

На правах рукописи

Гольдштрах Марианна Александровна

**Газочувствительные свойства тонких пленок
металлокомплексов этиопорфирина-II**

Специальность: 02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва–2006



Работа выполнена на кафедре аналитической химии Московской
Государственной академии тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова

- Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор
Ищенко Анатолий Александрович
- Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор
Пономарев Гелий Васильевич
кандидат физико-математических наук
Куприянов Леонид Юрьевич
- Ведущая организация:** Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится “20” декабря 2006 г. в 12 часов 00 минут на заседании диссертационного Совета Д 212.120.05 при Московской Государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по адресу: 119571, Москва, проспект Вернадского 86, аудитория М-119.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской Государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по адресу: 119571, Москва, проспект Вернадского 86. С авторефератом диссертации можно ознакомиться на сайте www.mitht.ru

Автореферат диссертации разослан “20” ноября 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного Совета Д212.120.05,

кандидат химических наук



Ю.А. Ефимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из наиболее актуальных проблем современной аналитической химии является разработка экспресс-методов анализа, позволяющих определять содержание анализируемого компонента в режиме реального времени без трудоемких операций пробоотбора и пробоподготовки. Решение такой масштабной задачи возможно при использовании сенсорных систем, созданных с применением микро- и нанотехнологий, которые позволяют получать миниатюрные, надежные и относительно дешевые датчики и системы.

Области использования газовых сенсоров охватывают широкий круг возможных приложений, включающих мониторинг окружающей среды, контроль технологических процессов, медицинскую диагностику.

В настоящее время широкое распространение получили полупроводниковые металлоксидные химические сенсоры, обратимо изменяющие свои электрофизические характеристики при взаимодействии с молекулами детектируемого газа. Основными недостатками используемых сенсоров являются низкая селективность, нестабильность работы, высокая потребляемая мощность. Поэтому в последние десятилетия, наряду с совершенствованием существующих металлоксидных сенсоров, активно ведутся исследования по поиску новых перспективных газочувствительных материалов.

В частности, применение тонких пленок органических полупроводников – порфиринов и фталоцианинов, аналогов таких биологически активных веществ, как гемоглобин и хлорофилл, в качестве материалов химических сенсоров, открывает большие возможности для создания нового поколения газовых датчиков адсорбционно-резистивного типа с улучшенными метрологическими характеристиками. Неоспоримыми преимуществами указанного класса соединений является высокая химическая и термическая стабильность из-за наличия в их структуре разветвленной системы π -сопряжения и их способности к обратимому присоединению (экстраординации) различных молекул. Таким

образом, сенсорные свойства таких соединений могут быть легко оптимизированы выбором центрального атома металла и периферийных заместителей. В свою очередь, изменение этих параметров закономерно должно приводить к изменению структуры молекулы порфирина и производных надмолекулярных структур. Эти изменения можно проследить при измерении электрофизических свойств (и в частности, проводимости) пленок порфиринов. Данное свойство является одним из основных параметров, характеризующих кооперативные свойства электронной подсистемы полупроводниковых материалов. В случае использования металлопорфиринов, проводимость связана с величиной перекрытия и энергией взаимодействия между π -электронными подсистемами соседних молекул, конформацией и упаковкой в тонких пленках и морфологией газочувствительного слоя.

Несмотря на большое число статей, посвященных разработкам сенсоров на основе металлопорфиринов и родственных им фталоцианинов, к настоящему времени в литературе имеется лишь ограниченное число работ, содержащих описание моделей взаимодействия тонких пленок этих соединений с детектируемыми газами, а также процесса, сопровождающего изменения электропроводности газочувствительного слоя. Во многом это обусловлено многообразием факторов, влияющих на отклик сенсора, которые включают в себя: условия получения газочувствительных слоев, особенности микроструктуры и морфологии поверхности, влияние содержания кислорода и паров воды. Это, в значительной мере, затрудняет достижение необходимой воспроизводимости параметров сенсоров, их стабильности и селективности. В случае молекулярных органических полупроводников, по-видимому, существует возможность проследить весь путь от молекулы, образующей газочувствительный слой, до газочувствительной пленки для понимания механизма сенсорного отклика и, таким образом, проводить направленный выбор сенсорного материала, формирование газочувствительного слоя и конструкции сенсора в целом.

Среди органических полупроводников в классе порфириновых соединений наиболее изученными и обладающими наилучшей электропроводностью являются фталоцианины. Наличие плоской структуры у большинства

фталоцианинов и сравнительно низкие значения энергии активации переноса заряда обеспечивают относительно высокую проводимость тонких пленок этих соединений. Этиопорфирины также обладают структурой, близкой к плоской, и имеют электрофизические характеристики, подобные фталоцианинам. Однако, в отличие от фталоцианинов, их структурные, электрофизические и газочувствительные свойства практически не исследованы.

Целью данной работы являлось изучение газочувствительных свойств тонкопленочных сенсорных элементов на основе органических полупроводников – фталоцианина свинца и металлокомплексов этиопорфирина-II с двухзарядными катионами металлов. Выявление и оптимизация факторов, определяющих газовую чувствительность сенсорных элементов к кислороду, аммиаку, оксидам азота и парам воды. Моделирование процессов формирования аналитического сигнала и его связь с концентрацией определяемого компонента, температурой и физико-химическими параметрами, определяющими связывание детектируемого аналита и проводимость газочувствительного слоя. Определение селективности металлопорфиринов при детектировании аммиака и оксидов азота.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Создать установку, позволяющую формировать тонкие пленки органических полупроводников заданной толщины методом вакуумной сублимации и проводить измерение их проводимости в отсутствие детектируемого газа или при дозированном напуске изучаемых газов известной концентрации *in situ* при контролируемой температуре.

2. Отработать технологию получения тонких пленок фталоцианина свинца и этиопорфирина-II, безметалльного и содержащего двухзарядные катионы металлов: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , методом вакуумной сублимации на поверхность ситалловой матрицы с микроэлектродной структурой.

3. Исследовать особенности микроструктуры поверхности напыленных тонких пленок различных металлокомплексов этиопорфирина-II методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

4. Исследовать электрофизические характеристики напыленных тонких пленок комплексов этиопорфирина-II и их газочувствительные свойства по отношению к кислороду, аммиаку, оксидам азота (I) и (II) и парам воды непосредственно после напыления, без извлечения на воздух.

5. Создать компьютеризированный газовый стенд для систематического исследования сенсорных свойств напыленных тонких пленок.

6. Определить влияние условий внешней среды (температуры, освещенности, влажности) на величину газовой чувствительности к аммиаку и найти оптимальные условия детектирования низких концентраций аммиака и оксидов азота (до единиц ppm) тонкими пленками металлокомплексов этиопорфирина-II, используя различные рабочие температуры и фотовоздействие.

7. Исследовать метрологические характеристики сенсорных элементов и стабильность их параметров в процессе хранения и эксплуатации.

Объектом реализации указанных исследований являются тонкопленочные сенсоры на основе фталоцианина свинца и различных металлокомплексов этиопорфирина-II (M-EP, где M – H₂, Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pt²⁺, Pd²⁺), полученные вакуумным напылением на ситалловые подложки со встречно-штырьевой электродной структурой.

Научная новизна работы.

1. Впервые в качестве газочувствительных слоев для полупроводниковых сенсоров адсорбционно-резистивного типа были использованы напыленные тонкие пленки металлокомплексов этиопорфирина-II с различными центральными атомами (Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pt²⁺, Pd²⁺), что позволяет разработать мультисенсорное устройство для анализа смеси газов в широком диапазоне концентраций аммиака и оксидов азота (от единиц до сотен ppm).

2. Показано влияние центрального атома этиопорфирина на удельную электропроводность напыленных пленок, их микроструктуру и сенсорные свойства по отношению к кислороду, аммиаку, оксидам азота (I) и (II), парам воды.

3. Проведено исследование состава газовой среды при сорбции аммиака (в присутствии паров воды) на поверхности металлопорфирина при комнатной

температуре методом Фурье ИК-спектроскопии, позволяющее предположить в качестве основного механизма процесс обратимой сорбции газа без его заметного каталитического окисления молекулами адсорбированного кислорода.

4. Исследовано влияние температуры газочувствительного слоя и условий воздействия УФ-излучения на чувствительность и времена отклика-релаксации сигнала датчиков при детектировании аммиака. На основе проведенных измерений оптимизированы условия определения аммиака в атмосферном воздухе. Показана перспективность использования фотовоздействия вместо нагревания газочувствительного элемента сенсора для достижения максимальной чувствительности датчика.

5. Исследованы температурные зависимости изменения проводимости тонких пленок различных металлокомплексов этиопорфирина-II в атмосфере кислорода, аргона и аммиака и определены активационные параметры процесса проводимости в темновом режиме и при УФ-облучении.

6. Показана определяющая роль конкурентного процесса хемосорбции кислорода и аммиака при формировании обратимого аналитического сигнала сенсора.

7. Проведено моделирование процессов формирования аналитического сигнала и установлена его связь с концентрацией определяемого компонента, температурой и физико-химическими параметрами, определяющими связывание детектируемого аналита и проводимость газочувствительного слоя.

Практическая значимость. В результате проведенных исследований определены газочувствительные свойства пленок CoEP, CuEP, NiEP, ZnEP, обладающих высокой чувствительностью (до единиц ppm) и селективностью, для детектирования токсичных газов – аммиака, оксида азота(II). Разработан экспериментальный стенд, позволяющий проводить измерение метрологических характеристик газочувствительных элементов сенсоров проводимости в режиме on-line, и методики сенсорного анализа. Получено соотношение для проведения калибровки сенсора, связывающее аналитический сигнал газочувствительного элемента, концентрацию аналита и температуру измерения. Предложена технология изготовления газочувствительного элемента сенсора, обладающего

адекватными характеристиками времени измерения, точностью, воспроизводимостью, предельными концентрациями, стабильностью работы для внедрения в производство портативных селективных сенсоров аммиака и оксидов азота.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследований аналитических и физико-химических характеристик газочувствительных слоев – тонких пленок М-ЕР с различными центральными атомами для полупроводниковых сенсоров адсорбционно-резистивного типа.
2. Влияние центрального атома в М-ЕР на удельную электропроводность напыленных пленок, их микроструктуру и сенсорные свойства по отношению к кислороду, аммиаку, оксидам азота (I) и (II), парам воды.
3. Влияние температуры газочувствительного слоя и условий освещения на чувствительность и времена отклика-релаксации сигнала датчиков при детектировании аммиака.
4. Температурные и кинетические зависимости изменения проводимости тонких пленок различных этиопорфиринов в атмосфере кислорода, аргона и аммиака.
5. Результаты моделирования процессов формирования аналитического сигнала и его связи с концентрацией определяемого компонента, температурой и физико-химическими параметрами, определяющими связывание детектируемого аналита и проводимость газочувствительного слоя.

Достоверность результатов обеспечена воспроизводимостью и самосогласованностью полученных данных, применением стандартной измерительной аппаратуры и приемов обработки данных, непротиворечивостью с результатами исследований, опубликованных в литературе.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 7 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конгрессах и конференциях.

В совместных работах автор принимал участие в подготовке и проведении экспериментальных исследований, в обсуждении и компьютерной обработке полученных результатов, написании и подготовке работ к печати.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на 1-ой Научно-технической конференции молодых ученых МИТХТ им. М.В. Ломоносова "Наукоемкие химические технологии" (Москва, 2005); на Международной конференции "Eurosensors-XIX" (Барселона, Испания, 2005); на Международной конференции молодых учёных по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006" (Москва, 2006); на Международном конгрессе по аналитической химии «ICAS-2006» (Москва, 2006); на 10-th Session of the V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry (Казань, 2006); на XI Международной научно-технической конференции "Наукоемкие химические технологии-2006" (Самара, 2006), на Юбилейных Научных Чтениях, посвященных 110-летию со дня рождения проф. Н.А. Преображенского (Москва, 2006).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели и задачи. Показана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость. Перечислены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме работы.

Первая глава носит обзорный характер. В ней рассматриваются общие принципы функционирования полупроводниковых газовых сенсоров на основе неорганических и органических полупроводников. Подробно рассмотрены физико-химические свойства порфиринов, возможные способы получения сенсорных слоев на их основе и основные типы сенсоров, включая поверхностно-акустические, оптические и полупроводниковые.

По результатам анализа научно-технической и патентной литературы сформулированы основные задачи исследований. Обоснован выбор объектов и методов исследования.

Вторая глава посвящена описанию отработки комплекса методик получения и исследования газочувствительных свойств тонких пленок фталоцианина свинца (PbPc). По результатам модельных экспериментов с PbPc разработаны и описаны методики получения вакуумной сублимацией газочувствительных элементов на основе тонких пленок этиопорфиринов и результаты исследования их электрофизических и сенсорных свойств по отношению к кислороду, аммиаку, оксидам азота (I) и (II), парам воды *in situ*, без извлечения полученных пленок. Изложены результаты исследования структуры напыленных на неорганические подложки порфиринов, проведенных с использованием методов сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, а также приведены данные по электронным спектрам поглощения напыленных пленок этиопорфиринов.

Третья глава содержит описание установки и методик исследования газочувствительных свойств тонких пленок металлокомплексов этиопорфирина-II по определению аммиака в протоке аммиачно-воздушной смеси. Представлены и обсуждены основные результаты влияния на чувствительность и времена отклика-релаксации сенсоров центрального атома в металлокомплексе этиопорфирина-II, температуры рабочего слоя и УФ-воздействия. Также приведены результаты Фурье ИК-спектроскопии по исследованию состава газовой среды при сорбции аммиака на поверхности металлопорфирина при комнатной температуре, позволяющие предположить в качестве основного механизма процесс обратимой сорбции газа без его заметного каталитического окисления молекулами адсорбированного кислорода в присутствии паров воды.

Материал диссертации изложен на 127 страницах, содержит 45 рисунков, 10 таблиц и список литературы из 145 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты исследования.

В качестве модельного объекта для отработки методик получения и исследования электрофизических и газочувствительных свойств был использован фталоцианин свинца (II) PbPc.

Основными объектами исследования служили комплексы этиопорфина-II: безметалльный и с двухзарядными катионами в качестве центральных атомов (рис.1).

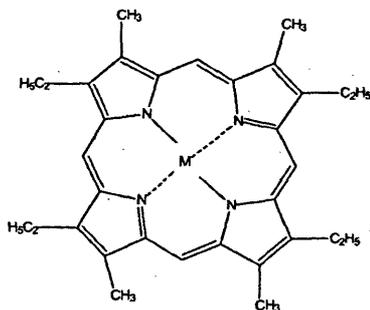


Рис. 1. Структурная формула этиопорфина-II, где М – H_2 , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+}

Полученные соединения очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле Kieselgel 60 (Merck) и перекристаллизацией из смеси хлороформ-метанол. Контроль над протеканием реакций и доказательство индивидуальности полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (Chemapol) в хлороформе. Синтезированные соединения идентифицировали по их электронным спектрам в области от 350-700 нм на спектрофотометре Jasco 7800 (Япония).

Чистоту полученных М-EP контролировали методом ВЭЖХ на хроматографе Waters "Breeze" на колонке Nova-Pack C18 4.6x150 мм. Соединения элюировали смесью 10% А и 90% В (А – H_2O , В – ацетон-ацетонитрил, 6:4). Согласно полученным данным, содержание целевого продукта составляло более 95%.

Получение сенсорных элементов

Газочувствительный элемент изготавливали в виде планарной структуры (рис.2).



Рис. 2. Конструкция сенсорного элемента. (1–ситалловая диэлектрическая подложка, 2–встречно-штырьевая электродная структура, 3–напыленная пленка этиопорфина)

В качестве диэлектрических подложек использовали ситалловые подложки размером 10x5 мм и толщиной 0,5 мм. Для электрофизических измерений на подложке методом фотолитографии была сформирована встречно-штырьевая электродная структура

4x4 мм из 20 пар Ni- или Cr-электродов с расстоянием между ними 50 мкм. Встречно-штырьевая конструкция электродов обеспечивает большое соотношение периметра электродов к расстоянию между ними, что необходимо для измерений проводимости органических полупроводников, обладающих высоким удельным сопротивлением.

Тонкие пленки М-ЕР на подложках получали термической сублимацией в цельнопаянной стеклянной установке в высоком вакууме (10^{-6} Торр) с возможностью контроля *in situ* проводимости напыляемых слоев. Ячейка для напыления порфиринов позволяла одновременно использовать две подложки, что позволяло контролировать воспроизводимость напыляемых слоев. За проводимостью напыленных пленок следили непосредственно во время напыления по величине темнового тока при постоянном напряжении, равном 1 В. **Темновые электрофизические свойства тонких пленок М-ЕР в вакууме.**

Для правильной интерпретации результатов электрофизических измерений были получены вольтамперные характеристики (ВАХ). После напыления каждой из полученных пленок этиопорфиринов ВАХ измеряли в области от -10 В до +10 В. Полученные ВАХ имели вид линейной функции, что свидетельствует о надежном омическом контакте Ni- и Cr-электродов, использованных в работе, с напыленными пленками ЕР. Разницы между свойствами пленок, напыленных в одних и тех же условиях, на подложки с разными контактами замечено не было. Таким образом, хром и никель, выбранные в качестве материала электродов, отвечают всем требованиям, предъявляемым к электрическим контактам сенсорных элементов: обладают высокой стабильностью, омичностью и низкой стоимостью.

В дальнейшем, по результатам измерений в вакууме проводимости напыленных пленок различных металлокомплексов этиопорфирина-II, были рассчитаны значения удельных проводимостей. Для получения этих значений в среднем было использовано по 5 образцов одного и того же М-ЕР различной толщины. Толщину пленки М-ЕР определяли с помощью атомно-силовой микроскопии по высоте «ступенек» на границе «пленка-подложка» после извлечения образцов из установки.

В результате проведенных измерений установлено, что в вакууме удельная электропроводность пленок EP, напыленных в одних и тех же условиях, зависит от центрального атома металла. По величине удельная электропроводность может быть расположена в следующем порядке: Ni>Co>Cu>Zn=Pt.

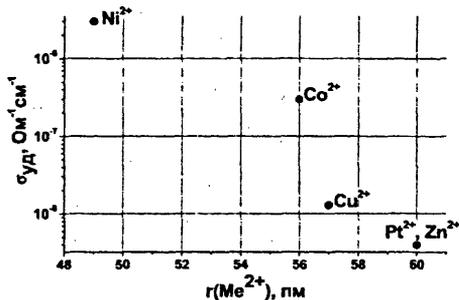


Рис.3. Зависимость удельной электропроводности ($\sigma_{уд}$) металлокомплексов этиопорфирина-II в вакууме от ионного радиуса металла при комнатной температуре

этиопорфирина-II уменьшается в этом же ряду от 1,345 г/см³ для NiEP до 1,304 г/см³ для CuEP, а для EP она составляет 1,184 г/см³.

Можно предположить, что определенная зависимость электропроводности пленок от ионного радиуса центрального металла связана с уменьшением расстояния между наиболее близкорасположенными молекулами металлопорфирина в пленке при переносе носителей заряда.

Исследование сенсорных свойств в вакууме.

Для исследования газочувствительных свойств в вакууме установка для напыления порфиринов была оборудована системой напуска газов и паров, включающей стеклянные баллоны (объемом около 500 см³) с исследуемыми веществами: O₂, NH₃, N₂O, NO и H₂O, и специальные газовые краны.

Так как проводимость органических полупроводников, и, в частности порфиринов и фталоцианинов, сильно зависит от освещенности, все измерения

Следует отметить, что пленки безметаллического этиопорфирина-II в тех же условиях не обладали заметной проводимостью ($R > 100$ ГОм).

Как видно из рис.3, значения удельной электропроводности хорошо коррелируют с ионным радиусом центрального атома. Следует отметить, что плотность металлокомплексов

проводили в условиях изоляции от света. Аналитическим сигналом служило изменение темного тока при дозированном введении исследуемого газа в измерительную ячейку. Измерения тока проводили при постоянном напряжении, равном 1 В.

Выполненные измерения показали, что электропроводность полученных пленок значительно изменяется при сорбции оксида азота (II) и аммиака уже при комнатной температуре, тогда как сорбция кислорода и оксида азота (I) при этих же условиях не влияет на их электрофизические параметры. Следует отметить, что время отклика (t_{90}) при комнатной температуре не превышает 120 с, что существенно отличается от оксидных датчиков, которые при комнатной температуре характеризуются временем формирования отклика электропроводности ~ 60 минут.

Установлено, что исследованные в настоящей работе этиопорфирины относятся к полупроводникам p-типа, поэтому напуск аммиака вызывал уменьшение проводимости, связанное с уменьшением количества основных носителей заряда – дырок. В то же время, при воздействии электроноакцепторного газа – оксида азота (II), значение электропроводности существенно увеличивается.

На рис. 4а показано, что сенсорный отклик к аммиаку зависит от природы центрального атома металла. Видно, что наибольшей чувствительностью к определяемому газу обладают этиопорфирины кобальта, меди и никеля. Однозначной корреляции чувствительности с ионным радиусом не наблюдается.

На рис. 4б приведены данные по относительной чувствительности к оксиду азота (II). В данном случае CuEP и NiEP также демонстрируют высокую чувствительность, в отличие от CoEP, который обладает минимальной чувствительностью к оксиду азота (II), тогда как к аммиаку она максимальна. Полученные результаты позволяют предполагать, что в формировании сорбционного отклика электропроводности пленок EP, помимо индивидуальных характеристик исходных молекул, важную роль играет структура напыленных слоев и взаимное влияние этих молекул в твердой фазе.

Таким образом, на примере азотсодержащих газов показана перспективность использования различных металлокомплексов этиопорфирина-II в качестве полупроводниковых сенсорных материалов, селективность которых определяется природой центрального атома металла, взаимодействие которого с детектируемым газом формирует аналитический сигнал при анализе смеси газов.

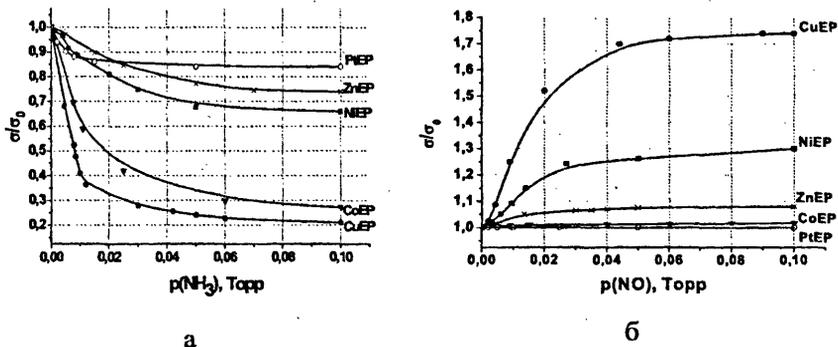


Рис. 4. Сравнительный отклик различных металлокомплексов этиопорфирина-II при комнатной температуре: а – NH_3 , б – NO . Сплошной линией обозначены результаты моделирования

Морфология и структура поверхности напыленных тонких пленок М-ЕР.

Для получения изображений сканирующей электронной микроскопии порфирины напыляли на пластины монокристаллического кремния с кристаллической ориентацией $\langle 100 \rangle$.

Рельефы поверхности напыленных порфиринов исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47 (фирма NT-MDT, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме.

Методом атомно-силовой микроскопии были получены профили поверхности напыленных слоев порфиринов непосредственно на ситалловых подложках. Таким образом, была охарактеризована морфология каждого из сенсорных слоев, использованных в работе. Как видно из представленных данных на примере CoEP (рис.5), поверхность напыленных пленок состоит из микрокристаллитов и характеризуется высокой однородностью. Было получено,

что вид кристаллитов зависит от природы центрального атома металла и определяется, по-видимому, различиями в параметрах кристаллических решеток металлокомплексов этиопорфирина-II.

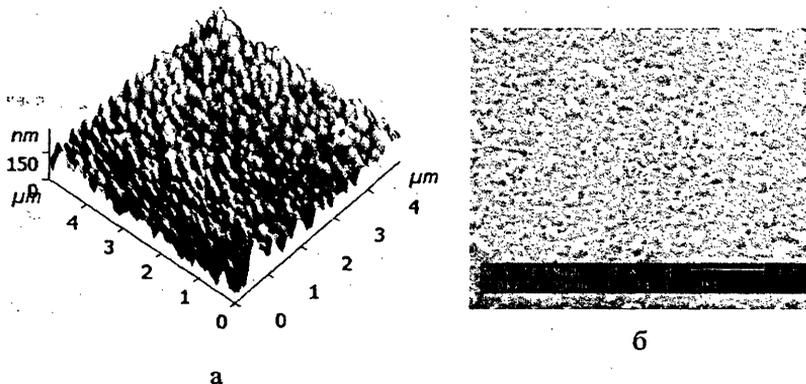


Рис. 5. Структура напыленных пленок CoEP по данным
а – атомно-силовой микроскопии, б – сканирующей электронной
микроскопии

Установка для исследования сенсорных свойств в проточке.

Для исследования газочувствительных свойств в динамическом режиме была создана установка, блок-схема которой приведена на рис.6. Установка позволяет измерять сенсорный отклик в условиях контролируемого состава газовой фазы с непосредственным выводом сигнала на компьютер.

В качестве источника определяемого газа использовали баллон со смесью аммиака в аргоне. Для получения воздушно-аммиачной смеси с требуемой концентрацией поток аммиака в аргоне из баллона разбавлялся воздухом, нагнетаемым компрессором. Необходимый расход воздуха (20 л/час) задавали с помощью ротаметра, расход аммиака контролировали посредством калиброванного датчика расхода Honeywell. Изменение концентрации газовых смесей производилось регулированием потоков газа-носителя и газовой смеси, содержащей аммиак.

Газовая ячейка из нержавеющей стали объемом 200 см³ содержала фторопластовый держатель с тремя образцами и тремя индивидуальными тонкопленочными откалиброванными никелевыми нагревателями, тремя УФ-светодиодами, датчик влажности “Honeywell HI-3610-2” и сенсор аммиака Figaro TGS826. Часть установки с образцами, нагревателями и светодиодами представлена на рис.6. Разработанный нами блок нагрева позволял задавать и стабилизировать рабочую температуру сенсора от 30 до 240°C с шагом 30°C. УФ-светодиоды, использованные в работе, имели максимум излучения при 406 нм (полуширина пика 10 нм), излучаемая мощность 1мВт.

Воздух (или аргон), с которым смешивался NH₃, проходил через осушитель, что позволяло получать в камере газовую смесь, влажность которой не превышала 0,1%.

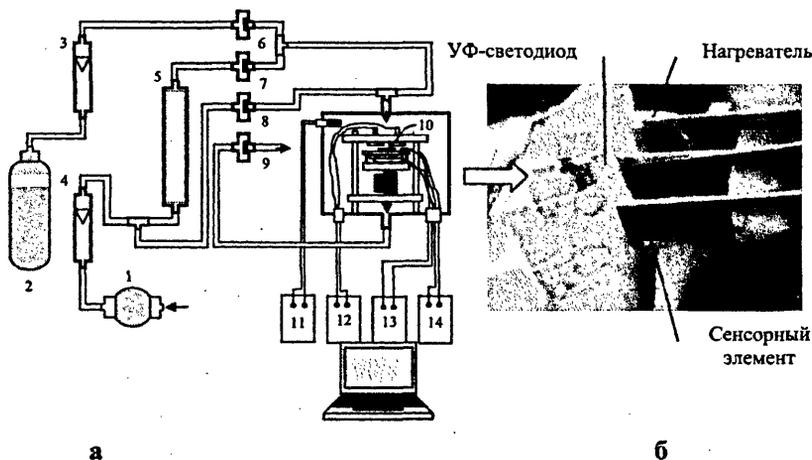


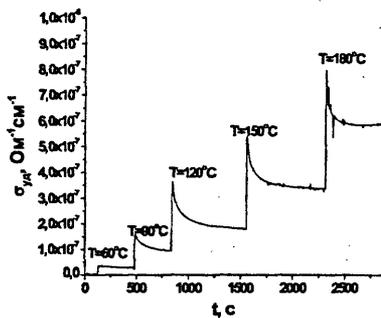
Рис.6. Блок-схема проточной установки для исследования сенсорных свойств (а) и вид сенсорных образцов в газовой ячейке (б).

1-компрессор для накачки воздуха в измерительную камеру; 2- баллон с газовой смесью: 100 ppm NH₃ в аргоне; 3,4- ротаметры; 5-осушитель; 6,7,8,9- электронные газовые клапаны; 10- исследуемый образец; 11- влагомер; 12- ампервольтметр “Эксперт 001”(Эконикс Эксперт, Москва) для измерения проводимости; 13- питание нагревателя образца; 14- цифровой измеритель температуры образца

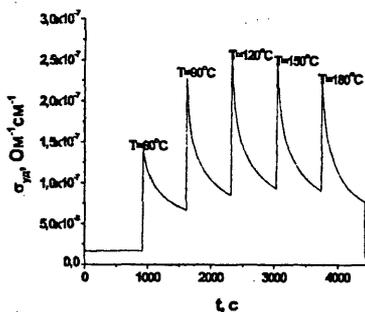
Влияние температуры и УФ-излучения на проводимость напыленных сенсорных слоев М-ЕР

Проводимость сенсорных слоев может находиться под влиянием различных факторов: температуры, освещения, влажности, присутствия различных газов. Поэтому, прежде чем исследовать чувствительность тонких пленок металлокомплексов этиопорфирина-II к аммиаку, были получены температурные зависимости проводимости в диапазоне температур от 30 до 180°C. Типичные результаты по изменению удельной проводимости ZnEP от температуры в атмосфере осушенного воздуха представлены на Рис.7.

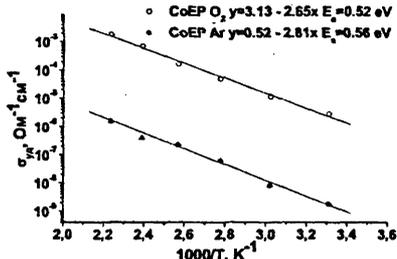
С ростом температуры величина проводимости М-ЕР растет, однако температурная зависимость проводимости оказывается существенно более слабой, чем известная экспоненциальная зависимость: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/kT)$, где $E_g \approx 2\text{эВ}$ соответствует ширине запрещенной зоны в М-ЕР. Основной причиной наблюдаемого отклонения является, вероятно, десорбция молекул кислорода с поверхности М-ЕР. Действительно, все образцы М-ЕР имеют р-тип проводимости и, поскольку молекулы кислорода являются акцепторными примесями для любого М-ЕР, их десорбция должна приводить к уменьшению суммарной проводимости. Данное предположение подтверждается динамикой проводимости. Как видно из Рис.7, сразу после увеличения температуры образца следует резкий скачок проводимости и последующая релаксация к более низким равновесным значениям. При этом, если нагревание образца происходит в атмосфере аргона, то за время, примерно равное 20 мин, равновесных значений проводимости достичь не удастся. Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что увеличение температуры приводит к удалению хемосорбированного пленкой М-ЕР кислорода. Интересно отметить, что установившиеся значения проводимости в аррениусовских координатах, $\ln(\sigma) = f(1/T)$, хорошо аппроксимируются линейными функциями (рис.7в).



а



б



в

Рис.7. Влияние температуры на удельную электропроводность пленок металлокомплексов этиопорфирина-II (на примере ZnEP): а – в протоке осушенного воздуха (влажность <0.1%), б – в протоке сухого аргона; в – зависимость удельной электропроводности CoEP от $1000/T$ (K^{-1}) в атмосфере кислорода и аргона

Еще одним параметром, увеличивающим проводимость органических полупроводников, является фотовоздействие.

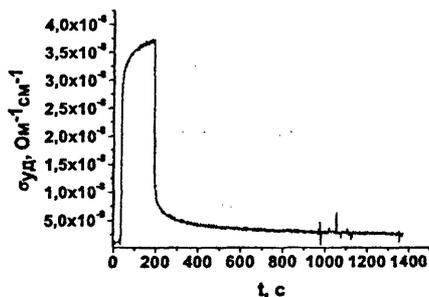


Рис. 8. Кинетическая зависимость влияния освещения поверхности сенсорного слоя УФ-светодиодом. ($\lambda=406\text{нм}$, $P=1\text{мВт}$, $T=30^\circ\text{C}$; на примере ZnEP)

Причем, наиболее интенсивное влияние оказывает облучение в УФ-области, в которой порфирины имеют наиболее интенсивную полосу поглощения –

полосу Соре с коэффициентом экстинкции порядка 10^5 л/(моль·см). На примере ZnEP видно (рис.8), что явление фотопроводимости в порфиринах позволяет увеличивать исходную электропроводность как минимум на порядок.

Газочувствительные свойства тонких пленок М-EP в потоке воздуха

При исследовании газочувствительных свойств напыленных слоев М-EP были получены зависимости их проводимости от содержания аммиака при различных значениях температуры и освещенности сенсорного элемента.

Как показали экспериментальные данные, напуск сухого аммиака одной и той же концентрации (на рис.9. момент напуска отмечен стрелкой) приводит к разному изменению проводимости комплексов этиопорфирина-II с различными металлами. Напуск аммиака проходил в течение трех минут, за которым в течение 6 минут следовала продувка газовой ячейки сухим воздухом, которая вызывала увеличение проводимости до исходного значения. Из представленных на рис. 9 данных видно, что на величину сигнала, помимо центрального атома металла этиопорфирина, влияет также и температура. Увеличение температуры уменьшает величину отклика, причем наибольшее изменение аналитического сигнала (проводимости) наблюдается для CoEP при 60°C. Для ZnEP и CuEP абсолютное изменение сигнала менее чувствительно к изменению температуры.

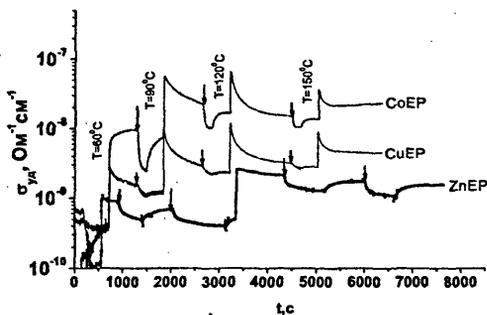


Рис.9. Изменение сенсорного отклика ZnEP, CuEP, CoEP при напуске аммиака (10 ppm) при различных температурах. Стрелками отмечены моменты напуска аммиака.

Таким образом, в ходе эксперимента было получено, что для различных металлокомплексов этиопорфирина-II напуск детектируемого газа одной и той же концентрации вызывает разное изменение проводимости.

Проведенные исследования чувствительности в температурном интервале от 30 до 150°C для комплексов этиопорфирина-II со следующими центральными атомами: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} в обобщенном виде представлены на рис. 10. Для сравнения величины отклика использовано значение чувствительности S , рассчитываемое по следующей формуле:

$$S = \frac{\sigma_{\text{исх}} - \sigma_{\text{NH}_3}}{\sigma_{\text{исх}}}$$

где $\sigma_{\text{исх}}$ – значение проводимости до напуска аммиака (Om^{-1}), σ_{NH_3} – значение проводимости после напуска аммиака (Om^{-1}) в течение 3-х минут.

Концентрация аммиака для всех этих измерений оставалась постоянной и составляла 10 ppm. Легко заметить, что наибольшей чувствительностью среди всех рассматриваемых М-ЕР обладает СоЕР. Чувствительность PtЕР и PdЕР минимальна. Сенсорная чувствительность зависит от температуры и ее максимум у большинства исследованных порфиринов лежит в области 60°C.

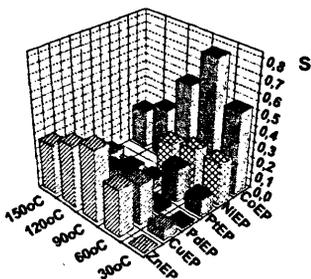


Рис.10. Обобщенные данные по «темновой» чувствительности к аммиаку металлокомплексов этиопорфирина-II при различных значениях температуры. Концентрация аммиака 10ppm

Найденные времена отклика и релаксации слабо зависят от температуры и порядок этих величин для исследованных порфиринов представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Времена отклика и релаксации сенсоров на основе тонких пленок М-ЕР.

| Время (τ_{90}), мин | Образец | | | | | |
|----------------------------|---------|------|------|------|------|------|
| | ZnEP | CuEP | PdEP | PtEP | NiEP | CoEP |
| Отклик | 5 | 5 | 3 | 2 | 1 | 1 |
| Релаксация | 20 | 20 | 10 | 10 | 10 | 10 |

Наименьшими временами отклика и релаксации обладают CoEP и NiEP.

Таким образом, из совокупности полученных данных можно сделать вывод, что наиболее перспективными материалами для получения сенсорных элементов на аммиак являются NiEP и CoEP.

Как было уже показано, излучение УФ-светодиодов на длине волны 406 нм, также как и увеличение температуры приводит к увеличению проводимости. Поэтому была исследована не только темновая сенсорная чувствительность тонких пленок М-ЕР к аммиаку, но и их чувствительность при облучении на длине волны 406 нм. Также были получены отклики сенсоров на основе различных металлокомплексов этиопорфирина-II, исследованных в предыдущих экспериментах при различных температурах. Однако в данном случае температурный интервал был уже: от 30 до 90°C, так как было установлено, что максимум сенсорной чувствительности к аммиаку наблюдается при 30°C. Последующее увеличение температуры уменьшает отклик сенсоров к аммиаку (рис.11). В данном случае максимальной газовой чувствительностью (S), как и в предыдущем случае, обладает CoEP. Величины S по абсолютной величине практически одинаковы и составляют $\sim 0,8$. Также были получены времена отклика и релаксации, данные по которым сведены в таблицу 2.

Таблица 2

Времена отклика и релаксации сенсоров на основе тонких пленок М-ЕР при УФ-облучении ($\lambda = 406$ нм, $P = 1$ мВт, $T = 30^\circ\text{C}$).

| Время (τ_{90}), мин | Образец | | | | | |
|----------------------------|---------|------|------|------|------|------|
| | ZnEP | CuEP | PdEP | PtEP | NiEP | CoEP |
| Отклик | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 0,5 |
| Релаксация | 20 | 10 | 10 | 10 | 6 | 5 |

Как следует из сравнения данных таблиц 1 и 2, УФ-облучение на длине волны 406 нм приводит еще к одному положительному эффекту – уменьшению времен отклика и релаксации, которые определяют быстродействие сенсора и его способность повторно реагировать на появление определяемого компонента.

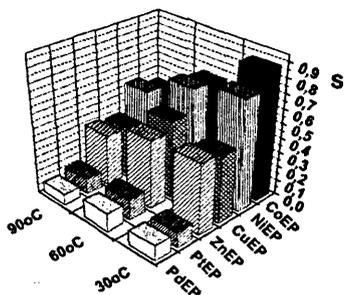


Рис.11. Обобщенные данные по чувствительности металлокомплексов этиопорфирина-II к аммиаку при УФ-облучении ($\lambda=406\text{нм}$, $P=1\text{мВт}$) для различных значений температуры. Концентрация аммиака 10 ppm.

Зависимость отклика (относительного изменения проводимости) сенсора на основе тонких пленок М-ЕР от концентрации аммиака при воздействии УФ-излучения и температурах максимальной чувствительности представлена на рис.12. Воспроизводимость измерений при получении градуировочной зависимости сенсора на основе М-ЕР составляет ~10%.

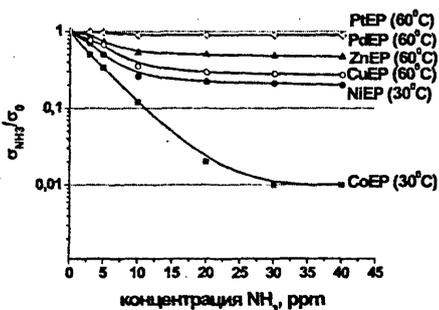


Рис. 12. Зависимость проводимости плёнок М-ЕР от концентрации аммиака на температурах максимальной сенсорной чувствительности при воздействии УФ-излучения ($\lambda=406\text{нм}$, $P=1\text{мВт}$)

Проведение исследований в одних в тех же условиях позволяет утверждать, что чувствительность образцов CoEP, работающих при комнатной температуре, при дополнительном УФ-освещении, выше, чем у сенсора TGS826 фирмы FIGARO, рабочий слой которого представляет собой неорганический металлооксидный полупроводник SnO₂, а рекомендованная рабочая температура 300°C. Времена отклика и релаксации сопоставимы.

Стабильность показаний сенсорного отклика газочувствительного элемента на основе CoEP систематически исследовалась на протяжении трех месяцев. За это время не было выявлено каких-либо процессов деградации слоя CoEP и значительного изменения его чувствительности (в пределах 3%). Таким образом, показана перспективность использования органических полупроводников, таких как CoEP, для разработки сенсоров аммиака.

Различие в чувствительности тонких пленок металлокомплексов этиопорфирина-II открывает перспективы создания на их основе селективного мультисенсорного устройства, позволяющего детектировать индивидуальные компоненты газовых смесей, содержащих аммиак и оксиды азота для разнообразных научных, технологических, медицинских и других задач газоаналитического контроля.

ВЫВОДЫ

1. Предложена методика получения тонких пленок металлокомплексов этиопорфирина-II для создания полупроводниковых сенсоров аммиака, оксида азота (II).
2. Показана высокая однородность напыляемых слоев металлокомплексов этиопорфирина-II; отмечено влияние центрального атома металла на морфологию поверхности.
3. Установлены высокие газочувствительные характеристики сенсоров на основе металлокомплексов этиопорфирина-II по отношению к аммиаку и оксиду азота (II).

4. Показано влияние центрального атома металла, температуры и освещенности на сенсорную чувствительность к аммиаку тонких пленок различных металлокомплексов этиопорфирина-II.

5. Показаны преимущества использования дополнительного УФ-облучения вместо нагревания газочувствительного элемента для улучшения их сенсорных свойств. Определены оптимальные условия детектирования аммиака сенсорами на основе тонких пленок металлокомплексов этиопорфирина-II.

6. Сенсорные элементы на основе тонких пленок CoEP, работающие при комнатной температуре с дополнительным УФ-освещением, по чувствительности на порядок превосходят датчик аммиака TGS826 фирмы FIGARO при сопоставимых временах отклика-релаксации, воспроизводимости и стабильности показаний.

Автор выражает глубокую признательность д.ф.-м.н. А.И. Белогорохову; профессору, д.х.н. А.М. Гаськову; к.х.н. С.Г. Дорофееву; к.х.н. С.А. Завьялову; д.х.н. Н.К. Зайцеву; к.х.н. Н.Н. Кононову; к.ф.-м.н. А.Е. Лукьянову; к.х.н. В.Д. Румянцевой; д.х.н. А.Б. Соловьевой; профессору, д.ф.-м.н. С.Ф.Тимашеву и профессору, д.ф.-м.н. Д.Р. Хохлову за помощь, оказанную при выполнении работы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Власов А.А., Гольдштрах М.А., Ищенко А.А. Газовый сенсор на основе металлопорфиринов с электромагнитно-резонансным принципом детектирования. 1. Теория. // Сенсор. – 2004. – №4. – С. 10-16.

2. Goldshtrakh M.A., Zav'yalov S.A., Rumyantseva V.D., Belogorokhov A.I., Solov'eva A.B., Luk'yanov A.E., Paul D.W., Ischenko A.A. Gas sensors based on metalloporphyrins using impedance spectroscopy as the detecting principle // Conference "Eurosensors-XIX". – Spain, Barcelona, 2005. – Wpa16-Wpa17.

3. Гаськов А.М., Гольдштрах М.А., Дорофеев С.Г., Ищенко А.А., Кононов Н.Н., Румянцева В.Д. Влияние аммиака на проводимость сенсоров на основе этиопорфиринов переходных металлов // Сенсор. – 2005. – №5. – С. 13-16.

4. Гольдштрах М.А., Завьялов С.А., Ищенко А.А. Влияние донорных и акцепторных газов на резистивные свойства фталоцианина свинца // Сенсор. – 2005. – №4. – С. 2-6.

5. Гольдштрах М.А., Завьялов С.А., Румянцева В.Д., Ищенко А.А. Электрофизические и газочувствительные свойства напыленных пленок этиопорфиринов // Известия ВУЗов. Серия Химия и химическая технология. – 2006. – т.49. – С. 17-21.

6. Гольдштрах М.А., Ищенко А.А., Румянцева В.Д. Определение токсичных газов с использованием полупроводниковых сенсоров на основе металлопорфиринов // 1-я Научно-техническая конференция молодых ученых МИТХТ им. М.В.Ломоносова "Научное химические технологии". – Москва, 2005. – С. 59.

7. Goldshtrakh M.A., Kononov N.N., Dorofeev S.G., Paul D.W., Kitchens S.R., Ischenko A.A. Selective portable sensors based on metalloporphyrins // International Congress on Analytical Sciences, ICAS-2006. – Russia, Moscow, 2006. – p. 614-615.

8. Tarasov Yu.I., Bakhtin A.V., Goldshtrakh M.A., Ischenko A.A. Molecular structure and gas sensing properties of the metalloetioporphyrins // 10-th Session of the V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry. – Kazan, 2006. – p. 88.

9. Гольдштрах М.А. Сенсорные свойства этиопорфиринов переходных металлов // Международная конференция молодых учёных по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006". – т.1. – Москва, 2006. – С. 17.

10. Гольдштрах М.А., Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Румянцева В.Д., Ищенко А.А. Сенсорные свойства этиопорфиринатов металлов // XI Международная научно-техническая конференция "Научное химические технологии-2006". Тезисы докладов. т.1. – Самара, 2006. – С. 149-150.

11. Румянцева В.Д., Гольдштрах М.А., Миронов А.Ф., Ищенко А.А. Металлокомплексы порфиринов как газочувствительные материалы сенсоров // Юбилейные Научные Чтения, посвященные 110-летию со дня рождения проф. Н.А. Преображенского. – Москва, 2006. – С. 47.

Заказ №719. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.

Отпечатано в ООО «Петроуш».

г. Москва, ул. Палиха-2а, тел. 250-92-06

www.postator.ru