Synthesis of Hybrid Zinc Phthalocyanine Semiconductor and Its Gas Sensitivity*

Zan Li [1,2], Ting-ping Lei [3], Wen-rui Jiang [4], Yun-bo Shi [5]
1 School of Life Science and Chemistry, Harbin University, Harbin, China
2 College of Science, Harbin Institute of Technology, Harbin, China
3 College of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen, China
4 College of mechanical and electricity, Harbin Institute of Technology, Harbin, China
5 School of Measurement Control Tech & Communications Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin, China
Email: lizan80@126.com

Abstract:：Hexadecachloro zinc phthalocyanine ($ZnPcCl_{16}$) was synthesized by introducing the method of ammonium molybdate solid phase catalysis, and PANI doped with $HClO_4$ was also synthesized according to literature, and their products and films were characterized by IR, UV-vis spectroscopy and SEM. These organic semiconductor materials were mixed at different ratios $(ZnPcCl_{16})_x(PANI)_{1-x}$ ($0.1 \le x \le 0.9$) to get a hybrid compound and were made films on the Pt flat electrodes by vacuum evaporation, where the electrodes were fabricated by means of micromachining technique. The gas sensitivity of the films was investigated by exposing to Cl_2, NO_2 and NH_3 of different concentration in order to determine the best sensitivity of the hybrid sensing materials. The result indicates that the films with x＝0.7 have a relatively good sensitivity to chlorine gas.

Keywords: zinc phthalocyanine; polyaniline; chlorine gas; gas sensitivity

酞菁锌杂化半导体材料的合成及其气敏性研究*

李赞 [1,2,†]，雷廷平 [3]，姜文锐 [4]，施云波 [5]
1 哈尔滨学院 生命科学与化学学院 哈尔滨 中国 150086
2 哈尔滨工业大学 理学院 哈尔滨 中国 150001
3 厦门大学 物理与机电工程学院 厦门 中国 361005
4 哈尔滨工业大学 机电学院 哈尔滨 中国 150001
5 哈尔滨理工大学 测控技术与通信工程学院 哈尔滨 中国 150080
Email: lizan80@126.com

摘　要：本文采用钼酸铵固相催化法合成了十六氯酞菁锌，按照文献合成了高氯酸（$HClO_4$）掺杂聚苯胺（PANI），并对产物及其薄膜进行了红外、紫外及 SEM 表征。采用微细加工技术制作了平板 Pt 电极。将两种有机半导体材料以不同的比例混合杂化成$(ZnPcCl_{16})_x/(PANI)_{1-x}$（$0.1 \le x \le 0.9$），同时借助蒸发镀膜工艺制成气体敏感膜，并对不同浓度的 Cl_2、NO_2 和 NH_3 进行气敏测试，寻找气敏性最好的有机半导体掺杂材料。测试表明：掺杂比值 $x = 0.7$ 的复合膜对 Cl_2 表现出较好的气敏性。

关键词：酞菁锌；聚苯胺；氯气；气敏性

1　引言

气敏材料是一种功能材料，主要有无机气敏材料和有机气敏材料两大类[1,2]。与传统的无机半导体气敏材料相比，有机半导体气敏材料具有材料丰富、成本低、制膜工艺简单、易于与其它技术兼容、在常温下工作等优点[3,4]。

*项目来源：哈尔滨学院青年基金项目（HXKQ200723），国家自然科学基金资助项目(No. 60772019)，黑龙江省教育厅科学技术研究项目（11541047），黑龙江省研究生创新科研项目（YJSCX2009-042HLJ），哈尔滨市科技创新人才研究专项资金

酞菁配合物因其具有特殊的大环平面共轭结构而具有良好的半导体性能，其作为有机气敏材料的研究已经取得了很大的进展[5-8]。聚苯胺也是有机半导体中颇具有代表性的材料，与其它导电高聚物相比，原料价格低廉，性质稳定，易于加工和成膜，且所成的膜柔软，弹性好，具有较高的储存电荷能力和较好的电化学性能[9]；更重要的是，聚苯胺具有特殊的掺杂机制，近年来多用其与其他气敏材料掺杂而使其达到更好的敏感效果。聚苯胺及其衍生物可以通过质子酸的

掺杂获得良好的导电性能，经质子酸掺杂后，其电导率可提高 10 个数量级以上，达到 5~10S/cm。为了提高酞菁锌有机半导体材料的气敏性，本文采用高氯酸掺杂聚苯胺的方法，以不同的比例混合杂化成 $(ZnPcCl_{16})_x/(PANI)_{1-x}$（$0.1\leq x\leq 0.9$）复合材料，并真空蒸镀复合膜，对其进行气敏测试，以期找到更好的有机气敏材料。

2 实验

2.1 $ZnPcCl_{16}$ 的合成

取 3.99g 四氯邻苯二腈，4.5g 尿素 0.03g 钼酸铵。研磨均匀后置于 500ml 圆底烧瓶中，油浴加热，缓慢升温至 130～140℃混合物开始熔解，待完全熔解时立即加入研细的 0.825g 乙酸锌。180℃下保持 5h，然后将产物在超声作用下分别用酸、碱洗至中性，直至洗液无色。再用甲醇索式提取至溶液无色，干燥得蓝色固体。

2.2 $HClO_4$ 掺杂 PANI 的合成

将含 11.5g 过硫酸胺的 1.5mol/L 盐酸溶液缓慢加入到预冷至 0～40℃的装有经二次减压蒸馏的分析纯苯胺单体 9.4mL 和 200mL1.5mol/L 盐酸的三口瓶中，在冰浴连续反应 5～6h，溶液为墨绿色，过滤，依次用 1.5mol/L 盐酸、蒸馏水洗涤。再用丙酮抽提，在 80℃真空烘箱中干燥 10h。用 8%（质量分数）NH4ON 处理 24h，得到本征态 PANI。配置一定量的 2mol/L 的 HClO4，其中加入适量的 PANI，磁力搅拌下反应 4h，再分别用蒸馏水、丙酮洗涤，真空干燥得 HClO4 掺杂 PANI。

2.3 平板电极制作

本工艺采用的是中电集团北京 45 所 SB-401B 双面曝光机(分辨率 4μm)。工艺过程流程如图 1。基底是 Si 片。

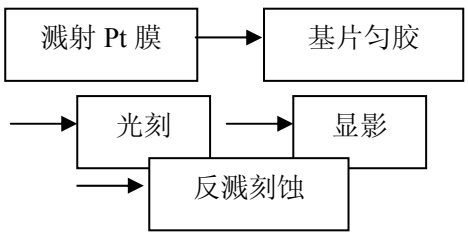


Fig.1 Micromachining flow chart
图 1 微细加工工艺流程图

2.4 杂化膜的制备

以合成的 ZnPcCl16 与 HClO4 掺杂 PANI 为原料，用真空镀膜工艺制备敏感膜。将经过清洁后的基片放入真空室中，并在钼舟内放入一定比例的 ZnPcCl16 和 PANI 材料，当压强达到 1.05×10-3 Pa 时，进行烘烤，烘烤温度为 230℃，以脱附基片表面吸附的水汽，提高基片的附着性。烘烤后真空度会有一定程度的下降。继续抽真空，当真空再次达到 1.05×10-3 Pa 时，插上蒸发电极，蒸发电流大小为 70A 到 110A，基片温度范围为 100-170℃，通过电路中的电阻加热给待沉积材料提供蒸发热使其汽化，最后成膜于基片（图 2）上，所制得的 PANI/ZnPcCl16 薄膜厚度为 50nm 到 300nm 之间。

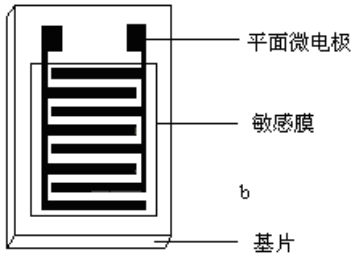


Fig.2 Schematic diagram of interdigitated electrodes
图 2 平面叉指电极示意图

2.5 气敏测试系统

采用WYJ-双路15V/5A晶体管直流稳压电源，EST121型数字超高阻-微电流测试仪，用静态配气法对气体传感器进行测试。系统检测电路如图3所示。测试电路条件：加热电压为VH，0～15V可调。测试回路电压VC为10V。通过测试在空气中和不同气体氛围中的电阻变化，确定气敏性。

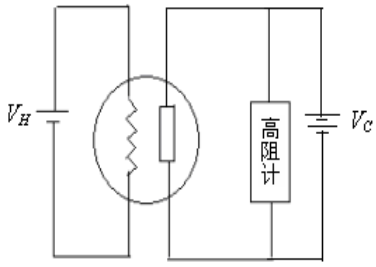


Fig.3 Test circuit of the gas sensor
图 3 气敏元件测试电路

灵敏度是表征传感器气敏性的一个最重要的参数。通常用气敏薄膜在气氛中的电阻与在空气中的电

978-1-935068-41-9 © 2010 SciRes.

阻之比来表示灵敏度 S：

$$S=Rg/R0$$

式中 Rg——薄膜在气氛中的电阻值；

R0——薄膜在空气中的电阻值。

3 结果与讨论

3.1 表征

3.1.1 $ZnPcCl_{16}$ 的表征

$ZnPcCl_{16}$ 分别用红外光谱和紫外光谱进行了表征。$ZnPcCl_{16}$ 的红外光谱如图 4 所示,可以看出在 1300~1400cm^{-1} 附近有酞菁大环骨架的平面 $\upsilon_{C=C}$ 和 $\upsilon_{C=N}$ 伸缩振动带；同时 886.27cm^{-1} 附近的伸缩振动带是由 υ_{N-Zn-N} 引起的。

不同浓度的 $ZnPcCl_{16}$ 在 DMSO 溶液中的紫外光谱如图 5 所示，可以看出 672nm 左右的强吸收 Q 带和 350nm 附近的中强度吸收 B 带，此外，在 610nm 左右还可以看到的弱吸收峰。与 ZnPc 相比，$ZnPcCl_{16}$ 的 Q 带和 B 带的强度都有显著的变化，其 Q 带从 661nm 红移到 672nm，B 带从 326nm 红移到 350nm。同时，随着溶液浓度的增大，两个吸收带都略微发生了红移。

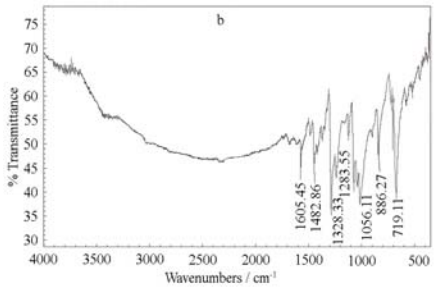


Fig.4 IR spectrum of $ZnPcCl_{16}$

图 4 $ZnPcCl_{16}$ 的红外谱图

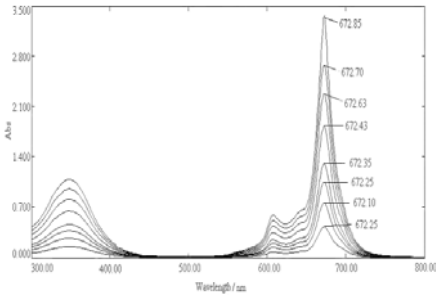
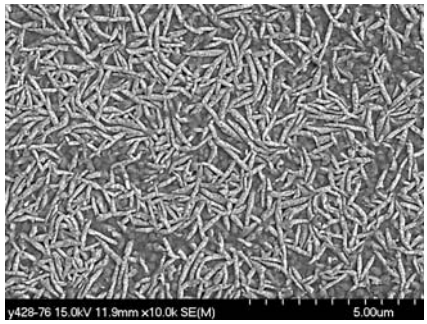


Fig.5 UV spectrum of ZnPcCl16

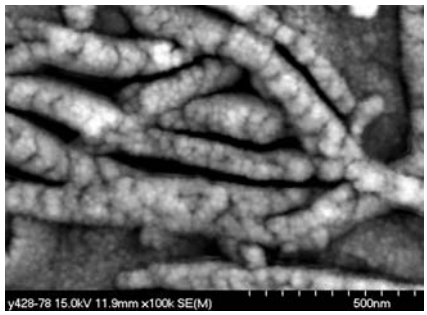
图 5 ZnPcCl16 的紫外谱图

3.1.2 用 $HClO_4$ 掺杂的 PANI 蒸镀膜表征

本文对合成的 $HClO_4$ 掺杂 PANI 的微观形貌用 SEM 进行表征。图 6 为蒸镀膜 $HClO_4$ 掺杂 PANI 一万倍和十万倍表面图像。从图中可以看出最初的成膜晶粒是针状的，在此基础上成核，生长，成岛，联并，成连续的薄膜。



(a)



(b)

Fig.6 SEM morphologies of evaporated PANI doped with $HClO_4$ film

(a)at 10,000 times; (b)at 100,000 times

图 6 蒸镀 $HClO_4$ 掺杂 PANI 形貌(a) 10,000 倍；(b) 100,000 倍

3.2 气敏性测试

3.2.1 灵敏度

酞菁类配合物和聚苯胺都属于 P 型有机半导体，当被暴露于氧化性或还原性气体中时，复合膜 $ZnPcCl_{16}$/PANI 的电阻值会相应地下降或升高。为了找到 $ZnPcCl_{16}$ 和 PANI 的最佳配比，我们在同一真空蒸镀条件下制备了不同配比的复合膜($0.1\leq x\leq 0.9$)，并测定了敏感膜对 3 种气体（浓度为 150ppm）的灵敏度（如表 1 所示），无论对于氧化性气体还是还原性气体，灵敏度的值越偏离于 1 说明气敏性越好。从表 1 中可以看出，复合膜对于不同气体的灵敏度大小顺序：$Cl_2>NO_2>NH_3$。令人感兴趣的是，NO_2 和 Cl_2 都是氧化性气体，但当 x 值增加时，对于 NO_2 的灵敏度增大，对于 Cl_2 的灵敏度几乎是降低的。特别是当

$ZnPcCl_{16}$/PANI 的配比是 7:3 时，复合膜对 Cl_2 的灵敏度达到 0.22，表中的数据进一步说明复合膜对于不同气体具有选择性。

表 1 $ZnPcCl_{16}$/ PANI 复合膜对于不同气体的灵敏度（气体浓度为 150ppm）

Table 1. Sensitivity data of $ZnPcCl_{16}$/ PANI sensors to a variety of gaseous species. (150ppm)

x / 气体	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
Cl_2	0.52	0.44	0.22	0.33	0.36	0.50	0.78	0.88	0.93
NO_2	0.97	0.92	0.79	0.81	0.73	0.65	0.58	0.62	0.53
NH_3	1.10	1.12	1.28	1.16	1.29	1.26	1.25	1.28	1.31

3.2.2 响应恢复性质

为了研究工作温度对气敏性的影响，测定了不同温度下复合膜从注入气体到放出气体(浓度为 50ppm）过程中的灵敏度变化，如图 7 所示，比较图中的四条曲线可以看出随着温度的升高响应时间缩短，但恢复时间均较长（大约 10min 内恢复到初始值的 90%）。当工作温度达到 100℃，复合膜的恢复性质得到了改善。

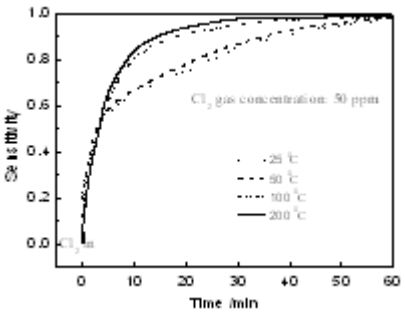


Fig.7. Sensitivity curves of $ZnPcCl_{16}$/PANI films at different temperatures.

图7 $ZnPcCl_{16}$/PANI复合膜在不同温度下的灵敏度曲线

同时我们研究了复合膜在 100℃对不同浓度 Cl_2 的响应恢复性质，分别做了 50ppm，100ppm，200ppm 和 300ppm 的响应恢复曲线，从图 8 中可以看出，在最开始的 10min 内复合膜表现出较好的响应恢复性质，此后的 50 分钟内电阻值逐渐降低并趋于平稳，但最后并没有完全恢复到初始值，说明气体分子还有一部分残留在薄膜表面没有完全脱附，且气体浓度越大越难恢复。

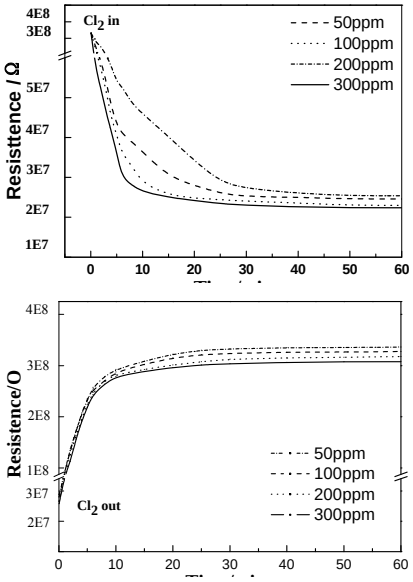


Fig.8. Response and recovery curves of $ZnPcCl_{16}$/PANI films at 100℃

图8 100℃时$ZnPcCl_{16}$/PANI复合膜的响应曲线和恢复曲线

4 结论

本文采用真空蒸镀工艺将合成的十六氯酞菁锌按一定的比例掺杂聚苯胺，制成复合膜 $(ZnPcCl_{16})_x/(PANI)_{1-x}$（$0.1 \le x \le 0.9$），通过实验研究，发现当 x=0.7 时复合膜对氯气表现出较好的气敏特性。同时测试了不同温度下 50ppm 氯气的灵敏度，结果表明温度越高，响应时间越短；当温度达到 100℃，恢复性质得到了明显的改善。最后，我们研究了 100℃下敏感膜对不同浓度氯气的响应恢复特性，发现随着气体浓度的增大，其响应特性得到提高，但恢复特性变差。

References（参考文献）

[1] Van Oirschot J G T, Van Leeuwen D and medema J. The Effect of Gases on Conductive Proprtise of Organic Semiconductors[J]. J Electroanal Chem. 1972, 37: 373-385.

[2] Mukhopadhyay S and Hogarth C A. Gas Sensoring Properties of Phthalocyanine Langumir-Blodgett Films[J]. Adv. Mater,1994, 6(2):162-164.

[3] Wright J D. Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties[J]. Progress in Surface Science. 1989, 31: 1-60.

[4] Guillaud G, Simon J, Germain J P. Metallophthalocyanines gas sensors, resistors and field effect transistors[J]. Coordination Chemistry Reviews. 1998, 178-180: 1433-1484.

[5] T.S. Shafai, R.D. Gould. Alternating current measurements of thermally evaporated triclinic lead phthalocyanine thin films[J].

978-1-935068-41-9 © 2010 SciRes.

Thin Solid Films. 2007, 516: 383-387.
[6] J. Brunet, V. Parra Garcia, A. Pauly, C, et.al. An optimised gas sensor microsystem for accurate and real-time measurement of nitrogen dioxide at ppb level[J]. Sensors and Actuators B. 2008, 134: 632-639.
[7] Al. Palaniappan, Shabbir Moochhal, Francis E.H, et.al. Phthalocyanine/silica hybrid films on QCM for enhanced nitric oxide sensing[J]. Sensors and Actuators B. 2008, 129: 184-187.
[8] Stephen Maldonado, Edgardo García-Berríos, Marc D.Woodka, et.al. Detection of organic vapors and NH3(g) using thin-film carbon black– metallophthalocyanine composite chemiresistors [J]. Sensors and Actuators B. 2008, 134: 521-531.
[9] Deshpande N, Gudage Y, Devan R, et al. Room-temperature gas sensing studies of polyaniline thin films deposited on different substrates[J]. Smart Materials and Structures, 2009, 18: 095010.