

文章编号 1004-924X(2006)05-0840-07

多孔电极平板结构的 PdPc/H₂PtCl₆ 杂化 有机半导体毒气传感器的研究

施云波,张洪泉,项金娟,冯侨华,胡竹平,郭建英

(哈尔滨理工大学 测控技术与通讯工程学院,黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要:采用“摸扳法”以对甲基苯酚、4-硝基邻苯二腈为原材料,以 N,N 二甲基甲酰胺为溶剂,在 N₂ 保护和碳酸钾的催化作用下,合成了酞菁分子碎片,通过质谱分析确定了相对分子质量为 243(理论值为 243.34),验证了工艺过程的正确性。以共溶技术将分子碎片与氯化钯在正戊醇、DBU 作用下合成墨绿色四取代对甲苯氧基 PdPc,通过红外吸收光谱分析验证了其吸收峰的测量值与理论值基本吻合,确定了合成反应终产物,进而以一定比例将 PdPc、H₂PtCl₆ 共溶在甲醇溶液中,在 30~50 °C 下 48 h 杂化合成成为有机半导体气敏材料。依据欧姆定律,并以激光微加工、半导体技术设计、制作了多孔电极平板结构,增大电极面积,降低了电极间距,比常用叉指电极结构的电阻降低了 10³ 倍以上,使其电导率接近无机半导体数量级,利于后续电路信号采集。通过电镜观察了多孔电极的微观 SEM 形貌,确定其为连续、多孔的表面态,气孔在 $\phi 0.1\sim\phi 2\ \mu\text{m}$,既保证了导电,又有透气的特征。以真空镀膜技术将气敏材料形成气敏膜,电镜观察其气敏膜的微观 SEM 形貌,基本层膜厚 2 μm ,并有 $\phi 0.1\sim\phi 5\ \mu\text{m}$ 微球结晶体嵌入,分布均匀,呈现继续互融生长趋势。以静态法测量其气敏特性,结果表明传感器对 NO₂ 呈 N 型半导体,0.010% 气体浓度下灵敏度为 7.45 倍;对 NO 呈 P 型半导体,0.010% 气体浓度下灵敏度为 0.25 倍;响应时间为 90s。对气体不同的变化规律说明其的气敏机理与气体性能有关。

关键词:多孔电极;平板结构;有机半导体;杂化;毒气传感器;半导体传感器

中图分类号:TP212.1 **文献标识码:**A

Study on PdPc/H₂PtCl₆ hybridized organic semiconductor poison gas sensor of porous electrode flat structure

SHI Yun-bo, ZHANG Hong-quan, XIANG Jin-juan, FENG Qiao-hua, HU Zhu-ping, GUO Jian-ying

(College of Observation, Control Technology and Communication Engineering,
Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Phthalocyanine molecular fragments were synthesized in template-based method using methyphenol, 4-nitro phthalonitrile as raw materials and N, N dimethyl formamide as solvent under the catalysis of potassium in nitrogen atmosphere. Its molecular weight was confirmed to be 243 (theoretical value is 243.34) through mass spectrography. Then through the altogether-dissolve, under the action of pentanol and DBU, molecular fragments and palladium bichloride were synthesized to form the atrovirens 4-methoxy benzoic PdPc. The measured value of absorption peak by infrared absorption spectroscopy was fundamentally uniform to the theoretical value, so that the synthetic reac-

收稿日期:2006-01-16;修订日期:2006-07-21.

基金项目:中国黑龙江省科技攻关项目(No. GC03A121),中国国家自然科学基金资助项目(No. 60272002)

tion end product was determined. Further, PdPc and H₂PtCl₆ was dissolved in carbinol in a given proportion to synthesize for 48 h to form organic semiconductor sensitive material. According to Ohm's law and using laser micro-machining and semiconductor techniques, a porous electrode flat structure was fabricated in the electrodes' area increased while the space reduced, its resistance reduces more than 10³ times than interdigital electrode in common use, in approach to abio-semiconductor's conductivity. Experimental results show it is good for subsequent circuit signal's collection. Through electron scan, its mirco-appearance was observed to be continuous and porous. The air hole was $\phi 0.1 \sim \phi 2 \mu\text{m}$, this not only ensure its conduction but also has ventilate characteristic. Through vacuum deposition, the sensitive material was made to be a sensitive film. Under electron scan, the film's fundamental thickness was 2 μm and has $\phi 0.1 \sim \phi 5 \mu\text{m}$ micro-ball crystal embed, uniform distributed, appeared continual mutual fuse growth. Using a static state method to measure its sensitive characteristic, the measurement indicates that the sensor appears N type semiconductor to NO₂, the sensitivity is 7.45 times when the gas density is 0.010%; the sensor appears P type semiconductor to NO, the sensitivity is 0.25 times when the gas density is 0.010%; the response time is 90s. The change rule to different gases indicates its gas sensitive principle is related to the gas capability.

Key words: porous electrode; flat structure; organic semiconductor; hybridization; poison gas sensor; semiconductor sensor

1 引言

现代工业的发展带来巨大财富的同时也伴随着负面影响,比如大气的化学污染日趋严重。如何快速准确地检测和监控环境中的有毒有害气体污染物是人们迫切需要解决的问题。当前,气敏材料和气敏传感器的研究已成为国内外科学家的研究热点。有关毒气传感器的研究主要集中在无机半导体、电化学和光学方法等,而气敏材料和结构一直是高灵敏、高选择性气敏传感器应用的瓶颈问题,寻求新型高性能气敏材料和发展新的实用性敏感膜的制备技术是当前的主要任务。

20 世纪 70 年代,MacDjarmid、Heeger、白川英树等人联合发现杂化的聚乙炔具有半导体性质,改变了人们关于有机高分子只是良好的绝缘体的认识,开创了有机半导体的研究热潮,开辟了气体敏感元件的新天地^[1-2]。与无机氧化物半导体材料相比,有机材料具有敏感度高、容易加工和便于调整结构性能等优点。此后,出现了聚苯胺、并五苯、金属酞菁、卟啉、卟吩和它们的衍生物、络合物等有机高分子半导体材料,它们都具有环状共轭结构, π 共轭体系的电子有离域性质,有人提出 π 电子离域的有机半导体导电机理,但无法解释掺杂共轭高分子的导电载流子不自旋的现象。

因此,有人提出孤子理论、极化子、双极化子等机理^[3],但还是无法解释涵盖有机半导体导电的各种现象,特别需要通过各种有机半导体功能材料和器件进一步深入研究完善其理论。

在诸多的有机半导体材料中,金属酞菁(metal phthalocyanines,简写 MPc)具有光学^[4]和气敏性质,吸附气体分子与有机半导体之间产生电子授受关系,载流子浓度的变化会因为吸附某一种气体毒气后,其施主-受主态随之变化^[5]。对于有机膜的制作,多采用汽相沉积技术^[6],真空蒸镀^[7-9]和 Langmuir-Blodgett 技术^[10-12]。本文论述了以 PdPc 为主体材料,通过共溶杂化 H₂PtCl₆ 合成有机半导体气敏材料,研究了其成膜方法和结构设计,分析了其毒气敏感特性和气敏机理。

2 杂化敏感材料合成与分析

2.1 PdPc 的合成与分析

通常,纯净的有机高分子不具有半导体性,用传统的化学合成工艺也难以使其实现这一特性,本文以“摸扳法”首先合成酞菁分子碎片,再以共溶技术合成酞菁钯,其工艺过程如下所述:

称取 5~7 g 的对甲基苯酚和 3~5 g 的 4-硝基邻苯二腈加入到 50 mL DMF(即 N,N-二甲基甲酰胺)中,在 N₂ 保护下充分机械搅拌 24 h,在

此期间每隔 1 h,分五次加入 1.4 g 碳酸钾起到催化作用,实验过程中,溶液由黄色逐渐变成血红色;24 h 之后将不溶物质过滤分离出去,将滤液滴到 100 mL 蒸馏水中机械搅拌 1 h,抽滤,用水处理洗至中性;然后用少量甲醇润湿,再用无水甲醇重结晶三次,真空干燥 12 h 得白色中间产物,即酞菁分子碎片。

用美国 Hewlett-Packard 公司的 Agilent 6890/5973 型汽相色谱-质谱计算机联用仪,对酞菁分子碎片进行了质谱分析,分析结果见图 1,确定了酞菁分子碎片的相对分子质量为 243(理论值为 243.34),验证了工艺过程的正确性。

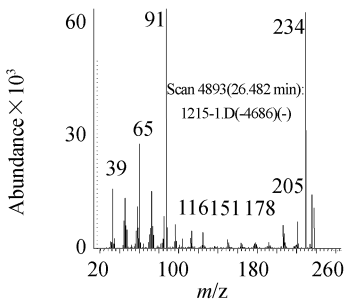


图 1 酞菁分子碎片质谱分析

Fig. 1 Mass spectroscopy of phthalocyanine molecular fragments

取白色产物 2.1 g 产物加入 40 mL 正戊醇,在 N_2 保护下,当开始溶解后加入 0.5~1.5 g 氯化钯搅拌 10 min,再加入 2.5 mL 的 DBU 溶液,变成浅绿色;加热至温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$,反应 5 h,溶液颜色变深;用 250 mL 1 mol/L 的盐酸洗至酸性,再用水洗至中性;在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下,甲醇热洗后过滤,滤掉副产物,再用甲醇抽提 24 h,加入氯仿抽提 48 h,真空干燥后可得四取代对甲苯氧基酞菁钯。

一般地,通过化学键或其它键和一起的两个或以上的原子簇、基团、聚合体等都存在核间的相对运动,存在着振动光谱。因此,通过光谱分析可以获取其精细结构信息,合成化合物元素间化学键伸缩振动的不同可由红外吸收光谱确定。通过美国 Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR Spectrometer 进行红外光谱分析,图 2 所示的终产物红外分析图,可以看出红外吸收峰的主波数 $29.10 \times 10^2\text{ cm}^{-1}$ 、 $28.51 \times 10^2\text{ cm}^{-1}$ 对应着中长碳链 CH_2 和 CH_3 的对称和反对称伸缩振动带, $17.50 \times 10^2\text{ cm}^{-1} \sim 14.10 \times 10^2\text{ cm}^{-1}$ 对应

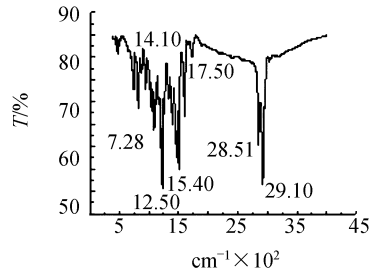


图 2 酞菁钯的红外吸收光谱图

Fig. 2 Infrared absorption spectroscopy of phthalocyanine palladium

着酞菁分子骨架振动吸收, $12.50 \times 10^2\text{ cm}^{-1}$ 对应着醚键的伸缩振动。特征红外吸收峰与酞菁钯理论振动峰值基本吻合,从而验证了终产物是酞菁钯。

2.2 杂化处理

由于纯酞菁化合物材料镀膜的阻值较高,为研究其气敏特性,便于测试,必须进行提高电导率,所以在材料方面进行了杂化处理。具体方法是将前述的终产物酞菁钯溶于甲醇溶液中,按质量分数 25%~35% 比例加入 H_2PtCl_6 ,充分搅拌,在 $30 \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下调整尽量达到充分互溶,杂化合成 48 h,然后常温蒸发并真空干燥成为有机半导体气敏材料,图 3 为杂化 $PdPc/H_2PtCl_6$ 气敏材料的分子结构示意图。

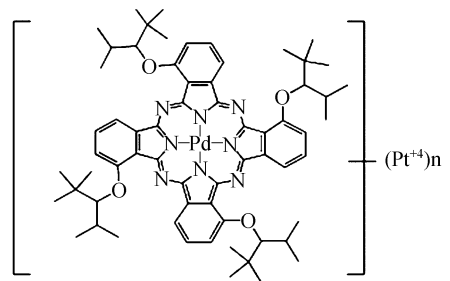


图 3 杂化 $PdPc/H_2PtCl_6$ 气敏材料的分子结构示意图
Fig. 3 Molecular structure of hybrid $PdPc/H_2PtCl_6$ gas sensitive material

3 多孔电极结构与传感器制作

3.1 多孔电极结构设计

考虑到有机半导体的电导率总是要比无机半导体低许多,采用常用的叉指电极结构,其电阻相

当大,易受干扰,不利于后续电路信号采集。因此,本文首次设计了多孔电极平板结构,加热器把敏感膜包裹在中间,通过周围热量使敏感膜始终处于恒温状态;而传感器的输出由透气多孔的上电极与下电极构成串联电阻实现,由于平板的上、下电极增大了敏感膜与电极间接触面积,降低了两极间的间隙。所以,相对常用的叉指电极结构而言,降低了电阻,空气下电阻基本在 $10^6 \sim 10^9 \Omega$ 之间,电导率能提高 10^3 倍以上。图 4 是其结构示意图。

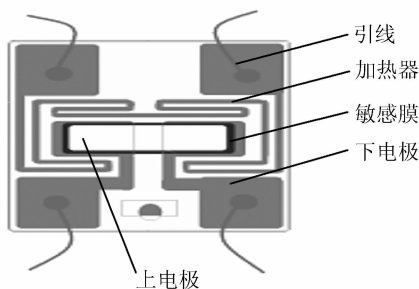


图 4 传感器结构示意图

Fig. 4 Sketch map of sensor structure

3.2 传感器制作与敏感膜表征

传感器的基片采用的是采用电化学定向生长技术制作的 Al_2O_3 微结构膜,膜厚 200 nm,通过 JH-04 型激光划片机采用激光微细加工技术切割成 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的基片。

图形制作过程:清洗处理好基片,通过 KGP560C 型磁控溅射台在其抛光的表面溅射 Pt 膜,用 H52-10 型匀胶机涂胶,在 SB-401B 型双面曝光机上曝光、显影等,在进行反溅刻蚀形成加热器、下电极图形。

敏感膜制作过程:将杂化 PdPc/H₂PtCl₆ 气敏材料通过 DM-450C 型真空镀膜机蒸发在基片的一对下电极的表面上,真空度为 $2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$,蒸发电流为 5~20 A;将其置于真空干燥箱内热处理 1 h,然后使用掩模板在敏感膜表面上真空镀膜 Au,形成上电极。

再经过引线焊接、组装、封帽等工艺制成传感器。上电极的工艺一定要控制好条件,否则,上电极或不导电,或无气孔,使敏感膜感应气氛引起的电阻变化无法输出或感应不到气氛。通过日立 S-44700 扫描电镜对上电极和敏感膜进行微观分析,图 5 是蒸发电流 100~120 A、蒸发时间 5~

15 s 工艺条件下成膜的多孔上电极微观 SEM 形貌,1 万倍,呈现连续、多孔的表面态,气孔在 $\phi 0.1 \sim \phi 2 \mu\text{m}$,保证了其既导电,又有透气的特征。

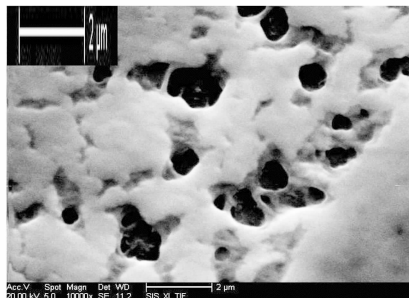


图 5 传感器多孔电极的微观 SEM 形貌

Fig. 5 Micro SEM appearance of sensor's porous electrode

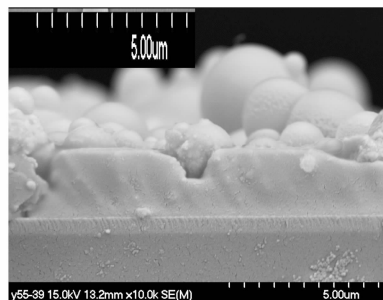


图 6 敏感膜 10 万倍断口的微观 SEM 形貌

Fig. 6 Micro SEM appearance of sensitive film's fracture in 100 thousand times

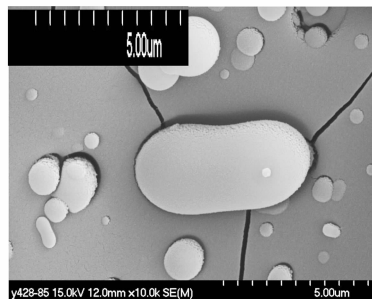


图 7 敏感膜 10 万倍平面的微观 SEM 形貌

Fig. 7 Micro SEM appearance of sensitive film's surface in 100 thousand times

图 6~图 8 是敏感膜断口和平面的微观 SEM 形貌。断口 SEM 形貌表明膜厚为 $2 \mu\text{m}$ 左右,是先由一些微球状晶体堆积,进而互隔生长构成基本膜层,并伴随着微球晶体从基本膜层中溢出,嵌入膜层内,微球晶体尺寸为 $\phi 0.1 \sim 5 \mu\text{m}$,

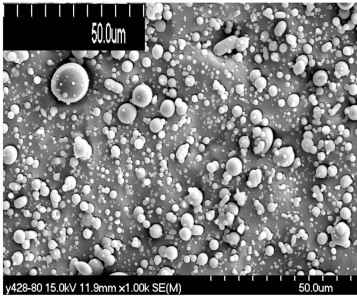


图 8 敏感膜 0.1 万倍平面的微观 SEM 形貌

Fig. 8 Micro SEM appearance of sensitive film's surface in 1 thousand times

在基本膜层表面均一分布,呈现出进一步互隔生长趋势。在基本膜层微球结晶体嵌入处有微裂纹,构成膜层的晶界,这也是有机半导体有高电阻的原因之一。

4 测试结果与分析

本实验使用 ZC36 型高阻计采集数据,通过静态法分别对 CO、Cl₂、SO₂、NO、H₂S、NO₂ 等有毒气体测量其气敏特性。测试结果表明:对 NO、NO₂ 具有较好的敏感响应,而对其它气体响应不明显,而且适当地提高传感器芯片温度有助于提高气体响应灵敏度。

表 1 为不同加热电压下的 NO、NO₂ 的气体灵敏度 $R_A/0.01\%R_G$ 。其中, R_A 为清洁空气中的传感器电阻, R_G 为含有毒气气体中的传感器电

表 1 V_H 对传感器的 $R_A/0.01\%R_G$ 影响Tab.1 Influence of V_H on sensor's $R_A/0.01\%R_G$

V_H (V)	$R_A/0.01\%R_G$ (倍)	
	NO	NO ₂
0	0.40	2.10
0.5	0.30	3.30
1.0	0.28	5.80
1.5	0.26	7.20
2.0	0.28	5.55
2.5	0.25	5.45
3.0	—	—

阻, V_H 为加热电压。实验数据表明:适宜的加热电压 V_H 为 1~2 V(相当于 50~80 °C),但当 $V_H > 2.5$ V 后,由于杂化材料分解而导致传感器电阻剧增达到绝缘态,失去有机半导体特性,进而无法检测气体。因此,选择控制好 V_H 值是此类传感器使用的关键点。测试时确定 V_H 值为 1.5 V,相当于传感器表面 70 °C 左右,从传感器接触气体后 180 s 取出置于正常大气中恢复。

图 9 为传感器在 0.010%、0.005%、0.003% 浓度 NO 中的响应灵敏度曲线。图 10 为传感器在 0.010%、0.005%、0.003% 浓度 NO₂ 中的响应灵敏度曲线。图 11 为传感器电阻随 NO₂ 气体浓度的变化曲线,图 12 为传感器电阻随 NO 气体浓度的变化曲线。

结果表明:气体浓度越高传感器的响应速度越快,大约需要 90 s 传感器输出趋于稳定,但恢复较慢,有待于进一步改进。对 NO 变化规律呈 P 型半导体,即随着气体浓度的增大,传感器的输出电阻增大(导电率降低),不同气体浓度对应灵敏度分别是 0.25 倍、0.33 倍、0.45 倍。而对 NO₂ 变化规律呈 N 型半导体,即随着气体浓度的增大,传感器的输出电阻减小(导电率增大),不同气体浓度对应灵敏度分别是 7.45 倍、6.28 倍、5.45 倍。比较而言,传感器对 NO₂ 更敏感一些,对气体不同的变化规律说明传感器的气敏机理与气体的特性有关。

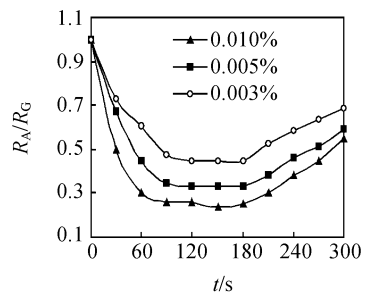


图 9 传感器在 NO 中的响应灵敏度曲线

Fig. 9 Response sensitivity of sensor in NO

同时在测试中还发现传感器对湿度略敏感,影响测试的准确性,也给实验测试增添了复杂性,这有待于进一步研究。

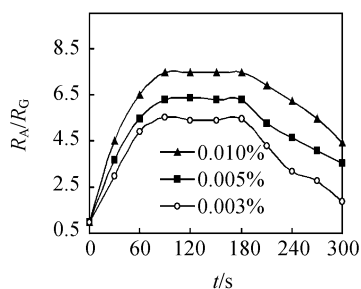
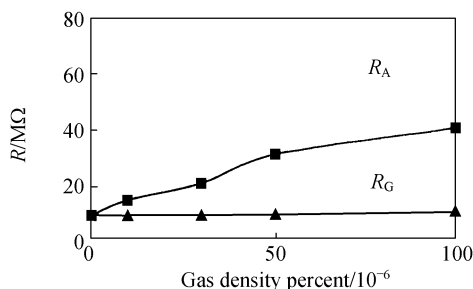
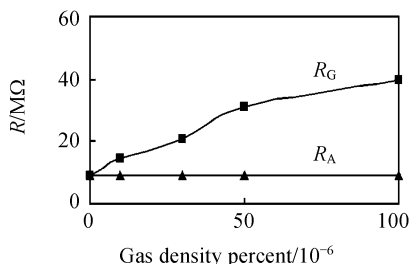
图 10 传感器在 NO₂ 中的响应灵敏度曲线Fig. 10 Response sensitivity of sensor in NO₂图 11 传感器电阻随 NO₂ 气体浓度变化的曲线Fig. 11 Changing curve of sensor's resistance with increasing NO₂ density

图 12 传感器电阻随 NO 气体浓度变化的曲线

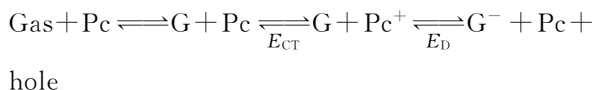
Fig. 12 Changing curve of sensor's resistance with increasing NO density

5 机理分析

目前,有机半导体气敏机理并不十分清楚,一般多倾向于借用无机半导体学说的解释,即有机半导体 π 电子跃迁能很小,整个分子具有低电容能和高极化能,使它很容易和缺电子的氧化性气体发生电荷转移,在材料表面产生空穴,导致电导增加。当吸附氧化性气体时,被吸附的气体分子

接受酞菁环上的 π 电子并在其上形成空穴,由于空穴浓度的增加而使电导增加,当吸附还原性气体时则相反,电导减小。

当酞菁成为一种半导体吸附气体时,将发生如下变化:



G 为吸附于酞菁环上的气体分子, G^- 为离子化的气体分子, E_{CT} 为酞菁和气体分子之间的电荷转移能, E_D 为自由电荷生成离域空穴的能量。这一气敏过程可分为物理过程和化学过程,其中,物理过程包括物理吸附扩散预吸附物种的置换。多数情况下,表面已经被另一种气体分子(通常是 O₂ 分子)较弱地吸附,当吸附其它气体分子时,就把这些 O₂ 气分子替换掉。升高温度将使材料表面吸附的分子数降低。第二个过程使气体分子在材料内部扩散。此过程相对前一过程为慢过程,温度升高可以使扩散速度加快。若酞菁吸附氧化性(受电子)气体(如氯气、NO₂)可使其相互之间发生电荷转移,在酞菁材料内部产生空穴,使其导电性提高;若所吸附的气体为还原性给电子体(如 H₂S、NO、NH₃)则引起空穴载流子浓度下降,使酞菁材料的导电性降低。这一过程受膜的形貌结构(如体表比、均匀性)以及酞菁配合物与待测气体分子和预吸附物种亦称背景吸附物种(如空气中的 H₂O 和 O₂ 等)的作用强弱的影响,它决定了气敏材料对待测气体响应和恢复时间的长短。化学过程包括配合物与待测吸附气体间的电荷转移,以及空穴载流子的产生和输运。这一过程是引起膜的导电性变化的直接原因,决定了材料对待测气体响应的灵敏度和选择性,与材料分子的组成、结构与膜的结构有关,如配位中心金属原子、取代基团、成膜方式(真空镀膜、旋涂膜等)、器件结构等。

通常半导体的电导率可以用下式表示:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (1)$$

式中 σ_0 为电导率因子, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, E_a 为材料的传导活化能。

对于酞菁配合物,带隙大小相当于它的第一氧化还原电势差,除稀土双酞菁和锂酞菁外,这个数值一般在 2 eV 左右。当吸附氧化性气体 NO₂ 后其电导率显著提高。因此,一般认为可以忽略

本征载流子,只需考虑非本征载流子的作用。根据 Nernst 等式和电荷中性原理空穴浓度:

$$[\text{hole}] \propto [G]^{1/2} \exp \{ -(E_{CT} + E_D) / 2kT \}, \quad (2)$$

而电导率 $\sigma \propto ie[\text{hole}]$, 所以

$$\sigma \propto ie[G]^{1/2} \exp \{ -(E_{CT} + E_D) / 2kT \}, \quad (3)$$

式中 i 为空穴迁移率,一般认为它与温度无关,气体浓度低时,不随气体浓度变化,气体浓度高时,随气体浓度增大而显著下降。而 $(E_{CT} + E_D) / 2$ 就是吸附气体时的传导活化能 E_a ,它显著小于本征时的传导活化能。

由此可知,此类配合物的气敏性不仅与其自身的结构特点(如中心金属、外围取代基)有关,还与其膜的形貌有关。因此,通过对其进行合理的裁剪、成膜条件研究,可以制得高灵敏度、高选择性的气体传感器。

参考文献:

- [1] van OIRSCHOT J G T, VAN LEEUWEN D, MEDEMA J. The effect of gases on conductive properties of organic semiconductors [J]. *J Electroanal Chem.*, 1972, 37:373-385.
- [2] MUKHOPADHYAY S, HOGARTH C A. Gas sensing properties of phthalocyanine Langmuir-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] 张岳, 郝丽, 柳华, 等. 激光显示的原理与实现[J]. *光学精密工程*, 2006, 14(3): 402-405.
ZHANG Y, HAO L, LIU H, et al. Principle and realization of laser display technique[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2006, 14(3):402-405. (in Chinese)
- [5] GUILLAUD G, SIMON J, GERMAIN J P. Metallophthalocyanines gas sensors, resistors and field effect transistors [J]. *Coordination Chemistry Reviews.*, 1998, 178-180:1433-1484. (in Chinese)
- [6] JU Y H, HSIEH C, LIU C J. The surface reaction and diffusion of NO₂ in lead phthalocyanine thin film[J]. *Thin Solid Films.* 1999, 342 :238-243.
- [7] 盖红星, 陈建新, 邓军, 等. 金属有机化合物汽相沉积技术制备布拉格反射镜确定外延厚度的方法 [J]. *光学精密工程*, 2006, 14(1): 54-57.
GAI H X, CHEN J X, DENG J, et al. Determining method of the thickness of the distributed Bragg reflector grown by metalorganic chemical vapor deposition[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2006, 14(1): 54-57. (in Chinese)
- [8] LIU C J, WANG S Y, HSIEH J C. Gas sensing properties of vacuum-deposited titanyl phthalocyanine film[J]. *Sensors and Actuators B.* 2000, 65, 371-374. (in Chinese)
- [9] LIU C J, SHIH J J, JU Y H. Surface morphology and gas sensing characteristics of nickel phthalocyanine thin films [J]. *Sensors and Actuators B.* 2004, 99, 344-349.
- [10] PETTY M C. Gas sensing using thin organic films[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 1995, 10, 129-134.
- [11] 贺春英, 霍丽华, 吴谊群, 等. 八-n-丁氧基酞菁铜 LB 膜的制备及气敏特性研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(1): 14-17.
HE CH Y, HUO L H, WU Y Q, et al. Preparation and gas sensitivity of Octa-n-butoxy-2, 3-naphthalocyanine Copper(II) Langmuir-Blodgett film[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2002, 23(1): 14-17. (in Chinese)
- [12] GAO S, ZHAO H, HUO L H, et al. Octabutloxy 2, 3-naphthalocyanine cobalt(II) ultrathin film: preparation, characterization and gas-sensing properties[J]. *Sensors and Actuators B*, 2004, 97, 319-323. (in Chinese)

作者简介:施云波(1966—),男,吉林吉林人,哈尔滨理工大学测控技术与通讯工程学院在读博士,教授,硕士研究生导师,从事微电子、测试新技术、传感器、MEMS 技术、半导体技术等方面的研究。E-mail:shiyunbo@126.com

6 结 论

以“摸扳法”合成了酞菁分子碎片,再以共溶技术合成酞菁钼,通过质谱分析验证了工艺过程的正确性,红外光谱分析确定了终产物。依据分子设计在酞菁环上引入适当的取代基能表现出良好的气敏特性,并通过合理 H₂PtCl₆ 杂化改善了电导率。设计了多孔电极平板结构,采用真空镀膜在电极上形成了良好的敏感膜,通过 SEM 分析得到了良好的表面形貌。测试结果表明对 NO、NO₂ 具有较好的敏感响应,并呈现不同的变化规律,分析了其气敏机理,提出了存在的问题,有助于今后有机半导体传感器的应用和理论研究。