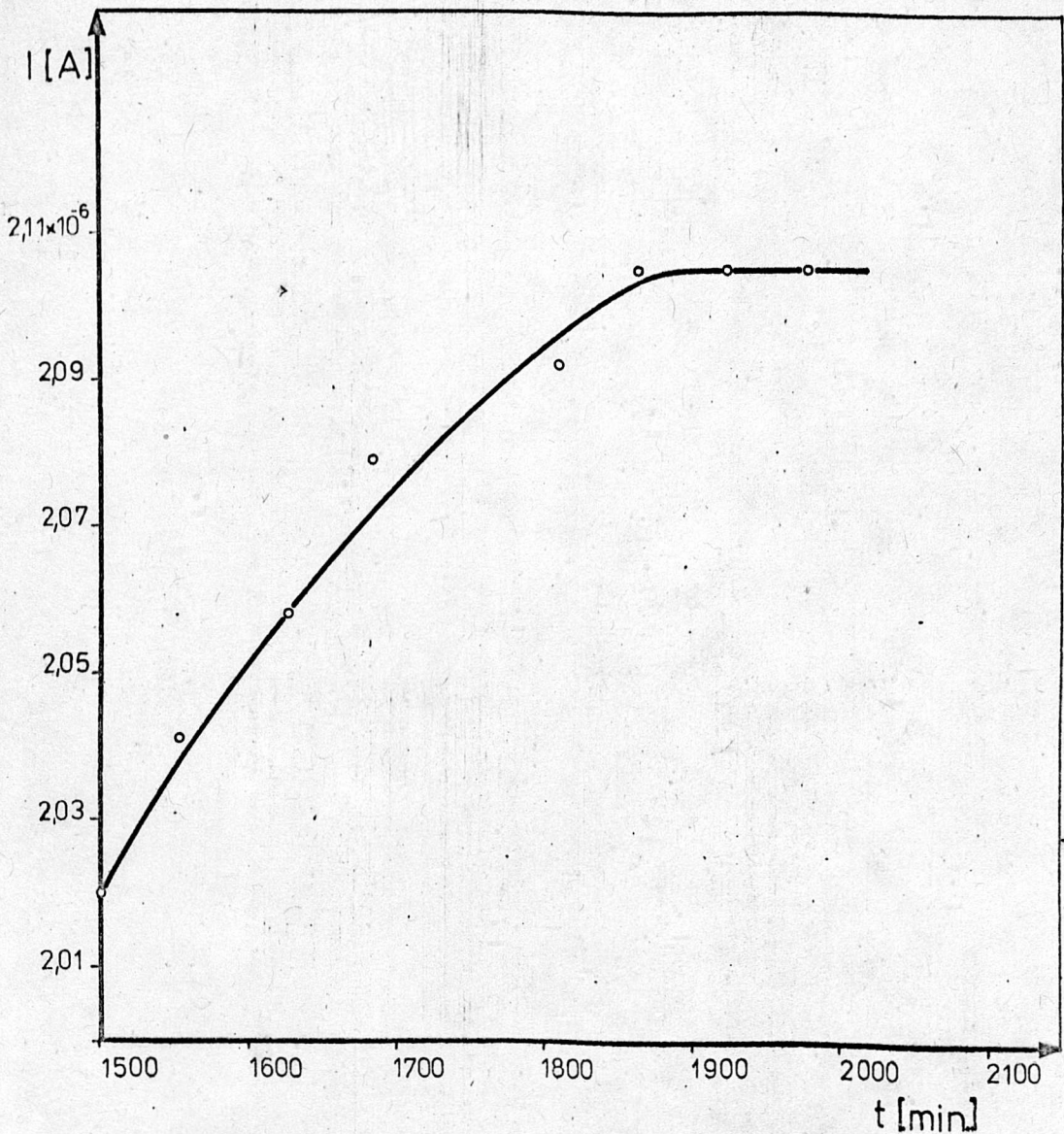
Wyniki uzyskane w czasie pierwszych pięciu ogrzewań w powietrzu zostały przedstawione na rys. 14. Na ich podstawie można stwierdzić, że funkcja $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ nie jest liniowa w całym zakresie stosowanych temperatur, lecz stanowi złożenie dwóch prostych. Na podstawie przedstawionych wykresów wyciągnięto również wniosek, że po wykonaniu odpowiednio dużej liczby ogrzewań i schładzań w powietrzu powinno uzyskać się liniową zależność $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$.

Na podstawie rys. 14 stwierdzono ponadto, że opór elektryczny adsorbenta malał w miarę wzrostu liczby wykonanych ogrzewań, co przejawiało się tym, że dla takich samych temperatur natężenie prądu płynącego przez półprzewodnik organiczny w czasie kolejnych ogrzewań było różne.



Rys. 14. Wpływ zmian temperatury na opór elektryczny R warstwy CuFe znajdującej się w otoczeniu powietrza.

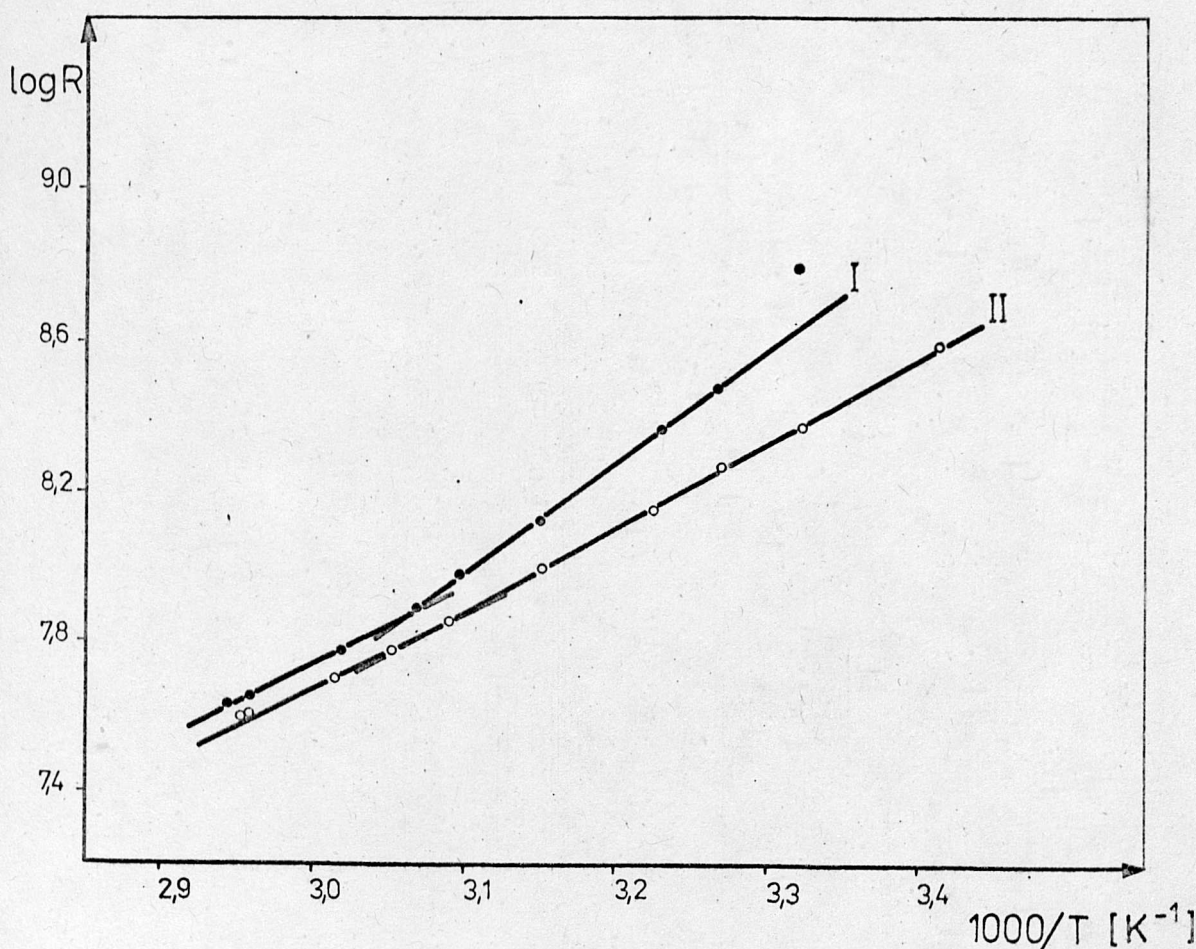
- I - pierwsze ogrzewanie,
- II - drugie ogrzewanie,
- III - trzecie ogrzewanie,
- IV - czwarte ogrzewanie,
- V - piąte ogrzewanie



Rys. 15. Zmiany natężenia prądu elektrycznego $[I]$ w czasie $[t]$ wygrzewania warstwy CuPc w powietrzu w ustalonej temperaturze około 340 K

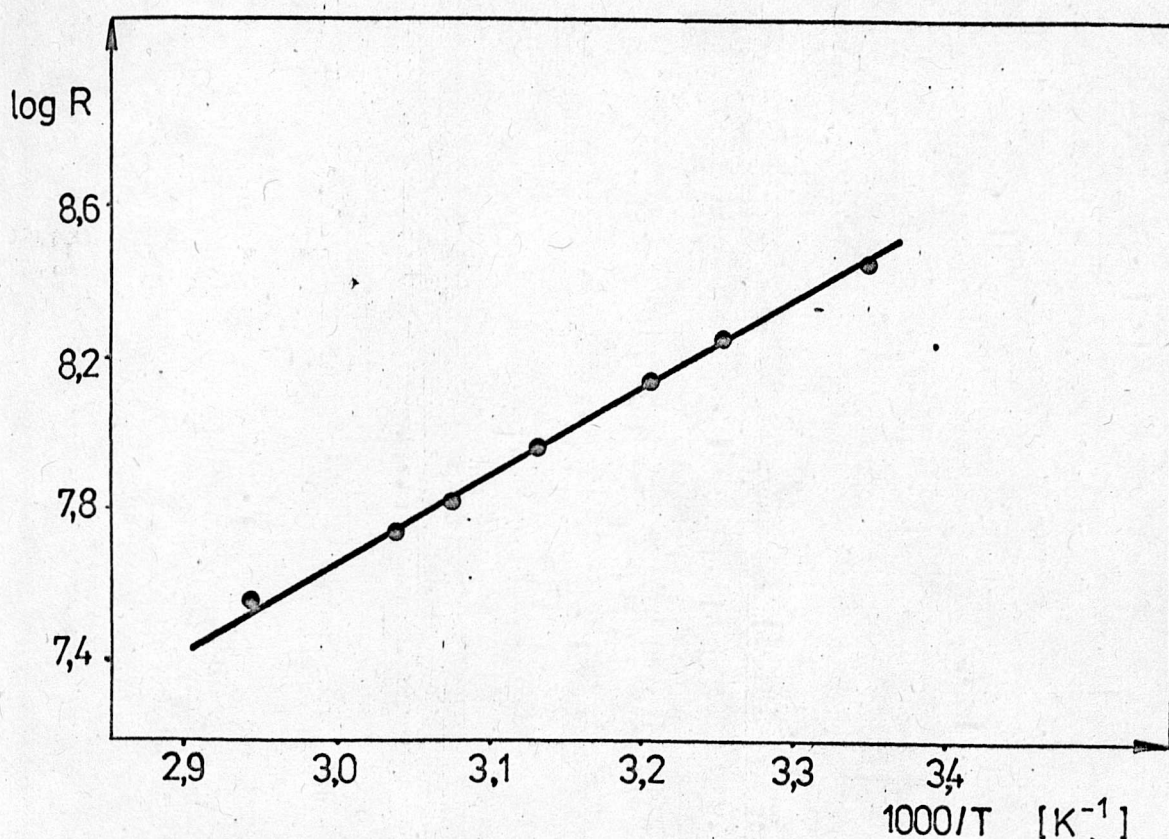
Dla uzyskania dodatkowych informacji poddano film CuPc wygrzewaniu w powietrzu w ustalonej temperaturze 340 K, notując zachodzące w czasie zmiany wartości natężenia prądu płynącego przez półprzewodnik. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 15, na którym na osi odciętych zaznaczono czas przebywania filmu CuPc w wymienionych wyżej warunkach, a na osi rzędnych umiesz-

czono odnośne wartości natężenia prądu elektrycznego. Z przebiegu otrzymanej zależności można stwierdzić, że możliwe jest uzyskanie stałej wartości przewodnictwa elektrycznego badanego półprzewodnika przez odpowiednio długie jego wygrzewanie (około 1850 minut) - rys. 15. Uzasadniony jest więc wniosek, że jeżeli półprzewodnik organiczny dostatecznie długo będzie się znajdował w stałych warunkach termicznych, to natężenie prądu, który płynie przez niego przyjmie stabilną w czasie wartość.



Rys. 16. Wpływ zmian temperatury na wartość oporu elektrycznego R filmu CuPc, dla którego uprzednio uzyskano stałą wartość przewodnictwa elektrycznego w temperaturze 340 K

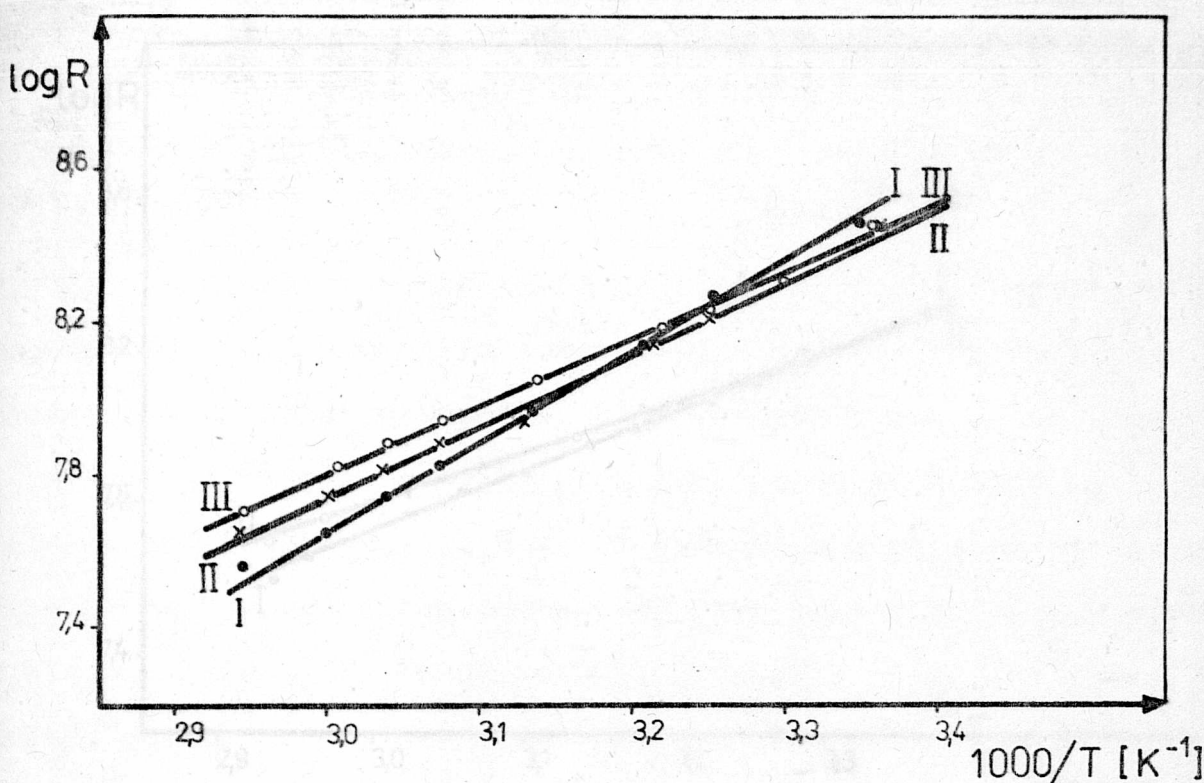
I - pierwsze ogrzewanie,
II - drugie ogrzewanie



Rys. 17. Wpływ zmian temperatury na wartość oporu elektrycznego filmu CuPc znajdującego się w powietrzu po uprzednim 11-krotnym ogrzaniu i schłodzeniu półprzewodnika organicznego również w otoczeniu powietrza atmosferycznego

Uzyskanie stałego przewodnictwa elektrycznego warstwy CuPc, w rezultacie jej długotrwałego wygrzewania w danej temperaturze okazało się jednakże niewystarczające do otrzymania liniowej zależności pomiędzy $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$. Świadczą o tym wyniki pomiarów wykonanych bezpośrednio po wygrzaniu filmu CuPc - rys. 16. Jak widać z zaprezentowanych wykresów funkcje $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ w dalszym ciągu obrazują złożenia dwóch prostych.

Do osiągnięcia liniowej zależności pomiędzy $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ doprowadziły w końcu wielokrotnie powtarzane cykle ogrzewania i schładzania półprzewodnika w powietrzu. Świadczy o tym przebieg funkcji na rys. 17 określającej zmierzoną zależność

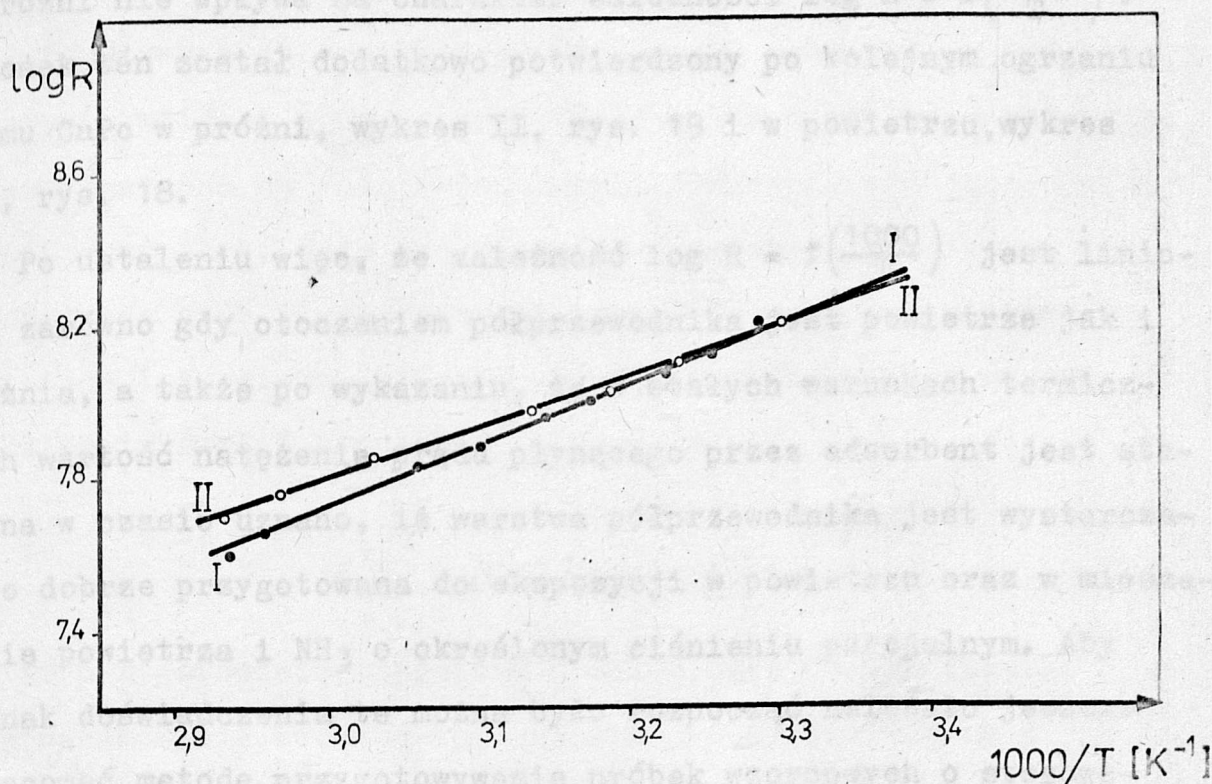


Rys. 18. Wpływ temperatury na wartość oporu elektrycznego filmu CuPc znajdującego się w powietrzu, gdy adsorbent doprowadzono uprzednio do stanu zapewniającego liniową zależność $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$

- I - przed pierwszym ogrzewaniem w próżni (stan wyjściowy),
- II - po pierwszym ogrzewaniu w próżni,
- III - po drugim ogrzewaniu w próżni

$\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ po 11-krotnych cyklach ogrzewania i schładzania w powietrzu.

Następna seria eksperymentów dotyczyła zbadania wpływu na charakter przebiegu funkcji $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ zachodzącego na przemian ogrzewania i schładzania warstwy CuPc znajdującej się w cyklicznie zmieniającym się otoczeniu (powietrze lub próżnia). Uzyskane wyniki wymagające łącznej interpretacji przedstawione są na rys. 18 i 19. Wykres I (rys. 18) dotyczy funkcji $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ zmierzonej bezpośrednio przed ogrzaniem warstwy CuPc



Rys. 19. Wpływ temperatury na wartość oporu elektrycznego filmu CuPc znajdującego się w próżni gdy uprzednio uzyskano liniową zależność $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ dla adsorbenta znajdującego się w powietrzu

- I - pierwsze ogrzewanie w próżni,
- II - drugie ogrzewanie w próżni

w próżni. Funkcja ta charakteryzuje więc stan wyjściowy w tej serii eksperymentów. Natomiast wykres I na rys. 19 przedstawia zależność $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ określoną dla CuPc znajdującej się w próżni uzyskanej po odpompowaniu powietrza. Jak widać z zaprezentowanego wykresu jest to także zależność liniowa. Zmniejszenie ciśnienia powietrza (około 10^{-2} Tr) wokół półprzewodnika nie spowodowało więc zmiany charakteru analizowanej funkcji $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$. Funkcja ta miała również liniowy przebieg, gdy warstwę CuPc ponownie ogrzewano w powietrzu, wykres II, rys. 18. Wyciągnięto więc wniosek, że ogrzanie półprzewodnika organicznego

w próżni nie wpływa na charakter zależności $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$. Wniosek ten został dodatkowo potwierdzony po kolejnym ogrzaniu filmu CuPc w próżni, wykres II, rys. 19 i w powietrzu, wykres III, rys. 18.

Po ustaleniu więc, że zależność $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ jest liniowa, zarówno gdy otoczeniem półprzewodnika jest powietrze jak i próżnia, a także po wykazaniu, że w stałych warunkach termicznych wartość natężenia prądu płynącego przez adsorbent jest stabilna w czasie uznano, iż warstwa półprzewodnika jest wystarczająco dobrze przygotowana do ekspozycji w powietrzu oraz w mieszaninie powietrza i NH_3 o określonym ciśnieniu parcjalnym. Aby jednak doświadczenia te można było rozpocząć należało jeszcze opracować metodę przygotowywania próbek wzorcowych o stosowanym składzie chemicznym.

4.4. Sporządzanie próbek wzorcowych

Mieszaninę gazową sporządzono z powietrza atmosferycznego oraz amoniaku o czystości 98% produkowanego przez Chorzowskie Zakłady Azotowe. Próbki wzorcowe przygotowywano w szklanym zbiorniku, który posiadał stosowne krany łączące go z innymi elementami aparatury badawczej. Takie połączenie dawało możliwość poddania filmu CuPc znajdującego się w komórce pomiarowej na działanie mieszaniny gazowej o dowolnie ustalonym składzie.

Mieszaninę tę sporządzono w sposób następujący. Do szklanego zbiornika wpuszczano z balonu - poprzez płuczkę wypełnioną materiałem suszącym ($\text{KOH} + \text{CaO}$) - określoną porcję amoniaku. Porcję tę rozcieńczano następnie powietrzem atmosferycznym aż

do uzyskania mieszaniny o żądanym składzie. Powietrze wprowadzano do szklanego zbiornika poprzez płuczkę zawierającą P_2O_5 celem usunięcia wilgoci z powietrza. Ilość gazów w szklanym zbiorniku była wyznaczona na podstawie pomiaru ciśnienia panującego w tej części aparatury. Było ono mierzone manometrem rtęciowym. Tak sporządzone próbki gazowe traktowano jako wzorcową mieszaninę powietrza i amoniaku, którą wprowadzano następnie do wnętrza komórki pomiarowej w otoczenie filmu CuPc.

4.5. Wyniki doświadczeń

Po przygotowaniu aparatury i filmu CuPc do doświadczeń oraz opracowaniu sposobu wytwarzania próbek wzorcowych przystąpiono do zasadniczych eksperymentów. Większość z wykonanych doświadczeń dotyczyła określenia zmian przewodnictwa elektrycznego filmu CuPc (w różny sposób przygotowanego do pomiarów) zachodzących w wyniku ekspozycji w powietrzu oraz w mieszaninie powietrza i amoniaku. Założono przy tym, że badania prowadzone będą dla ciśnienia parcjalnego amoniaku równego 0,011 Tr (1,467 Pa), 0,11 Tr (14,67 Pa), 1.1 Tr (146,7 Pa). Uważano bowiem, że w przedziale 0,011-1,1 Tr (około $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ - $1000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) mieszczą się - interesujące z punktu widzenia techniki detekcji gazowych zanieczyszczeń powietrza - stężenia amoniaku. Dopiero po znalezieniu charakterystycznych prawidłowości odnoszących się do ciśnień parcjalnych równych 0.011 Tr, 0.11 Tr, 1.1 Tr. Wyznaczono konkretny przedział ciśnień pomiędzy 0.02 Tr (2.666 Pa) - - 0.2 Tr (26.664 Pa), dla którego sprawdzono, czy zaproponowana metoda pomiaru koncentracji amoniaku w powietrzu zapewnia powtarzalność wyników, a także liniową zależność pomiędzy natężeniem

prądu elektrycznego płynącym przez film CuPc a stężeniem oznaczanego gazu w badanych próbkach wzorcowych.

Wszystkie przedstawione w niniejszej pracy wyniki zostały otrzymane przy użyciu tej samej cienkiej warstwy półprzewodnika organicznego. Było to spowodowane tym, że poznanie procesów zachodzących na filmie CuPc nie byłoby możliwe bez dokładnej znajomości "historii" adsorbenta, bowiem wątpliwe było całkowite odtworzenie stanu początkowego warstwy po każdym przeprowadzonym eksperymencie. W celu więc uzyskania możliwie pełnego obrazu zjawiska należało znać kolejność, w jakiej były wykonywane poszczególne doświadczenia z tego powodu również przy prezentacji wyników w pracy zachowano kolejność, w jakiej przeprowadzono eksperymenty. Należy jednak podkreślić, że podczas opracowywania sposobu pomiaru stężenia NH_3 w powietrzu wykonano także wiele nie opisywanych w niniejszej pracy doświadczeń na innych filmach CuPc. Uzyskane w tych eksperymentach rezultaty w pełni potwierdziły wnioski, które uzyskano dla cienkiej warstwy opisywanej w niniejszej pracy. Z tego powodu, jak również w związku z tym, że wydawało się jako mało praktyczne przedstawianie "historii" i badań poszczególnych filmów CuPc postanowiono w pracy tej umieścić rezultaty dotyczące tylko jednego adsorbenta, który był uważany jako przykładowy film CuPc.

4.5.1. Przewodnictwo elektryczne filmu ftalocyjaniny miedzi kontaktującego się z powietrzem atmosferycznym

Pierwsza część pracy miała na celu stwierdzenie, czy wprowadzenie czystego powietrza atmosferycznego w otoczenie filmu CuPc, który jeszcze nie był poddany na działanie NH_3 spowoduje istotną zmianę natężenia prądu płynącego przez naporowany na

szklanym podłożu półprzewodnik organiczny. Na podstawie uzyskanych rezultatów ustalono, że takiej zmiany nie obserwuje się.

4.5.2. Zmiana przewodnictwa elektrycznego cienkiej warstwy półprzewodnika spowodowana jednokrotną ekspozycją w mieszaninie powietrza i amoniaku o ciśnieniu parcjalnym równym 0.011 Tr (1.466 Pa)

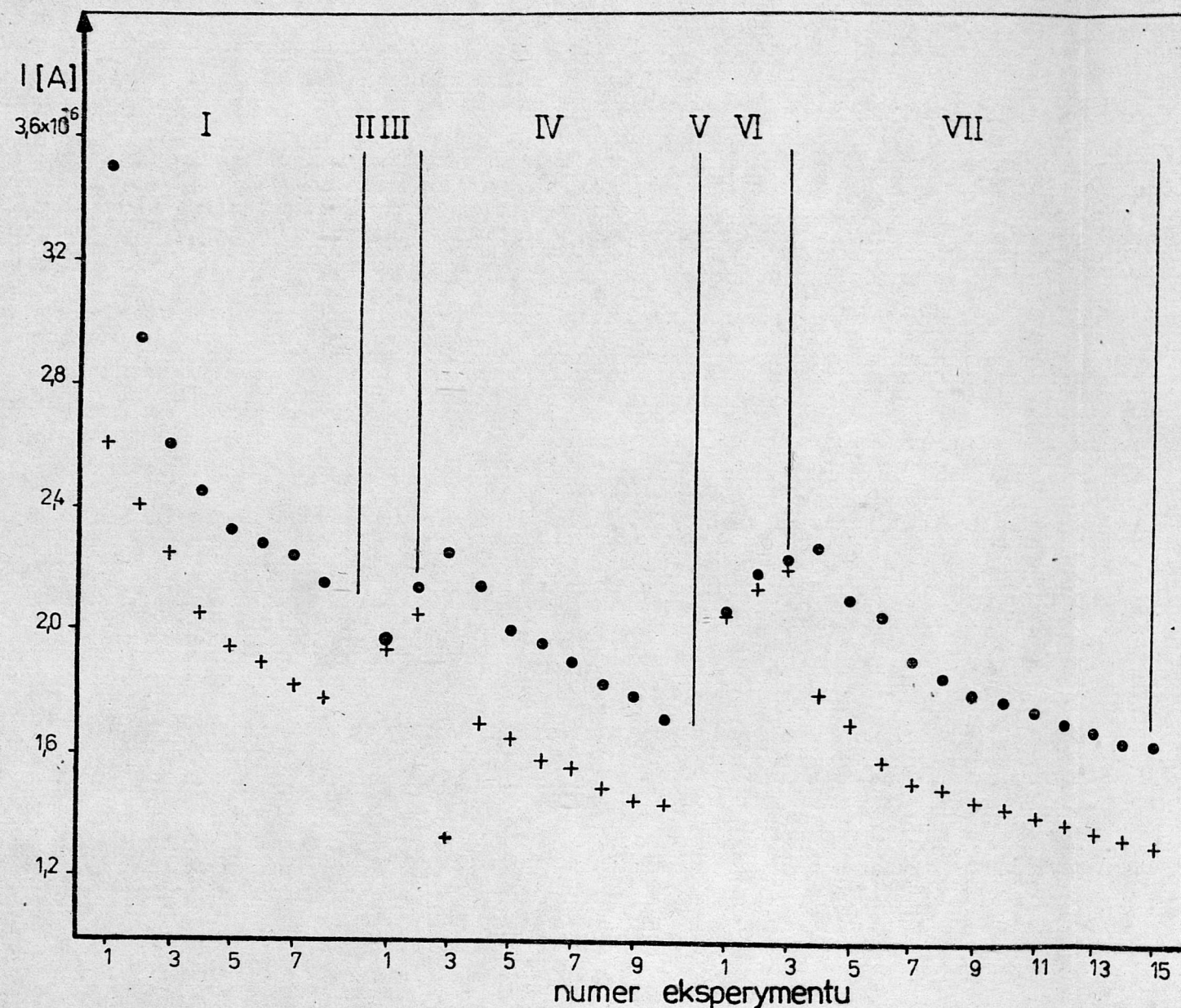
Pomiary w ramach tego etapu pracy rozpoczęto od zmierzenia natężenia prądu płynącego przez adsorbent znajdujący się w próżni dynamicznej w temperaturze 354 K. Natężenie to było równe $3,6 \cdot 10^{-6}$ A. Następnie w otoczenie CuPc wprowadzono mieszaninę powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjalnym wynoszącym 0,011 Tr, co wywołało szybki spadek natężenia prądu płynącego przez adsorbent. Najmniejszą wartość natężenia tego prądu wynoszącą $2,6 \cdot 10^{-6}$ A otrzymano już w pierwszej minucie trwania detekcji. Po osiągnięciu tego minimum prąd zaczął powoli rosnąć, aby w trzeciej minucie trwania ekspozycji osiągnąć wartość równą $2,8 \cdot 10^{-6}$ A. Po upływie tego czasu badaną mieszaninę gazową wypompowano z komórki pomiarowej, a półprzewodnik organiczny pozostawiono na okres 10 minut pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze równej 353 K. Po tym pobycie w próżni natężenie prądu płynącego przez film CuPc wynosiło $2,95 \cdot 10^{-6}$ A. Wartość ta była mniejsza w porównaniu z tą, którą zmierzono przed ekspozycją na początku doświadczenia. Oznaczało to, że pobyt adsorbenta przez stosunkowo krótki czas (10 minut) w temperaturze 353 K pod zmniejszonym ciśnieniem był niewystarczający do usunięcia wszystkich zaadsorbowanych na powierzchni półprzewodnika molekuł NH_3 . Innymi słowy niemożliwe było za pomocą wyżej opisanego sposobu

uzyskania stanu początkowego warstwy, tzn. stanu sprzed ekspozycji w powietrzu i NH_3 .

Pomimo tego postanowiono nadal prowadzić regenerację półprzewodnika organicznego poprzez pozostawienie go na okres 10 minut pod zmniejszonym ciśnieniem w wybranej temperaturze. Wynikało to z dwóch powodów. Po pierwsze czas regeneracji filmu CuPc ze względu na aplikacyjny charakter opracowywanej metody musiał być stosunkowo krótki, tzn. nie mógł przekraczać kilkunastu minut. Powtórze z eksperymentów wykonanych na innych warstwach wiadomo było, że nawet bardzo długi pobyt adsorbenta w próżni dynamicznej w wysokiej temperaturze nie prowadzi do całkowitej desorpcji cząsteczek NH_3 zaadsorbowanych na półprzewodniku organicznym. Uwzględniając wymienione wyżej fakty, postanowiono zbadać, jak zmieniać się będzie natężenie prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc w czasie kolejno następujących po sobie ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjalnym równym 0,011 Tr, przy czym po każdorazowym kontakcie z gazem adsorbent przetrzymywano by przez 10 minut pod zmniejszonym ciśnieniem.

4.5.3. Zmiany charakterystycznych wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent utrzymywany w temperaturze około 357 K powodowane wielokrotnymi ekspozycjami w mieszaninie powietrza i amoniaku o ciśnieniu parcjalnym równym 0.011 Tr (1.466 Pa)

Badania, których wyniki są przedstawione na rys. 20 wykonano w trzech seriach pomiarowych. Wykonywano je w warunkach zbliżonych do tych, które występowały w czasie jednokrotnej ekspozycji półprzewodnika w powietrzu i NH_3 opisanej w rozdziale 4.5.2.



Rys. 20. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc uzyskane w warunkach:

- I, IV, VII - wielokrotne ekspozycje w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,011 Tr w temperaturze 357 K,
- II - 18 godzinne wygrzewanie w powietrzu atmosferycznym w temperaturze 345 K,
- III, VI - wielokrotne ekspozycje w powietrzu atmosferycznym w temperaturze 345 K,
- V - 20 godzinne przechowywanie w powietrzu atmosferycznym w temperaturze pokojowej,
- wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent po każdym 10 minutowym okresie ewakuacji gazów z komórki pomiarowej
- + minimalna wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie poszczególnych ekspozycji w gazie wprowadzanym do komórki pomiarowej

W przerwie pomiędzy pierwszą (obszar I, rys. 20) i drugą (obszar III i IV, rys. 20) serią pomiarową film CuPc przetrzymywano w otoczeniu czystego powietrza atmosferycznego w temperaturze 345 K (obszar II rys. 20) zaś pomiędzy drugą (obszar III i IV, rys. 20) i trzecią (obszar VI i VII, rys. 20) serią pomiarową w czystym powietrzu w temperaturze 299 K (obszar V rys. 20). Każda z serii pomiarowych składała się z kilku bądź kilkunastu podobnych w sposobie wykonywania eksperymentów. Na początku każdego z nich z otoczenia adsorbenta usuwano gazy za pomocą pompy rotacyjnej działającej przez 10 minutowy okres. Zmierzone w poszczególnych eksperymentach na końcu każdego okresu ewakuacji gazów wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez CuPc przedstawiono na rys. 20 za pomocą odnośnych kropek. Po każdorazowym wyewakuowaniu gazów z wnętrza komórki pomiarowej wprowadzono w otoczenie warstwy półprzewodnika organicznego przygotowany do ekspozycji gaz, w wyniku czego następowały zmiany natężenia prądu płynącego przez adsorbent. Zmierzone minimalne wartości natężenia prądu obrazują odnośne krzyżyki na rys. 20. Każdy z opisanych eksperymentów kończył się po 3 minutowej ekspozycji CuPc w gazie wprowadzonym do wnętrza komórki pomiarowej. Po zakończeniu jednego eksperymentu w danej serii pomiarowej przystąpiono od razu do wykonywania następnego, według wyżej opisanego sposobu. Przy tak pomyślanej metodyce badań każdemu eksperymentowi, którego numer porządkowy w serii pomiarowej zaznaczono na osi odciętych, rys. 20, odpowiadają dwa punkty - kropka i krzyżyk. Oznaczenia te przedstawiają dwie charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Kropka dotyczy stanu wyjściowego warstwy pół-

przewodnika przed ekspozycją. Natomiast krzyżyk oznacza natężenie prądu elektrycznego charakteryzującego stan filmu CuPc w wyniku jego kontaktu z badanym gazem. Należy zaznaczyć jednocześnie, że wyżej omówione oznaczenia wyników pomiarów charakterystycznych wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent przyjęto jako obowiązujące także dla odnośnych zależności przedstawionych w dalszej części pracy.

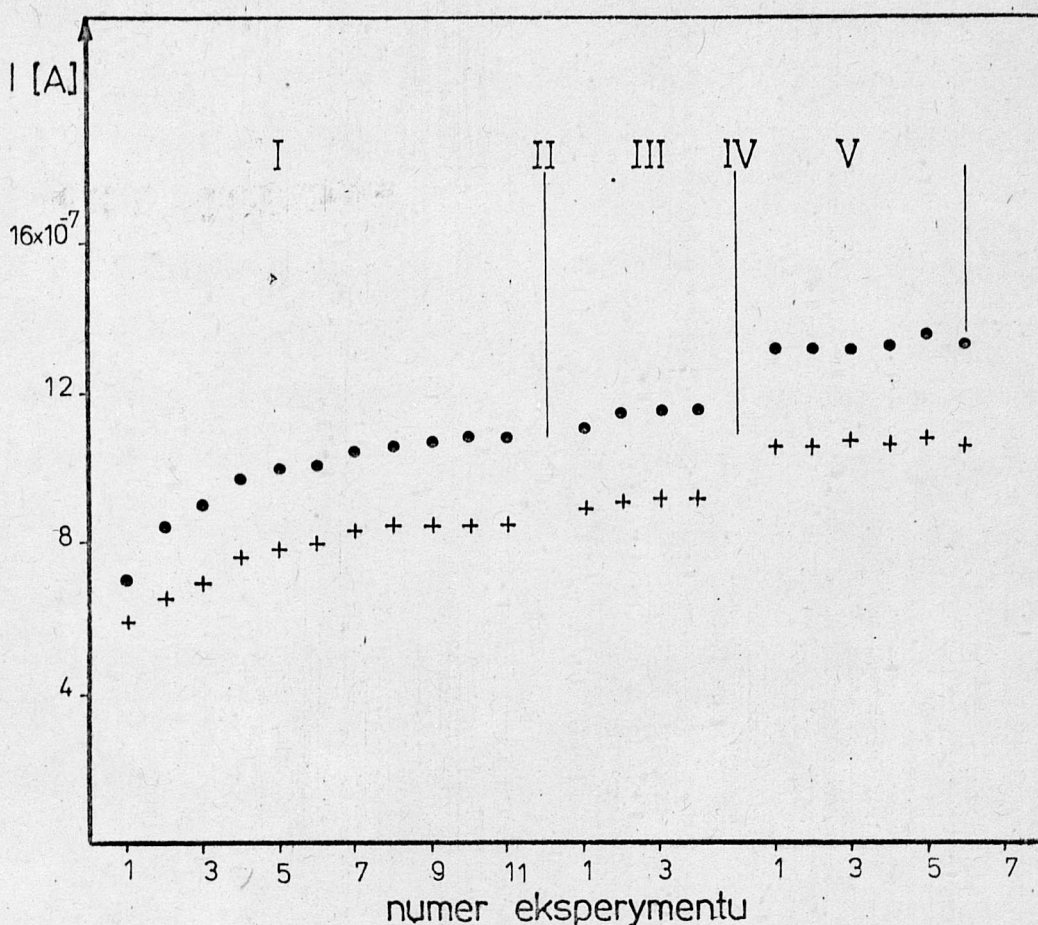
Gazem wprowadzanym do komórki pomiarowej w czasie wykonywania opisanych eksperymentów była mieszanina powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale 0,011 Tr, a także czyste powietrze atmosferyczne. Na podstawie rezultatów badań przedstawionych w obszarze I, IV oraz VII, rys. 20, można stwierdzić, że minimalne natężenie prądu płynącego przez badany adsorbent zmierzone w czasie poszczególnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale wynoszącym 0,011 Tr zmniejszało się wartość w miarę jak rosła liczba przeprowadzonych detekcji. Jednakże pomimo wielokrotnego poddawania półprzewodnika organicznego działaniu omawianej mieszaniny gazowej nie udało się w żadnej z wykonanych serii pomiarowych (obszary I, IV, VII, rys. 20) uzyskać powtarzalnych wartości minimalnego natężenia prądu mierzonego w kilku kolejno po sobie wykonywanych ekspozycjach.

Na rysunku 20 przedstawione są również wyniki eksperymentów które były wykonane według opisanego wyżej sposobu, przy czym w otoczenie warstwy CuPc wprowadzono czyste powietrze atmosferyczne. Tego rodzaju eksperymenty przeprowadzono na początku drugiej (obszar III, rys. 20) oraz trzeciej (obszar VI, rys. 20) serii pomiarowej. Były one poprzedzone wielogodzinnym przechowywaniem półprzewodnika organicznego w powietrzu atmosferycznym

(obszar II i V, rys. 20). Na podstawie zaprezentowanych wyników badań (obszar III i VI, rys. 20) można stwierdzić, że wartość mierzonego minimalnego natężenia prądu płynącego przez adsorbent w czasie detekcji w czystym powietrzu stawała się coraz większa w miarę, jak rosła liczba przeprowadzonych ekspozycji. Stwierdzenie to jest odmienne w porównaniu z wnioskiem wyciągniętym w rozdziale 4.5.1, w którym przedstawiono rezultaty eksperymentów polegających na poddawaniu filmu CuPc na działanie czystego powietrza, przy czym badany adsorbent nie był wcześniej w kontakcie z NH_3 . Można więc na podstawie tej sprzeczności uznać, że zaadsorbowany na półprzewodniku organicznym NH_3 nie uległ całkowitej desorpcji nawet po wielogodzinnym przechowywaniu warstwy CuPc w powietrzu, gdy układ adsorbent - otaczający gaz był statyczny. Molekuły NH_3 musiały natomiast ulegać stopniowej desorpcji w czasie eksperymentów polegających na wprowadzaniu, a następnie na usuwaniu powietrza atmosferycznego z otoczenia półprzewodnika organicznego. Prowadziło to do wzrostu wartości minimalnego natężenia prądu płynącego przez adsorbent w czasie kolejnych ekspozycji. Na podstawie więc wyników badań przedstawionych na rys. 20 można stwierdzić, że w przypadku eksperymentów, których sposób wykonywania został opisany wyżej nie uzyskano powtarzalnych wyników, zarówno gdy gazem kontaktującym się z półprzewodnikiem było czyste powietrze atmosferyczne, jak i mieszanina powietrza i NH_3 .

Dla określenia warunków umożliwiających uzyskanie powtarzalnych rezultatów w dalszej części badań do wnętrza komórki pomiarowej ponownie wprowadzono mieszaninę powietrza NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,011 Tr, poddając badany film CuPc na jej

działanie przez 18 godzin. Po upływie tego czasu przystąpiono do wykonywania następnych doświadczeń, z których uzyskane rezultaty przedstawiono na rys. 21. Z rysunku tego widać, że ten etap badań podzielono na trzy serie pomiarowe (obszar I, III i V rys. 21). Pomiedzy pierwszą (obszar I, rys. 21), a drugą (obszar III, rys. 21) seria pomiarową półprzewodnik organiczny przechowywano przez 44 godziny w powietrzu atmosferycznym w temperaturze pokojowej, natomiast pomiedzy drugą (obszar III rys. 21) i trzecią (obszar V rys. 21) seria pomiarową adsorbent wygrzewano w czystym powietrzu przez 18 godzin w temperaturze 345 K. Podczas każdej serii pomiarowej wykonywano w zbliżonych warunkach eksperymenty. Ich numery porządkowe zaznaczono na osi odciętych, na osi rzędnych natomiast przedstawiono wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Każdy z wykonanych eksperymentów rozpoczynał się od ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Zabieg ten trwał 10 minut. Po jego zakończeniu mierzono wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Wartości zmierzone w poszczególnych eksperymentach, zgodnie z uprzednio przyjętą symboliką, są zaznaczone na rys. 21 za pomocą odnośnych kropek. Po pobycie półprzewodnika organicznego pod zmniejszonym ciśnieniem wprowadzono w jego otoczenie mieszaninę powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjalelnym wynoszącym 0,011 Tr. Powodowało to spadek natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc aż do osiągnięcia minimalnej wartości, która była w czasie każdego eksperymentu mierzona, a następnie zaznaczana na rys. 21 w postaci odnośnego krzyżyka. Po ekspozycji trwającej trzy minuty z otoczenia warstwy półprzewodnika usuwano mieszaninę gazową, co jednocześnie było początkiem



Rys. 21. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc przechowywany uprzednio w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcyjnym równym 0,011 Tr uzyskane w warunkach:

- I, III, V wielokrotne ekspozycje w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcyjnym równym 0,011 Tr w temperaturze 357 K
- II 44 godzinne przechowywanie w powietrzu atmosferycznym w temperaturze pokojowej
- IV 18 godzinne wygrzewanie w powietrzu atmosferycznym w temperaturze 345 K
- wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent po każdym 10 minutowym okresie ewakuacji gazów z komórki pomiarowej
- + minimalna wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcyjnym równym 0,011 Tr w temperaturze 357 K.

następnego eksperymentu. Był on wykonywany według opisanego wyżej toku postępowania. Temperatura filmu CuPc podczas pomiarów charakterystycznych wartości natężenia prądu elektrycznego wynosiła 357 K.

Na podstawie rezultatów badań przedstawionych w obszarze I, rys. 21, można stwierdzić, że wartość mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent wzrastała tylko w pewnej części kolejno po sobie wykonywanych eksperymentów, by w końcu osiągnąć stabilizowaną wartość na poziomie około $8,4 \cdot 10^{-7}$ A.

Po stwierdzeniu tego faktu postanowiono zbadać, czy po przechowywaniu warstwy półprzewodnika organicznego przez dłuższy czas (44 godziny) w czystym powietrzu w temperaturze pokojowej (obszar II, rys. 21) uzyska się ponownie powtarzalne wyniki. Na podstawie rezultatów eksperymentów wykonanych w drugiej serii pomiarowej (obszar III, rys. 21) można uważać, że wymienione wyżej przechowywanie warstwy półprzewodnika, dla którego uprzednio otrzymano ustabilizowaną wartość mierzonego minimalnego natężenia elektrycznego, nie pozbawia możliwości ponownego uzyskania powtarzalnych rezultatów. Należy jednak stwierdzić, że nowy poziom omawianej wielkości minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent otrzymany w drugiej serii pomiarowej po okresie przechowywania filmu adsorbenta w czystym powietrzu ustabilizował się dopiero przy około $9,1 \cdot 10^{-7}$ A. Jak widać ta nowa wartość jest większa w porównaniu z odpowiednią wartością natężenia prądu elektrycznego, jaką uzyskano w omówionej pierwszej serii pomiarowej.

Po stwierdzeniu, że możliwe jest otrzymanie powtarzalnych wyników po przechowywaniu filmu CuPc w powietrzu w temperaturze pokojowej postanowiono ustalić, czy powtarzalne rezultaty uzyska się także po wygrzaniu badanej warstwy półprzewodnika organicznego przez dłuższy czas (18 godzin) w czystym powietrzu atmosferycznym w temperaturze 345 K (obszar IV, rys. 21). Wyniki eksperymentów wykonanych po tym wygrzewaniu, przedstawione w obszarze V, rys. 21, świadczą, że również i w tym przypadku możliwe było otrzymanie powtarzalnych rezultatów, przy czym ustabilizowana wartość mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie kolejnych ekspozycji równa około $1,05 \cdot 10^{-7}$ A była jeszcze większa od podobnych wartości zmierzonych w pierwszej ($8,4 \cdot 10^{-7}$ A) oraz drugiej ($9,1 \cdot 10^{-7}$ A) serii pomiarowej.

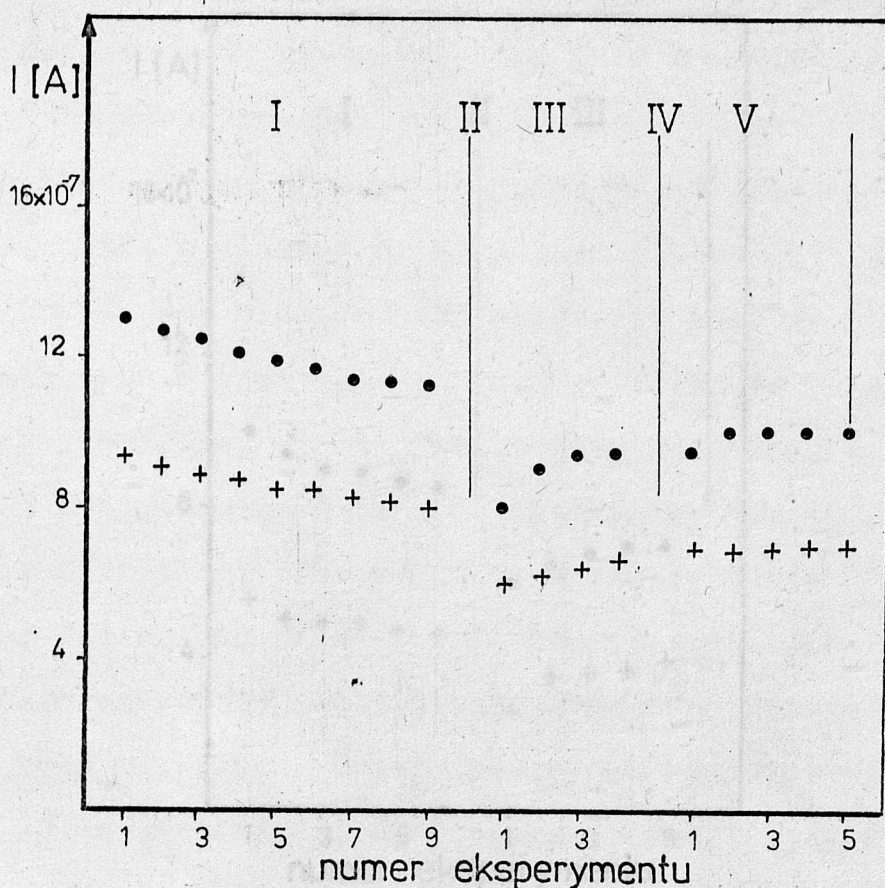
W związku z tym, że wyżej opisane badania świadczące o możliwości uzyskania powtarzalnych wartości mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent odnosiły się tylko do ekspozycji CuPc w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,011 Tr w dalszej części pracy postanowiono sprawdzić zachowanie się badanego układu pomiarowego poddawanego na działanie innych koncentracji NH_3 w powietrzu.

4.5.4. Zmiany charakterystycznych wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent utrzymywany w temperaturze około 357 K powodowane wielokrotnymi ekspozycjami w mieszaninie powietrza i amoniaku o ciśnieniu parcjale równym 0,11 Tr (14,665 Pa) i 1,1 Tr (146,654 Pa)

W ramach tego etapu pracy poszczególne eksperymenty wykonywano według sposobu szczegółowo omówionego w rozdziale 4.5.3,

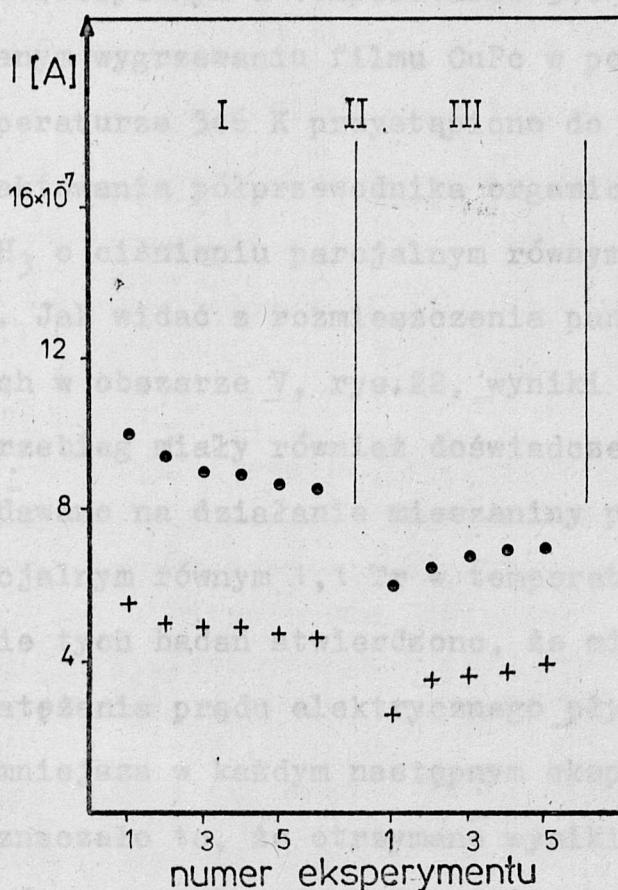
przy czym w otoczenie filmu CuPc utrzymywanego w temperaturze około 357 K wprowadzano dwa rodzaje mieszanin gazowych. W pierwszej części badań półprzewodnik organiczny poddawano na działanie mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,11 Tr, a uzyskane rezultaty przedstawiono na rys. 22. W drugiej części badań ciśnienie parcjale NH_3 w mieszaninie kontaktującej się z adsorbentem wynosiło 1,1 Tr, otrzymane wyniki zaś ilustruje rys. 23.

Na podstawie analizy rezultatów poszczególnych serii pomiarowych przedstawionych na rys. 22 można stwierdzić, że wartość minimalnego natężenia prądu elektrycznego mierzona w obszarze I była mniejsza w każdym kolejnym eksperymencie i w tym obszarze badań, pomimo wielokrotnie powtarzanych ekspozycji, nie udało się uzyskać stabilizacji wyników. W związku z tym pozostawiono film CuPc na okres 16 godzin w otoczeniu mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,11 Tr w temperaturze 345 K (obszar II, rys. 22). Na podstawie rezultatów następnie wykonanych eksperymentów polegających na wielokrotnym poddawaniu badanej warstwy półprzewodnika organicznego na działanie odnośnej mieszaniny powietrza i NH_3 można stwierdzić, że kolejne ekspozycje powodowały stopniowy wzrost wartości mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent (obszar III, rys. 22). Świadczy to o tym, że kolejne ekspozycje powodowały stopniową desorpcję NH_3 zaadsorbowanego w nierównowagowej ilości na powierzchni filmu CuPc. Aby przyspieszyć proces dochodzenia przez adsorbent do równowagi z mieszaniną gazową wprowadzoną do komórki pomiarowej pozostawiono warstwę półprzewodnika organicznego na pewien czas (około 2,5 godziny)



Rys. 22. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc po uprzednim osiągnięciu powtarzalnych wyników podczas ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,011 Tr uzyskane w warunkach:

- I, III, V wielokrotne ekspozycje w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale wynoszącym 0,11 Tr w temperaturze 357 K
- II 16 godzinne przebywanie w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,11 Tr w temperaturze 345 K
- IV 2,5 godzinne wygrzewanie w powietrzu w temperaturze 346 K
- wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent po każdym 10 minutowym okresie ewakuacji gazów z komórki pomiarowej
- + minimalna wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,11 Tr w temperaturze 357 K.



Rys. 23. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc po uprzednim osiągnięciu powtarzalnych wyników podczas ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaleym równym 0,011 Tr i 0,11 Tr uzyskane w warunkach:

- I, III wielokrotne ekspozycje w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaleym wynoszącym 1,1 Tr w temperaturze 357 K
- II 17 godzinne przebywanie w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaleym równym 1,1 Tr
- wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent po każdym 10 minutowym okresie ewakuacji gazów z komórki pomiarowej
- + minimalna wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaleym równym 1,1 Tr w temperaturze 357 K.

w powietrzu atmosferycznym w temperaturze 346 K (obszar IV, rys. 22). Po dokonanych wygrzewaniu filmu CuPc w powietrzu atmosferycznym w temperaturze 346 K przystąpiono do ponownego wielokrotnego kontaktowania półprzewodnika organicznego z mieszaniną powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,11 Tr w temperaturze 357 K. Jak widać z rozmieszczenia punktów pomiarowych przedstawionych w obszarze V, rys. 22, wyniki te były powtarzalne.

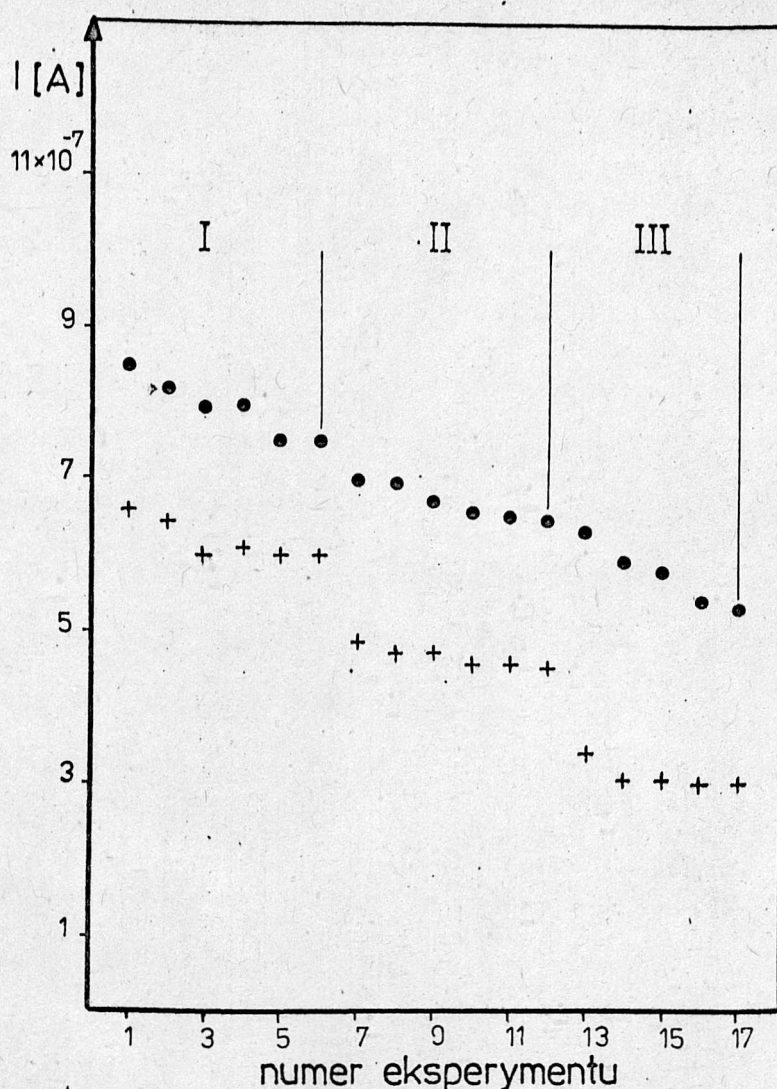
Podobny przebieg miały również doświadczenia, w których film CuPc poddawano na działanie mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 1,1 Tr w temperaturze 357 K. W początkowej fazie tych badań stwierdzono, że mierzona wartość minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent była mniejsza w każdym następnym eksperymencie (obszar I, rys. 23) oznaczało to, że otrzymane wyniki były niepowtarzalne. Aby uzyskać powtarzalne wartości minimalnego natężenia prądu elektrycznego, mierzonego w takich samych eksperymentach, postanowiono pozostawić półprzewodnik organiczny w otoczeniu mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 1,1 Tr w temperaturze 346 K przez okres 17 godzin (obszar II, rys. 23). Rezultaty kolejnych ekspozycji wykonanych po takim potraktowaniu warstwy CuPc charakteryzowały się tym, że mierzone w czasie poszczególnych detekcji minimalne natężenia prądu elektrycznego początkowo rosły wraz z liczbą przeprowadzonych ekspozycji, aby następnie osiągnąć stałą, powtarzalną wartość (obszar III, rys. 23). Uzyskanie powtarzalnych wyników mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent jest niezależne więc od koncentracji NH_3 w mieszaninie gazowej kontaktującej się z filmem CuPc. Wymagane jest jedynie wykonanie

odpowiedniej liczby ekspozycji odnośnej mieszaniny gazowej z otoczenia filmu CuPc.

W związku z tym, że zarówno przewodnictwo elektryczne półprzewodnika organicznego jak i desorpcja gazów z jego powierzchni zależą od temperatury w dalszej części pracy postanowiono przeprowadzić odnośne badania filmu CuPc w różnych temperaturach.

4.5.5. Zmiany charakterystycznych wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent utrzymywany w różnych temperaturach powodowane wielokrotnymi ekspozycjami w mieszaninie powietrza i amoniaku o ciśnieniu parcjalnym równym 0,011 Tr (1,466 Pa), 0,11 Tr (14,665 Pa), 1,1 Tr (146,654 Pa)

Badania wykonane w tej części pracy podobnie jak i w poprzednio już omówionych etapach rozpoczynano od 10 minutowej ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Po upływie tego czasu mierzono wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Zmienione wartości natężenia prądu zaznaczono na odpowiednim rysunku w postaci odnośnej kropki. Po zakończeniu ewakuacji gazów z komórki pomiarowej do jej wnętrza wprowadzano mieszaninę powietrza i NH_3 , z którą warstwa półprzewodnika organicznego była w kontakcie przez 3 minuty. W czasie trwania tej ekspozycji mierzono wartość minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Wartość ta została zaznaczona na odpowiednim rysunku w postaci odnośnego krzyżyka. Po zakończeniu 3 minutowej ekspozycji przystępowano do ponownej ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Czynność ta była jednocześnie początkiem następnego eksperymentu, który był wykonywany w sposób wyżej opisany. Przy takiej metodzie badań



Rys. 24. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuFe po uprzednim osiągnięciu powtarzalnych wyników podczas ekspozycji w mieszaninach powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym odpowiednio 0,011 Tr, 0,11 Tr i 1,1 Tr w temperaturze 357 K uzyskane w warunkach:

- I wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,011 Tr w temperaturze 345 K
- II wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,11 Tr w temperaturze 345 K
- III wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 1,1 Tr w temperaturze 345 K
- wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent po każdym 10 minutowym okresie ewakuacji gazów z komórki pomiarowej
- + minimalna wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji w odnośnej mieszaninie powietrza i NH_3

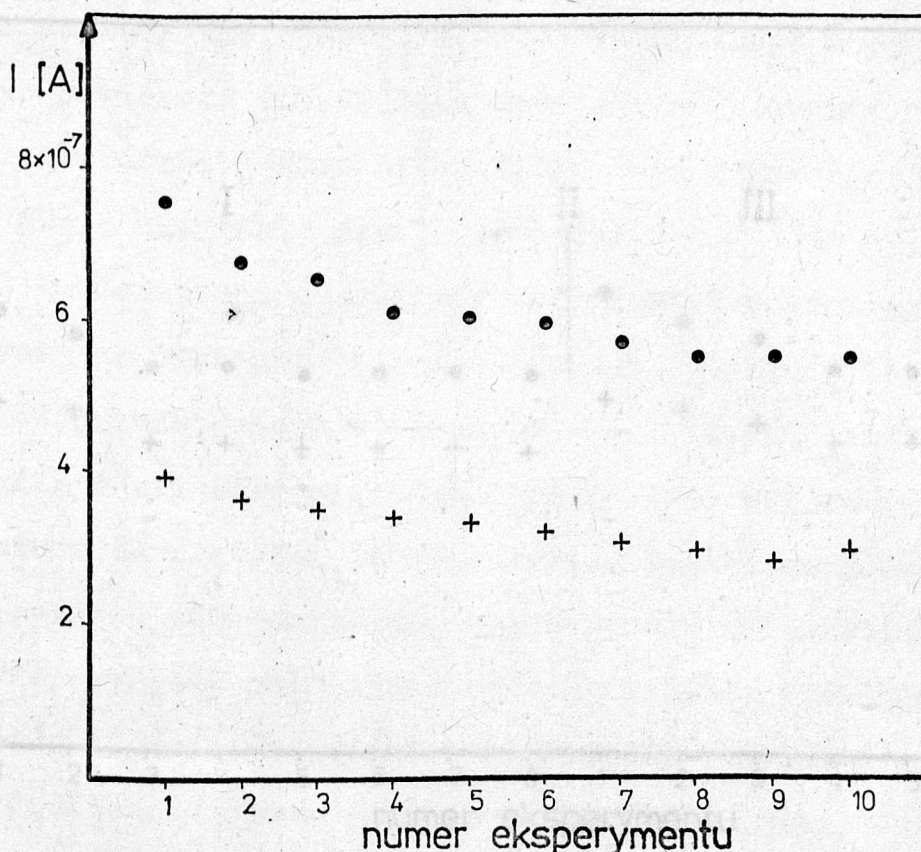
elementami zmieniającymi się w poszczególnych eksperymentach były temperatura filmu CuPc oraz stężenie NH_3 (określane wartością jego ciśnienia parcjalnego) w mieszaninie gazowej wprowadzonej do komórki pomiarowej.

Pierwszą serię doświadczeń wykonano dla warunków, gdy film CuPc utrzymywany w temperaturze 345 K kontaktowano wielokrotnie z mieszaninami powietrza zawierającymi różne ilości NH_3 . Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 24. Obszar I tego rysunku ilustruje rezultaty badań, podczas których adsorbent poddawano na działanie mieszaniny powietrza i NH_3 o najmniejszym ciśnieniu parcjalnym tego ostatniego gazu wynoszącym 0,011 Tr. Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że wymaganą ich powtarzalność uzyskano po wykonaniu kilku początkowych ekspozycji. Po zakończeniu cyklu ekspozycji doprowadzających do stabilizowania poziomu mierzonej wartości minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent rozpoczęto cykl kolejnych eksperymentów polegających na poddawaniu półprzewodnika organicznego działaniu mieszaniny powietrza i NH_3 z wyższą zawartością tego ostatniego gazu określaną jego ciśnieniem parcjalnym wynoszącym 0,11 Tr. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent zmierzone w trakcie tej serii badań zostały przedstawione w obszarze II, rys. 24. Na ich podstawie można przyjąć, że również w przypadku kontaktu filmu CuPc z mieszaniną o wyższej zawartości NH_3 , dla uzyskania żądanej powtarzalności wyników niezbędne jest wykonanie pewnej liczby ekspozycji. Analogiczny wniosek nasuwa się także po analizie III obszaru, rys. 24, ilustrującego zmiany charakterystycznych wartości natężenia prądu elektrycznego pły-

nącego przez adsorbent eksponowany w mieszaninie powietrza i NH_3 o jeszcze wyższej zawartości tego ostatniego gazu, którego ciśnienie parcjale było równe 1,1 Tr.

Po ustabilizowaniu jednakowych wartości minimalnego natężenia prądu płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 1,1 Tr postanowiono zbadać, czy przechowywanie filmu CuPc w powietrzu wpłynie na powtarzalność wyników. W związku z tym pozostawiono półprzewodnik organiczny w otoczeniu powietrza atmosferycznego w temperaturze 343 K na okres 14 godzin. Po tym czasie wykonano wiele eksperymentów, w których warstwę CuPc poddawano ponownie działaniu mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale wynoszącym 1,1 Tr. Zmierzone wartości minimalnego natężenia prądu płynącego przez adsorbent przedstawiono na rys. 25. Na ich podstawie można stwierdzić, że powtarzalne wyniki w tym doświadczeniu uzyskano dopiero po wykonaniu pewnej liczby ekspozycji w danej mieszaninie gazowej. Przechowywanie filmu CuPc w czystym powietrzu atmosferycznym burzy więc osiągalną powtarzalność wyników i niezbędne jest ponowne kilkakrotne poddanie warstwy półprzewodnika organicznego na działanie danej mieszaniny gazowej, aby odtworzyć ustabilizowaną wartość mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent.

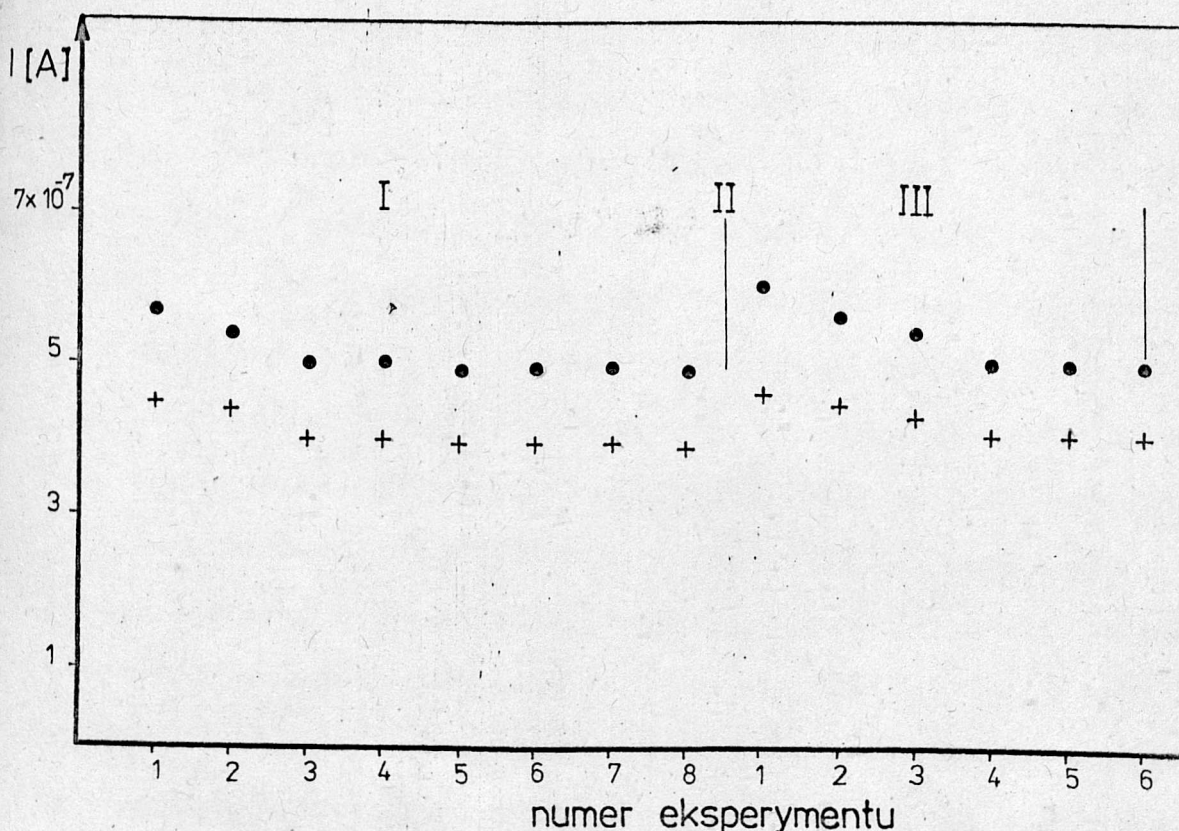
Kolejne badania wykonano, termostatując film CuPc w temperaturze 333 K. Eksperymenty dotyczące tej wartości temperatury rozpoczęto od kilkakrotnego wprowadzania i usuwania z otoczenia warstwy półprzewodnika organicznego mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,011 Tr. Zmierzone w czasie tych eksperymentów charakterystyczne wartości natężenia prądu elek-



Rys. 25. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc po uprzednim 14 godzinnym wygrzewaniu półprzewodnika w powietrzu w temperaturze 343 K uzyskane w warunkach wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 1,1 Tr w temperaturze 343 K

- wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent po każdym 10 minutowym okresie ewakuacji gazów z komórki pomiarowej
- + minimalna wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 1,1 Tr w temperaturze 343 K.

trycznego płynącego przez adsorbent są przedstawione w obszarze I, rys. 26. Bezpośrednio po wielokrotnych ekspozycjach w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,011 Tr w temperaturze 333 K film CuPc przechowywano przez 115 godzin w temperaturze pokojowej w otoczeniu czystego powietrza atmosferycznego (obszar II, rys. 26). Po okresie prze-



Rys. 26. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc po uprzednim osiągnięciu powtarzalnych wyników podczas ekspozycji w mieszaninach powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym odpowiednio 0,011 Tr, 0,11 Tr i 1,1 Tr w temperaturach 357 K oraz 345 K uzyskane w warunkach:

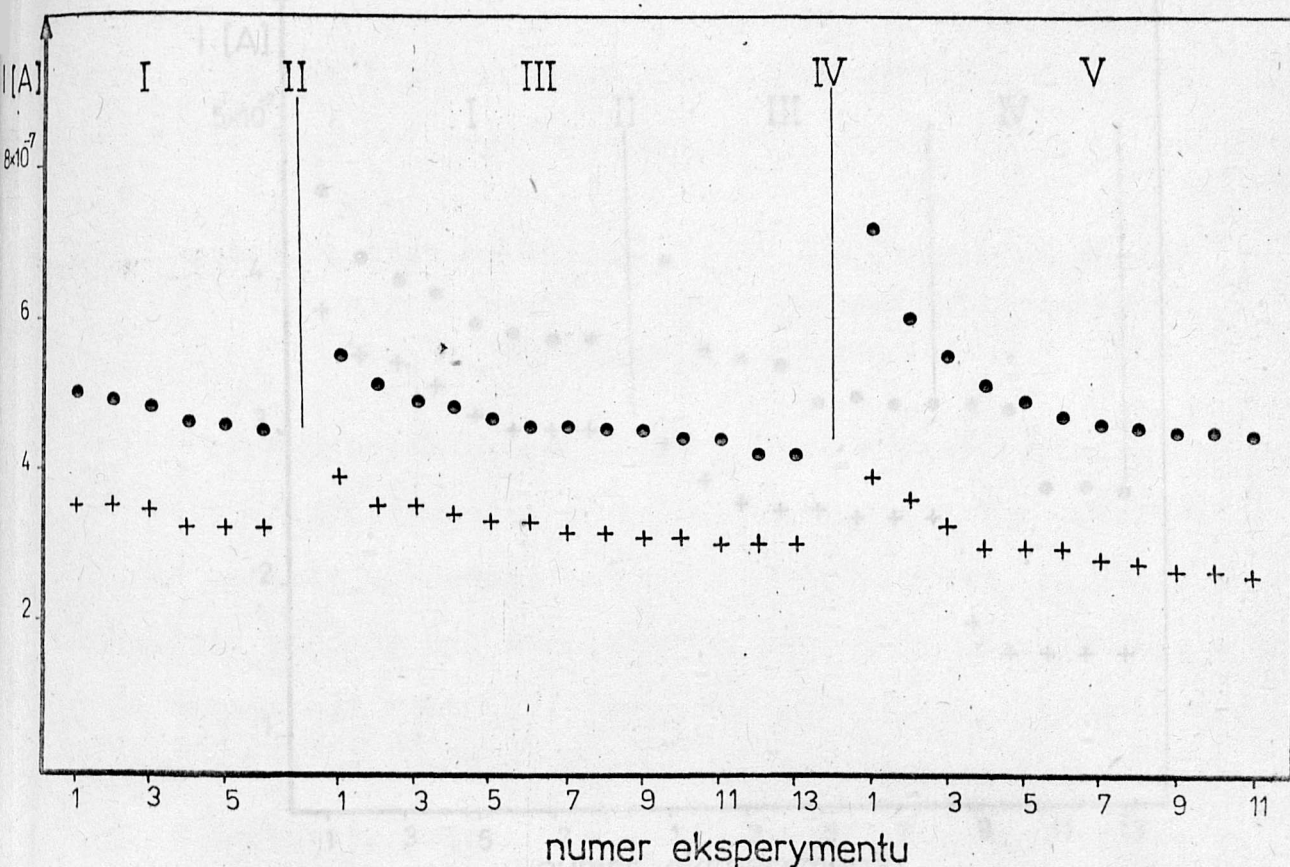
- I wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,011 Tr w temperaturze 333K
- II 115 godzinne przechowywanie w czystym powietrzu atmosferycznym w temperaturze pokojowej
- wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent po każdym 10 minutowym okresie ewakuacji gazów z komórki pomiarowej
- + minimalna wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,011 Tr w temperaturze 333 K.

chowywania badanego półprzewodnika organicznego w otoczeniu czystego powietrza dalsza faza doświadczeń polegała na wielokrotnym powtórzeniu ekspozycji filmu CuPc w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale $0,011 \text{ Tr}$ w temperaturze 333 K . Zmierzone charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w trakcie tej fazy doświadczeń przedstawiono w obszarze III, rys. 26. Analizując całość wyników zilustrowanych na rys. 26 daje się zauważyć, że niezależnie od wartości temperatury, w jakiej znajdowała się badana warstwa półprzewodnika organicznego kilkakrotnie powtórzone eksperymenty polegające na wprowadzeniu i ewakuacji z wnętrza komórki pomiarowej powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale $0,011 \text{ Tr}$ doprowadzały do osiągnięcia stałej wartości minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc.

W temperaturze 333 K adsorbent poddawany był także na działanie mieszanin powietrza i NH_3 , w których ciśnienie parcjale tego ostatniego gazu wynosiło $0,11 \text{ Tr}$ oraz $1,1 \text{ Tr}$. Wyniki tych badań zilustrowano na rys. 27. W obszarze I tego rysunku zamieszczono charakterystyczne wartości natężenia prądu płynącego przez półprzewodnik w czasie eksperymentów, w których do komórki pomiarowej wprowadzono powietrze i NH_3 o ciśnieniu parcjale $0,11 \text{ Tr}$. Eksperymenty te były wykonywane aż do uzyskania powtarzalnych wyników. Po spełnieniu tego wymagania adsorbent poddano wygrzewaniu w powietrzu o temperaturze 333 K przez 18 godzin (obszar II rys. 27). Po upływie tego czasu przystąpiono do ponownego wielokrotnego eksponowania filmu CuPc w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale wynoszącym

0,11 Tr (obszar III rys. 27). Ekspozycje te prowadzono do momentu osiągnięcia stałej wartości mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Po ustabilizowaniu się tej wartości warstwę półprzewodnika organicznego pozostawiono na okres 113 godzin w czystym powietrzu atmosferycznym w temperaturze pokojowej (obszar IV rys. 27), aby następnie rozpocząć eksperymenty polegające na wprowadzaniu ewakuacji z otoczenia filmu CuPc mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 1,1 Tr (obszar V rys. 27). Badania zilustrowane na rys. 27 można podsumować za pomocą wniosków podobnych do tych, które sformułowano przy analizie wcześniej wykonanych doświadczeń, a mianowicie, że powtarzalne wyniki dla takich samych eksperymentów wykonywanych kolejno po sobie otrzymywano dopiero po przeprowadzeniu pewnej liczby ekspozycji w wybranej mieszaninie gazowej. Przechowywanie filmu CuPc pomiędzy poszczególnymi seriami pomiarowymi w powietrzu atmosferycznym w temperaturze pokojowej bądź też wyższej od niej powodowało zakłócenie uzyskanej wcześniej powtarzalności wyników, którą można było ponownie osiągnąć po wykonaniu odpowiedniej liczby ekspozycji w danej mieszaninie gazowej.

Do podobnych wniosków prowadzą również rezultaty badań, w których temperatura warstwy półprzewodnika organicznego wynosiła około 323 K. Zostały one przedstawione na rys. 28. Na ich podstawie można stwierdzić, że powtarzalne wartości mierzonego minimalnego natężenia prądu płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji uzyskiwano po wykonaniu pewnej liczby eksperymentów, zarówno gdy do komórki pomiarowej wprowadzano mieszaninę powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,011 Tr (obszar I

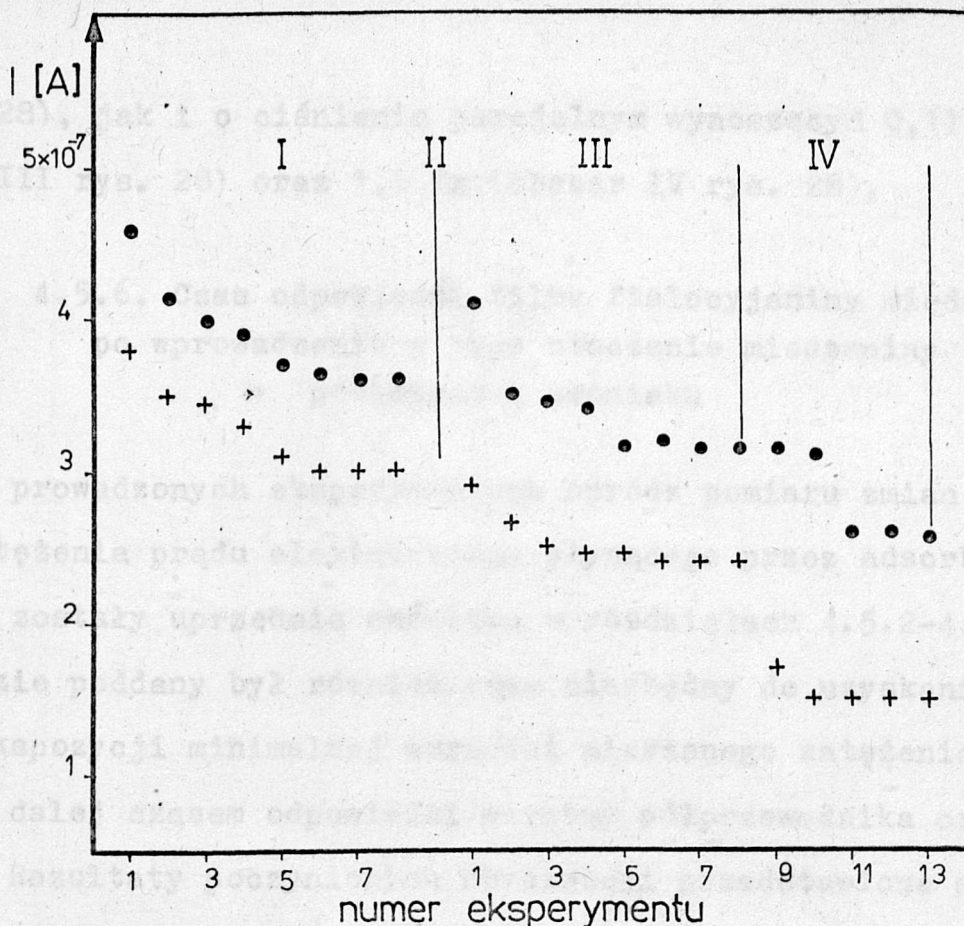


Rys. 27. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc po uprzednim osiągnięciu powtarzalnych wyników podczas ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,011 Tr w temperaturze 333 K uzyskane w warunkach:

- I, III wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,11 Tr w temperaturze 333 K
- II 18 godzinne wygrzewanie w czystym powietrzu atmosferycznym w temperaturze 333 K
- IV 113 godzinne przechowywanie w czystym powietrzu atmosferycznym w temperaturze pokojowej
- V wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 1,1 Tr i temperaturze 333K

• wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent po każdym 10 minutowym okresie ewakuacji gazów z komórki pomiarowej

+ minimalna wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 wprowadzanej do komórki pomiarowej



Rys. 28. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc po uprzednim osiągnięciu powtarzalnych wyników podczas ekspozycji w mieszaninach powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,011 Tr, 0,11 Tr i 1,1 Tr w temperaturze 333 K uzyskane w warunkach:

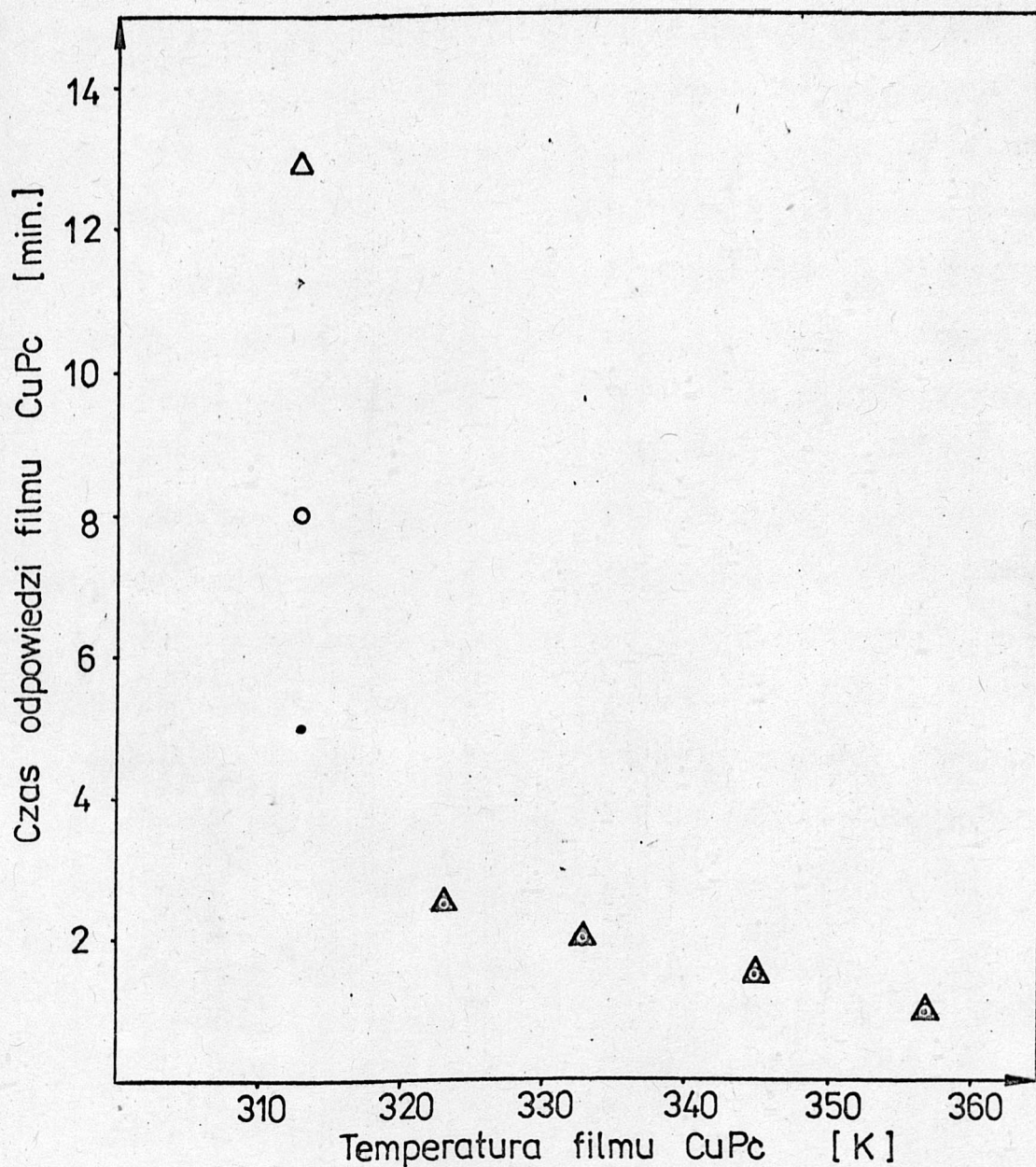
- I wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,011 Tr w temperaturze 323 K
- II 16 godzinne ogrzewanie w czystym powietrzu atmosferycznym w temperaturze 322 K
- III wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,11 Tr w temperaturze 323 K
- IV wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 1,1 Tr w temperaturze 323 K
- wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent po każdym 10 minutowym okresie ewakuacji gazów z komórki pomiarowej
- + minimalna wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 wprowadzonej do komórki pomiarowej

rys. 28), jak i o ciśnieniu parcjalnym wynoszącym 0,11 Tr (obszar III rys. 28) oraz 1,1 Tr (obszar IV rys. 28).

4.5.6. Czas odpowiedzi filmu ftalocyjaniny miedzi
po wprowadzeniu w jego otoczenie mieszaniny
powietrza i amoniaku

W prowadzonych eksperymentach oprócz pomiaru zmian wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent, które zostały uprzednio omówione w rozdziałach 4.5.2-4.5.5 analizie poddany był również czas niezbędny do uzyskania w trakcie ekspozycji minimalnej wartości mierzonego natężenia prądu zwany dalej czasem odpowiedzi warstwy półprzewodnika organicznego. Rezultaty poczynionych obserwacji przedstawione są na rys. 29. Na osi odciętych tego rysunku zaznaczona jest temperatura filmu CuPc w trakcie ekspozycji, na osi rzędnych natomiast czas odpowiedzi warstwy półprzewodnika organicznego po wprowadzeniu w jego otoczenie wybranej mieszaniny gazowej. Zaprezentowane rezultaty obserwacji dotyczą mieszanin powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjalnym odpowiednio równym 0,011 Tr, 0,11 Tr, 1,1 Tr. Na ich podstawie można stwierdzić, że czas odpowiedzi warstwy półprzewodnika organicznego wydłużał się wraz ze zmniejszeniem się temperatury filmu CuPc i zależał także od koncentracji NH_3 w powietrzu kontaktującym się z adsorbentem. Wpływ wielkości stężenia NH_3 na czas odpowiedzi był szczególnie widoczny w niższym zakresie temperatur.

We wszystkich omawianych przypadkach zaobserwowano także wzrost przewodnictwa elektrycznego warstwy półprzewodnika organicznego, który następował po osiągnięciu przez natężenie prądu



Rys. 29. Zależność czasu odpowiedzi filmu CuPc od temperatury dla ekspozycji w mieszaninach powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym:

• 0,011 Tr
 o 0,11 Tr
 Δ 1,1 Tr

du minimum. Szybkość tego wzrostu zależała również od temperatury filmu CuPc, a także od koncentracji NH_3 w mieszaninie, na działanie której poddano adsorbent. Im temperatura była wyższa,

a stężenie mniejsze, tym szybciej następowało narastanie natężenia prądu elektrycznego płynącego przez półprzewodnik. Należy jednak podkreślić, że proces ten był długotrwały, a ponadto po odpowiednio długim czasie (kilka godzin) otrzymano stałą wartość przewodnictwa elektrycznego filmu CuPc. Wartość ta była mniejsza w porównaniu z tą, którą zmierzono, gdy warstwa półprzewodnika organicznego przebywała w powietrzu atmosferycznym pozbawionym NH_3 .

Z przedstawionych w tym rozdziale rezultatów obserwacji wynika, że najbardziej optymalne warunki pracy dla filmu CuPc znajdują się w wyższym zakresie temperatur. Niemniej jednak ze względu na występujące w czasie doświadczeń trudności z utrzymaniem stabilnej temperatury w jej wyższym zakresie postanowiono jednak dalsze badania wykonywać w odpowiednio niższym przedziale temperatur (około 323 K).

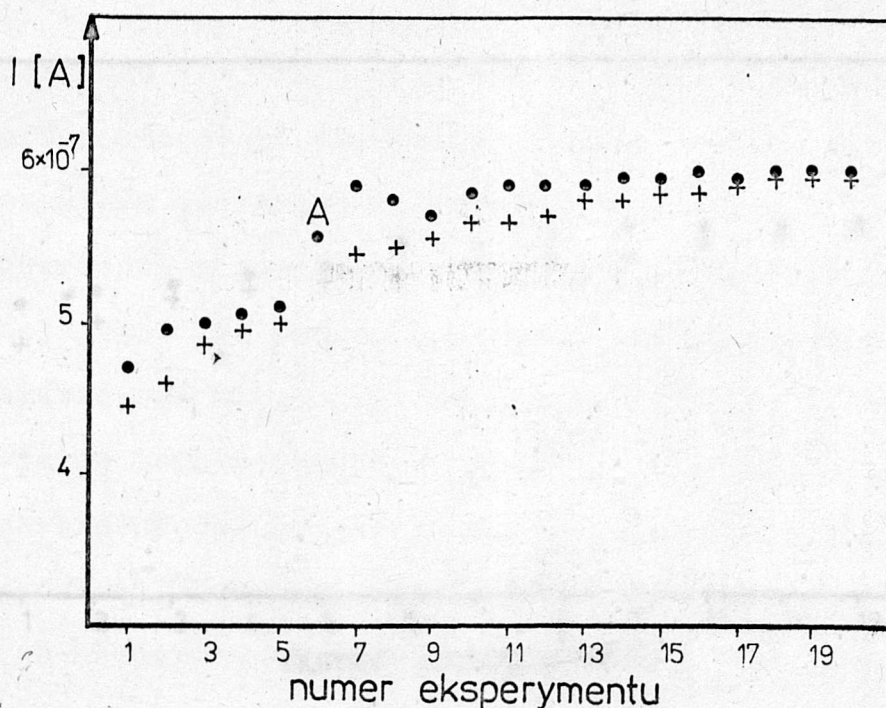
4.5.7. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film ftalocyjaniny miedzi powodowane wielokrotnymi ekspozycjami w czystym powietrzu atmosferycznym

Skutki ekspozycji filmu CuPc w czystym powietrzu atmosferycznym były opisane już częściowo w rozdziałach 4.5.1 oraz 4.5.3 niniejszej pracy. Jednakże w pierwszym z przytoczonych przypadków omówiono doświadczenia, które były wykonane na samym początku badań przed poddaniem warstwy półprzewodnika organicznego działaniu NH_3 . W drugim przypadku ograniczono się wyłącznie do stwierdzenia, że mierzone minimalne natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji było większe w każdym następnym wykonywanym eksperymencie. Nato-

miast na tym etapie pracy postanowiono zbadać dokładnie wpływ ekspozycji filmu CuPc w czystym powietrzu atmosferycznym na mierzone wartości charakterystycznych natężeń prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent, który wcześniej wielokrotnie był w kontakcie z NH_3 . Rezultaty tych badań są zilustrowane na rys. 30 i 31, przy czym na rys. 30 znajdują się wyniki eksperymentów, w których temperatura filmu CuPc była równa 333 K. Natomiast na rys. 31 naniesiono rezultaty doświadczeń, w których temperatura warstwy półprzewodnika organicznego wynosiła 323 K.

W ramach omawianego etapu badań wykonano wiele eksperymentów, które każdorazowo rozpoczynano od ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Zabieg ten trwał 10 minut, po czym mierzono natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Jego wartość jest naniesiona w postaci odnośnej kropki na odpowiednim rysunku. Po wyewakuowaniu gazów z wnętrza komórki pomiarowej wprowadzono w otoczenie CuPc czyste powietrze atmosferyczne. Ekspozycja w tym gazie trwała 3 minuty. W tym czasie mierzono minimalne natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Jego wartość jest naniesiona w postaci odnośnego krzyżyka na odpowiednim rysunku. Po zakończeniu ekspozycji w powietrzu atmosferycznym przystępowano do ponownej ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Czynność ta była jednocześnie początkiem następnego eksperymentu, który był wykonywany według sposobu wyżej przedstawionego.

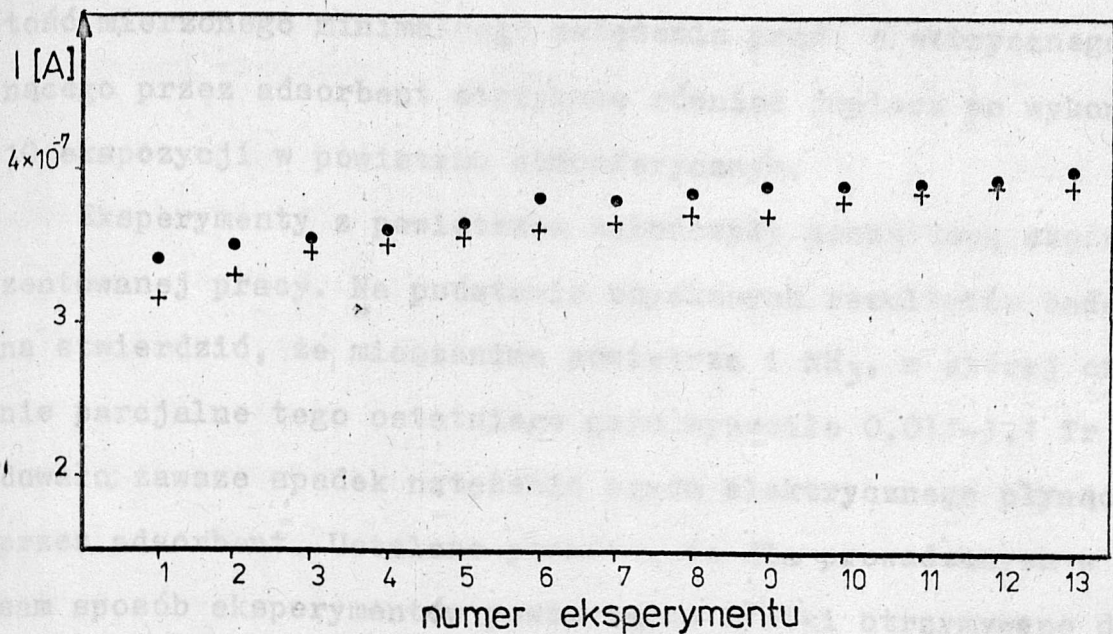
Na podstawie rys. 30 można stwierdzić, że dla pierwszych pięciu ekspozycji w czystym powietrzu atmosferycznym nie udało się uzyskać powtarzalnych wyników. W związku z tym zaprzestano doświadczeń w układzie dynamicznym i pozostawiono warstwę pół-



Rys. 30. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc w temperaturze 333 K kontaktowany uprzednio z mieszaninami powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjalnych 0,011 Tr, 0,11 Tr oraz 1,1 Tr w temperaturach 357 K, 345 K i 333 K uzyskane w warunkach wielokrotnych ekspozycji w powietrzu atmosferycznym:

- A stała wartość natężenia prądu płynącego przez półprzewodnik po jego kilkugodzinnym przechowywaniu w powietrzu w temperaturze 333 K
- wartość natężenia prądu płynącego przez film CuPc po zakończonym 10 minutowym okresie ewakuacji gazów z komórki pomiarowej
- + minimalna wartość natężenia prądu płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji w powietrzu atmosferycznym w temperaturze 333 K

przewodnika organicznego na kilka godzin w otoczeniu powietrza atmosferycznego w temperaturze 333 K. Pozostawienie filmu CuPc w układzie statycznym spowodowało wzrost natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent, przy czym po upływie kilku godzin natężenie to ustabilizowało się na stałym poziomie (punkt A na rys. 30). Wznowiono następnie wykonywanie eksperymentów polegających na wprowadzaniu i usuwaniu czystego powie-



Rys. 31. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc w temperaturze 323 K, który był kontaktowany uprzednio z mieszaninami powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale 0,011 Tr, 0,11 Tr oraz 1,1 Tr w temperaturach 357 K, 345 K, 333 K i 323 K uzyskane w warunkach wielokrotnych ekspozycji w powietrzu atmosferycznym

- wartość natężenia prądu płynącego przez film CuPc po zakończonym 10 minutowym okresie ewakuacji gazów z komórki pomiarowej
- + minimalna wartość natężenia prądu płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji w powietrzu atmosferycznym w temperaturze 323 K

trza atmosferycznego z otoczenia warstwy półprzewodnika organicznego charakteryzowało się brakiem powtarzalnych wyników. Żądaną stabilizację mierzonej wartości minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent otrzymano dopiero po wykonaniu ponad 10 ekspozycji w powietrzu atmosferycznym.

Z brakiem natychmiastowej powtarzalności wyników zetknięto się również, gdy film CuPc utrzymywano podczas doświadczeń w temperaturze 323 K, co jest widoczne na rys. 31. Stałą war-

tość mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent otrzymano również dopiero po wykonaniu 10 ekspozycji w powietrzu atmosferycznym.

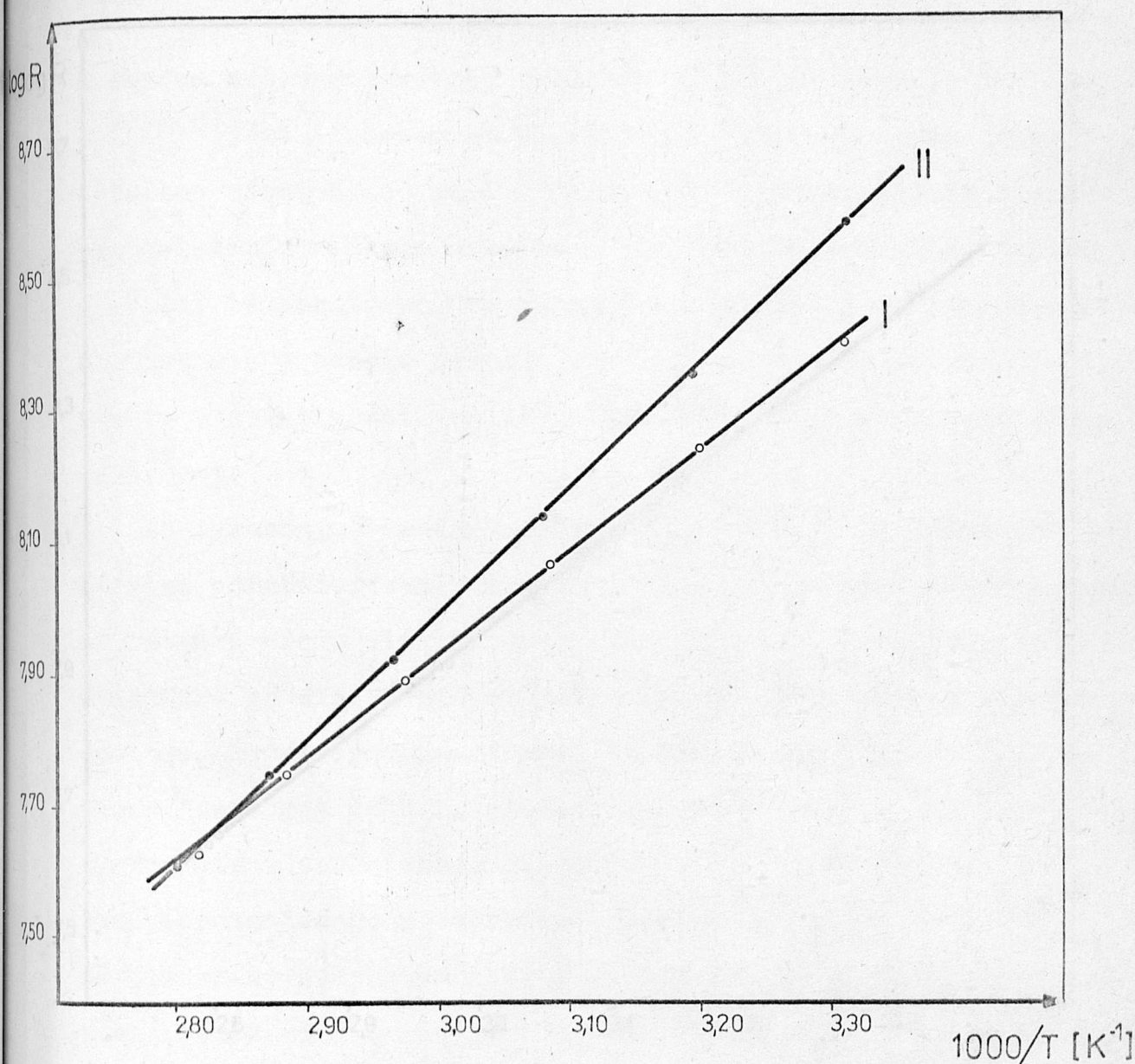
Eksperymenty z powietrzem zakończyły początkową część prezentowanej pracy. Na podstawie uzyskanych rezultatów badań można stwierdzić, że mieszanina powietrza i NH_3 , w której ciśnienie parcjale tego ostatniego gazu wynosiło 0,011-1,1 Tr powodowała zawsze spadek natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Ustalono ponadto, że dla prowadzonych w taki sam sposób eksperymentów powtarzalne wyniki otrzymywano dopiero po wykonaniu pewnej liczby ekspozycji w danej mieszaninie gazowej. Powtarzalność wyników nie była jednak cechą trwałą badanego filmu CuPc. Stwierdzono bowiem, że przechowywanie półprzewodnika w powietrzu bądź też w mieszaninie powietrza i NH_3 powodowało niezbędnym ponowne wielokrotne wprowadzanie, a następnie usunięcie z otoczenia CuPc wybranej mieszaniny, aby otrzymać nie zmieniającą się wartość mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w kolejnych eksperymentach. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń ustalono również, że regenerowanie filmu półprzewodnika polegające na jego 10 minutowym pobycie pod zmniejszonym ciśnieniem nie pozwalało na całkowitą desorpcję znajdujących się na adsorbencie molekuł NH_3 . Konsekwencją tego był brak powtarzalnych wyników w eksperymentach, w których do komórki pomiarowej wprowadzono powietrze atmosferyczne. Po uwzględnieniu tych wniosków postanowiono przystąpić do kolejnego etapu badań.

W czasie przygotowywania filmu CuPc poczyniono założenie,

4.5.8. Badanie możliwości odtworzenia stanu adsorbenta przed ekspozycjami w mieszaninach powietrza i amoniaku

Na początku tej części pracy stwierdzono, że w rezultacie wielokrotnego kontaktu filmu CuPc z mieszaninami powietrza i NH_3 jego przewodnictwo elektryczne, w takich samych warunkach, było kilkakrotnie mniejsze w porównaniu z tym, które było zmierzone, gdy jedynym gazem, jaki wprowadzono do komórki pomiarowej, było powietrze atmosferyczne. Interesujące więc było określenie warunków umożliwiających odtworzenie stanu początkowego warstwy półprzewodnika organicznego. Badania wykonano według sposobu, który został już wcześniej wykorzystany w trakcie przygotowywania filmu CuPc (rozdział 4.3). Sposób ten polegał na wielokrotnym ogrzewaniu i schładzaniu warstwy półprzewodnika organicznego w powietrzu oraz w próżni. Powodowało to m.in. stopniową desorpcję molekuł NH_3 zaadsorbowanych na filmie CuPc i w konsekwencji prowadziło do wzrostu przewodnictwa elektrycznego półprzewodnika. Traktując w ten sposób warstwę CuPc, otrzymano wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent zbliżoną do wartości, która była zmierzona przed poddaniem półprzewodnika organicznego na działanie mieszaniny powietrza i NH_3 . Stwierdzono bowiem, że po 6-krotnym ogrzewaniu i schładzaniu natężenie prądu płynącego przez film CuPc znajdujący się w powietrzu w temperaturze 303 K było równe $4,85 \cdot 10^{-7}$ A. Dla porównania, natężenie prądu elektrycznego płynącego przez półprzewodnik znajdujący się w powietrzu w temperaturze około 302 K, ale przed poddaniem go na działanie NH_3 , wynosiło $4,0 \cdot 10^{-7}$ A. Jak widać są to wartości zbliżone.

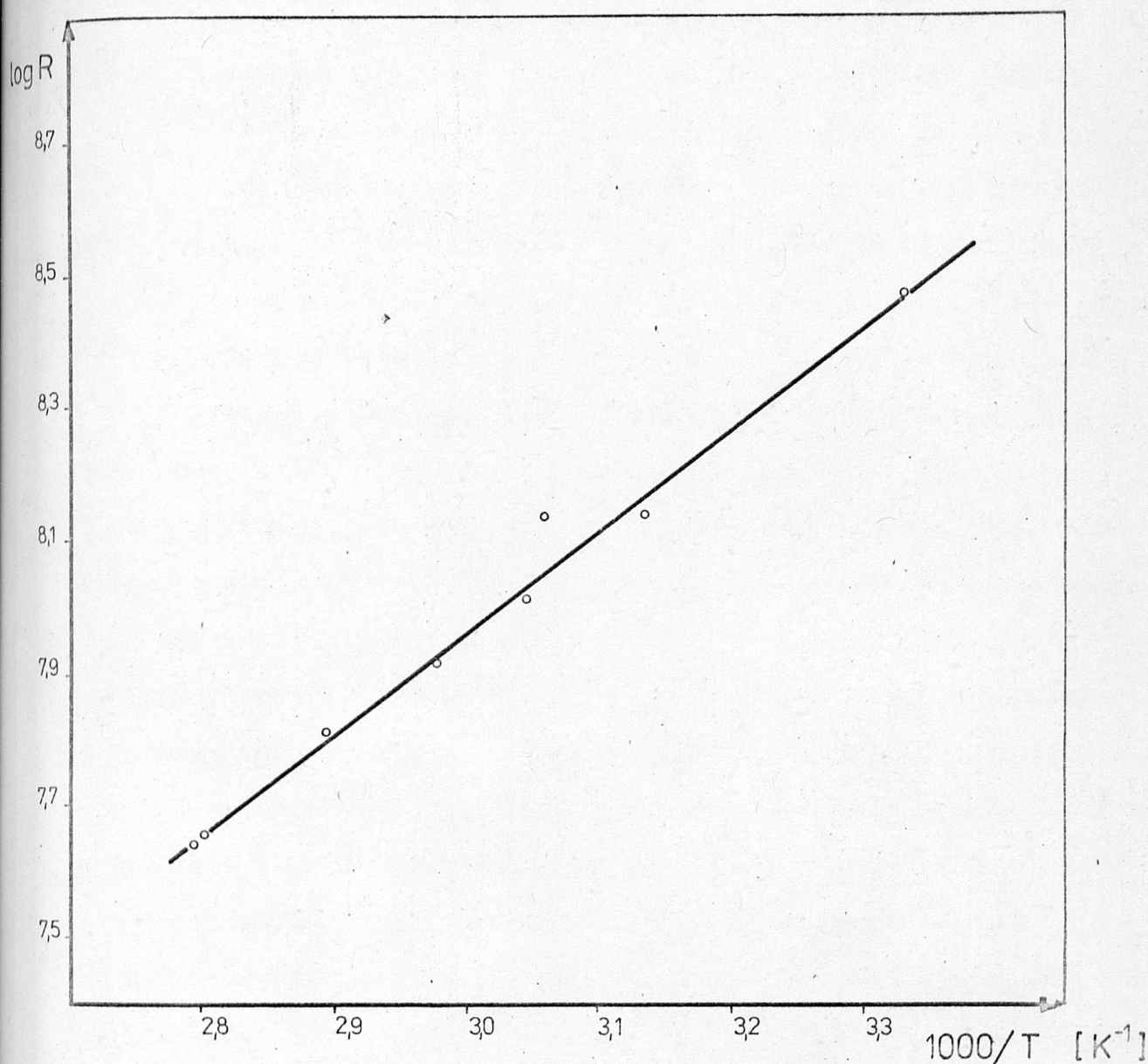
W czasie przygotowywania filmu CuPc poczyniono założenie,



Rys. 32. Wpływ zmian temperatury na wartość oporu elektrycznego filmu CuPc znajdującego się w powietrzu atmosferycznym podczas:

- I - czwartego ogrzewania,
- II - piątego ogrzewania

że jest on dostatecznie dobrze zaadaptowany do wprowadzenia w jego otoczenie powietrza zanieczyszczonego NH_3 , jeżeli jego stan charakteryzuje się stabilnymi w czasie pomiarami natężenia prądu elektrycznego płynącego przez warstwę oraz liniową zależnością $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ (gdzie R jest oporem elektrycznym



Rys. 33. Wpływ zmian temperatury na wartość oporu elektrycznego filmu CuPc znajdującego się w próżni podczas szóstego ogrzewania

filmu CuPc a T jego temperaturą). W związku z tym podczas czwartego i piątego ogrzewania, gdy adsorbent znajdował się w powietrzu atmosferycznym wyznaczono zależność pomiędzy oporem elektrycznym badanego półprzewodnika organicznego a jego temperaturą. Są one przedstawione na rys. 32. Taką samą zależność wyznaczono również dla filmu CuPc podczas szóstego ogrzewania, gdy był on w próżni dynamicznej. Zależność tą pokazano na rys.33.

Z obydwu zaprezentowanych rysunków widać, że funkcja $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ jest liniowa. Na podstawie wykonanych doświadczeń ustalono również, że jeśli tylko badany półprzewodnik organiczny dostatecznie długo znajdował się w powietrzu atmosferycznym, w stałej temperaturze, to można było uzyskać dla niego nie zmieniającą się w czasie wartość przewodnictwa elektrycznego. Świadczy to o stabilności pomiarów natężenia prądu płynącego przez adsorbent.

Po wykazaniu, że funkcja $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ jest liniowa jak również po stwierdzeniu stabilności w czasie mierzonych wartości natężeń prądu elektrycznego, można było uważać, że stan warstwy CuPc po wielokrotnym ogrzewaniu i schładzaniu był podobny do tego, który występował przed poddaniem półprzewodnika na działanie powietrza i NH_3 . Fakt ten oznacza, że przez wielokrotne ogrzewanie i schładzanie filmu CuPc możliwe jest odtworzenie stanu początkowego adsorbenta. Zmiana więc własności elektrycznych warstwy półprzewodnika w efekcie oddziaływania molekuł CuPc z cząsteczkami NH_3 nie jest trwała. Wniosek ten stanowił uzasadnienie dla kontynuacji badań.

4.5.9. Badania powtarzalności mierzonych wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film ftalocyjaniny miedzi w warunkach równowagi adsorpcyjnej

Ten etap pracy rozpoczęto od ewakuacji gazów z komórki pomiarowej, a następnie wprowadzenia do jej wnętrza mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaldym równym 1,1 Tr. Ekspozycja warstwy półprzewodnika organicznego w wymienionej mieszaninie gazowej w temperaturze 355 K trwała 17 godzin. Po upływie tego czasu wyłączono ogrzewanie, a film CuPc pozostawiono w tym samym

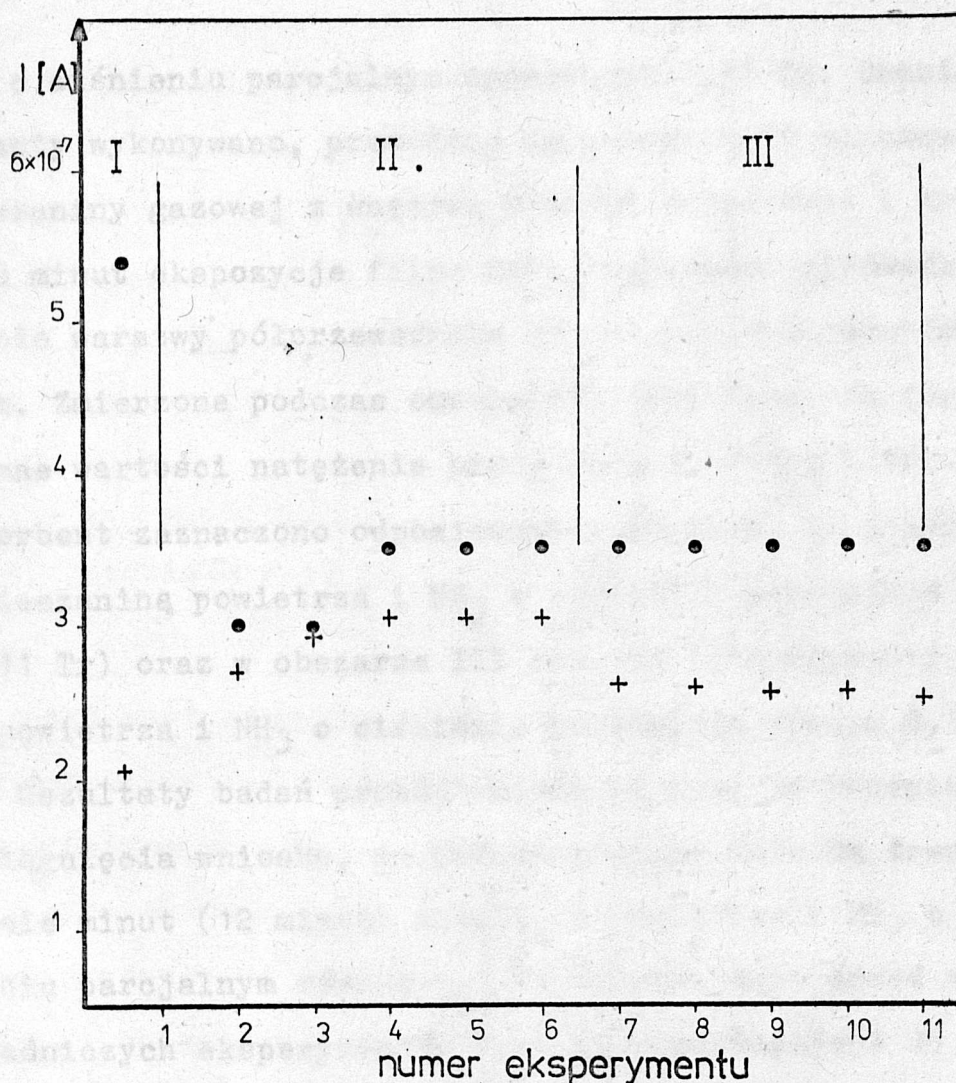
otoczeniu na okres 51 godzin. Tak długotrwałe przechowywanie warstwy półprzewodnika organicznego w nie zmieniających się warunkach spowodowało, że natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent osiągnęło stałą wartość równą $3,6 \cdot 10^{-8}$ A. Po zmierzeniu tej wartości przystąpiono do ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Zabieg ten był prowadzony w temperaturze pokojowej i trwał 14 minut. Jego efektem był wzrost natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent, które po zakończonej ewakuacji gazów z komórki pomiarowej osiągnęło wartość $4,0 \cdot 10^{-8}$ A. Po zmierzeniu tej wartości w otoczenie filmu wprowadzono ponownie mieszaninę powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjalnym równym 1,1 Tr. Wywołało to spadek natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent, który był utrzymywany ciągle w tej samej temperaturze pokojowej (około 299 K). Po upływie 8 minut od chwili rozpoczęcia omawianej ekspozycji mierzone natężenie prądu elektrycznego było równe $2,6 \cdot 10^{-8}$ A, po 12 minutach $2,5 \cdot 10^{-8}$ A, po 20 minutach $2,45 \cdot 10^{-8}$ A, po 28 minutach $2,4 \cdot 10^{-8}$ A by prawie po 17 godzinach osiągnąć stałą wartość wynoszącą $1,08 \cdot 10^{-8}$ A. Jak widać ta stała wartość jest mniejsza w porównaniu z wartością natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent po zakończeniu pierwszej ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjalnym równym 1,1 Tr. Natężenie to chociaż było wówczas także niezmiennie w czasie wynosiło jednak $3,6 \cdot 10^{-8}$ A.

Uzyskiwanie w omawianych doświadczeniach stałej wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc było rezultatem ustalenia się równowagi adsorpcyjnej pomiędzy adsorbentem i adsorbentem. Należy jednak podkreślić, że osiągnięcie rów-

nowagi adsorpcyjnej było niewystarczające do otrzymania powtarzalnych wartości mierzonego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez warstwę półprzewodnika organicznego podczas dwóch kolejnych ekspozycji wykonanych w podobnych warunkach, tzn. w takiej samej pod względem ilościowym i jakościowym mieszaninie gazowej oraz jednakowej temperaturze.

4.5.10. Ocena wpływu jednorazowej ekspozycji filmu ftalocyjaniny miedzi w mieszaninie powietrza z wyższą zawartością amoniaku na powtarzalność uzyskiwanych wyników pomiarów minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez badany adsorbent eksponowany wielokrotnie w mieszaninie powietrza o niższej zawartości amoniaku

Rezultaty badań przedstawione w tym rozdziale pracy zilustrowano na rys. 34. Użyto przy tym symboliki, która została szczegółowo omówiona we wcześniejszych rozdziałach niniejszej pracy. Przedstawione wyniki uzyskano dla filmu CuPc utrzymywanego w temperaturze około 323 K. Badania te rozpoczęto po ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Po tym zabiegu natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent miało wartość przedstawioną w obszarze I, rys. 34. Następnie w otoczenie filmu CuPc wprowadzono mieszaninę powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaldnym równym 1,1 Tr, co spowodowało spadek natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Jego minimalną wartość również zaznaczono w obszarze I rys. 34. Ekspozycja półprzewodnika organicznego w wymienionej mieszaninie gazowej trwała 12 minut. Po jej zakończeniu przystąpiono do wielokrotnego kontaktowania filmu CuPc z mieszaniną powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaldnym równym 0,041 Tr, a następnie z mieszaniną powietrza i



Rys. 34. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc w warunkach:

- I jednorazowej ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 1,1 w temperaturze 323 K
- II wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,011 Tr w temperaturze 323 K
- III wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,11 Tr w temperaturze 323 K
- wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent po zakończonym 10 minutowym okresie ewakuacji gazów z komórki pomiarowej
- + minimalna wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji w odnośnej mieszaninie powietrza i NH_3

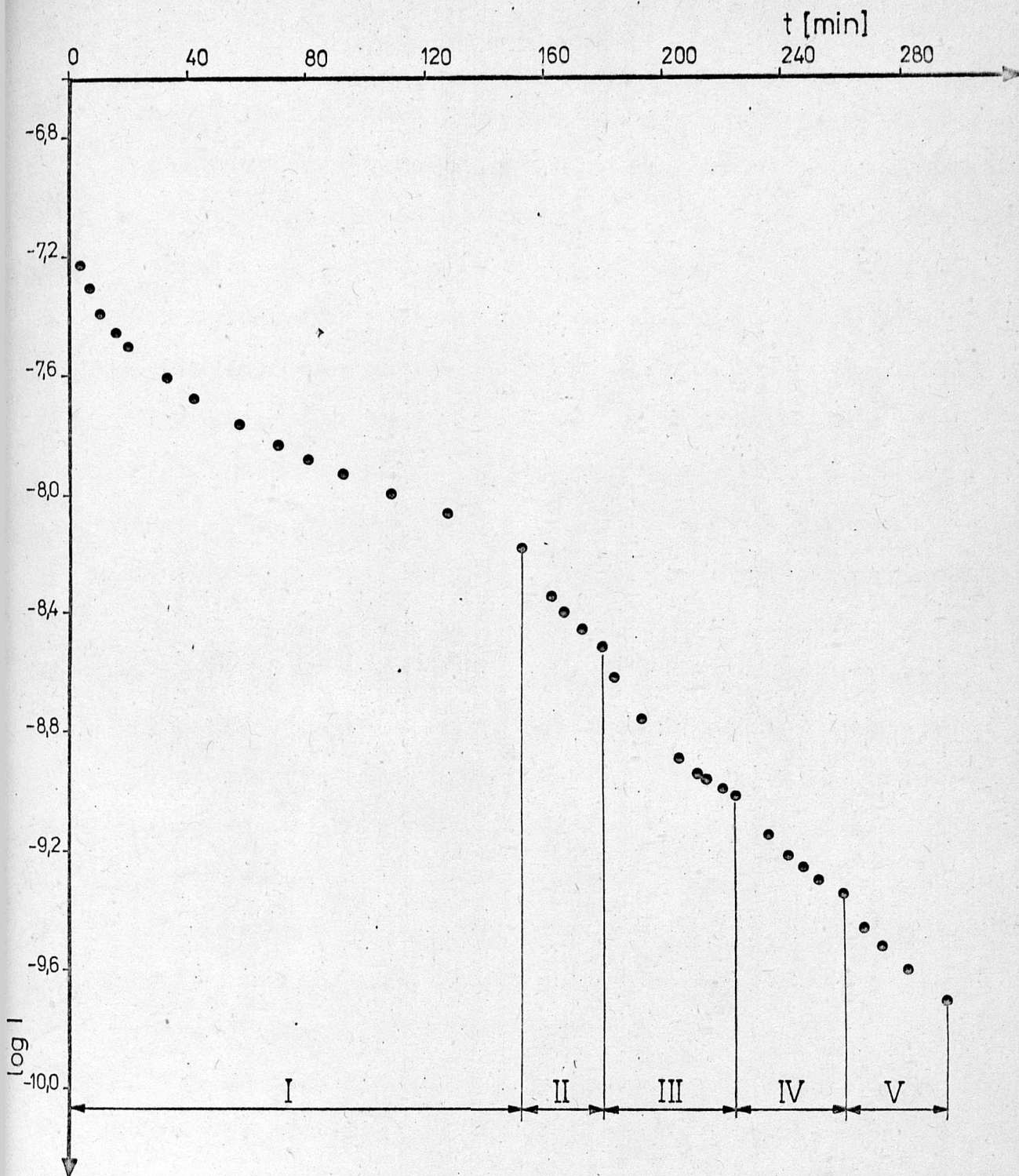
NH_3 o ciśnieniu parcjalnym wynoszącym 0,11 Tr. Omawiane eksperymenty wykonywano, prowadząc na przemian 10 minutowe ewakuacje mieszaniny gazowej z wnętrza komórki pomiarowej i trwające około 3 minut ekspozycje filmu CuPc w okresowo wprowadzanych w otoczenie warstwy półprzewodnika organicznego mieszaninach gazowych. Zmierzone podczas omawianych eksperymentów charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent zaznaczono odpowiednio w obszarze II (eksperymenty z mieszaniną powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjalnym równym 0,011 Tr) oraz w obszarze III rys. 34 (eksperymenty z mieszaniną powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjalnym równym 0,11 Tr).

Rezultaty badań przedstawione na rys. 34 upoważniają do wyciągnięcia wniosku, że poddanie filmu CuPc na trwające kilkanaście minut (12 minut) działanie powietrza i NH_3 o wyższym ciśnieniu parcjalnym równym 1,1 Tr bezpośrednio przed wykonaniem zasadniczych eksperymentów było niewystarczające do uzyskania natychmiastowej powtarzalności wyników podczas ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o niższym ciśnieniu parcjalnym wynoszącym 0,011 Tr i 0,11 Tr. Jednakową wartość mierzonego minimalnego natężenia prądu płynącego przez adsorbent w czasie kolejnych eksperymentów otrzymywano, podobnie jak we wszystkich dotąd omawianych przypadkach, dopiero po wykonaniu pewnej liczby ekspozycji w danej mieszaninie gazowej. W związku z tym pozostało jeszcze do zbadania, w jakim stopniu kontakt warstwy CuPc z czystym NH_3 może wpływać na powtarzalność wartości mierzonego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent podczas eksperymentów polegających na wprowadzaniu i usuwaniu z otoczenia półprzewodnika organicznego mieszaniny powietrza

i NH_3 o ciśnieniu parcjalnym z przedziału 0,011 Tr - 1,1 Tr. Badania te należało jednak poprzedzić doświadczeniami umożliwiającymi określenie przebiegu zmian natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent podczas jego ekspozycji w czystym NH_3 . Rezultaty tych doświadczeń są opisane w następnym rozdziale niniejszej pracy.

4.5.11. Wpływ czystego amoniaku o ciśnieniu parcjalnym z przedziału 2-17 Tr na natężenie prądu elektrycznego płynącego przez badany adsorbent

Przed wprowadzeniem w otoczenie filmu CuPc czystego NH_3 przeprowadzono ewakuację gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Pod zmniejszonym ciśnieniem warstwa półprzewodnika organicznego przebywała do momentu aż natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent znajdujący się w temperaturze pokojowej (około 301 K) osiągnęło stałą wartość równą $1,35 \cdot 10^{-7}$ A. Następnie rozpoczęto doświadczenia polegające na poddawaniu filmu CuPc, utrzymywanego w temperaturze pokojowej, na działanie czystego NH_3 o coraz to większym ciśnieniu parcjalnym. Pierszą ekspozycję wykonano w NH_3 , którego ciśnienie parcjalne wynosiło 2 Tr. Pod wpływem tego gazu natężenie prądu elektrycznego płynącego przez warstwę półprzewodnika organicznego zaczęło spadać. Jest to zilustrowane w obszarze I rys. 35. Na osi rzędnych tego rysunku przedstawiono logarytm natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent, na osi odciętych natomiast zaznaczono czas wyrażony w minutach, jaki upłynął od chwili wprowadzenia NH_3 do wnętrza komórki pomiarowej aż do momentu wykonania danego pomiaru. Na podstawie rozkładu punktów pomiarowych znajdujących się



Rys. 35. Zależność natężenia prądu płynącego przez film CuPc od czasu trwania ekspozycji w NH_3 dla różnych ciśnień parcyjnych tego gazu:

- I ciśnienie parcyjne NH_3 było równe 2 Tr
- II ciśnienie parcyjne NH_3 było równe 6 Tr
- III ciśnienie parcyjne NH_3 było równe 8 Tr
- IV ciśnienie parcyjne NH_3 było równe 12 Tr
- V ciśnienie parcyjne NH_3 było równe 17 Tr

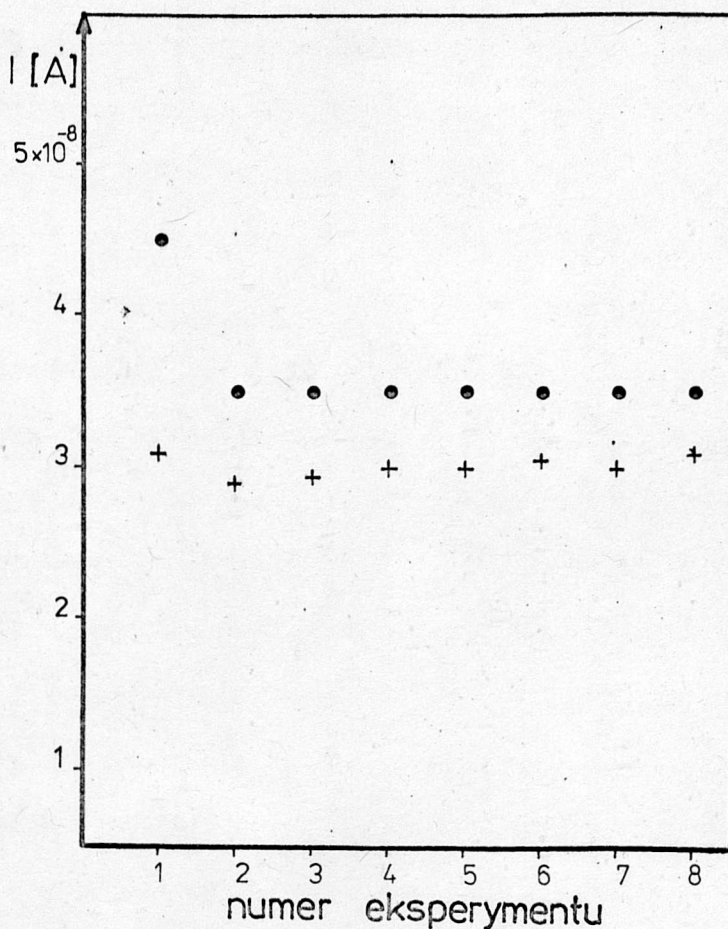
w obszarze I rys. 35 można stwierdzić, że natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent wolno dążyło do osiągnięcia pewnej stałej wartości odpowiadającej stanowi równowagi adsorpcyjnej pomiędzy NH_3 a filmem CuPc. W związku z tym, że celem tego etapu pracy nie było osiągnięcie równowagi adsorpcyjnej pomiędzy badanym adsorbentem i adsorbatem, po poznaniu charakteru zmian natężenia prądu płynącego przez warstwę półprzewodnika organicznego w wyniku kontaktu z NH_3 o ciśnieniu parcjalnym równym 2 Tr, postanowiono wpuścić do wnętrza komórki pomiarowej dodatkową ilość tego gazu tak, aby w sumie jego ciśnienie parcjalne wynosiło 6 Tr. Pod wpływem dodatkowej ilości NH_3 natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent zaczęło szybciej spadać, co można zauważyć na podstawie rozkładu wyników przedstawionych na obszarze II rys. 35. Dla tego przypadku również zaobserwowano powolne dążenie mierzonego natężenia prądu elektrycznego do osiągnięcia stałej wartości. Podobne zjawisko zaobserwowano także po kolejnym zwiększeniu ciśnienia parcjalnego NH_3 znajdującego się w komórcie pomiarowej do wartości 8 Tr (obszar III rys. 35), 12 Tr (obszar IV rys. 35) i 17 Tr (obszar V rys. 35). Nie stwierdzono jednak w żadnym z badanych przypadków natychmiastowego osiągnięcia przez przewodnictwo elektryczne filmu CuPc stałej wartości. Po ustaleniu tego faktu przzerwano ekspozycję warstwy półprzewodnika organicznego w czystym NH_3 .

4.5.12. Ocena wpływu ekspozycji filmu ftalocyjaniny miedzi w czystym amoniaku o ciśnieniu parcjalnym z przedziału 2 Tr-17 Tr na powtarzalność pomiarów wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent podczas eksperymentów polegających na wprowadzaniu i ewakuacji z otoczenia półprzewodnika wybranej mieszaniny gazowej

Badania, których cel został przedstawiony w tytule niniejszego rozdziału, rozpoczęto od trwającej 10 minut ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Zabieg ten prowadzono w temperaturze pokojowej, a jego rezultatem był wzrost natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent od wartości równej $2,0 \cdot 10^{-10}$ A zmierzonej pod koniec ekspozycji CuPc w czystym NH_3 o ciśnieniu parcjalnym wynoszącym 17 Tr do wartości $5,3 \cdot 10^{-10}$ A zmierzonej po 10 minutowym przechowywaniu półprzewodnika organicznego pod zmniejszonym ciśnieniem. Wprowadzone następnie do komórki pomiarowej czyste powietrze atmosferyczne nie zahamowało wzrostu natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Po 43 godzinym przechowywaniu filmu CuPc w wymienionych wyżej warunkach jego wartość wynosiła $5,15 \cdot 10^{-9}$ A.

Wykonane na wstępie eksperymenty polegały na wprowadzaniu i ewakuacji z otoczenia półprzewodnika organicznego utrzymywanego w temperaturze około 302 K mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjalnym równym odpowiednio 0,011 Tr i 0,11 Tr. Na podstawie uzyskanych pomiarów stwierdzono, że zbyt duża ilość NH_3 zaadsorbowana na powierzchni filmu CuPc jako pozostałość po wcześniejszej ekspozycji w tym gazie skutecznie uniemożliwiała otrzymanie powtarzalnych wartości mierzonego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. W związku z tym warstwę CuPc ponownie pozostawiono w otoczeniu powietrza

atmosferycznego w temperaturze pokojowej tym razem jednak na okres 18 godzin. Po upływie tego czasu adsorbent ogrzano do temperatury około 314 K, a następnie wykonano serie eksperymentów, których rezultaty zilustrowano na rys. 36. Eksperymenty te rozpoczęto od ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Gdy natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent było równe $4,5 \cdot 10^{-8}$ A, w otoczenie filmu CuPc wprowadzono mieszaninę powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjalelnym wynoszącym 0,11 Tr, co wywołało spadek mierzonego prądu. Minimalne natężenie tego prądu przedstawiono na rys. 36 w postaci odnośnego krzyżyka. Po uzyskaniu tego minimum wyewakuowano gazy z komórki pomiarowej. Założono przy tym jednak, że adsorbent będzie przechowywany pod zmniejszonym ciśnieniem aż natężenie prądu płynącego przez półprzewodnik organiczny osiągnie poziom $3,5 \cdot 10^{-8}$ A. Począwszy bowiem od tego doświadczenia postanowiono zmienić parametr wyznaczający każdorazowo moment zakończenia ewakuacji gazów z otoczenia filmu CuPc. W dotychczas omawianych badaniach moment ten określano na podstawie wybranego czasu trwania procesu ewakuacji gazów. Pomiar czasu jest jednak niezbyt wygodnym parametrem i z praktycznego punktu widzenia postanowiono zastąpić go innym. W realizacji tego zamierzenia wykorzystano zjawisko polegające na tym, że po osiągnięciu powtarzalnych wartości mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent podczas ekspozycji w wybranej mieszaninie gazowej uzyskiwano również powtarzalne wartości natężenia prądu elektrycznego mierzonego po zakończeniu ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Na podstawie tego spostrzeżenia wyciągnięto wniosek, że sygnałem do zakończenia przetrzymywania filmu CuPc pod zmniejs-



Rys. 36. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc w temperaturze 314 K kontaktowany uprzednio z czystym NH_3 o ciśnieniu parcjaldnym równym 17 Tr, a następnie przechowywany w powietrzu atmosferycznym w temperaturze pokojowej używane w warunkach wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaldnym równym 0,11 Tr

- wartość natężenia prądu płynącego przez film CuPc po zakończonym 10 minutowym okresie ewakuacji gazów z komórki pomiarowej
- + minimalna wartość natężenia prądu płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaldnym równym 0,11 Tr w temperaturze 314 K

szonym ciśnieniem może być również odpowiednio dobrana wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie procesu ewakuacji gazów. Wartość tę postanowiono wybierać w wyniku porównywania przebiegu zmian natężenia prądu elektrycz-

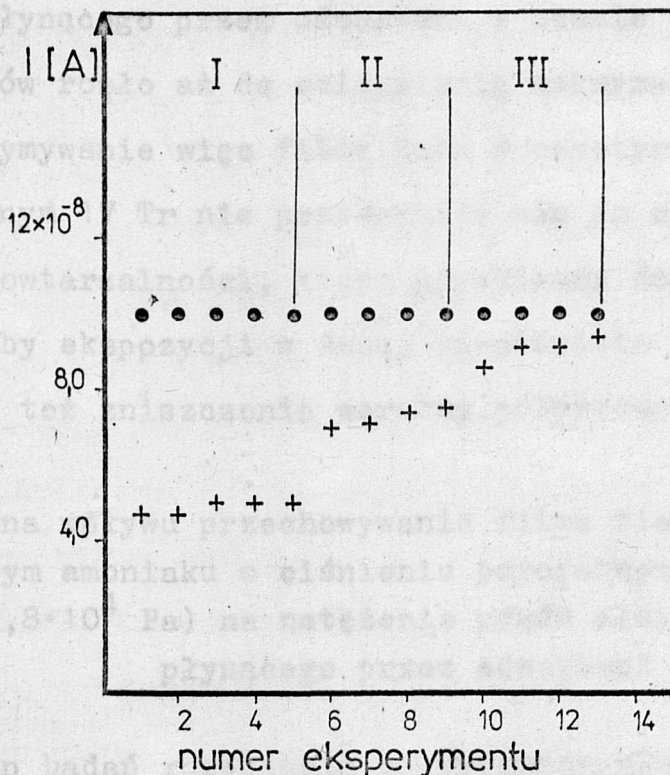
nego płynącego przez warstwę półprzewodnika organicznego podczas kolejnych ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej przeprowadzonych po skończonych ekspozycjach w danej mieszaninie gazowej. Przyjęto, że czas trwania tych ewakuacji nie powinien przekraczać nigdy 15 minut i nie powinien być krótszy niż 3 minuty. Wprowadzenie tych ograniczeń było spowodowane po pierwsze tym, że zbyt długi okres przetrzymywania filmu CuPc w próżni dynamicznej przekreśliłby możliwość praktycznego zastosowania opracowywanej metody regeneracji warstwy półprzewodnika organicznego, natomiast zbyt krótki okres czasu przechowywania CuPc pod zmniejszonym ciśnieniem nie pozwalał, jak to wynikało z poczynionych obserwacji, na dokładne usunięcie z wnętrza komórki pomiarowej gazów, które zostały tam wcześniej wprowadzone. Na podstawie porównania przebiegu zmian natężenia prądu elektrycznego płynącego przez półprzewodnik podczas kolejnych ewakuacji gazów z komórki pomiarowej starano się wybrać taką wartość natężenia prądu elektrycznego, którą zawsze można byłoby uzyskiwać w kolejnych ewakuacjach gazów spełniających wymienione wyżej warunki czasowe.

W omawianym doświadczeniu postanowiono właśnie, że półprzewodnik organiczny będzie przechowywany w próżni dynamicznej tak długo, aż rosnące natężenie prądu elektrycznego osiągnie wartość $3,5 \cdot 10^{-8}$ A. Po uzyskaniu tej wartości badany adsorbent ponownie poddano na działanie mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaldnym wynoszącym 0,11 Tr, aby następnie zmierzyć minimalne natężenie prądu elektrycznego płynącego przez warstwę półprzewodnika organicznego. Tego rodzaju eksperymenty powtarzano jeszcze kilkakrotnie, a z otrzymanych rezultatów wyciągnięto

wniosek, że powtarzalne wartości mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego uzyskano dopiero po wykonaniu pewnej liczby ekspozycji w danej mieszaninie gazowej.

Zagadnienie powtarzalności wyników postanowiono zbadać również w eksperymentach polegających na wprowadzaniu i ewakuowaniu z otoczenia filmu CuPc utrzymywanego w temperaturze około 323 K mieszanin powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym odpowiednio 1,1 Tr, 0,11 Tr, 0,011 Tr. Otrzymane wyniki w tych doświadczeniach przedstawiono odpowiednio w obszarach I, II i III rys. 37. Każdy eksperyment rozpoczynano od wytworzenia wózków filmu CuPc próżni dynamicznej. Adsorbent przebywał pod zmniejszonym ciśnieniem aż rosnące natężenie prądu elektrycznego płynącego przez półprzewodnik organiczny osiągnęło wartość $1,0 \cdot 10^{-7}$, którą wybrano na parametr wyznaczający moment zakończenia przechowywania CuPc w próżni. Jest ona zaznaczona na rys. 37 w postaci odnośnej kropki. Po każdorazowym uzyskaniu tej wartości do wnętrza komórki pomiarowej wprowadzano żadaną mieszaninę gazową. Amoniak znajdujący się w niej powodował, że natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent spadało aż do osiągnięcia pewnej minimalnej wartości, którą mierzono. Jest ona zaznaczona za pomocą odnośnego krzyżyka na rys. 37. Po zakończeniu trwającej 3 minuty ekspozycji w danej mieszaninie gazowej rozpoczynano następny eksperyment od ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Dalszy przebieg tego eksperymentu odbywał się według schematu wyżej już opisanego.

Na podstawie rezultatów badań przedstawionych na rys. 37 można stwierdzić, że w efekcie wykonywania ekspozycji w danej mieszaninie gazowej mierzone minimalne natężenie prądu elek-



Rys. 37. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc po uprzednim kontakcie półprzewodnika z czystym NH_3 o ciśnieniu parcyjnym równym 17 Tr oraz po wielogodzinnym przechowywaniu w czystym powietrzu atmosferycznym w temperaturze pokojowej uzyskane w warunkach:

- I wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcyjnym równym 1,1 Tr w temperaturze 323 K
- II wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcyjnym równym 0,11 Tr w temperaturze 323 K
- III wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcyjnym równym 0,011 Tr w temperaturze 323 K

- wartość natężenia prądu elektrycznego wyznaczająca moment zakończenia przechowywania filmu CuPc w próżni
- + wartość minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent podczas ekspozycji w mieszaninie gazowej wprowadzonej do komórki pomiarowej

trycznego płynącego przez adsorbent w czasie poszczególnych eksperymentów rosło aż do osiągnięcia maksymalnej stałej wartości. Przetrzywanie więc filmu CuPc w czystym NH_3 o ciśnieniu parcyjnym równym 17 Tr nie przyczyniło się do otrzymania natychmiastowej powtarzalności, którą uzyskiwano dopiero po wykonaniu pewnej liczby ekspozycji w danej mieszaninie gazowej ani nie spowodowało też zniszczenia warstwy półprzewodnika organicznego.

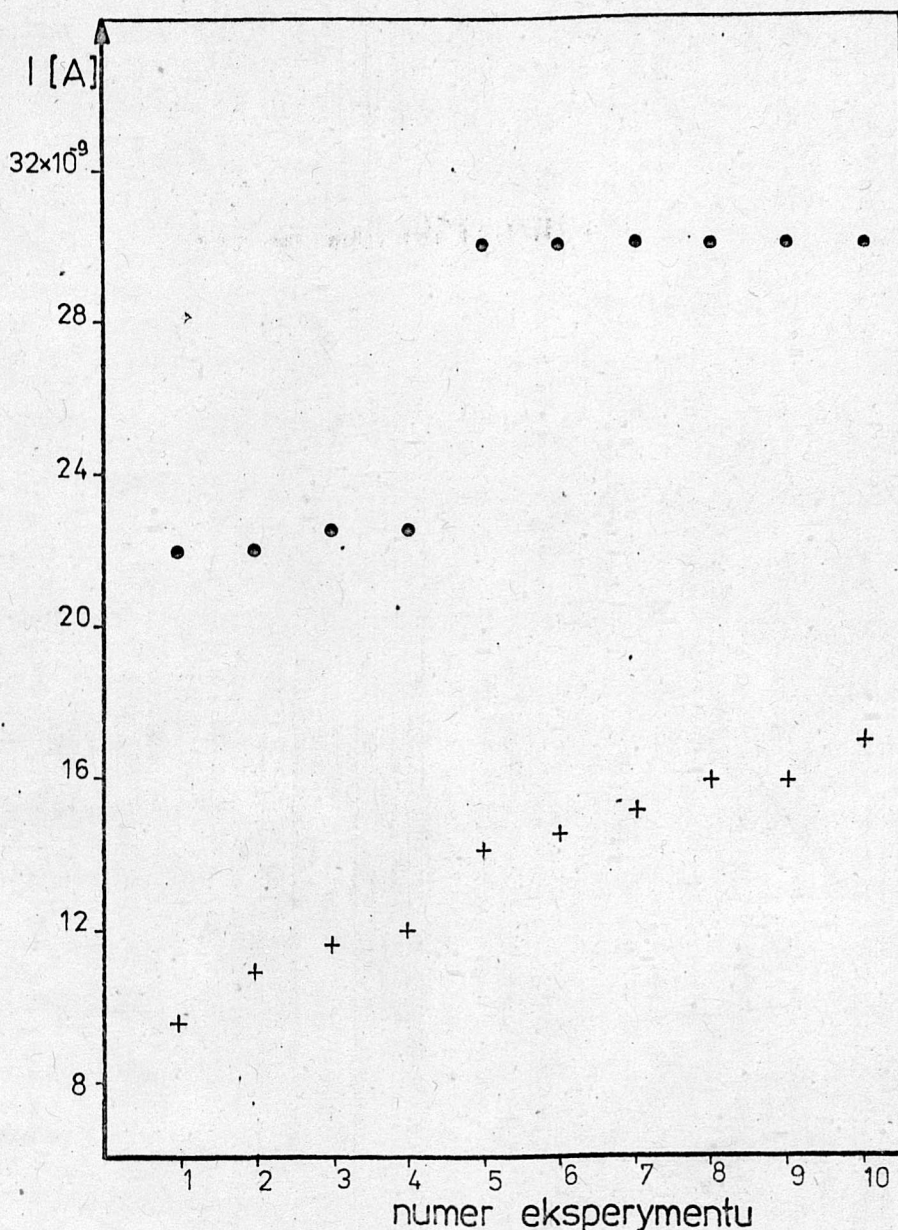
4.5.13. Ocena wpływu przechowywania filmu ftalocyjaniny miedzi w czystym amoniaku o ciśnieniu parcyjnym równym 734 Tr ($9,8 \cdot 10^4$ Pa) na natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent

Ten etap badań rozpoczęto od wypompowywania z komórki pomiarowej znajdujących się tam gazów, po czym pozostawiono film CuPc pod zmniejszonym ciśnieniem. Stwierdzono, że natężenie prądu elektrycznego płynącego przed adsorbent znajdujący się w próżni w temperaturze pokojowej (około 297 K) nie zmieniło się i wynosiło $3,2 \cdot 10^{-8}$ A. Natężenie to natychmiast zmniejszyło się po wprowadzeniu do komórki pomiarowej czystego NH_3 , którego ciśnienie parcyjne było równe 734 Tr (około $9,8 \cdot 10^4$ Pa). Minimalna wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent została bardzo szybko osiągnięta i wynosiła ona $4,5 \cdot 10^{-11}$ A. Półprzewodnik organiczny przebywał w otoczeniu NH_3 o ciśnieniu parcyjnym 734 Tr przez 27 minut. Po upływie tego czasu przystąpiono do ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. W czasie tego zabiegu nie zaobserwowano zmiany wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez warstwę CuPc. Zmiany takiej nie stwierdzono również po wprowadzeniu w otoczenie półprzewodnika

organicznego powietrza atmosferycznego i przechowywania filmu CuPc przez 2 godziny w tym otoczeniu. W związku z tym pojawiło się pytanie, czy po kontakcie półprzewodnika z NH_3 o ciśnieniu parcjaleńym równym 734 Tr zmiany własności elektrycznych CuPc będą odwracalne, jak to miało miejsce w przypadku ekspozycji w NH_3 o ciśnieniu parcjaleńym wynoszącym 17 Tr i mniej.

Badania tego problemu rozpoczęto od wygrzewania półprzewodnika w temperaturze 319 K, w powietrzu atmosferycznym. Efektem tego zabiegu był wzrost przewodnictwa elektrycznego filmu CuPc. Po 19 godzinnym przechowywaniu półprzewodnika w powietrzu atmosferycznym w temperaturze 319 K natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent zwiększyło się z $4,7 \cdot 10^{-10}$ A do $4,1 \cdot 10^{-9}$ A, a więc wzrost był prawie o jeden rząd. Można więc stwierdzić na podstawie przedstawionego doświadczenia, że w rezultacie poddania warstwy półprzewodnika organicznego na działanie NH_3 o ciśnieniu parcjaleńym równym 734 Tr nie nastąpiła trwała zmiana przewodnictwa elektrycznego filmu CuPc.

Następne zagadnienie, jakie zbadano, dotyczyło charakteru zmian natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent podczas eksperymentów polegających na wprowadzaniu i usuwaniu mieszaniny powietrza i NH_3 z otoczenia CuPb. Jako przykładową mieszaninę wybrano powietrze i NH_3 o ciśnieniu parcjaleńym równym 0,11 Tr. Temperatura półprzewodnika w czasie tych eksperymentów była równa około 323 K. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rys. 38. Każdy eksperyment rozpoczynano podobnie, jak wcześniej już opisane, od ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Film CuPc przebywał pod zmniejszonym ciśnieniem aż natężenie prądu płynącego przez adsorbent osiągnęło wybraną war-



Rys. 38. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc po uprzednim kontakcie z NH_3 o ciśnieniu parcyjnym równym 734 Tr oraz po wielogodzinnym przechowywaniu w czystym powietrzu w temperaturze 319 K, uzyskane w warunkach wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcyjnym równym 0,11 Tr w temperaturze 323 K

- wartość natężenia prądu elektrycznego wyznaczająca moment zakończenia przechowywania filmu CuPc w próżni
- + wartość minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent podczas ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcyjnym równym 0,11 Tr w temperaturze 323 K

tość, która jest przedstawiona na rys. 38 w postaci odnośnej kropki. Po uzyskaniu tej wartości wprowadzano w otoczenie CuPc mieszaninę powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaldnym równym 0,11 Tr. Powodowało to spadek natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Jego minimalną wartość zaznaczono na rys. 38 za pomocą odnośnego krzyżyka. Po zakończeniu trwającej trzy minuty ekspozycji przystępowano do kolejnej ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej, rozpoczynając tym samym następny eksperyment.

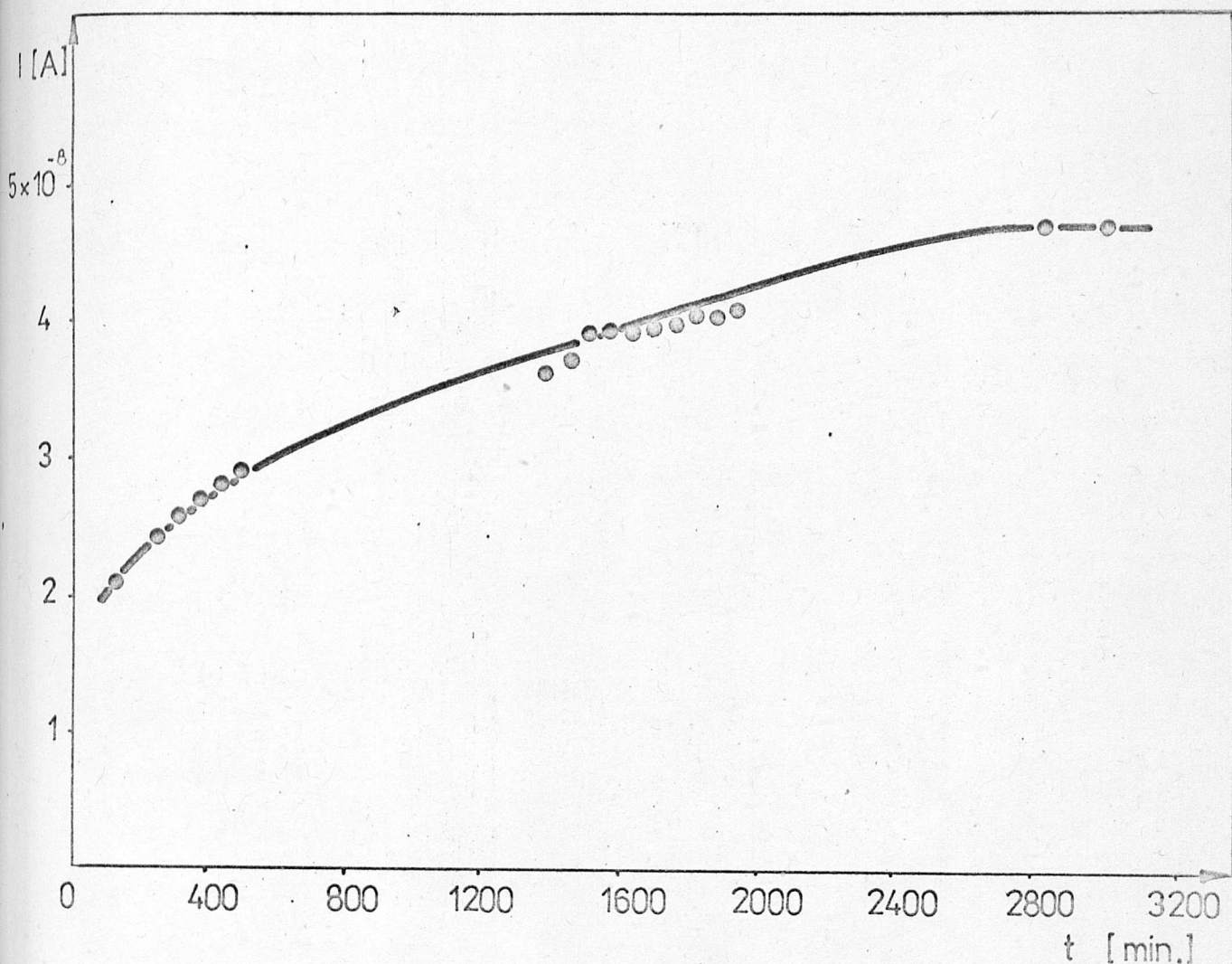
Na rysunku 38 oprócz prezentacji wyników badań przedstawiono również sposób, w jaki była wybierana wartość natężenia prądu elektrycznego, na podstawie której wyznaczano moment zakończenia przetrzymywania filmu CuPc w próżni dynamicznej. Dla pierwszych dwóch eksperymentów ustalono, że półprzewodnik organiczny będzie znajdować się pod zmniejszonym ciśnieniem aż natężenie prądu płynącego przez adsorbent osiągnie wartość równą $2,2 \cdot 10^{-8}$ A. W praktyce jednak wartość tę uzyskiwano w bardzo krótkim czasie, około 3 minut i dlatego na podstawie informacji podanych w rozdziale 4.5.12 można było sądzić, że NH_3 nie został całkowicie usunięty z wnętrza komórki pomiarowej. W związku z tym postanowiono, że film CuPc powinien przebywać w próżni dynamicznej aż natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent będzie nieco wyższe, np. $2,25 \cdot 10^{-8}$ A. Stwierdzono jednak, że również i w tym przypadku nie było możliwe całkowite wyewakuowanie gazów z wnętrza komórki pomiarowej ponieważ wybraną wartość natężenia prądu elektrycznego uzyskiwano też zbyt szybko. Dlatego też przyjęto, że półprzewodnik organiczny powinien być przetrzymywany pod zmniejszonym ciśnieniem aż do chwili

li, gdy natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent osiągnie wartość równą $3,0 \cdot 10^{-8}$ A. Stwierdzono jednak, że wprowadzie dla tej wybranej wartości CuPc wystarczająco długo przebywał w próżni dynamicznej, ale podobnie jak w przypadku wartości $2,2 \cdot 10^{-8}$ A i $2,25 \cdot 10^{-8}$ A nie udało się uzyskać powtarzalnej wartości mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego. Na rysunku 38 widać ponadto, że wartość ta była większa w każdej kolejnej wykonywanej ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,11 Tr.

Taki charakter zmian natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent sugerował, że film CuPc powinien być poddany zabiegowi, który pozwoliłby na usunięcie nadmiernej ilości NH_3 zaadsorbowanej na powierzchni półprzewodnika organicznego, co umożliwiłoby otrzymanie powtarzalnych wartości mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego.

4.5.14. Wpływ wygrzewania i ochładzania filmu ftalocyjaniny miedzi w powietrzu poddanego uprzednio działaniu amoniaku o ciśnieniu parcjale równym 734 Tr

Na początku tego zabiegu film ftalocyjaniny miedzi wygrzano w temperaturze około 320 K w powietrzu atmosferycznym. Zmiany natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie jego wygrzewania są zilustrowane na rys. 39, na którym na osi odciętych zaznaczono czas wygrzewania. Natomiast na osi rzędnych przedstawiono natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Na podstawie rys. 39 można stwierdzić, że wygrzewanie filmu CuPc w powietrzu atmosferycznym w temperaturze 320 K powodowało nieliniowy wzrost natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent, przy czym po upływie około 2800 minut



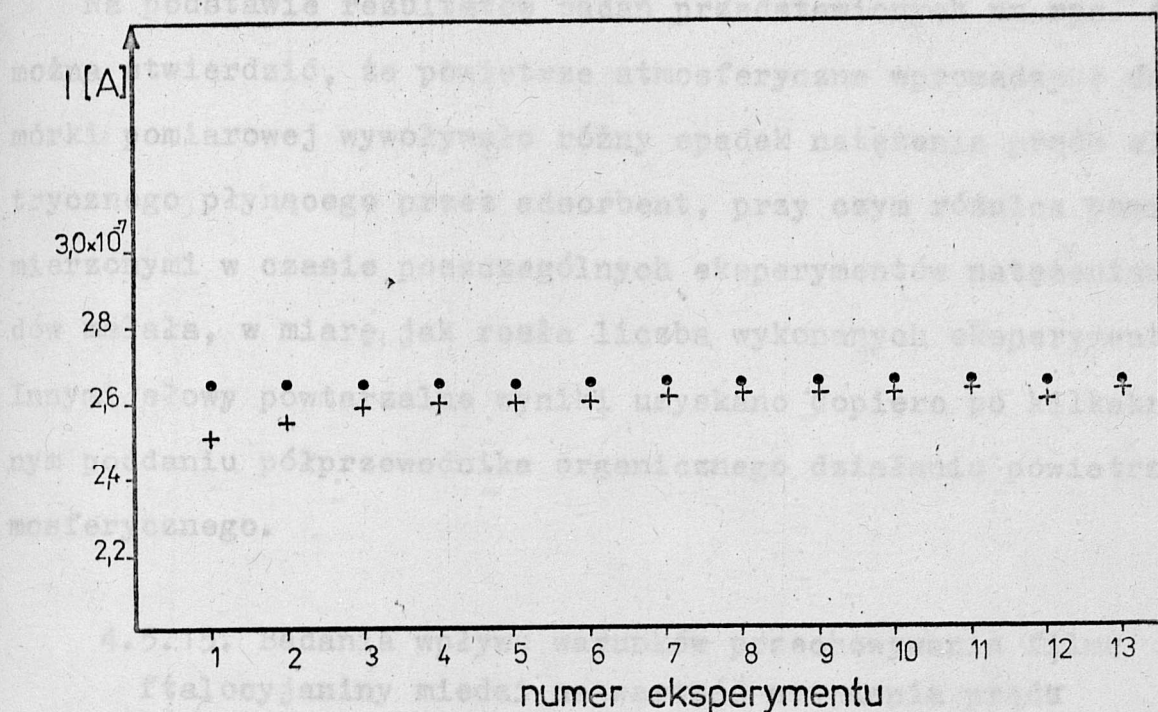
Rys. 39. Wpływ czasu wygrzewania w powietrzu w temperaturze około 320 K na natężenie prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc, który uprzednio był w kontakcie z NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 734 Tr

od chwili rozpoczęcia wygrzewania uzyskano stałą wartość mierzonego natężenia prądu elektrycznego. Była ona równa $4,65 \cdot 10^{-8}$ A.

Po otrzymaniu tej wartości przystąpiono do ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej, a następnie pozostawiono półprzewodnik organiczny pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 320 K na okres 5 godzin. Spowodowało to wzrost przewodnictwa elektrycznego filmu CuPc. Po upływie 5 godzin zmierzona wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent

była równa $9,1 \cdot 10^{-8}$ A. Po zmierzeniu tej wartości w otoczenie półprzewodnika wprowadzono powietrze atmosferyczne, a następnie warstwę ochłodzono do temperatury pokojowej. W takich warunkach film CuPc przebywał przez około 24 godziny, po czym ponownie go ogrzano w powietrzu do temperatury równej w przybliżeniu 321 K. W rezultacie 22 godzinnego wygrzewania półprzewodnika w powietrzu w temperaturze 321 K natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent osiągnęło wartość wynoszącą $1,05 \cdot 10^{-7}$ A. Wartość ta uległa dalszemu zwiększeniu po ponad 5 godzinnym przechowywaniu filmu CuPc w próżni dynamicznej w temperaturze 320 K i wynosiła $1,55 \cdot 10^{-7}$ A. W rezultacie kolejnego ochłodzenia półprzewodnika w powietrzu atmosferycznym, a następnie ponownego wygrzewania w powietrzu oraz pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 320 K natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent osiągnęło wartość równą $2,2 \cdot 10^{-7}$ A. Po otrzymaniu tej wartości postanowiono przerwać ogrzewanie i schładzanie filmu CuPc. Uznano bowiem, że podobnie jak w omówionych już przypadkach można osiągnąć wartość przewodnictwa elektrycznego półprzewodnika sprzed poddania go na działanie NH_3 o ciśnieniu parcjalnym równym 734 Tr poprzez wielokrotne ogrzewanie i schładzanie warstwy CuPc.

Po stwierdzeniu tego faktu postanowiono zbadać powtarzalność wyników w eksperymentach wykonywanych na danym filmie CuPc. Badania rozpoczęto od wielokrotnego poddawania półprzewodnika organicznego na działanie powietrza atmosferycznego. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rys. 40. Każdy eksperyment wykonywano w temperaturze około 322 K, a rozpoczynano go od ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Zabieg ten trwał aż natężenie



Rys. 40. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc w temperaturze 322 K uprzednio wielokrotnie ogrzewany i schładzany w powietrzu i w próżni po kontakcie z NH_3 o ciśnieniu parcyjnym równym 734 Tr uzyskane w warunkach wielokrotnych ekspozycji w czystym powietrzu atmosferycznym w temperaturze 322 K

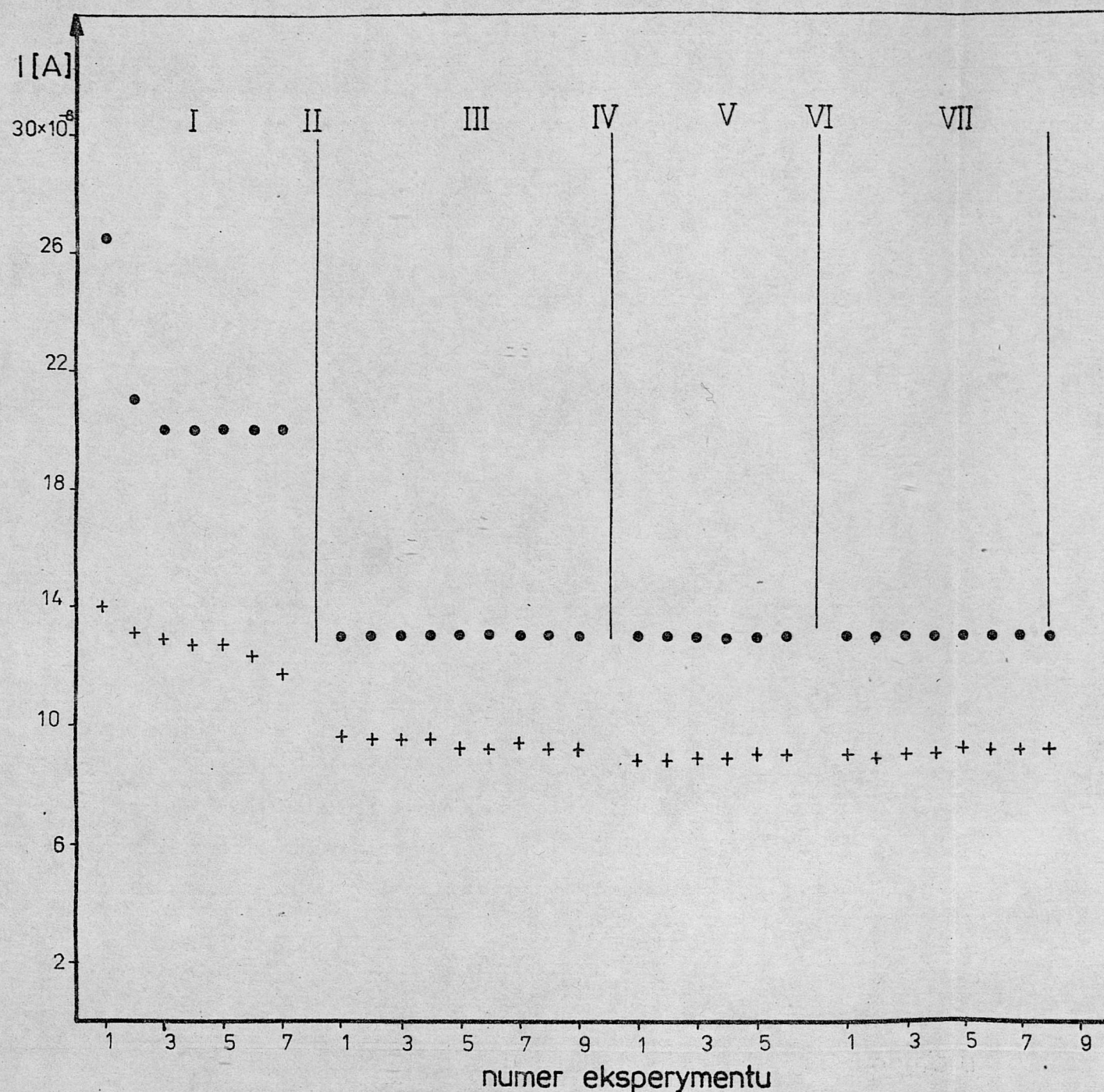
- wartość natężenia prądu elektrycznego wyznaczająca moment zakończenia przechowywania filmu CuPc w próżni
- + minimalna wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent podczas ekspozycji w czystym powietrzu w temperaturze 322 K

prądu płynącego przez adsorbent osiągnęło wybraną wartość $2,65 \cdot 10^{-7}$ A. Na rys. 40 jest ona zaznaczona w postaci odnośnych kropek. Po otrzymaniu tej wartości w otoczenie filmu CuPc wprowadzano powietrze atmosferyczne, co wywoływało nieznaczny spadek natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Jego minimalna wartość jest zaznaczona na rys. 40 za pomocą odnośnego krzyżyka. Ekspozycja CuPc w powietrzu trwała 3 minuty, a po jej zakończeniu przystępowano do wykonania następnego, podobnego eksperymentu.

Na podstawie rezultatów badań przedstawionych na rys. 40 można stwierdzić, że powietrze atmosferyczne wprowadzane do komórki pomiarowej wywoływało różny spadek natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent, przy czym różnica pomiędzy mierzonymi w czasie poszczególnych eksperymentów natężeniami prądów malała, w miarę jak rosła liczba wykonanych eksperymentów. Innymi słowy powtarzalne wyniki uzyskano dopiero po kilkakrotnym poddaniu półprzewodnika organicznego działaniu powietrza atmosferycznego.

4.5.15. Badania wpływu warunków przechowywania filmu ftalocyjaniny miedzi na wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent

Bezpośrednio po osiągnięciu stałej wartości minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent podczas ekspozycji w powietrzu atmosferycznym przystąpiono do wykonywania eksperymentów polegających na wprowadzaniu a następnie usuwaniu z otoczenia filmu CuPc , utrzymywanego w temperaturze około 323 K mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,11 Tr. Wyniki tych eksperymentów zilustrowano na rys. 41, na którym można zauważyć, że omawiane badania wykonano w kilku seriach pomiarowych. Pierwszą z tych serii pomiarowych, przedstawioną w obszarze I rys. 41, rozpoczęto od ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Ewakuację gazów przerwano, gdy natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent osiągnęło wartość $2,65 \cdot 10^{-7}$ A, po czym w otoczenie warstwy półprzewodnika organicznego wprowadzono mieszaninę powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale wynoszącym 0,11 Tr. Spowodowało to spadek natężenia



Rys. 41. Charakterystyczne wartości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc, po uprzednim kontakcie z NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 734 Tr, uzyskane w warunkach:

- I, III, V, VII - wielokrotnych ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale wynoszącym 0,11 Tr w temperaturze 323 K
- II - 44 godzinne wygrzewanie w temperaturze 323 K w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale wynoszącym 0,11 Tr
- IV - 22 godzinne wygrzewanie w temperaturze 323 K w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale wynoszącym 0,11 Tr
- VI - 17 godzinne wygrzewanie w temperaturze 323 K w powietrzu atmosferycznym
- - wartość natężenia prądu elektrycznego wyznaczająca moment zakończenia przechowywania filmu CuPc w próżni
- +

prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Jego minimalną wartość zaznaczono na rysunku 41 w postaci krzyżyka. Ekspozycja w wymienionej mieszaninie gazowej trwała 3 minuty, a po upływie tego czasu przystąpiono do ewakuacji gazów z komórki pomiarowej. Film CuPc przechowywano pod zmniejszonym ciśnieniem aż do chwili uzyskania przez rosnące natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent wartości równej $2,10 \cdot 10^{-7}$ A. Następnie ponownie wykonano 3 minutową ekspozycję w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaldym wynoszącym 0,11 Tr, w czasie której zmierzona była wartość minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez półprzewodnik. Jest ona zaznaczona na obszarze I rys. 41 w postaci odnośnego krzyżyka. Po skończonej ekspozycji 5-krotnie usuwano i wprowadzano w otoczenie filmu CuPc wybraną mieszaninę gazową, przy czym każdorazowa ewakuacja gazów z wnętrza komórki pomiarowej była prowadzona aż do momentu osiągnięcia przez natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent wartości $2,0 \cdot 10^{-7}$ A. Wartość tę wybrano na podstawie dokonania porównań zmian natężenia prądu elektrycznego płynącego przez półprzewodnik organiczny w czasie przedstawionych dwóch pierwszych ewakuacji gazów z komórki pomiarowej.

Na podstawie rezultatów badań zamieszczonych w obszarze I rys. 41 stwierdzono, że pomimo wielu prób nie udało się otrzymać powtarzalnej wartości mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego, przy czym wartość ta była mniejsza w każdej kolejnej wykonanej ekspozycji. Uzasadnione więc było przypuszczenie, że na powierzchni filmu CuPc zaadsorbowana była zbyt mała ilość NH_3 , aby możliwe było uzyskanie żądanej powtarzalności wyników w przeprowadzonych eksperymentach. Z tego powodu pozosta-

wiono warstwę półprzewodnika organicznego na okres 44 godzin w otoczeniu mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,11 Tr w temperaturze około 323 K (obszar II rys. 41).

Po zakończonym przechowywaniu filmu CuPc w wymienionych wyżej warunkach wykonano kolejną serię cyklicznie powtarzanych ewakuacji i wprowadzeń w otoczenie warstwy półprzewodnika organicznego mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale wynoszącym 0,11 Tr. W tej serii pomiarowej ewakuacje gazów każdorazowo przerywano po osiągnięciu przez natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent wartości $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ A}$. Zmiana wartości natężenia prądu elektrycznego na podstawie której wyznaczano moment kończący przetrzymywanie filmu CuPc pod zmniejszonym ciśnieniem, była spowodowana koniecznością spełnienia ograniczeń dotyczących czasu trwania ewakuacji gazów z komórki pomiarowej przedstawionych szczegółowo w rozdziale 4.5.12 niniejszej pracy.

Na podstawie otrzymanych wyników eksperymentów zilustrowanych w obszarze III rys. 41 stwierdzono, że ustabilizowaną wartość mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent uzyskano po kilku przeprowadzonych ekspozycjach w danej mieszaninie gazowej.

Następnie postanowiono zbadać, jak przechowywanie filmu CuPc w różnym otoczeniu wpłynie na otrzymaną powtarzalność wyników eksperymentów. Badania te rozpoczęto od przechowywania warstwy półprzewodnika organicznego w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale wynoszącym 0,11 Tr w temperaturze 323 K przez 22 godziny (obszar IV rys. 41). Po upływie tego czasu wykonano eksperymenty podobne do tych, które zostały zilustrowane

na obszarze III rys. 41. Na podstawie uzyskanych rezultatów zamieszczonych w obszarze V rys. 41 stwierdzono, że ustabilizowanej wartości mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego nie otrzymano natychmiast, ale dopiero po wykonaniu pewnej liczby ekspozycji w danej mieszaninie gazowej. Zauważono ponadto, że stała wartość mierzonego minimalnego natężenia prądu charakterystyczna dla omawianej serii pomiarowej różniła się nieznacznie od analogicznej wartości zmierzonej dla serii pomiarowej przedstawionej w obszarze III rys. 41.

Podobne wnioski wyciągnięto również po wykonaniu stosownych badań, których wyniki zilustrowano w obszarze VII rys. 41. Badania te wykonano po uprzednim 17 godzinnym przechowywaniu filmu CuPc w powietrzu atmosferycznym w temperaturze 323 K (obszar VI rys. 41).

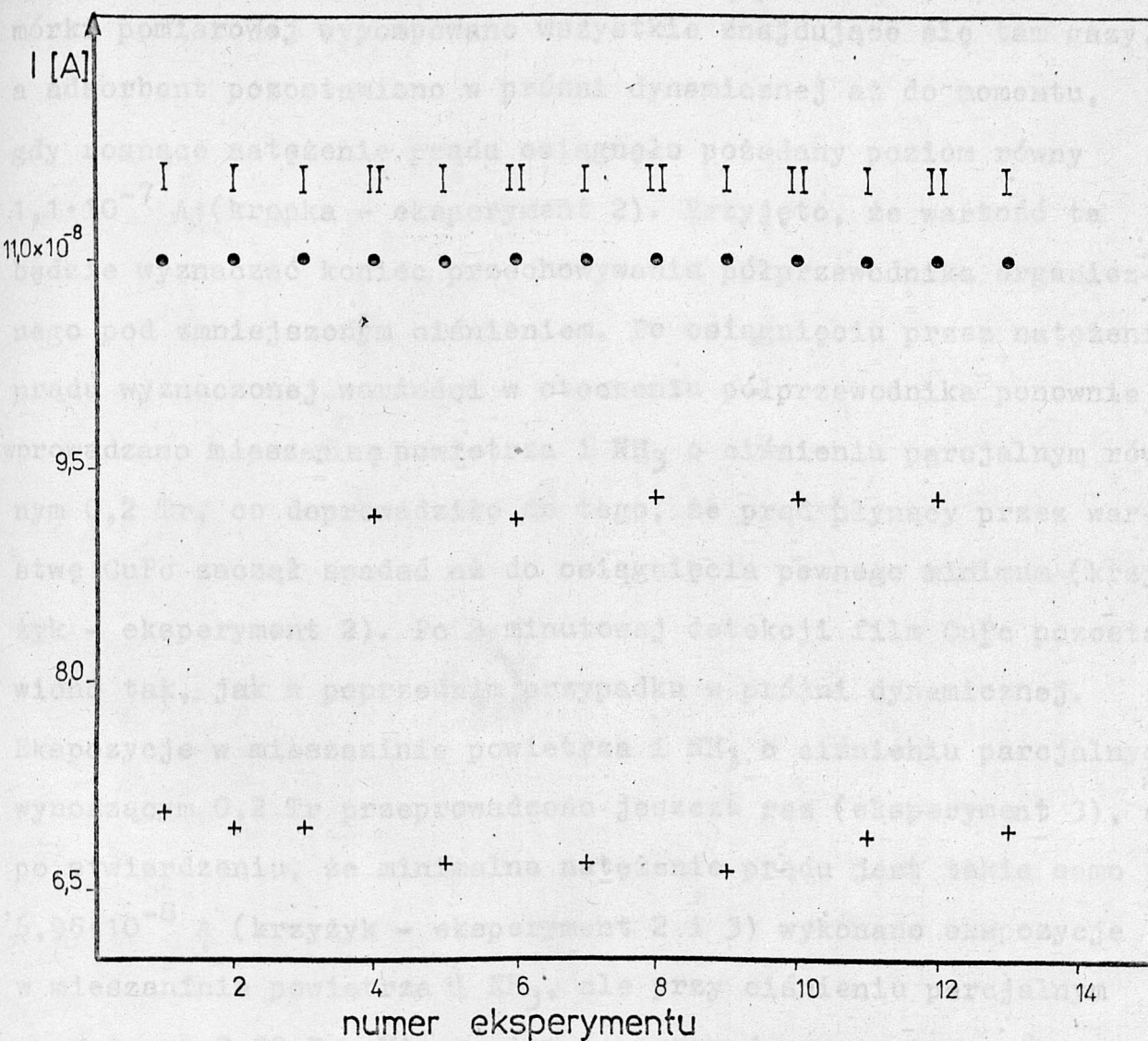
Podsumowując wyniki doświadczeń przedstawionych na rys. 41, można stwierdzić, że przechowywanie warstwy półprzewodnika organicznego w powietrzu atmosferycznym, a także w mieszaninie powietrza i NH_3 zaburzało każdorazowo uzyskaną wcześniej powtarzalność wartości mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego, którą ponownie można było osiągnąć dopiero po wykonaniu pewnej liczby ekspozycji w wybranej mieszaninie gazowej. Zaobserwowano ponadto, że analogiczne ustabilizowane wartości minimalnego natężenia prądu elektrycznego mierzonego podczas ekspozycji w kolejnych seriach pomiarowych były zbliżone do siebie.

Na zakończenie omawianego rozdziału pracy wyciągnięto ogólny wniosek, że kontaktowanie filmu CuPc z czystym NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 734 Tr nie przyczyniło się do uzyskania

natychmiastowej powtarzalności wyników mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego. Należy podkreślić również, że ekspozycja w mieszaninie gazowej o tak dużym stężeniu NH_3 nie spowodowała zniszczenia warstwy półprzewodnika organicznego.

4.5.16. Opracowanie sposobu pozwalającego na uzyskanie podstawowego układu odniesienia dla filmu ftalocyjaniny miedzi oraz określenie metody jego odtwarzania

Pierwsze z zadań polegało na zbadaniu zmian natężenia prądu płynącego przez półprzewodnik w czasie ekspozycji w powietrzu i NH_3 o ciśnieniu parcjaldnym równym 0,02 Tr i 0,2 Tr. Uzyskane rezultaty są przedstawione na rys. 42, na którym pary punktów oznaczone I odnoszą się do pomiarów w trakcie ekspozycji i usuwania z otoczenia filmu CuPc mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaldnym wynoszącym 0,2 Tr. Natomiast pary punktów zaznaczone II dotyczą eksperymentów z mieszaniną powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaldnym 0,02 Tr. Temperatura filmu półprzewodnika organicznego w czasie omawianych doświadczeń wynosiła 323 K. Badania rozpoczęto, gdy natężenie prądu płynącego przez adsorbent znajdujący się w próżni osiągnęło wartość równą $1,1 \cdot 10^{-7}$ A (kropka - eksperyment 1). Pierwszy eksperyment polegał na poddaniu CuPc na działanie mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaldnym wynoszącym 0,2 Tr. Mieszanina ta spowodowała natychmiastowy spadek przewodnictwa elektrycznego warstwy. Minimalne natężenie prądu, który płynął przez adsorbent w czasie detekcji, wynosiło $7,05 \cdot 10^{-8}$ A (krzyżyk - eksperyment 1). Wartość tę uzyskano w niecałe 3 minuty od chwili rozpoczęcia ekspozycji. Po otrzymaniu minimalnego przewodnictwa elektrycznego warstwy z ko-



Rys. 42. Powtarzalność wartości mierzonego minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent podczas ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaleńnym równym 0,02 Tr (obszar II) uzyskane po wykonaniu ekspozycji w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaleńnym wynoszącym 0,2 Tr (obszar I), gdy temperatura warstwy półprzewodnika organicznego była równa 323 K

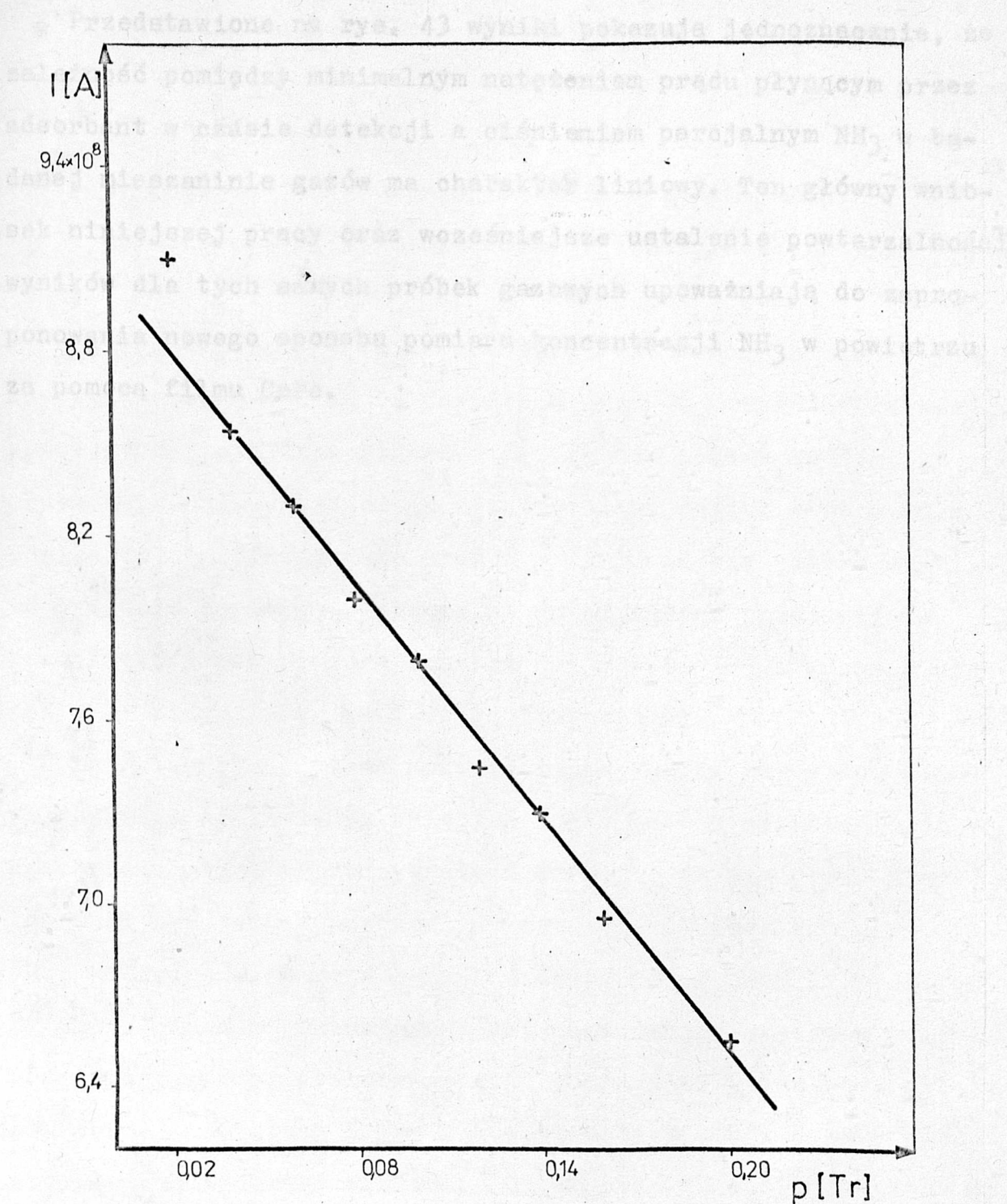
- wartość natężenia prądu płynącego przez film CuPc po zakończonym 10 minutowym okresie ewakuacji gazów z komórki pomiarowej
- + minimalna wartość natężenia prądu płynącego przez adsorbent w czasie ekspozycji w odnośnej mieszaninie powietrza i NH_3 w temperaturze 323 K

komórki pomiarowej wypompowano wszystkie znajdujące się tam gazy, a adsorbent pozostawiono w próżni dynamicznej aż do momentu, gdy rosnące natężenie prądu osiągnęło pożądaną wartość równą $1,1 \cdot 10^{-7}$ A (kropka - eksperyment 2). Przyjęto, że wartość ta będzie wyznaczać koniec przechowywania półprzewodnika organicznego pod zmniejszonym ciśnieniem. Po osiągnięciu przez natężenie prądu wyznaczonej wartości w otoczeniu półprzewodnika ponownie wprowadzano mieszaninę powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale równym 0,2 Tr, co doprowadziło do tego, że prąd płynący przez warstwę CuPc zaczął spadać aż do osiągnięcia pewnego minimum (krzyżyk - eksperyment 2). Po 3 minutowej detekcji film CuPc pozostawiono tak, jak w poprzednim przypadku w próżni dynamicznej. Ekspozycje w mieszaninie powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjale wynoszącym 0,2 Tr przeprowadzono jeszcze raz (eksperyment 3), a po stwierdzeniu, że minimalne natężenie prądu jest takie samo $6,95 \cdot 10^{-8}$ A (krzyżyk - eksperyment 2 i 3) wykonano ekspozycje w mieszaninie powietrza i NH_3 , ale przy ciśnieniu parcjale wynoszącym 0,02 Tr. Mieszaninę tę wprowadzano w otoczenie warstwy półprzewodnika organicznego, gdy natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent znajdujący się w próżni dynamicznej było równe $1,1 \cdot 10^{-7}$ A (kropka - eksperyment 4), co spowodowało natychmiastowy spadek natężenia prądu elektrycznego do wartości $9,2 \cdot 10^{-8}$ A (krzyżyk - eksperyment 4). Minimalne przewodnictwo elektryczne filmu CuPc również i w tym przypadku otrzymano w niecałe 3 minuty od chwili wprowadzenia do komórki pomiarowej mieszaniny gazowej. Po skończonej ekspozycji ponownie przeprowadzono ewakuację gazów z otoczenia półprzewodnika organicznego aż natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsor-

bent osiągnęło wartość $1,1 \cdot 10^{-7}$ A (kropka - eksperyment 5), po czym film CuPc poddano na działanie mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaldnym równym 0,2 Tr. Minimalne natężenie prądu zmierzone w czasie tej ekspozycji wynosiło $6,7 \cdot 10^{-8}$ A (krzyżyk - eksperyment 5). W dalszej części omawianego doświadczenia w otoczenie warstwy półprzewodnika organicznego wprowadzono przemienienie mieszaniny powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjaldnym równym 0,02 Tr (eksperyment 6, 8, 10 i 12) oraz 0,2 Tr (eksperyment 7, 9, 11 i 13). Otrzymane w tych eksperymentach wyniki świadczą o tym, że udało się uzyskać powtarzalne wyniki dla próbek wzorcowych, w których ciśnienie parcjaldne NH_3 było równe 0,02 Tr. Sposób, w jaki to zostało osiągnięte można także uogólnić na pomiary koncentracji NH_3 w próbkach, w których ciśnienie parcjaldne tego gazu jest z przedziału 0,2-0,02 Tr. Uważano bowiem, że jeżeli możliwe jest uzyskanie powtarzalnych wyników w przypadku dużej różnicy ciśnień parcjaldnych NH_3 w badanych mieszaninach gazowych (0,2 Tr i 0,02 Tr), to tym bardziej powtarzalne rezultaty powinny być otrzymywane, gdy wspomniana różnica ciśnień jest mniejsza. Wniosek ten wynika z wcześniej przeprowadzonych eksperymentów.

Powtarzalność wyników dla ekspozycji w tej samej mieszaninie gazowej nie jest warunkiem jedynym, jaki należy spełnić, aby opracowywany sposób pomiaru koncentracji NH_3 w powietrzu atmosferycznym mógł być zastosowany w technice analitycznej. Niezbędna jest również liniowa zależność pomiędzy mierzonymi wartościami minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent podczas detekcji a stężeniami NH_3 wyrażanymi

za pomocą ciśnienia parcjalnego tego gazu w mieszaninie gazowej wprowadzanej do komórki pomiarowej. W celu zbadania tego problemu wykonano następne doświadczenie, a uzyskane rezultaty zilustrowano na rys. 43. Badania te rozpoczęto od wytworzenia równowagi dynamicznej pomiędzy filmem CuPc a mieszaniną powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjalnym równym 0,02 Tr wprowadzaną w jego otoczenie. Następnie przystąpiono do wykonania eksperymentów, które każdorazowo rozpoczynano od ewakuacji gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Zabieg ten przerywano, gdy natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent osiągnęło wartość równą $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ A}$, po czym poddawano warstwę półprzewodnika organicznego na trwające 3 minuty działanie mieszaniny powietrza i NH_3 , którego ciśnienie parcjalne w kolejnych eksperymentach wynosiło 0,02 Tr, 0,04 Tr, 0,06 Tr, 0,08 Tr, 0,10 Tr, 0,12 Tr, 0,14 Tr, 0,16 Tr, 0,18 Tr, 0,20 Tr. W czasie ekspozycji w wybranej mieszaninie gazowej mierzono minimalne natężenie prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent. Jego wartość jest zaznaczona na rys. 43. Po skończonej ekspozycji przeprowadzano ponownie ewakuację gazów z wnętrza komórki pomiarowej. Przerywano ją również po osiągnięciu przez natężenie prądu elektrycznego wartości $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ A}$. Następnie kontaktowano film CuPc z mieszaniną powietrza i NH_3 o ciśnieniu parcjalnym wynoszącym 0,2 Tr, co miało na celu odtworzenie stanu podstawowego warstwy półprzewodnika organicznego. Ekspozycja w tej mieszaninie gazowej trwała 3 minuty, a po upływie tego czasu wypompowywano ją z komórki pomiarowej. Film CuPc pod zmniejszonym ciśnieniem przechowywano aż natężenie prądu osiągnęło wartość $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ A}$. Po uzyskaniu tej wartości wykonywano w opisany wyżej sposób następny eksperyment.



Rys. 43. Wpływ zmian ciśnienia parcjalnego NH_3 znajdującego się w powietrzu wprowadzanym do komórki pomiarowej na wartość minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez film CuPc podczas ekspozycji w danej mieszaninie gazowej

Przedstawione na rys. 43 wyniki pokazują jednoznacznie, że zależność pomiędzy minimalnym natężeniem prądu płynącym przez adsorbent w czasie detekcji a ciśnieniem parcjalnym NH_3 w badanej mieszaninie gazów ma charakter liniowy. Ten główny wniosek niniejszej pracy oraz wcześniejsze ustalenie powtarzalności wyników dla tych samych próbek gazowych upoważniają do proponowania nowego sposobu pomiaru koncentracji NH_3 w powietrzu za pomocą filmu CuPc .

5. PROPONOWANA METODA OKREŚLANIA STEŻENIA AMONIAKU W POWIETRZU PRZY UŻYCIU FILMU FTALOCYJANINY MIEDZI

Świeżo naparowany film CuPc przed zastosowaniem go do pomiarów koncentracji NH_3 w powietrzu musi być odpowiednio przygotowany do tego typu zadania. Zabieg ten polega na tym, że półprzewodnik należy tak długo ogrzewać i schładzać w otoczeniu powietrza atmosferycznego oraz w próżni, aż się uzyska stabilne w czasie pomiary natężenia prądu płynącego przez warstwę oraz liniowy przebieg zależności $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$, gdzie R oznacza opór filmu CuPc, a T jego temperaturę.

Po osiągnięciu przez półprzewodnik organiczny stanu odpowiadającego wymienionym wyżej warunkom należy przystąpić do następnego etapu przytowywania adsorbenta do pomiarów. Etap ten musi być jednak poprzedzony wyborem maksymalnego stężenia NH_3 , które będzie można określać za pomocą danego filmu CuPc. Po przyjęciu maksymalnej wartości oznaczanego stężenia półprzewodnik organiczny powinien zostać poddany wielokrotnemu działaniu porcji powietrza i NH_3 o koncentracji, która byłaby równa wybranej maksymalnej wartości. Celem tych ekspozycji byłoby wytworzenie stanu równowagi dynamicznej pomiędzy CuPc a wybraną mieszaniną gazową. Równowaga ta wyznaczałaby stan adsorbenta, który traktowano by jako podstawowy układ odniesienia.

Każda z przeprowadzanych ekspozycji powinna przebiegać w następujący sposób. W otoczenie półprzewodnika należy wprowa-

dzić porcję wybranej mieszaniny gazowej. Amoniak znajdujący się w niej spowoduje spadek natężenia prądu płynącego przez adsorbent. Ekspozycja powinna trwać tak długo aż przewodnictwo elektryczne warstwy półprzewodnika osiągnie minimum. Następnie należy z komórki pomiarowej usunąć znajdujące się tam gazy. W wytworzonej próżni film CuPc powinien przebywać przez wybrany okres czasu, np. kilku minut. Po czym należy ponownie poddać adsorbent na działanie wybranej mieszaniny gazowej. Ekspozycje te muszą być kontynuowane tak długo, aż uzyska się powtarzalne wartości minimalnego natężenia prądu płynącego przez półprzewodnik w czasie kilku kolejnych detekcji. Wartość tego minimalnego natężenia prądu charakteryzuje stan podstawowy adsorbenta, który jest, jak już wyżej wspomniano, traktowany jako układ odniesienia. Po osiągnięciu równowagi dynamicznej pomiędzy filmem CuPc a daną mieszaniną gazową należy zmierzyć wartość natężenia prądu płynącego przez warstwę półprzewodnika, bezpośrednio po zakończonym przetrzymywaniu adsorbenta przez ustalony okres czasu w próżni. Wartość ta będzie wyznaczać w prezentowanej metodzie moment zakończenia każdorazowego pobytu filmu CuPc pod zmniejszonym ciśnieniem.

Po otrzymaniu żadanego stanu warstwy półprzewodnika można przystąpić do określania koncentracji NH_3 w danej próbce gazowej. Badany gaz należy wprowadzić w otoczenie półprzewodnika bezpośrednio po pobycie adsorbenta w próżni, tzn. gdy natężenie płynącego przez film CuPc prądu ma ustaloną wcześniej wartość. Pod wpływem NH_3 przewodnictwo elektryczne warstwy zacznie spadać; koncentrację tego gazu wyznacza się na podstawie minimalnego natężenia prądu płynącego przez półprzewodnik w czasie

detekcji. Po zmierzeniu tego natężenia należy wypompować z aparatury pomiarowej badany gaz, a film CuPc powinien znaleźć się pod zmniejszonym ciśnieniem aż natężenie prądu płynącego przez adsorbent osiągnie wybraną wartość wyznaczającą moment zakończenia przetrzymywania warstwy w próżni. Gdy żądane natężenie prądu zostanie uzyskane należy przystąpić do odtworzenia stanu podstawowego półprzewodnika. Zabieg ten polega na wpuszczaniu w otoczenie adsorbenta mieszaniny powietrza i NH_3 o maksymalnym stężeniu, jakie może być mierzone za pomocą danego filmu CuPc. Po kilkuminutowym kontakcie adsorbenta z tą mieszaniną gazową należy ponownie półprzewodnik umieścić w próżni, aż natężenie prądu osiągnie żadaną wartość. Po jej uzyskaniu można przystąpić do następnego określania koncentracji NH_3 w powietrzu.

W zaprezentowanej metodzie amoniak znajdujący się w badanej próbce gazowej powoduje spadek natężenia prądu płynącego przez półprzewodnik. Aby na podstawie minimalnej wartości tego prądu, można było wyznaczyć koncentrację danego gazu należy sporządzić przed pomiarami krzywą wzorcową.

Określenie stężenia amoniaku w powietrzu w pojedynczej próbce gazowej w przedstawionej w niniejszej pracy metodzie trwało około kilkunastu minut. Istnieje jednak możliwość skrócenia tego czasu. Nawet gdyby skrócenie to było nieznaczne, to po uwzględnieniu, że jest to pomiar bezpośredni można uważać za prezentowaną metodę jako konkurencyjną pod względem czasowym w stosunku do innych technik analitycznych.

W celu określenia dokładności przedstawionego sposobu pomiaru stężenia NH_3 w powietrzu obliczono odchylenie standardowe S , średnie odchylenie standardowe $\bar{S}$ oraz względne odchy-

lenie standardowe S_w dla pomiarów wykonanych dla mieszaniny gazowej, w której ciśnienie parcjale NH_3 było równe 0,02 Tr.

i	$x_i \cdot 10^{-7} \text{ A}$	$(x_i - \bar{x}) \cdot 10^{-7} \text{ A}$	$(x_i - \bar{x})^2 \cdot 10^{-14} \text{ A}^2$
1	0.92	2 10^{-3}	4 10^{-6}
2	0.915	7 10^{-3}	49 10^{-6}
3	0.93	8 10^{-3}	64 10^{-6}
4	0.93	8 10^{-3}	64 10^{-6}
5	0.93	8 10^{-3}	64 10^{-6}
6	0.91	12 10^{-3}	144 10^{-6}
7	0.92	2 10^{-3}	4 10^{-6}

$$\sum_i x_i = 6.455 \cdot 10^{-7} \text{ A}$$

$$\sum_i (x_i - \bar{x})^2 = 393 \cdot 10^{-20} \text{ A}^2$$

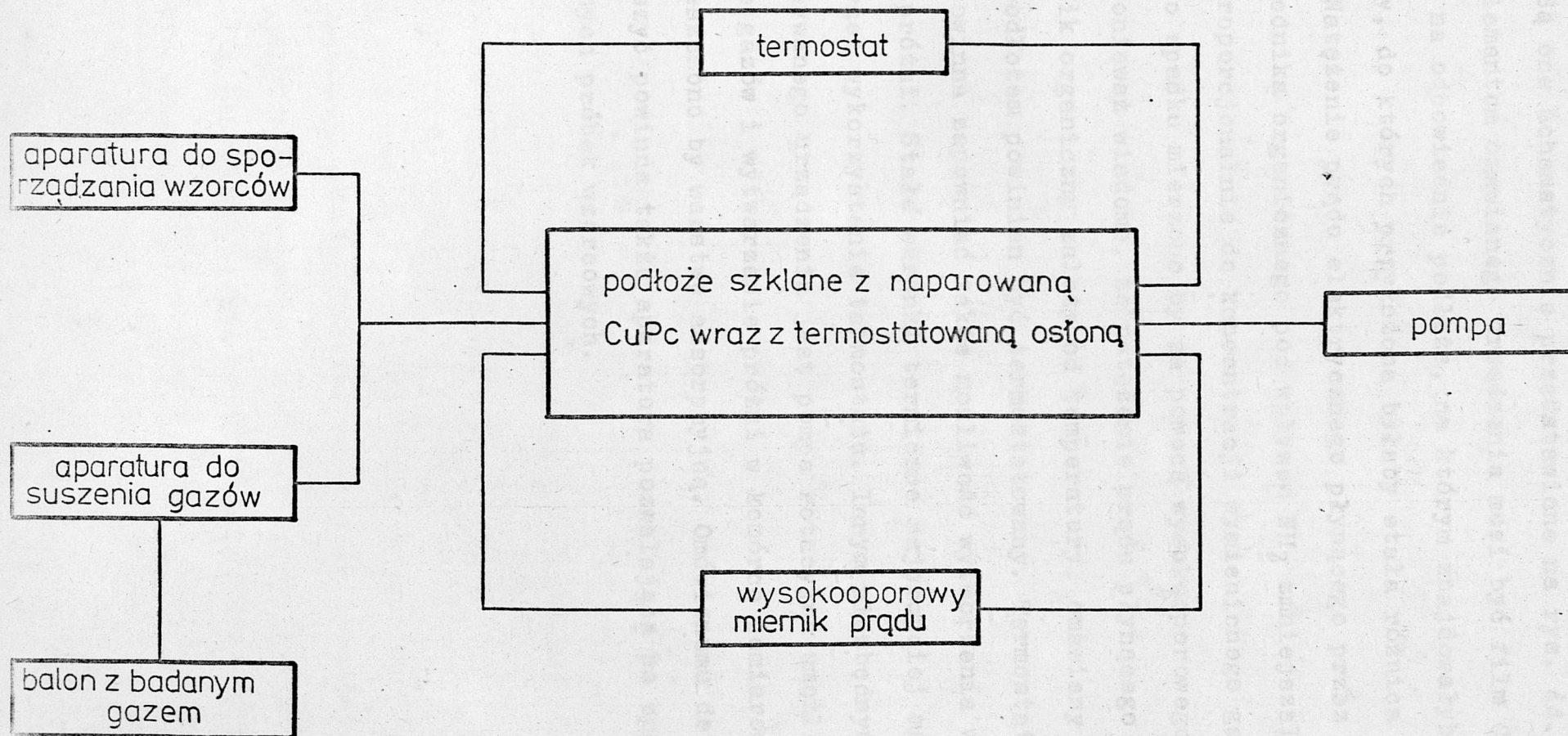
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_i x_i = 0.922 \cdot 10^{-7} \text{ A}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{393 \cdot 10^{-20}}{6}} = 8.09 \cdot 10^{-10} \text{ A}$$

$$\bar{S} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{8.09 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{7}} = 3.06 \cdot 10^{-10} \text{ A}$$

$$S_w = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\% = \frac{8.09 \cdot 10^{-10}}{0.922 \cdot 10^{-7}} \cdot 100\% = 0.877\%$$

Na podstawie przedstawionych wniosków można więc uważać, że opracowany sposób pomiaru amoniaku w powietrzu posiada cechy umożliwiające jego praktyczne zastosowanie. Urządzenie, które spełniałoby to zadanie powinno składać się z kilku podstawowych



Rys. 44. Schemat urządzenia do pomiaru koncentracji amoniaku w powietrzu

części. Są one schematycznie przedstawione na rys. 44. Zasadniczym elementem omawianego urządzenia musi być film CuPc naporowany na odpowiednie podłoże, na którym znajdowałyby się elektrody, do których przyłożona byłaby stała różnica potencjałów. Natężenie prądu elektrycznego płynącego przez warstwę półprzewodnika organicznego pod wpływem NH_3 zmniejszałoby się wprost proporcjonalnie do koncentracji wymienionego gazu. Wielkość tego spadku mierzono by za pomocą wysokooporowego miernika prądu. Ponieważ wiadomo, że natężenie prądu płynącego przez półprzewodnik organiczny zależy od temperatury, omawiany adsorbent wraz z podłożem powinien być termostatowany. Termostatująca osłona powinna zapewniać także możliwość wytworzenia wokół filmu CuPc próżni. Stałe warunki termiczne najprościej można uzyskać poprzez wykorzystanie termostatu. Innym niezbędnym elementem opisywanego urządzenia jest pompa rotacyjna umożliwiająca usuwanie gazów i wytwarzanie próżni w komórce pomiarowej, w której umieszczono by warstwę adsorpcyjną. Omówionemu detektorowi towarzyszyć powinna także aparatura pozwalająca na sporządzanie potrzebnych próbek wzorcowych.

6. ANALIZA UZYSKANYCH WYNIKÓW I WNIOSKI

Eksperymenty wykonane w niniejszej pracy można podzielić na dwie zasadnicze grupy. Celem doświadczeń z pierwszej grupy było przygotowanie filmu CuPc do pomiarów. Natomiast eksperymenty drugiej grupy miały dostarczyć niezbędnych informacji na temat zmian charakteru przewodnictwa elektrycznego adsorbenta w efekcie poddania go na działanie powietrza atmosferycznego oraz mieszaniny powietrza i amoniaku.

Przygotowanie półprzewodnika organicznego do pomiarów miało doprowadzić do usunięcia z jego powierzchni słabiej zaadsorbowanych gazów, których desorpcja wpływa na natężenie prądu płynącego przez adsorbent. Innymi słowy należało osiągnąć stan równowagi adsorpcyjnej pomiędzy filmem CuPc a otaczającym go powietrzem atmosferycznym. W niniejszej pracy założono, że omawiana równowaga powinna charakteryzować się:

- stabilnymi w czasie pomiarami natężenia prądu płynącego przez półprzewodnik,
- liniową zależnością $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$, gdzie R jest oporem elektrycznym warstwy, a T jej temperaturą. Taki stan filmu CuPc uzyskiwano po wielokrotnym ogrzewaniu i schładzaniu adsorbenta w otoczeniu powietrza atmosferycznego oraz próżni. Liczba ogrzewań i schładzań, jakie należy przeprowadzić, aby otrzymać równowagę adsorpcyjną pomiędzy półprzewodnikiem a powietrzem zależy od wielu czynników, takich jak na przykład grubość war-

stwy, stan jej powierzchni, rodzaj zaadsorbowanych na niej gazów itp. Czynniki te nie zostały dotąd jednoznacznie scharakteryzowane, próby ich określenia zaś stanowią odrębny problem badawczy, wykraczający poza zakres niniejszej pracy. W tej sytuacji odpowiednie przygotowanie adsorbenta uzyskiwano poprzez indywidualną obróbkę laboratoryjną naparowanego filmu CuPc. Obróbka ta polegała na poddawaniu omawianego adsorbenta kolejnym procesom ogrzewania i schładzania prowadzonym do momentu uzyskania przedstawionych wyżej warunków. Spełnienie tych warunków przyjęto jako jedyne i miarodajne kryterium, na podstawie którego można uważać, że warstwa półprzewodnika jest odpowiednio przygotowana do detekcji gazów. W świetle powyższych rozważań okazało się, że nie jest możliwe wyznaczenie a priori liczby ogrzewań i schładzań, jakim powinien być poddany świeżo naparowany film półprzewodnika, aby można go było użyć do pomiaru koncentracji NH_3 w powietrzu.

Po stwierdzeniu, że adsorbent spełnia postawione wymagania przystąpiono do eksperymentów, które dostarczyły informacji o przewodnictwie warstwy w trakcie ekspozycji w powietrzu atmosferycznym oraz w mieszaninie powietrza i NH_3 .

Przed każdym wprowadzeniem w otoczenie filmu CuPc powietrza atmosferycznego adsorbent przebywał przez 10 minut w próżni dynamicznej. Dopiero po zakończeniu tego zabiegu poddawano półprzewodnik na działanie powietrza. Stwierdzono, że ekspozycje te nie prowadziły do istotnej zmiany przewodnictwa elektrycznego badanej warstwy. Oznaczało to, że w przypadku wybranego półprzewodnika organicznego, który po etapie przygotowawczym znajdował

się w równowadze z otaczającym go powietrzem, stosunkowo krótkotrwałe (dziesięciominutowe) przechowywanie w próżni dynamicznej w ustalonej temperaturze nie prowadziło do naruszenia równowagi pomiędzy adsorbentem i adsorbatem przejawiającej się zmianą natężenia prądu płynącego przez naporowaną CuPc po wprowadzeniu w jej otoczenie powietrza. Można więc uważać, że statystycznie wszystkie centra aktywne były tak samo obsadzone przed ekspozycją, jak i po niej, w przypadku gdy adsorbatem było powietrze. Wniosek ten można dodatkowo uzasadnić tym, że tlen, który odgrywa w omawianych procesach zasadniczą rolę, desorbuje się z filmu CuPc dopiero w próżni równej $6 \cdot 10^{-8}$ w temperaturze 363 K [41]. Natomiast w niniejszej pracy uzyskiwano próżnię rzędu 10^{-3} Tr. Temperatura nie przekraczała 358 K. Można więc uważać, że w wyniku odpowiedniego przygotowania adsorbenta ekspozycje w powietrzu nie prowadziły do zmiany natężenia prądu płynącego przez CuPc. Wszystkie więc zmiany przewodnictwa elektrycznego warstwy po poddaniu jej na działanie powietrza zanieczyszczonego NH_3 powinny być spowodowane przez znajdującą się w badanym powietrzu domieszkę gazową.

Wpływ amoniaku na wartość prądu płynącego przez półprzewodnik jest możliwy m.in. dzięki charakterystycznej konfiguracji elektronowej, jaką posiada molekula omawianego gazu. Cząsteczka amoniaku obdarzona jest bowiem swobodną parą elektronową. Dzięki tej parze zaadsorbowane molekuly tego gazu mogą stanowić zanieczyszczenie wpływające na gęstość nośników ładunku elektrycznego znajdujących się w adsorbencie. Większościowymi nośnikami prądu w filmie CuPc są dziury. Posiadają one ładunek elektryczny, mogą więc być szczególnie efektywnie pułapkowane przez czą-

steczki NH_3 , które są zaadsorbowane na centrach aktywnych. Proces pułapkowania dziury przez zanieczyszczenie, jakim jest zaadsorbowana molekula gazu polega na unieruchomieniu jej na pewien czas, co spowoduje spadek natężenia prądu płynącego przez film CuPc. Spadek ten powinien być proporcjonalny do liczby cząstek NH_3 zaadsorbowanych na centrach aktywnych adsorbenta. Liczba zaadsorbowanych molekuł gazu zależy m.in. od jego ciśnienia parcjalego, a w pewnym zakresie ciśnień zależność ta może mieć charakter nawet liniowy. Dla tego właśnie przedziału ciśnień powinna zachodzić prawidłowość, która polegałaby na tym, że zmiany przewodnictwa elektrycznego adsorbenta zależałyby proporcjonalnie od stężenia adsorbentu. Opisany wpływ NH_3 na natężenie prądu płynącego przez półprzewodnik powinien być znacznie bardziej złożony, gdy gaz ten znajdzie się w mieszaninie z powietrzem. Jest to konsekwencją tego, że w przypadku mieszanin gazowych na powierzchni adsorbenta zachodzą jednocześnie procesy wzajemnego wypierania i redystrybucji składników znajdujących się w fazie adsorpcyjnej. W związku z tym szczególnie istotne było rozważenie w niniejszej pracy, czy niewielka ilość NH_3 znajdująca się w powietrzu będzie mogła w istotnym stopniu zmienić przewodnictwo filmu CuPc.

W przeprowadzonych eksperymentach przebadano mieszaniny powietrza i NH_3 , w których ciśnienie parcjale tego ostatniego gazu było zawarte w przedziale 0,011 Tr-1,1 Tr, a temperaturę warstwy półprzewodnika zmieniano w zakresie od temperatury pokojowej do 357 K. Dla wszystkich zbadanych przypadków stwierdzono, że natężenie prądu płynącego przez półprzewodnik organicz-

ny pod wpływem NH_3 spada aż do osiągnięcia pewnej minimalnej wartości. Czas niezbędny do uzyskania tego minimum zależał od temperatury adsorbenta oraz od ciśnienia parcjalnego NH_3 w badanej próbce gazowej. Po osiągnięciu przez prąd minimum następował wzrost jego natężenia. Szybkość tego wzrostu również zależała od temperatury warstwy oraz od koncentracji NH_3 w badanej mieszaninie gazowej. Narastanie przewodnictwa elektrycznego filmu CuPc, będącego w kontakcie z powietrzem i NH_3 , było spowodowane dochodzeniem przez układ CuPc - badana próbka gazowa do równowagi adsorpcyjnej. Proces ten był długotrwały. Dlatego też nie można było wyznaczać stężenia amoniaku w powietrzu na podstawie natężenia prądu płynącego przed adsorbent, który byłby w równowadze z otaczającym go gazem. Z tego właśnie powodu postanowiono określać koncentrację NH_3 na podstawie wartości minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez półprzewodnik organiczny w czasie detekcji. Minimum to bowiem uzyskiwano w stosunkowo krótkim czasie. I tak na przykład, gdy temperatura warstwy wynosiła 323 K otrzymywano je w niecałe 3 minuty.

W związku z tym, że adsorbent miał być wielokrotnie używany do określania koncentracji NH_3 w powietrzu, film CuPc po każdej skończonej detekcji musiał być poddawany skutecznej regeneracji. W literaturze dotyczącej tego zagadnienia proponowane są różnego rodzaju sposoby prowadzenia tego zabiegu. W niniejszej pracy wybrano metodę polegającą na przetrzymywaniu półprzewodnika organicznego w próżni dynamicznej, co powodowało desorpcję cząsteczek NH_3 zaadsorbowanych na powierzchni filmu CuPc. Tego rodzaju metoda regeneracji nie pozwalała jednak na całkowite usunięcie wszystkich molekuł NH_3 znajdujących się na warstwie półprze-

wodnika organicznego i to zarówno, gdy adsorbent przebywał w próżni przez stosunkowo krótki czas (kilka minut), jak również gdy przechowywanie trwało wiele godzin. Wprawdzie w wyniku długotrwałego przechowywania adsorbenta pod zmniejszonym ciśnieniem osiągnano w końcu stałą wartość natężenia prądu płynącego przez film, lecz była ona mniejsza w porównaniu z tą, którą zmierzono przed ekspozycją w powietrzu i NH_3 . Odtworzenie stanu pierwotnego adsorbenta stało się możliwe dopiero po wielokrotnym jego ogrzewaniu i schładzaniu w otoczeniu powietrza atmosferycznego oraz próżni, ze względu jednak na to, że zabieg ten był długotrwały, opierająca się na nim metoda regeneracji filmu CuPc nie znalazła praktycznego zastosowania. Mogła ona być wykorzystywana jedynie w specjalnych okolicznościach na przykład po błędnym wprowadzeniu w otoczenie adsorbenta zbyt dużej ilości amoniaku. Na podstawie eksperymentów stwierdzono bowiem, że nawet bardzo duże koncentracje tego gazu nie powodują zniszczenia warstwy półprzewodnika, a odtworzenie jego stanu początkowego jest możliwe poprzez jego ogrzewanie i schładzanie w powietrzu i w próżni.

Nieusunięcie w procesie regeneracji z powierzchni filmu CuPc wszystkich zaadsorbowanych molekuł NH_3 powodowało, że po ponownym wprowadzeniu w otoczenie adsorbenta próbki gazowej o takim samym składzie otrzymywano minimalne natężenie prądu płynącego przez warstwę, mniejsze w porównaniu z tym, które było zmierzone w czasie pierwszej detekcji. Oznaczało to brak powtarzalnych wyników w jednakowy sposób prowadzonych eksperymentach. Możliwe było jednak uzyskanie takiej samej wartości minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent

podczas kolejnych ekspozycji w danej mieszaninie gazowej. W tym celu należało jedynie wykonać określoną liczbę eksperymentów.

Na podstawie uzyskanych wyników badań wyciągnięto wniosek, że w rezultacie przeprowadzanych ekspozycji filmu CuPc w danej mieszaninie gazowej tworzy się pewnego rodzaju stan równowagi dynamicznej pomiędzy adsorbentem a wprowadzanym w jego otoczenie gazem. Stan ten charakteryzuje się stałą wartością minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent w czasie kolejnych detekcji. Omawianą równowagę dynamiczną można było uzyskać, jak również utrzymać, wyłącznie poprzez poddawanie filmu CuPc na działanie mieszaniny powietrza i NH_3 o nie zmieniającym się ciśnieniu parcjaldym. Zwiększanie bądź też zmniejszanie koncentracji amoniaku w badanej próbce gazowej prowadziło natychmiast do naruszenia wspomnianej równowagi. Przejawiało się to brakiem powtarzalnych wyników w wykonywanych eksperymentach. Innymi słowy nie otrzymywano takiej samej wartości minimalnego natężenia prądu płynącego przez warstwę półprzewodnika w czasie kolejnych ekspozycji. Podobny efekt wywoływało pozostawienie filmu CuPc w otoczeniu powietrza atmosferycznego bądź też mieszaniny powietrza i NH_3 o dowolnym ciśnieniu parcjaldym na dłuższy czas (powyżej kilku minut). Aby osiągnąć równowagę dynamiczną, a zarazem powtarzalność wyników, należało ponownie wykonać szereg ekspozycji w danej mieszaninie gazowej. Ustalono jednak, że powtarzalne wyniki dla ekspozycji w mieszaninie o wybranym stężeniu NH_3 można znacznie szybciej uzyskać, jeżeli półprzewodnik przed pomiarami będzie przechowywany w otoczeniu mieszaniny, która ma być oznaczana.

Prezentowana analiza otrzymanych na drodze eksperymentalnej

wyników prowadzi do ogólnego stwierdzenia, że powtarzalne wyniki w jednakowych eksperymentach są możliwe tylko wówczas, gdy przed każdym pomiarem odtworzony zostanie charakterystyczny stan warstwy półprzewodnika, to znaczy przed każdą detekcją pokrycie powierzchni filmu CuPc cząsteczkami gazów powinno być statystycznie takie samo. Ten charakterystyczny stan warstwy należałoby traktować jako podstawowy układ odniesienia.

Opracowana metoda pozwalająca na zastosowanie CuPc do określenia koncentracji NH_3 w powietrzu polega na:

1. Naparowywaniu filmu CuPc na odpowiednim podłożu.

2. Wytworzeniu równowagi adsorpcyjnej pomiędzy półprzewodnikiem a otaczającym go powietrzem. Stan ten osiąga się poprzez wielokrotne ogrzewanie i schładzanie adsorbenta w powietrzu oraz w próżni aż do uzyskania stabilnych w czasie pomiarów natężenia prądu płynącego przez warstwę oraz liniowej zależności $\log R = f\left(\frac{1000}{T}\right)$, w której R jest oporem filmu CuPc, a T jego temperaturą.

3. Wytworzeniu równowagi dynamicznej pomiędzy adsorbentem a wprowadzanymi w jego otoczenie porcjami powietrza i NH_3 o koncentracji, która byłaby równa maksymalnemu stężeniu możliwemu do zmierzenia za pomocą danej warstwy. Po otrzymaniu tej równowagi film CuPc nadaje się do pomiarów koncentracji NH_3 w powietrzu. Aby wykonać ten pomiar należy:

- wpuścić w otoczenie warstwy badaną próbkę gazową,
- zmierzyć minimalne natężenie prądu płynącego przez adsorbent,
- wypompować z komórki pomiarowej znajdujące się tam gazy, a następnie pozostawić półprzewodnik w próżni, aż natę-

żenie prądu płynącego przez warstwę osiągnie wybraną wartość,

- poddać adsorbent na kilkuminutowe działanie powietrza i NH_3 o stężeniu maksymalnym, jakie może być mierzone przy użyciu danego filmu CuPc,
- ponownie pozostawić warstwę pod zmniejszonym ciśnieniem aż płynący przez nią prąd osiągnie wybrany poziom,
- po otrzymaniu odpowiedniego natężenia prądu można przystąpić do następnej detekcji.

Na zakończenie należy podkreślić, że użycie amoniaku do badań było całkowicie przykładowe. Przedstawiona metoda analityczna wydaje się w pełni uniwersalna. Wiadomo bowiem z dostępnych informacji literaturowych, że istnieją jeszcze inne gazy, np. NO_x zmieniające przewodnictwo elektryczne filmu CuPc. Niestety w tej pracy zajęcie się tym zagadnieniem nie było możliwe. Nie jest więc wystarczająco dobrze rozwiązany problem selektywności nowego sposobu pomiaru stężeń zanieczyszczeń gazowych w powietrzu. Jednak można z całą pewnością stwierdzić, że zaprezentowana w niniejszej pracy metoda analityczna może być wykorzystana w urządzeniach służących do kontroli, jak również do pomiaru koncentracji amoniaku na terenie zagrożonym przede wszystkim tym gazem. Zresztą tym był podyktowany wybór wartości ciśnień parcjalnych z przedziału 0,02-0,2 Tr, co odpowiada stężeniom $18,17 \text{ mg m}^{-3}$ - $181,7 \text{ mg m}^{-3}$, bowiem NDS amoniaku na stanowiskach pracy wynosi 20 mg m^{-3} .

Przedstawiona praca stanowi dowód na to, że zjawisko adsorpcji na półprzewodniku organicznym można wykorzystać w technice detekcji zanieczyszczeń gazowych. Niezbędne są jednak dalsze badania aplikacyjne.

7. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że istnieje możliwość zastosowania filmu CuPc w technice detekcji zanieczyszczeń gazowych. Opracowano bowiem metodę pozwalającą na pomiar koncentracji NH_3 w powietrzu. W metodzie tej stężenie wymienionego gazu wyznacza się na podstawie wartości minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez warstwę półprzewodnika organicznego w czasie jego ekspozycji w danej mieszaninie gazowej. Opracowano także sposób regeneracji filmu CuPc po zakończonym pomiarze stężenia NH_3 . W opracowywaniu tego sposobu uwzględniono fakt, że dokładne usunięcie cząsteczek NH_3 zaadsorbowanych na filmie CuPc w stosunkowo krótkim czasie jest niemożliwe. Dlatego też zaproponowano metodę regeneracji, w której ograniczono się jedynie do odtworzenia pewnego stanu równowagi dynamicznej istniejącej pomiędzy adsorbentem a mieszaniną powietrza i NH_3 . W mieszaninie tej stężenie amoniaku było największe, jakie mogło być określane przy użyciu danego filmu CuPc. Wykonane doświadczenia wykazały, że taki sposób postępowania zapewnia zarówno powtarzalność wyników pomiarów, jak i liniową zależność pomiędzy wartościami minimalnego natężenia prądu elektrycznego płynącego przez adsorbent podczas ekspozycji a stężeniem NH_3 w danej mieszaninie gazowej. Zaprezentowana w niniejszej pracy metoda okazała się ponadto dokładna. Istnieją więc realne możliwości na zastosowanie jej w technice detekcji zanieczyszczeń gazowych.

8. STRESZCZENIE

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości zastosowania CuPc w technice detekcji NH_3 jako przykładowego zanieczyszczenia powietrza. Do realizacji tak postawionego zadania postanowiono wykorzystać zjawisko adsorpcji gazów na powierzchni półprzewodnika organicznego. Po odpowiednim przygotowaniu filmu CuPc do pomiarów stwierdzono, że wpuszczenie w otoczenie adsorbenta porcji powietrza atmosferycznego nie wywoływało istotnej zmiany przewodnictwa elektrycznego warstwy. Natomiast powietrze zanieczyszczone NH_3 powodowało, że natężenie prądu płynącego przez półprzewodnik w czasie detekcji spadało aż do osiągnięcia pewnej minimalnej wartości. Na podstawie tego minimum postanowiono określać koncentrację NH_3 w badanych próbkach gazowych. Za pomocą przeprowadzonych eksperymentów ustalono, że powtarzalne wyniki można uzyskiwać szybko, jeżeli przed każdym pomiarem koncentracji NH_3 w powietrzu zostanie odtworzony pewien stan podstawowy półprzewodnika, który można przyjąć jako układ odniesienia. W rezultacie opracowania odpowiedniego sposobu prowadzenia regeneracji filmu CuPc po skończonej detekcji otrzymano nie tylko natychmiastową powtarzalność wyników, ale również liniową zależność pomiędzy minimalnym natężeniem prądu a ciśnieniem parcjalnym (koncentracją) NH_3 w badanych próbkach gazowych. Zaproponowana więc metoda pomiaru stężenia NH_3 w powietrzu może znaleźć praktyczne zastosowanie w technice analitycznej.

Andrzej Szozurek

APPLICATION OF COPPER PHTHALOCYANINE TO THE DETECTION OF AIR-BORNE GASEOUS POLLUTANTS INVESTIGATED ON THE EXAMPLE OF AMMONIA

Summary

The objective was to investigate the possible application of copper phthalocyanine /CuPc/ films to the detection of air-borne NH_3 . The study involved the phenomenon of gas adsorption on the available surface area of an organic semiconductor. After suitable preparation of the CuPc film, it was found that the exposure of the adsorbent to a portion of atmospheric air had no significant effect on the electric conduction of the film. This was no longer so, when the film had been exposed to air polluted with NH_3 . Under these conditions, the intensity of the electric current flowing through the film in the course of the detection procedure continued to decrease to reach a certain minimum value. Based on this minimum, attempts were made to determine NH_3 concentration in the investigated gas samples. The experiments enabled the following finding: repeatable results can be obtained relatively quickly provided that a certain state of the semiconductor /which may be adopted as a reference system/ will be re-established prior to each measurement of air-borne NH_3 concentration.

The development of an appropriate method for the regeneration of the CuPc film following completion of the detection procedure has led to an immediate repeatability of results.

It gave, moreover, a linear relation between minimum current intensity and partial pressure /concentration/ of NH_3 in the gas samples.

The method proposed in this study for the measurement of atmospheric NH_3 may be applied in analytical techniques.

9. LITERATURA

- [1] Seiyama T., Fujiishi K., Nagatani M., Kato A., Kogyo Kagaku Zasshi 66, 652 (1963), C.A. 60, 1083 d (1964).
- [2] Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M., Anal. Chem. 34, 1502 (1962).
- [3] Seiyama T., Kagawa S., Anal. Chem. 38, 1069 (1966).
- [4] Shaver P.J., G.E. Report, 67 (C), 293 (1967).
- [5] Hoffman B., Z. Physik, 206, 293 (1967).
- [6] Łukaszewicz J., Przemysł chemiczny, 58, 366 (1979).
- [7] van Oirschot G.J., van Leeuwen D., Medema J., J. Electroanal. Chem. 37, 373 (1972).
- [8] Cherry R.J., Chapmann D., Nature, (London) 215, 956 (1967)
- [9] Misra T.N., Rosenberg B., Schwitzer R., J. Chem. Phys. 48, 2096 (1968).
- [10] Rosenberg B., Misra T.N., Schwitzer R., Nature (London) 217, 423 (1968).
- [11] van Ewyk R.L., Chadwick A.V., Wright J.O., J.C.S. Faraday I. 76, 2194 (1980).
- [12] Baker S., Roberts G.G., Petty M.C., I.E.E. Proceedings 130, 260 (1983).
- [13] Shrai T., Suzuki K., Bunseki Kagaku 27, 472 (1978).
- [14] Pieręgud E.A., Gorelik D.O., Instrumentalnyje metody kontro-la zagriaženija atmosfery, Izdat. "Chimija", Leningrad 1981.
- [15] Wyniki porównania międzylaboratoryjnego w zakresie analizy wód słodkich, Politechnika Krakowska, Kraków 1983.
- [16] Pieręgud E.A., Gierniet E.A., Chemiczeskij analiz wozducha promyszlennych predpriatij, Izdat. "Chimija", Leningrad 1973.

- [17] Polska Norma PN-71/Z-04041.
- [18] Juda J., Chróściel S., Ochrona powietrza atmosferycznego, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974.
- [19] Ościk J., Adsorpcja, PWN 1973.
- [20] Encyklopedia Fizyki, PWN, Warszawa 1972.
- [21] Wartanian A.T., J. Phys. Chem. USSR 22, 769 (1948).
- [22] Terenin A.N., Sidorow A.N., Spectrochim. Acta 11, 573 (1957) suppl.
- [23] Stymne B., Sauvage F.X., Wettermark G., Spectrochim. Acta 36A, 397 (1980).
- [24] Stymne B., Sauvage F.X., Wettermark G., Spectrochim. Acta 35A, 1195 (1979).
- [25] Winogradzki A.G., Sidorow A.N., Teoreticzeskaja I Eksperimentalnaja Chimija, Tom XVIII, N^o 1, s. 118.
- [26] Kawai T., Soma M., Matsumoto Y., Onishi T., Tamaru K., Chem. Phys. Lett. 37, 378 (1976).
- [27] Tanaka S., Onishi T., Tamaru K., Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 2557 (1968).
- [28] Assour J.M., Harrison S.E., J. Phys. and Chem. Solids 26, 670 (1965).
- [29] Sakai Y., Sadaoka Y., Yokouchi M., Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 1886 (1974).
- [30] Gamo K., Masuda K., Yamaguchi J., J. Phys. Soc. Jpn. 25, 431 (1968).
- [31] Yasunaga M., Kasai K., Takeya K., J. Phys. Soc. Jpn. 46, 836 (1979).
- [32] Mizuguchi J., Jpn. J. Appl. Phys. 20, 293 (1981).
- [33] Bornman J.A., J. Chem. Phys. 27, 604 (1957).
- [34] Wartanian A.T., Karpowicz J.A., Doklady AN CCCP 111, 561 (1956).
- [35] van Ewyk R.L., Chadwick A.V., Wright J.D., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 77, 7379 (1981).

- [36] Twarowski A., J. Chem. Phys. 77, 5840 (1982).
- [37] Ząbkowska M., Wacławek W., Potsdamer Forsch. Heft 20, 146
- [38] Day P., Scregg G., Williams R.J.P., Nature 197, 589 (1963).
- [39] Yamana M., Tsutsui M., Ham J.S., J. Chem. Phys. 76, 2761 (1982).
- [40] Langton J., Day B., J. Chem.Soc. Farady Trans. II 78, 1675 (1982).
- [41] Mizuguchi J., Jpn.J. Appl. Phys. 21, 822 (1982).
- [42] Robertson J.M., J. Chem. Soc. 615 (1935).
- [43] Robertson J.M., ibid. 1195 (1936).
- [44] Robertson J.M., Woodward J., ibid. 219 (1937).
- [45] Brown G.J., J. Chem. Soc. (A) 2488 (1968).
- [46] Henriksson A., Ross B., Sundbom M., Theoret.Chim.Acta 27, 303 (1972).
- [47] Dent C.E., Linstead R.P., Lowe A.R., J.Chem.Soc. 1036 (1934)
- [48] Kobayashi T., Kurokawa F., Uyeda N., Suito E., Spectrochim. Acta 26A, 1305 (1970).
- [49] F.X. Sauvage, de Backer M.G., Stymne B., Spectrochim. Acta 38A, 803 (1982).
- [50] Kobayashi T., Spectrochim. Acta 26A, 1313 (1970).
- [51] Harrison S.E., Assour J.M., J.Chem.Phys., 40, 365 (1964).
- [52] Chen J., Abkowitz M., Sharp J.H., J.Chem.Phys. 50, 2237 (1969).
- [53] Dahlberg S.C., Musser M.E., J.Chem.Phys. 72, 6706 (1980).
- [54] Pigoń K., Gumiński K., Vetulani J., Półprzewodniki organiczne, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1964.
- [55] Meier H., Organic Semiconduction, Verlag Chemie GmbH D-694, Weinheim 1974.
- [56] Gutmann F., Lyons L., Organiczeskije poluprowodniki, Izdat. "Mir", Moskwa 1970.

- [57] Organiczeskije półuprowodniki, Izdat. "Nauka", Moskwa 1968.
- [58] Chamberlain G.A., Cooney P.J., Chem.Phys.Lett. 66, 88 (1979).
- [59] U.S.Office of Technical Services, Publication Board Report 74892 (1947), pp. 9060-61. Informacje pochodzą z pracy Kirchera, Bertholda.
- [60] Field Information Agency Technical German Dyestuffs and Intermediates, FIAT Final Report 1313, Vol.III, Dyestuff Research, Technical Industrial Intelligence Division, U.S. Department of Commerce, Washington D.C. 1948, Publication Board Report 85, 172. Informacje pochodzą od G. Susicha, p. 412 i 462.
- [61] Susich G., Anal. Chem. 22, 425 (1950).
- [62] Wiswall R.M., U.S. Patent 2, 486, 351 (Issued 10-25-49).
- [63] Hammand E.A., van Norman E., J. Appl. Phys., 19, 1097 (1948).
- [64] Eastes J.W., U.S. Patent 2, 770, 620 (1956).
- [65] Brand B.P., British Patent, 912, 526 (application 1960).
- [66] Knudsen B.J., Rolskov H.S., U.S. Patent 3, 160, 635 (application 1960).
- [67] Byrne J.E., Kurz P.F., U.S. Patent 3, 357, 989 (1967).
- [68] Sharp J.M., Abkowitz M., J.Phys.Chem. 77, 477 (1973).
- [69] Ebert A.A., Gottlieb H.B., Am.Chem.Soc. 74, 2806 (1952).
- [70] Sharp J.H., Lardon M., J.Phys.Chem. 72, 3230 (1968).
- [71] Robinson M.T., Klein G.E., J.Am.Chem.Soc. 74, 6294 (1952).
- [72] Assour J.M., J.Phys.Chem. 69, 2295 (1965).
- [73] Knudsen B.J., Acta Chemica Scandinavica 20, 1344 (1966).
- [74] Kendall D.N., Anal.Chem. 25, 382 (1953).
- [75] Fielding P.E., Gutmann F., J.Chem.Phys. 26, 411 (1957).
- [76] Heilmeyer G.M., Harrison S.E., Phys.Rev. 132, 2010 (1963).
- [77] Linstead R.P. et al., J.Chem.Soc. 1721 (1936).
- [78] Fielding P.E., Stephenson N.C., Aust.J.Chem. 18, 1691 (1965).

- [79] Linstead R.P., Robertson J.M., J.Chem.Soc. 1736 (1936).
- [80] Day P., Williams R.J.R., J.Chem.Phys. 37, 567 (1962).
- [81] Schechtman B.H., Spicer W.E., J.Mol.Spectrosc. 33, 28 (1970).
- [82] Wihksne K., Newkirk A.E., J.Chem.Phys. 34, 2184 (1961).
- [83] Karasek F.W., Decius J.C., J.Am.Chem.Soc. 74, 4716 (1952).
- [84] Kobayashi T., Fujiyoshi Y., Iwatsu F., Uyeda N., Acta Cryst. A. 37 692 (1981).
- [85] Ashida M., Bull.Chem.Soc. Jpn. 39, 2625 (1966).
- [86] Ashida M., Bull.Chem.Soc. Jpn. 39, 2632 (1966).
- [87] Buchholtz J., Samorjai G.A., J.Chem.Phys. 66, 573 (1977).
- [88] Kobayashi, T., Fujiyoshi Y., Uyeda N., Acta Cryst. A38, 356 (1982).
- [89] Kobayashi T., Fujiyoshi Y., Uyeda N., International Conference of Crystal Growth, Stuttgart, Germany FR, 1983.
- [90] Kobayashi T., Uyeda N., Suito E., J.Phys.Chem. 72, 2446 (1968).
- [91] Sidorow A.N., Kotljars J.P., Opt.Spectry 11, 92 (1961).
- [92] Lucia E.A., Verderame F.D., J.Chem.Phys. 48, 2674 (1968).
- [93] Ashida M., Uyeda N., Suito E., Bull.Chem.Soc.Jpn. 39, 2616 (1966).
- [94] Sharp J.H., Miller R.L., J.Phys.Chem. 72, 3335 (1968).
- [95] Liang C.Y., Scalco E.G., J.Electrochem.Soc. 110, 779 (1963).
- [96] Harrison S.E., Ludewig K.H., J.Chem.Phys. 45, 343 (1966).
- [97] Yasunaga H., Kojima K., Yohda H., Takeya K., J.Phys.Soc. Jpn. 37, 1024 (1974).
- [98] Assour J.M., Harrison S.E., J.Phys.Chem. 68, 872 (1964).
- [99] Heilmeyer G.H., Zanoi L.A., J.Phys. and Chem. Solids 25, 603 (1964).
- [100] Sussman A., J. Appl.Phys. 38, 2748 (1967).
- [101] Barbe D.F., Westgate C.R., J.Chem.Phys. 52, 4046 (1970).

- [102] Raynor J.B., Robson M., Torrens-Burton A.S.M., J.Chem. Soc. Dalton 2360 (1977).
- [103] Abdel-Malik T.G., Phys. Stat. Sol.(a) 76, K 159 (1983).
- [104] Twarowski A., J.Chem. Phys. 77, 4698 (1982).
- [105] Mizuguchi J., Jpn. J. Appl. Phys. 20, 713 (1981).
- [106] Day P., Price M.G., J.Chem.Soc. (A) 236 (1969).

