

На правах рукописи

**БЕЛКОВА Галина Викторовна**

**ОСОБЕННОСТИ ОТКЛИКА ZnO – и SnO<sub>2</sub> – СЕНСОРОВ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕЗМЕТАЛЬНЫМИ ПОРФИРИНАМИ, НА  
ЛЕТУЧИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА**

Специальность 02.00.21 –химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва-2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химической физики им. Н.Н.Семенова РАН и в Научно-исследовательском физико-химическом институте им.Л.Я.Карпова.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Соловьева Анна Борисовна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
**Шапошник Алексей Владимирович**  
кандидат физико-математических наук  
**Григорьев Евгений Иванович**

Ведущая организация: Московский Энергетический Институт  
(Технический Университет)

Защита состоится “20” февраля 2009 г. в 15 час. на заседании Диссертационного Совета Д 217.024.01 при ФГУП «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химическом институт им. Л.Я. Карпова» по адресу: 105064, Москва, ул. Воронцово поле, д.10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химическом институт им. Л.Я. Карпова» по адресу: Москва, 105064, ул.Воронцово поле, 10.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина, 4, Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН.

Автореферат разослан “20” января 2009 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета Д 217.024.01  
кандидат физико-математических наук

 С.Г. Лакеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Актуальность проблем определения летучих органических веществ (ЛОВ) в воздушных средах определяется необходимостью осуществления контроля за состоянием воздушной среды, в том числе, в ряде производств, при медицинском диагностировании некоторых болезней (диабет, алкоголизм) по составу выдыхаемого человеком воздуха. Для решения этих задач в настоящее время применяются сенсоры разного типа: оптические, термокондуктометрические, сенсоры на основе кварцевых микровесов.

Несомненные перспективы для использования систем подобного назначения на практике имеют миниатюрные и относительно дешевые сенсоры, чувствительные элементы которых формируются на основе полупроводниковых металлооксидных пленочных систем.

Для детектирования газопаровых микропримесей в воздушной среде обычно используются сенсоры на основе  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$ . Хемосорбция молекул ЛОВ на поверхности такого полупроводникового металлооксидного детектора может обуславливать изменение поверхностной концентрации заряженной формы  $\text{O}_2^-$  молекулярного кислорода, исходно хемосорбированного на поверхности полупроводника, и приводить к соответствующему изменению электропроводности металлооксидной пленки, указывающему на определенное содержание паров ЛОВ в воздушной среде.

Для определения в воздушной среде различных ЛОВ иногда используют системы сенсоров с разной избирательностью откликов на различные ЛОВ. Компьютерный анализ сигналов, фиксируемых с каждого сенсора, позволяет выделить отдельные органические компоненты в воздушной среде и дать заключение по их содержанию. Однако такие системы, получившие название «электронный нос» или «Э-нос», пока недостаточно эффективны из-за сравнительно низкой избирательности откликов полупроводниковых сенсоров относительно конкретных ЛОВ, которые при хемосорбции на чувствительном слое сенсора могут проявлять электроно-донорные или электроно-акцепторные свойства. Для повышения селективности чувствительный слой полупроводниковых сенсоров иногда легируют электроно-донорными добавками (сурьма, индий и др.), в ряде случаев модифицируют поверхность используемых полупроводниковых пленок, осаждая металлы Pd, Pt на уровне монослоя или органические соединения.

**Цель данной работы** заключалась в решении задачи направленного изменения характера сенсорного отклика и повышения удельной чувствительности сенсоров на основе  $\text{ZnO}$  и  $\text{SnO}_2$  при введении в кислородсодержащую среду паров некоторых ЛОВ (этилового спирта, бензола и ацетона) при модифицировании чувствительных полупроводниковых слоев этих сенсоров безметалльными порфиринами. При этом имеется в виду, что металлооксидные сенсоры на основе  $\text{SnO}_2$ , имеющие рабочие температуры  $\sim 100 - 200^\circ\text{C}$ , широко используются на практике, а область применения сенсоров на основе  $\text{ZnO}$ , температурный порог чувствительности которых составляет

300°C, ограничивается их использованием лишь для решения специальных задач.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- определить влияние модификации ZnO сенсоров безметалльными порфиринами на температурный порог чувствительности;
- исследовать газочувствительные свойства сенсоров на основе ZnO и SnO<sub>2</sub>, исходных и модифицированных безметалльными порфиринами и их металлокомплексами, по отношению к этиловому спирту, ацетону и бензолу;
- определить влияние структуры порфирина и концентрации анализируемого компонента ЛОВ на величину и характер сенсорного отклика;
- исследовать изменение структуры поверхности сенсоров на основе ZnO и SnO<sub>2</sub> при их модифицировании безметалльными порфиринами методом атомно-силовой микроскопии;
- разработать возможный механизм формирования сенсорного отклика при модифицировании сенсоров на основе ZnO и SnO<sub>2</sub> безметалльными порфиринами.

#### **Научная новизна работы**

1. Впервые показано, что модификация безметалльными порфиринами газочувствительных слоев полупроводниковых металлооксидных сенсоров на основе ZnO и SnO<sub>2</sub> приводит к понижению температурного порога чувствительности и изменению основных показателей сенсорных систем – чувствительности и избирательности сенсорного отклика относительно введения ЛОВ в воздушную среду.

2. Показано, что на удельную чувствительность и характер отклика сенсоров на основе ZnO, модифицированных безметалльными порфиринами, при введении в воздушную среду паров этилового спирта, ацетона и бензола оказывает влияние структура безметалльных порфиринов.

3. Предложен механизм формирования сенсорного отклика сенсоров на основе ZnO, модифицированных безметалльными порфиринами, к присутствию в среде паров ЛОВ при их разных концентрациях.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что использование безметалльных порфиринов в качестве модификаторов чувствительного слоя сенсоров на основе оксида цинка и диоксида олова позволяет контролируемым образом формировать характер сенсорного отклика для получения сенсоров, избирательно реагирующих на ЛОВ, что необходимо для создания сенсорных систем типа «Электронного носа».

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Результаты исследований газочувствительных свойств полупроводниковых металлооксидных сенсоров на основе ZnO и SnO<sub>2</sub>, модифицированных безметалльными порфиринами и металлопорфиринами, к присутствию в воздушной среде паров этилового спирта, ацетона и бензола.

2. Обнаруженный эффект понижения на 200°C температурного порога чувствительности сенсоров на основе ZnO при модифицировании их поверхности безметалльными порфиринами.
3. Влияние структуры безметалльных порфиринов на характеристики (величину и знак удельной чувствительности, температурный порог чувствительности) сенсоров по отношению к ЛОВ.
4. Зависимости характера и величины сенсорного отклика от концентрации порфирина, напыляемого на поверхность сенсора, и от концентрации ЛОВ.
5. Данные по исследованию структуры напыленного на ZnO и SnO<sub>2</sub> сенсоры 5, 10, 15, 20 – тетрафенилпорфирина методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).
6. Механизм формирования сенсорного отклика ZnO – сенсора, модифицированного безметалльными порфиринами, к присутствию в воздушной среде ЛОВ.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях: Ежегодная научная конференция "Современная Химическая физика" (Туапсе, 2006); Юбилейные научные чтения, посвященные 110-летию со дня рождения проф. Н.А. Преображенского (Москва, 2006); Полимеры 2007, Ежегодная научная конференция Отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН (Москва, 2007, 2008); Всероссийская школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетике (Московская область, пансионат «Юность», 2007); Седьмая школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Одесса, 2007); 3<sup>rd</sup> International Scientific and Technical Conference "Sensors electronics and Microsystems technology" (Odessa, 2008); "EUROSENSORS 2008" (Dresden, 2008).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 8 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.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, описания результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 116 страницах, содержит 25 рисунков, 3 таблицы и 146 библиографических ссылок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Глава 1. Литературный обзор

В Литературном обзоре рассмотрены:

- общие принципы функционирования полупроводниковых металлооксидных газовых сенсоров и методы получения металлооксидных пленок;
- способы повышения газочувствительных характеристик полупроводниковых металлооксидных сенсоров за счет легирования газочувствительной пленки различными добавками;
- физикохимические свойства металлопорфиринов, основные типы сенсоров с использованием металлопорфиринов в качестве модификаторов газочувствительного слоя сенсора, возможности использования в качестве модификаторов безметалльных порфиринов.

По результатам анализа научно-технической и патентной литературы сформулированы основные задачи исследования.

### Глава 2. Методическая часть

Используемые в работе полупроводниковые газовые сенсоры *на основе ZnO* были изготовлены в лаборатории адсорбции активных частиц НИФХИ им. Л.Я. Карпова. В качестве чувствительных элементов сенсоров использовались тонкие спеченные пленки ZnO, а в качестве носителя-подложки – полированное кварцевое стекло марки С-5 размером 1 x 5 x 5 мм<sup>3</sup>, имеющее платиновые контакты.

Сенсоры *на основе SnO<sub>2</sub>* были изготовлены на кафедре “Полупроводниковой электроники” Московского Энергетического Института (Технического Университета). Активные элементы сенсоров представляли собой тонкие поликристаллические полупроводниковые *n*-типа плёнки SnO<sub>x</sub> (*x*~1,8) с аддитивами – In, Sb, и небольшим количеством Pt (интегрально не больше монослоя), нанесённые методом реактивного магнетронного напыления на встречно штырьевые Pt контакты, расположенные на кварцевой подложке – основе с размерами 5x5x0.2мм<sup>3</sup>. На обратной стороне подложки – основы был сформирован пленочный Pt нагреватель в виде змейки.

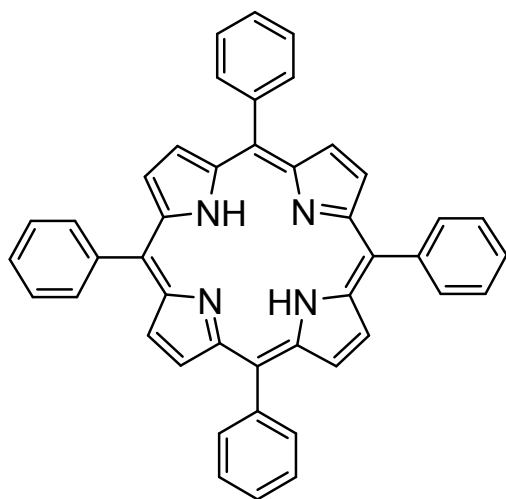
*Для поверхностной модификации* пленок ZnO и SnO<sub>2</sub> использовали безметалльные порфирины с различной химической структурой (Рис. 1):

- 5, 10, 15, 20-тетрафенилпорфирин (ТФП),
- этиопорфирин-II (ЭП),

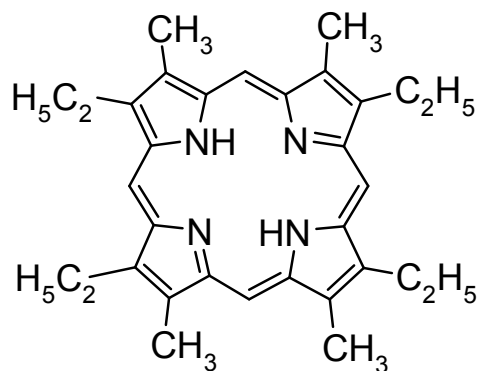
а также металлокомплексы порфиринов:

- медный комплекс октаэтилпорфирина (Cu – ОЭП),

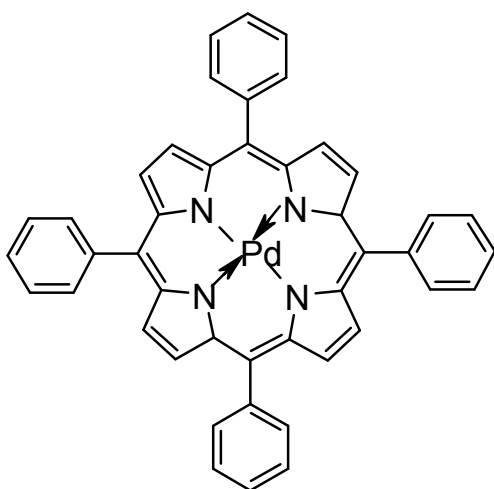
- палладиевый комплекс 5, 10, 15, 20-тетрафенилпорфирина (**Pd – ТФП(ОМе)<sub>4</sub>**)
- цинковый комплекс 5, 10, 15, 20-тетрафенилпорфирина (**Zn – ТФП**).



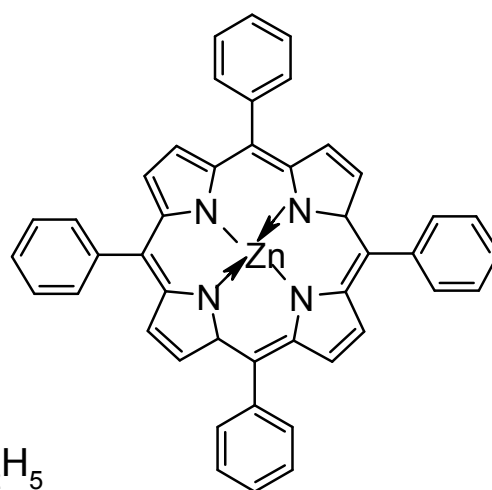
**а**



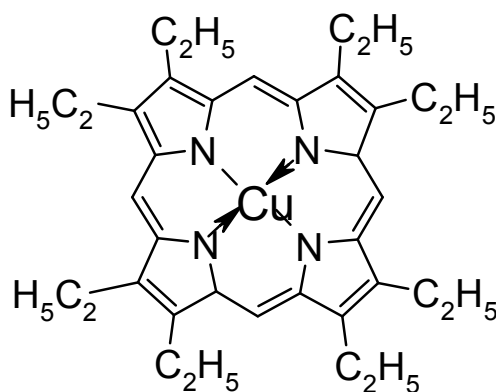
**б**



**в**



**г**



**д**

Рис. 1. Структурные формулы используемых порфиринов: тетрафенилпорфирин (а), этиопорфирин (б), палладиевый комплекс тетрафенилпорфирина (в), цинковый комплекс тетрафенилпорфирина (г), медный комплекс октаэтилпорфирина (д).

Были использованы ТФП, Cu – ОЭП, Zn – ТФП и ЭП фирмы Merck. Палладиевый комплекс Pd – ТФП(ОМе)<sub>4</sub> был синтезирован и любезно предоставлен ст.н.с. В.Н. Лузгиной, кафедры ХТБАС Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.

Тонкие пленки порфиринов на активном элементе ZnO – сенсоров, а также SnO<sub>2</sub> – сенсоров с аддитивом Sb (сенсоры I и II, содержание Sb ~ 1.5 % ат.), используемые для анализа газовой чувствительности сенсоров **в вакуумных условиях**, получали путем термической сублимации порфиринов. Сублимацию проводили в цельнопаянной стеклянной установке, разработанной в Лаборатории адсорбции активных частиц НИФХИ им. Л. Я. Карпова, при давлении ~ 10<sup>-5</sup> Торр с возможностью контроля in situ проводимости напыляемых слоев. Установка была оборудована системой напуска паров ЛОВ, состоящей из стеклянных баллонов (объемом около 500 см<sup>3</sup>) и специальных газовых кранов. Величину давления паров ЛОВ в диапазоне 1·10<sup>-3</sup> - 2·10<sup>-1</sup> Торр контролировали с помощью вакуумметра ВИТ-1.

Для анализа чувствительности SnO<sub>2</sub> – сенсоров на введение ЛОВ в воздушную среду при атмосферном давлении использовалась **проточная установка**, также разработанная в Лаборатории адсорбции активных частиц НИФХИ им. Л. Я. Карпова. В таких экспериментах на поверхность SnO<sub>2</sub> – сенсоров с аддитивами - (In – Sb)/Pt, In и In – Sb (сенсоры III, IV и V соответственно, содержание добавок ~ 1 % ат.) напыляли тетрафенилпорфирин при помощи вакуумного поста ВУП – 4. Тетрафенилпорфирин возгоняли при температуре 200 – 300<sup>0</sup>С при остаточном давлении  $p \sim (2-5) \cdot 10^{-5}$  Торр, скорость напыления составляла 10<sup>-14</sup> - 10<sup>-12</sup> моль/(см<sup>2</sup>·с). При использовании проточной установки поток воздуха, подаваемый из источника через матерчатый фильтр (для очистки от аэрозольных примесей) и регулирующий вентиль на маностат, позволяющий поддерживать постоянное давление воздуха в потоке, смешивался с используемыми ЛОВ.

Для исследования **методом атомно-силовой микроскопии** микроструктуры напыленных слоев ТФП, порфирин напыляли при помощи вакуумного поста ВУП – 4 на сенсорные элементы на основе ZnO и подложки из слюды с нанесенным слоем SnO<sub>2</sub>. Структура напыленных слоев ТФП была исследована с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47 (фирма NT-MDT, г. Зеленоград) с кантилевером серии NSG 11 (типа В, радиус закругления 10 нм) в полуконтактной моде.

Среднюю поверхностную концентрацию порфиринов  $N_s$  (в моль/см<sup>2</sup>) определяли после смыва порфирина, нанесённого на контрольные пластинки, хлороформом и измерения интенсивности полосы Core в электронных спектрах поглощения (ЭСП) растворов порфиринов в хлороформе на спектрофотометре GENESYS 2. Диапазон концентраций напыленных порфиринов составлял ~ 10<sup>11</sup> - 10<sup>-8</sup> моль/см<sup>2</sup>.

В качестве **анализируемых соединений** использовали химически чистые C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. ЛОВ обезгаживали в вакуумной установке при помощи многократной заморозки и разморозки.

**Удельную чувствительность**  $\gamma_i$  сенсора как характеристику сенсорного отклика на введение при заданной температуре  $T$  в воздушную среду паров ЛОВ с концентрацией  $C_i$  определяли через происходящее при таком напуске ЛОВ изменение  $\Delta R_i$  величины исходного электрического сопротивления  $R_0$  чувствительного слоя сенсора:

$$\gamma_i = 100\Delta R_i / (R_0 C_i),$$

где  $\Delta R_i = R_0 - R_i$ ,  $R_i$  - измеряемое после напуска ЛОВ сопротивление сенсора. Уменьшению сопротивления чувствительного слоя («донорный» эффект) соответствуют значения  $\gamma_i > 0$ , увеличению сопротивления («акцепторный» эффект) – значения  $\gamma_i < 0$ . Эксперименты проводились при разных температурах в диапазоне  $T = 100 - 230^\circ\text{C}$ . Концентрация вводимых ЛОВ измерялась в единицах *ppm*.

### **Глава 3. Влияние модификации ZnO – сенсоров безметалльными порфиринами на характер сенсорного отклика на летучие органические вещества.**

#### **1. Сенсорный отклик немодифицированного ZnO – сенсора.**

Для исходного немодифицированного ZnO – сенсора при температуре  $298^\circ\text{C}$  при введении в рабочую ячейку вакуумной установки с остаточным давлением  $\sim 10^{-5}$  Торр «малых» ( $C_i \sim 5 - 10$  ppm) и «больших» концентраций ( $C_i \sim 100 - 120$  ppm) паров этилового спирта, ацетона и бензола наблюдались донорные сенсорные отклики ( $\gamma_i > 0$ ) (Табл. 1). Значения удельной чувствительности в диапазоне малых концентраций на порядок превышали соответствующие значения для диапазона больших концентраций ЛОВ. Приводимые в Табл. 1 величины  $\Delta R_i$  определялись как средние величины проводимых 3 – 5 измерений. Относительная ошибка при этом не превышала 5%.

Полученные результаты можно понять, используя представления о природе электронной проводимости поликристаллических пленок ZnO, сформированных методом вакуумной термообработки («спеченные» полупроводники). Электронная проводимость таких пленок определяется концентрацией сверхстехиометрических атомов цинка, которые уже при комнатной температуре ионизованы до состояния  $\text{Zn}^+$  и являются источниками подвижных носителей заряда – электронов. Сверхстехиометрические ионы  $\text{Zn}^+$  на поверхности поликристаллической пленки ZnO являются центрами хемосорбции частиц – акцепторов электронов, таких как метильные и этильные радикалы, молекулы и атомы кислорода, синглетный кислород. Ранее в работах И.А. Мясникова с сотрудниками было установлено, что на поверхности спеченных пленок ZnO, при температурах  $300^\circ\text{C}$  и выше молекулы хемосорбированного из воздушной среды диоксида переходят в «заряженную» форму  $\text{O}_2^-$ . При этом с ростом температуры возрастает относительная доля заряженной формы  $\text{O}_2^-$ .

Табл. 1. Результаты исследования исходной удельной чувствительности  $\gamma_i$  немодифицированного ZnO-сенсора к присутствию в кислородсодержащей среде при  $P=10^{-5}$  Торр анализируемых ЛОВ.  $T=298^{\circ}\text{C}$ .

$C_i, ppm$	5		120	
	$\Delta R_i/R_0$	$\gamma_i, ppm^{-1}$	$\Delta R_i/R_0$	$\gamma_i, ppm^{-1}$
этанол	0.373	7.46	0.756	0.63
ацетон	0.295	5.9	0.563	0.47
бензол	0.182	3.64	0.368	0.31

Представленные в Табл. 1 данные показывают, что молекулы ЛОВ, при температуре  $298^{\circ}\text{C}$ , «вытесняют» с поверхности поликристаллической пленки хемосорбированный у поверхностных центров  $\text{Zn}^+$  кислород в форме  $\text{O}_2^-$ . При этом электроны переходят в объем полупроводника. Отрицательный заряд поверхности понижается, а электропроводность чувствительного ZnO слоя возрастает («донорный сигнал»).

Уменьшение удельной чувствительности  $\gamma_i$  на порядок при введении в кислородсодержащую среду больших концентраций ЛОВ может быть связано с формированием на поверхности ZnO макроскопических агрегатов молекул ЛОВ, покрывающих значительную часть поверхности. Происходящее при этом экранирование хемосорбированных в заряженной форме молекул кислорода  $\text{O}_2^-$  от газовой фазы подавляет процесс их десорбции с передачей электрона в полупроводниковый слой, что и приводит к уменьшению величины удельной чувствительности  $\gamma_i$ .

## 2. Влияние модификации чувствительного слоя ZnO – сенсора тетрафенилпорфирином на сенсорный отклик.

При модификации чувствительного слоя ZnO – сенсора тетрафенилпорфирином сенсорный отклик на введение в кислородсодержащую среду паров всех ЛОВ наблюдался уже при температурах  $\sim 100^{\circ}\text{C}$  (Рис. 2).

Исследование параметров сенсорного отклика проводили при  $T = 200^{\circ}\text{C}$ . Значения удельной чувствительности  $\gamma_i$  в области малых

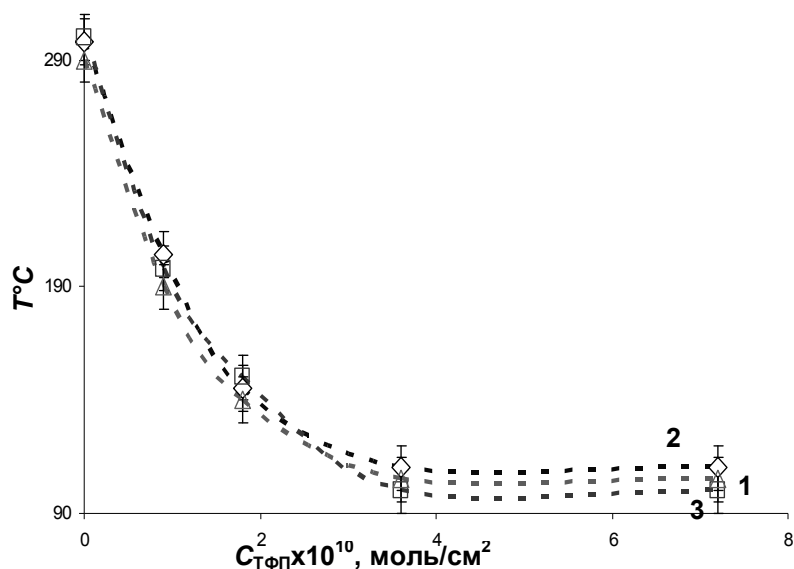


Рис. 2. Зависимость температуры ZnO – сенсора, модифицированного тетрафенилпорфирином, при которой достигается порог чувствительности, от концентрации ТФП в присутствии ЛОВ: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (2) и CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (3). Концентрация ЛОВ 5 – 120 ppm.

концентраций ЛОВ для модифицированного ZnO – сенсора (при  $T = 200^\circ\text{C}$ ) по абсолютным величинам соответствовали значениям  $\gamma_i$  для немодифицированного ZnO – сенсора (при  $T = 298^\circ\text{C}$ ), но характер сенсорного отклика изменялся (Рис. 3). В присутствии малых концентраций паров C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH в рабочей ячейке вакуумной установки с остаточным давлением  $\sim 10^{-5}$  Торр наблюдался донорный сенсорный отклик при поверхностных концентрациях ( $N_p$ ) напыленного ТФП в интервале  $N_p \sim (0.2 - 2.0) \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>.

Максимальное значение удельной чувствительности  $\gamma_i \approx 1.8 \text{ ppm}^{-1}$  наблюдалось при  $N_p \sim 1 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>. При введении в рабочую ячейку вакуумной установки с остаточным давлением  $\sim 10^{-5}$  Торр малых концентраций CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> наблюдался акцепторный сенсорный отклик в интервале концентраций ТФП от  $N_p \sim 0.4 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup> до  $7.3 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>.

При больших концентрациях всех исследованных ЛОВ наблюдался донорный сенсорный отклик. При этом значения удельной чувствительности были на порядок меньше по сравнению с соответствующими значениями при малых концентрациях ЛОВ.

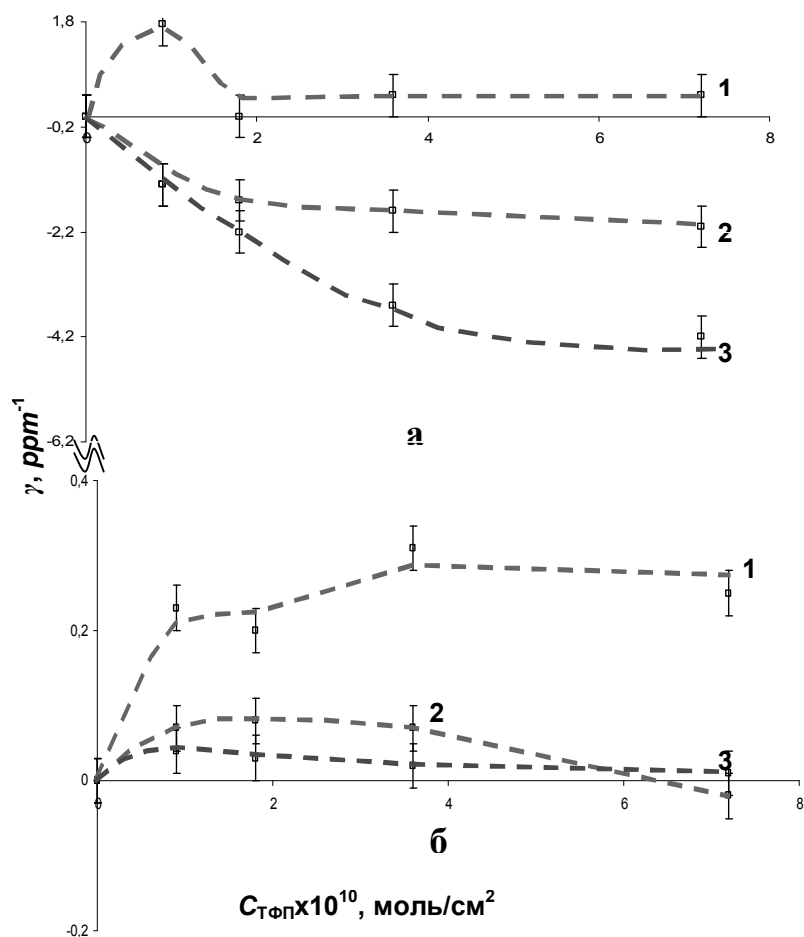


Рис. 3. Зависимость удельной чувствительности сенсора на основе ZnO, модифицированного тетрафенилпорфирином,  $\gamma$ , ( $\text{ppt}^{-1}$ ), к вводимым в систему ЛОВ:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1),  $\text{C}_6\text{H}_6$  (2) и  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (3), от концентрации ТФП.  $T=200^\circ\text{C}$ , концентрация ЛОВ 5 – 10  $\text{ppt}$  (а), 100 – 120  $\text{ppt}$  (б).

### 3. Сенсорный отклик при модифицировании чувствительного слоя ZnO – сенсора этиопорфирином.

При модификации чувствительного слоя ZnO – сенсора этиопорфирином сенсорный отклик к присутствию в рабочей ячейке вакуумной установки с остаточным давлением  $\sim 10^{-5}$  Торр всех исследованных ЛОВ, как и при модификации ZnO – сенсора ТФП, наблюдался уже при температурах  $\sim 100^\circ\text{C}$  (Рис. 4). И общий характер зависимости удельной чувствительности сенсора  $\gamma_i$  от поверхностной концентрации напыленного ЭП был такой же, как и при использовании ТФП в качестве модификатора ZnO – сенсора.

При концентрациях  $N_p$  напыленного ЭП ( $N_p \sim 0.2 - 5 \cdot 10^{-10}$  моль/ $\text{см}^2$ ), сенсорный отклик на этиловый спирт не наблюдался (Рис. 5а). При введении в рабочую ячейку вакуумной установки с остаточным давлением  $\sim 10^{-5}$  Торр малых концентраций  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  наблюдался акцепторный сенсорный отклик в интервале концентраций ЭП от  $N_p \sim 0.2 \cdot 10^{-10}$  моль/ $\text{см}^2$  до  $6 \cdot 10^{-10}$  моль/ $\text{см}^2$ .

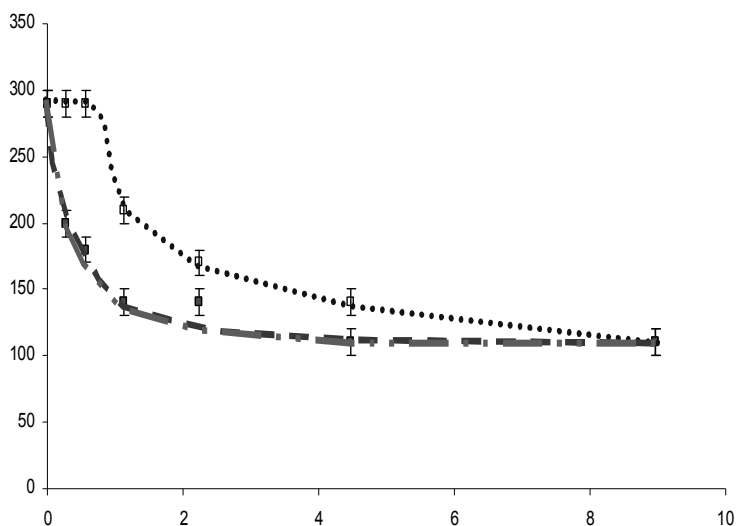


Рис. 4. Зависимость температуры ZnO- сенсора, модифицированного этиопорфирином, при которой достигается порог чувствительности, от концентрации ЭП в присутствии ЛОВ: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (2) и CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (3). Концентрация ЛОВ 5 – 120 ppm.

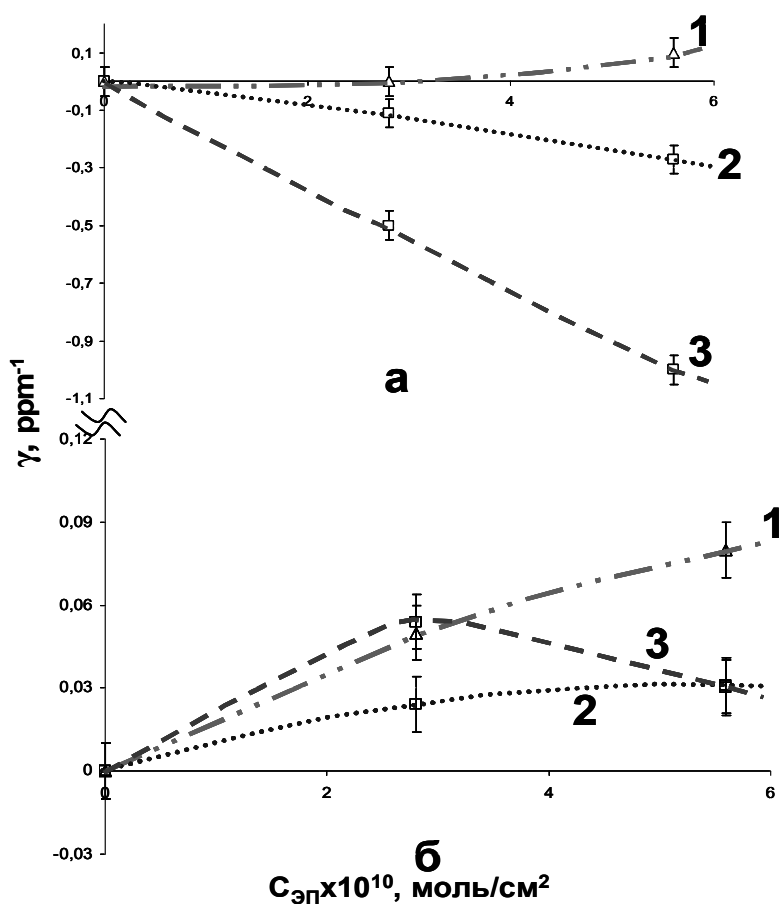


Рис. 5. Зависимость удельной чувствительности сенсора на основе ZnO, модифицированного этиопорфирином,  $\gamma$ , (ppm<sup>-1</sup>), к вводимым в систему ЛОВ: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (2) и CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (3), от концентрации ЭП. T=200° C, концентрация ЛОВ 5 – 10 ppm (а), 100 – 120 ppm (б).

При этом абсолютные значения удельной чувствительности были ниже, чем соответствующие значения при модифицировании чувствительного элемента сенсора тетрафенилпорфирином.

При больших концентрациях всех исследованных ЛОВ, для ZnO – сенсора, модифицированного ЭП (Рис. 5б), как и при модификации тетрафенилпорфирином, наблюдался донорный сенсорный отклик. При этом значения удельной чувствительности  $\gamma_i$ , были также на порядок меньше значений  $\gamma_i$  при введении в рабочую ячейку вакуумной установки с остаточным давлением  $\sim 10^{-5}$  Торр малых концентраций ЛОВ.

#### 4. Морфология поверхности сенсоров на основе ZnO, модифицированных ТФП, по данным атомно-силовой микроскопии.

Для исследования структуры поверхности ZnO – сенсоров использовали метод АСМ, позволяющий оценить изменения структуры поверхности сенсоров при напылении порфиринов.

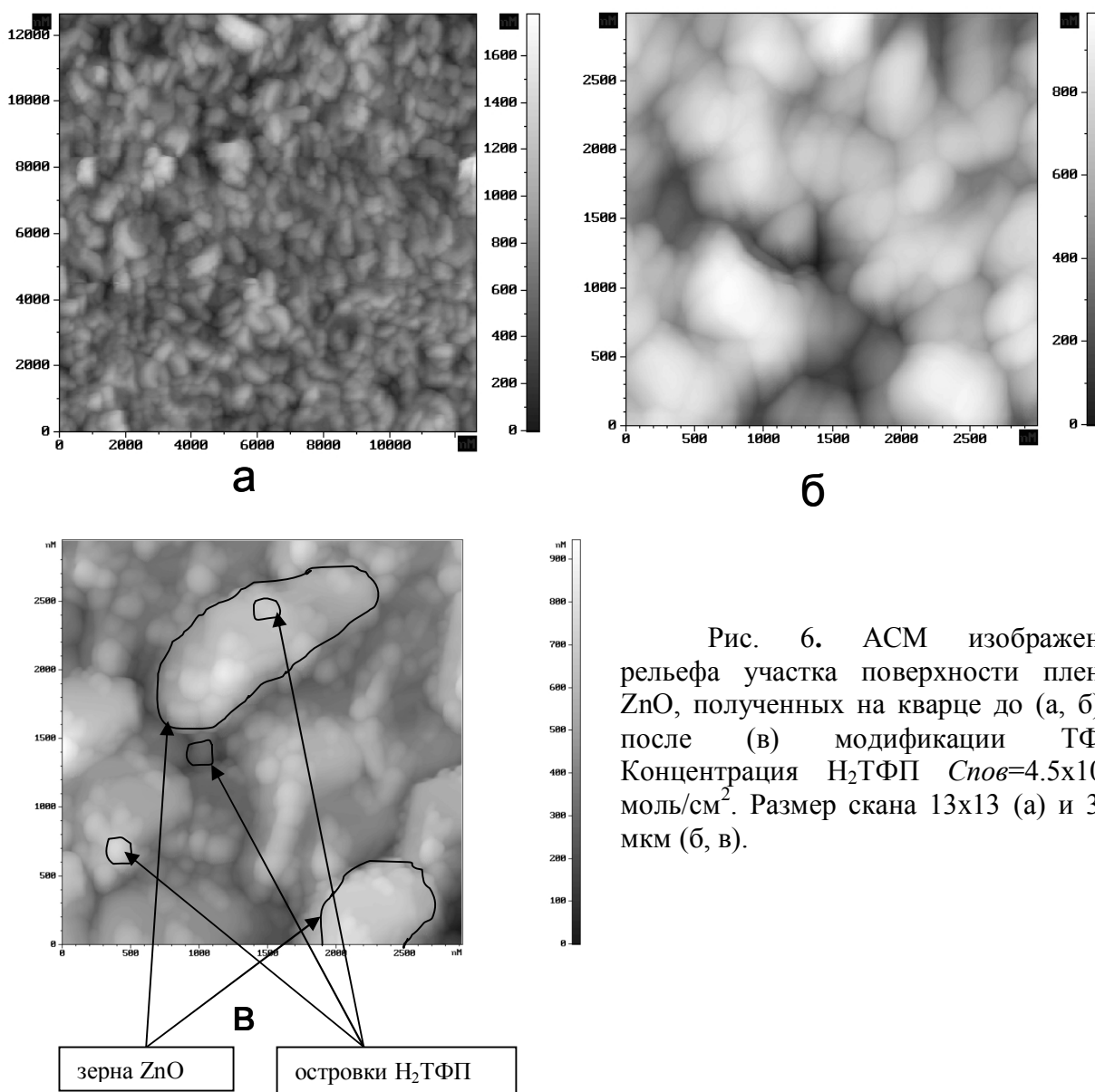


Рис. 6. АСМ изображения рельефа участка поверхности пленок ZnO, полученных на кварце до (а, б) и после (в) модификации ТФП. Концентрация H<sub>2</sub>ТФП  $C_{нов}=4.5 \times 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>. Размер скана 13x13 (а) и 3x3 мкм (б, в).

Как показали данные атомно-силовой микроскопии, поликристаллическая пленка ZnO, формирующая чувствительный слой сенсора, имеет крупнозернистую структуру, с размерами зерен ~ 500 – 700 нм (Рис. 6а, б). При напылении на поверхность чувствительного элемента ZnO – сенсора тетрафенилпорфирина на зернах поликристаллического слоя ZnO формируются «островки» ТФП (высота ~ 200 нм) (Рис 6в).

Естественно полагать, что при такой зернистой структуре исходного ZnO слоя хемосорбция кислорода происходит по границам зерен во всем объеме полупроводникового слоя. Измеряемая электропроводность в этом случае может определяться сопротивлением «межзеренных» контактов и зависеть от зарядового состояния хемосорбированного кислорода на этих контактах. Можно добавить также, что измерения изотерм адсорбции (фактически изотерм абсорбции) молекулярного кислорода на таких слоях ZnO практически не давали бы нужной информации для заключений об изменениях сенсорного отклика при модификации поверхности чувствительного слоя сенсора порфиринами. Это связано с тем, что размеры молекул порфиринов и происходящие процессы их агрегирования не позволяют молекулам порфиринов проникать в глубь полупроводникового слоя в процессе напыления. Поэтому в формировании сенсорных откликов на введение в среду молекул ЛОВ будут участвовать только комплексы, образующиеся при координации молекул порфиринов в окрестности сверхстехиометрических ионов  $Zn^{+}$ , локализованных исключительно в области поверхностного слоя ZnO. Извлечь же информацию о доле молекулярного кислорода, локализуемого у таких центров, из данных об изотермах абсорбции невозможно.

## **5. Механизм формирования сенсорного отклика ZnO – сенсора, модифицированного безметалльными порфиринами.**

### *5.1. Механизм формирования отклика при модифицировании поверхности сенсора ТФП.*

Как указывалось выше, электронная проводимость полупроводников ZnO, сформированных методом вакуумной термообработки, определяется концентрацией нестехиометрических атомов цинка, которые уже при комнатной температуре ионизованы до состояния  $Zn^{+}$ .

Приведенные выше представления о природе сенсорной чувствительности систем на основе поликристаллических пленок ZnO могут объяснить также влияние напыленных порфиринов, в частности ТФП, на механизм формирования сенсорного отклика. Изменение характера сенсорного отклика при хемосорбции ЛОВ может происходить за счет вытеснения с поверхности хемосорбированного кислорода в заряженной форме  $O_2^{-}$  (донорный сигнал), или из-за повышения отрицательного заряда поверхности (акцепторный сигнал), когда хемосорбированные молекулы ЛОВ либо сами заряжаются отрицательно, либо инициируют возрастание поверхностной концентрации  $O_2^{-}$ .

Как указывалось выше, сверхстехиометрические ионы  $Zn^{+}$  на поверхности поликристаллической пленки ZnO при температуре более  $300^{\circ}C$  являются центрами хемосорбции диоксида в заряженной форме. Можно полагать, что сверхстехиометрические ионы  $Zn^{+}$  на поверхности поликристаллического ZnO находятся в двух пространственно неравноценных состояниях  $(Zn^{+})_A$  и  $(Zn^{+})_B$ , причем, при напылении на поверхность ZnO безметаллического порфирина центры  $(Zn^{+})_A$  и  $(Zn^{+})_B$  активируются по-разному. Полагаем, что центры  $(Zn^{+})_A$  геометрически (и «химически») более открыты (локализованы на «внешней» границе поверхностного слоя) для взаимодействия с напыляемыми порфиринами, чем центры  $(Zn^{+})_B$ , локализованные на «внутренней» границе поверхности.

Полагаем также, что в окрестности формирующихся на поверхности ZnO при напылении ТФП комплексов  $(Zn^{+})_A$  – ТФП уже при температурах  $\sim 100^{\circ}C$  молекулярный кислород хемосорбируется в заряженной форме  $O_2^{-}$ , а при осаждении ТФП вблизи менее «открытых» для взаимодействия центров  $(Zn^{+})_B$  формируются комплексы  $(Zn^{+})_B$  – ТФП, в окрестности которых молекулы кислорода хемосорбируются в нейтральной форме. Полагаем, что при внесении в кислородсодержащую среду паров этанола молекулы  $C_2H_5OH$  вытесняют с поверхности ZnO заряженные молекулы диоксида, хемосорбированные в окрестности  $(Zn^{+})_A$  – ТФП комплексов, так что локализованные на них электроны переносятся в объем чувствительного слоя сенсора. При этом наблюдается донорный сенсорный отклик.

Полагаем далее, что молекулы  $CH_3COCH_3$  и  $C_6H_6$  хемосорбируются преимущественно в окрестности комплексов  $(Zn^{+})_B$  – ТФП с координированными молекулами  $O_2$  в нейтральной форме. В этих случаях из-за взаимодействия карбонильной группы  $CH_3COCH_3$  с комплексом  $(Zn^{+})_B$  – ТФП или  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия  $C_6H_6$  с ТФП может возрасти электронная плотность на атомах азота порфиринового цикла, что в свою очередь может инициировать локальные конформационные перестройки в окрестности центров  $(Zn^{+})_B$  со смещением этих центров к «внешней» границе поверхностного слоя. В этом случае хемосорбированный в нейтральной форме молекулярный кислород, захватывая электрон из зоны проводимости, может переходить в состояние  $O_2^{-}$ , обуславливая тем самым акцепторные эффекты, наблюдаемые при внесении паров  $CH_3COCH_3$  и  $C_6H_6$  в рабочую ячейку вакуумной установки с остаточным давлением  $\sim 10^{-5}$  Торр. При обсуждении предлагаемого механизма формирования сенсорных откликов надо иметь в виду, что представленные на Рис. 3 и 5 экспериментальные данные были получены в условиях, когда давление остаточного кислорода в экспериментальной ячейке составляло примерно  $10^{-6}$  Торр (по данным масс-спектрометрического анализа), а при введении в эту среду ЛОВ общее давление возрастало до  $\sim 10^{-3} - 10^{-1}$  Торр. При этом в объеме измерительной ячейки количество молекул кислорода составляло порядка  $\cdot 10^{13}$ . Если учесть, что происходящие при хемосорбции ЛОВ изменения величин  $|\Delta R_i|$  могут быть связаны с интегральными изменениями количества основных носителей заряда – электронов  $\Delta N \sim 10^9$  в объеме

чувствительного слоя (при характерных значениях электронной подвижности  $\mu \sim 10 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ ), то указанного количества молекул кислорода вполне достаточно для понимания величин наблюдаемых эффектов. Можно считать, что указанная величина  $\Delta N \sim 10^9$  равна общему числу центров хемосорбции молекул диоксида в заряженной форме  $\text{O}_2^-$  на поверхности чувствительного элемента модифицированного порфиринами ZnO-сенсора, с которых диоксид десорбируется при введении в систему паров ЛОВ, инжектируя электроны в полупроводниковый слой ZnO. Поскольку площадь поверхности чувствительного элемента в рассматриваемом случае составляет  $0.2 \text{ см}^2$ , то поверхностная концентрация  $N_S$  центров хемосорбции молекул диоксида в заряженной форме составляет  $N_S = 5 \cdot 10^9 \cdot \text{см}^{-2}$ . Представим соответствующую изотерму адсорбции диоксида в заряженной форме в простейшем виде изотермы Ленгмюра:

$$N_S(P) = \frac{\alpha n P}{1 + \beta P},$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – параметры,  $P$  – парциальное давление кислорода,  $n$  – концентрация основных носителей заряда (электронов) в полупроводниковом слое. Будем полагать, что в рассматриваемом случае остаточного давления в камере  $P = 10^{-6}$  Торр справедливо  $\beta P \ll 1$ , так что  $\alpha = N_S / n P$ . Учитывая, что в случае ZnO – сенсора величина  $n = 0.3 \cdot 10^{15} \cdot \text{см}^{-3}$ , получаем  $\alpha \approx 16.67 \text{ см/Торр}$ .

При введении в кислородсодержащую среду больших концентраций ЛОВ, как указывалось выше, на поверхности ZnO происходит формирование макроскопических агрегатов молекул ЛОВ, покрывающих значительную часть поверхности. При модифицировании ZnO – сенсора тетрафенилпорфирином агрегирование молекул ЛОВ может происходить и во внутренних областях макроассоциатов ТФП (рыхлость структуры которых обусловлена наличием фенильных заместителей, выходящих из плоскости порфиринового цикла), образующихся на поверхности чувствительного слоя при напылении. Происходящее при этом экранирование хемосорбированных в заряженной форме молекул кислорода  $\text{O}_2^-$  от газовой фазы подавляет процесс их десорбции с передачей электрона в полупроводниковый слой, что приводит к уменьшению величины удельной чувствительности  $\gamma_i$ . При этом в случае ацетона и бензола данный эффект выражен слабее, в результате чего значение удельной чувствительности меньше, чем в случае паров этилового спирта.

### 5.2. Особенности влияния ЭП на параметры сенсорного отклика.

Данные, полученные при модификации ZnO- сенсора этиопорфирином можно также понять с помощью представленного выше механизма формирования сенсорного отклика. В случае ЭП, также как и в случае ТФП, формирование сенсорного отклика на ЛОВ определяется формированием комплексов  $(\text{Zn}^+)_{\text{A}}$  – ЭП и  $(\text{Zn}^+)_{\text{B}}$  – ЭП, около которых хемосорбируется кислород в форме  $\text{O}_2^-$  и в нейтральной форме, соответственно.

При анализе влияния модификации ЭП на удельную чувствительность ZnO – сенсора при введении ЛОВ в рабочую ячейку вакуумной установки с остаточным давлением  $\sim 10^{-5}$  Торр необходимо, прежде всего, учитывать

практически «плоское» строение ЭП, что обуславливает достаточно плотную структуру ассоциатов ЭП. Такая структура ЭП покрытия «поверхности» ZnO – сенсора усиливает экранирование хемосорбированного в заряженной форме диоксида от газовой среды, что, как указывалось выше, должно приводить к понижению величин сенсорного отклика. Возможно, именно из-за таких чисто геометрических факторов активность «внешних» комплексов  $(Zn^+)_{\text{A}}$  – ЭП оказывается подавленной (отсутствует сенсорный сигнал на этиловый спирт), и экспериментально при модификации ZnO – сенсора этиопорфирином наблюдаются сенсорные отклики только на ацетон и бензол, определяемые комплексами  $(Zn^+)_{\text{B}}$  – ЭП.

При введении в кислородсодержащую среду больших концентраций всех рассматриваемых ЛОВ при модифицировании поверхности ZnO – сенсора ЭП, как и при модифицировании ТФП, наблюдались донорные сенсорные отклики. При этом значения удельной чувствительности  $\gamma$  уменьшались на порядок. Как и в случае ТФП, данный эффект может быть связан с агрегацией молекул ЛОВ и экранированием хемосорбированных в заряженной форме молекул диоксида от газовой среды.

#### **Глава 4. Влияние металлопорфиринов (цинкового и палладиевого комплексов тетрафенилпорфирина и медного комплекса октаэтилпорфирина) на характер сенсорного отклика ZnO – сенсора на летучие органические вещества**

При модифицировании поверхности ZnO – сенсора цинковым комплексом тетрафенилпорфирина наблюдался донорный сенсорный отклик на все исследуемые ЛОВ (во всем диапазоне концентраций) (Рис. 7). Исследования проводили на описанной в методической части вакуумной установке с остаточным давлением в рабочей ячейке  $\sim 10^{-5}$  Торр.

Максимальная величина удельной чувствительности при малых концентрациях этилового спирта бензола и ацетона для температуры  $T=200^{\circ}\text{C}$  составляла  $\gamma_i \sim 0.5 \cdot \text{ppm}^{-1}$ ,  $\gamma_i \sim 0.1 \cdot \text{ppm}^{-1}$  и  $\gamma_i \sim 0.05 \cdot \text{ppm}^{-1}$ , соответственно, в несколько раз меньше, чем при использовании в качестве модификатора ТФП и в два раза меньше, чем в случае ЭП.

Следует указать, что максимальные абсолютные значения чувствительности ZnO – сенсора относительно изученных ЛОВ достигались при поверхностных концентрациях Zn – ТФП на порядок больших, чем они достигались для ZnO – сенсора, модифицированного ТФП.

Использование в качестве модификаторов палладиевого комплекса тетрафенилпорфирина и медного комплекса октаэтилпорфирина не оказывало никакого влияния на параметры сенсорного отклика.

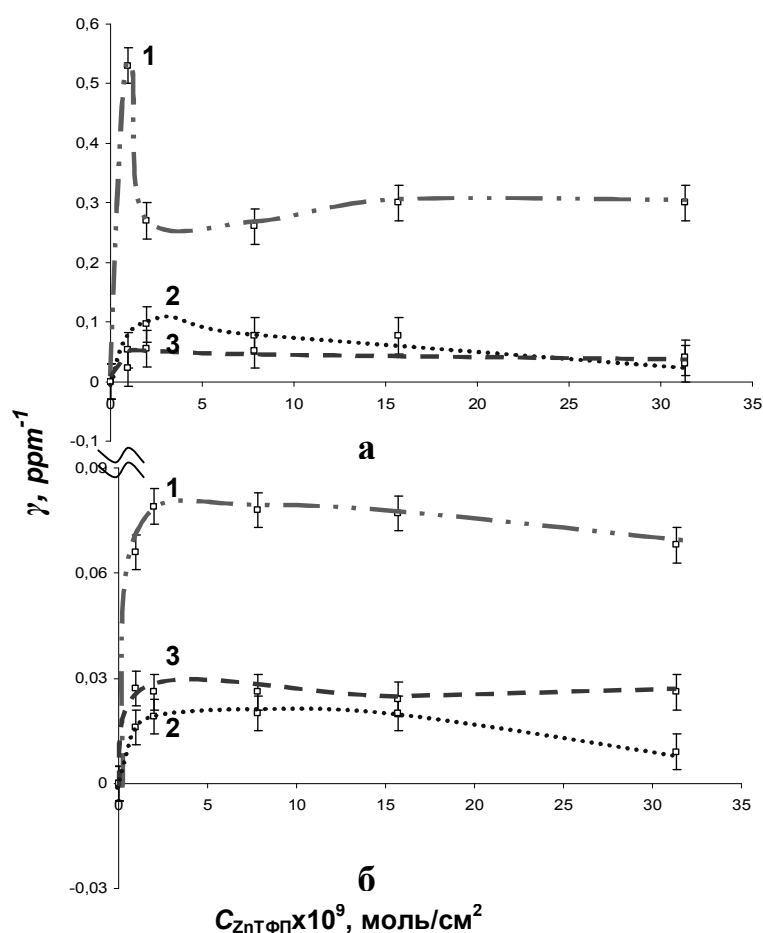


Рис. 7. Зависимость удельной чувствительности сенсора на основе ZnO, модифицированного порфирином цинка,  $\gamma$ , ( $\text{ppm}^{-1}$ ), к вводимым в систему ЛОВ:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1),  $\text{C}_6\text{H}_6$  (2) и  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (3) от концентрации Zn-ТФП.  $T=200^\circ\text{C}$ , концентрация ЛОВ 5 – 10  $\text{ppm}$  (а), 100 – 120  $\text{ppm}$  (б).

Наличие слабых донорных откликов на все рассматриваемые ЛОВ в случае модификации ZnO – сенсора цинковым комплексом тетрафенилпорфирина (Рис. 7а, б) и отсутствие изменения параметров сенсорного отклика при использовании в качестве модификаторов палладиевого комплекса тетрафенилпорфирина и медного комплекса октаэтилпорфирина следует связывать с электронным строением металлопорфиринов, молекулы которых при напылении на поликристаллическую пленку ZnO сами могут выступать в качестве центров адсорбции  $\text{O}^{2-}$  на поверхности.

Металлокомплексы Cu – ОЭП и Pd – ТФП обладают четырехкоординатной планарной структурой, в которой атомы металла Cu и Pd расположены центросимметрично и не выходят из плоскости координирующих атомов азота порфиринового цикла. Структура Zn – ТФП – плоскопирамидальная пятикоординатная, в которой четыре атома азота порфиринового цикла формируют основную плоскость, а атом Zn выходит из этой плоскости. В такой системе возможно координирование в аксиальной позиции донорного лиганда. В связи с этим можно полагать, что используемые в работе металлопорфирины различаются способностью центральных ионов

связывать молекулярный кислород в заряженной форме  $O^{2-}$ . Поскольку сенсорные эффекты наблюдались только при напылении Zn – ТФП на поверхность ZnO – сенсора, то следует полагать, что только молекулы Zn – ТФП, обладающие пирамидальной структурой, способны координировать ионы  $O^{2-}$  как донорные лиганды. В этом случае рассматриваемые молекулы ЛОВ могут вытеснять с поверхности хемосорбированные в отрицательно заряженной форме молекулы кислорода. Освобождающиеся при этом электроны переходят в объем ZnO. В результате наблюдаются донорные отклики. Образование комплексов  $O^{2-}$  с Cu – ОЭП и Pd – ТФП на поверхности ZnO затруднено, что объясняет отсутствие в данных случаях сенсорного отклика.

## **Глава 5. Влияние модификации SnO<sub>2</sub> – сенсоров тетрафенилпорфирином на характер сенсорного отклика на летучие органические вещества.**

### **1. Сенсоры на основе SnO<sub>2</sub> с аддитивом Sb в вакуумных условиях.**

Исследовали отклики сенсоров SnO<sub>2</sub> – Sb (содержание Sb ~ 1.5 % ат.) к парам этилового спирта, ацетона и бензола. На поверхность двух идентично изготовленных сенсоров I и II напыляли ТФП. Диапазон концентраций напыленного порфирина составлял  $\sim 10^{-11}$  -  $10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>. Исследования проводили на описанной в методической части вакуумной установке с остаточным давлением в рабочей ячейке  $\sim 10^{-5}$  Торр.

Для немодифицированных сенсоров I и II (Табл. 2), также как и для исходного ZnO – сенсора, наблюдался только донорный характер сенсорных откликов при введении в среду всех исследуемых ЛОВ. В отличие от ZnO – сенсора, в данном случае сенсорные отклики наблюдались уже при температуре 160<sup>0</sup>С. Различия в значениях параметров, приводимых в Табл. 2 для сенсоров I и II, указывают на степень воспроизводимости свойств формируемых чувствительных слоев сенсоров на основе SnO<sub>2</sub>. Но при этом характеристики таких сенсоров после предусматриваемой калибровки демонстрируют надежную воспроизводимость при последующей эксплуатации.

При модифицировании чувствительного слоя сенсоров I и II тетрафенилпорфирином изменялся характер сенсорного отклика, а значения удельной чувствительности  $\gamma_i$  сенсора несколько снижались (Рис. 8).

Из приведенных на Рис. 8 данных видно, что в присутствии как малых, так и больших концентраций C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> наблюдался донорный сенсорный отклик во всем диапазоне ( $10^{-11}$  -  $10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>) поверхностных концентраций  $N_p$  напыленного ТФП.

При малых концентрациях C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН абсолютные значения удельной чувствительности для обоих образцов не превышали  $\sim 0.3$  ppm<sup>-1</sup>. При больших концентрациях C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН удельная чувствительность снижалась примерно в два раза по сравнению с соответствующими значениями для области малых концентраций.

При введении в систему паров бензола величина удельной чувствительности уменьшалась по сравнению с исходной почти в три раза и составляла  $\sim 0.8 \text{ ppm}^{-1}$  и  $\sim 0.2 \text{ ppm}^{-1}$  для образцов I и II, соответственно. При больших концентрациях бензола удельная чувствительность снижалась по сравнению с исходным значением примерно в четыре раза ( $\sim 0.04 \text{ ppm}^{-1}$ ) в случае образца I, а чувствительность образца II снижалась незначительно.

В присутствии ацетона наблюдался акцепторный сенсорный отклик. При этом абсолютная величина удельной чувствительности  $\gamma_i$  снижалась по сравнению с исходным значением примерно в четыре раза ( $\sim 0.2 \text{ ppm}^{-1}$ ) при малых и в два раза при больших концентрациях ацетона.

Табл. 2. Результаты исследования удельной чувствительности  $\gamma_i$  исходных немодифицированных сенсоров I и II на основе  $\text{SnO}_2 - \text{Sb}$  к присутствию в воздушной среде ЛОВ.  $T=160^\circ\text{C}^*$ .

ЛОВ \ $C_i, \text{ppm}$	5				120			
	$\Delta R_i/R_0$		$\gamma_i, \text{ppm}^{-1}$		$\Delta R_i/R_0$		$\gamma_i, \text{ppm}^{-1}$	
	Номер образца							
	I	II	I	II	I	II	I	II
этанол	0.07	0.07	1.41	1.41	0.24	0.26	0.21	0.22
ацетон	0.04	0.04	0.86	0.87	0.06	0.04	0.05	0.03
бензол	0.08	0.02	1.67	0.32	0.22	0.07	0.18	0.06

\*Разброс значений параметра  $\gamma_i$  для исходных немодифицированных сенсоров составлял  $\sim 10 - 20 \%$ . Фиксируемые различия отражают уровень воспроизводимости параметров отклика  $\text{SnO}_2 - \text{Sb}$  – сенсоров от образца к образцу.

Значения удельной чувствительности  $\gamma$  для  $\text{SnO}_2 - \text{Sb}$  – сенсоров (I и II), модифицированных ТФП, при введении в кислородсодержащую среду всех ЛОВ имели тот же порядок величины, что и соответствующие значения, фиксируемые сенсором на основе  $\text{ZnO}$ .

Как уже упоминалось выше, при остаточном давлении в установке  $P \sim 10^{-5}$  Торр количество кислорода  $\text{O}_2$  в объеме измерительной ячейки составляло  $\sim 1.0 \cdot 10^{13}$  молекул. При этом фиксируемые изменения величин  $|\Delta R_i|$  связываются с изменениями общего количества носителей заряда – электронов  $\Delta N \sim 10^{11} - 10^{12}$  в объеме чувствительного слоя (при общем количестве электронной в пленке, равном  $N=0.6 \cdot 10^{13}$ ). В этом случае  $N_S = 3 \cdot 10^{11} \cdot \text{см}^{-2}$ ,  $\alpha \approx 0.5 \cdot \text{см/Торр}$ .

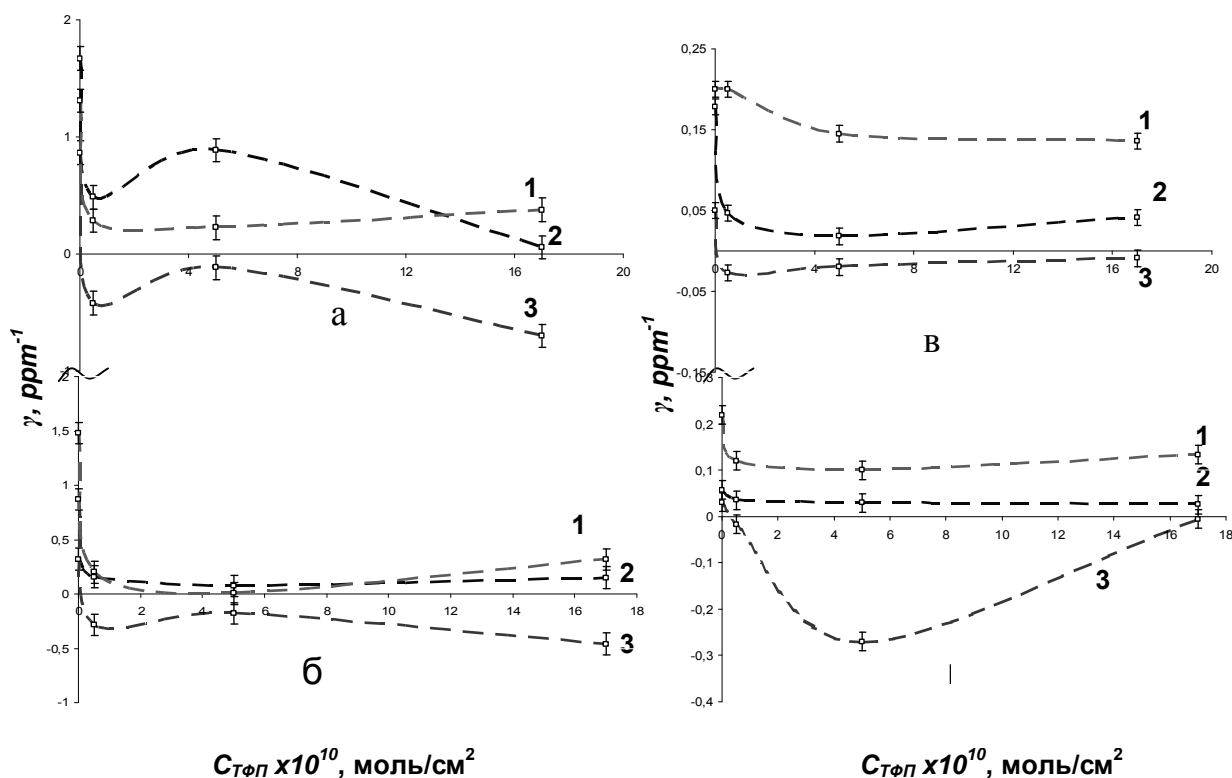


Рис. 8. Зависимость удельной чувствительности сенсора на основе  $\text{SnO}_2 - \text{Sb}$ , модифицированного тетрафенилпорфирином, ( $\gamma$ ,  $\text{ppm}^{-1}$ ), к вводимым в систему ЛОВ:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1),  $\text{C}_6\text{H}_6$  (2) и  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (3), от концентрации ТФП.  $T=160^\circ\text{C}$ , концентрация ЛОВ 5 – 10  $\text{ppm}$  (а-образец I, б- образец II), 100 – 120  $\text{ppm}$  (в-образец I, г- образец II).

## 2. Исследование газовой чувствительности $\text{SnO}_2$ – сенсоров с аддитивами (In-Sb)/Pt, In, In – Sb, в воздушной среде при атмосферном давлении.

Использовали описанную в методической части проточную установку. Исследовали отклики  $\text{SnO}_2$  – сенсоров с аддитивами (In-Sb)/Pt, In, In – Sb (сенсоры III, IV и V соответственно) к парам этилового спирта, ацетона и бензола, вводимым в данном случае уже в воздушную атмосферу при нормальном давлении.

На поверхность сенсоров III, IV и V насыпали ТФП с примерно одинаковой концентрацией  $N_p$ :  $1.8 \cdot 10^{-8}$  моль/ $\text{cm}^2$ ,  $2.3 \cdot 10^{-8}$  моль/ $\text{cm}^2$ ,  $3.4 \cdot 10^{-8}$  моль/ $\text{cm}^2$ , соответственно. При меньших концентрациях напыленного тетрафенилпорфирина, используемых в предыдущих разделах при проведении экспериментов в условиях вакуума  $\sim 10^{-5}$  Торр, перед введением в среду паров ЛОВ, описанные ниже эффекты не наблюдались.

Исходная удельная чувствительность сенсоров III, IV и V к анализируемым парам ЛОВ составляла  $\gamma_i \leq 3 \text{ ppm}^{-1}$ , при концентрациях ЛОВ в воздушных смесях на уровне  $C_i \sim 0.68 - 2.3 \text{ ppm}$ . Модификация сенсоров III, IV и V тетрафенилпорфирином приводила к повышению сенсорных откликов на порядок и более. Исключение составили сенсор III, для которого значение удельной чувствительности к бензолу уменьшалось от исходной величины 16

$ppm^{-1}$  до значения менее  $1 ppm^{-1}$ , и сенсор V, для которого удельная чувствительность к ацетону и бензолу уменьшалась от исходного значения  $4 ppm^{-1}$  до значений менее  $1 ppm^{-1}$ . Полученные результаты для случаев, когда фиксируемые значения  $\gamma$  превышали  $5 ppm^{-1}$ , приведены в Табл. 3.

Из данных, представленных в Табл. 3 видно, что для сенсоров III, IV и V, модифицированных ТФП, наблюдался донорный сенсорный отклик ко всем анализируемым ЛОВ. При этом значения удельной чувствительности  $\gamma_i$  при введении в воздушную среду ЛОВ в ряде случаев на 2 порядка и более превышали соответствующие значения для сенсора на основе ZnO.

Табл. 3. Удельная чувствительность  $\gamma$ ,  $ppm^{-1}$ , проявляемая сенсорами III, IV и V, при их модификации ТФП, при разных температурах (указаны в скобках) по отношению к парам ЛОВ (концентрации указаны в тексте).

Сенсоры ЛОВ	III	IV	V
$C_2H_5OH$	46 (114 <sup>0</sup> C) 110 (186 <sup>0</sup> C)	13 (186 <sup>0</sup> C)	37 (101 <sup>0</sup> C) 162 (188 <sup>0</sup> C)
$CH_3COCH_3$	22 (114 <sup>0</sup> C)	6 (186 <sup>0</sup> C)	<1
$C_6H_6$	<1 *	10 (186 <sup>0</sup> C)	<1

Наблюдаемые отличия в значениях удельной чувствительности SnO<sub>2</sub> – сенсоров от ZnO – сенсоров к присутствию в среде ЛОВ определяются превышением для SnO<sub>2</sub> – сенсоров на три порядка концентрации основных носителей заряда в объеме чувствительного слоя и возрастанием в условиях атмосферного давления воздушной среды поверхностной концентрации хемосорбированного молекулярного кислорода. Именно по этой причине для получения сенсорных эффектов в данном случае пришлось на два порядка увеличивать концентрации напыленного порфирина. В данном случае поверхностная концентрация  $N_S$  центров хемосорбции молекул дикислорода в заряженной форме составляет  $N_S = 3 \cdot 10^{11} \cdot cm^{-2}$ . В этом случае естественно полагать (учитывая, что  $N_S = 3 \cdot 10^{11} \cdot cm^{-2}$  и  $n = 0.6 \cdot 10^{18} \cdot cm^{-3}$ ), что в выражении  $N_S(P) = \frac{\alpha n P}{1 + \beta P}$  справедливо  $\beta P \gg 1$ . Тогда  $\alpha \approx 0.03 \cdot 10^{-5} \text{ см/Торр}$  и  $\beta = \alpha n / N_S \approx 0.62 \text{ Торр}^{-1}$ .

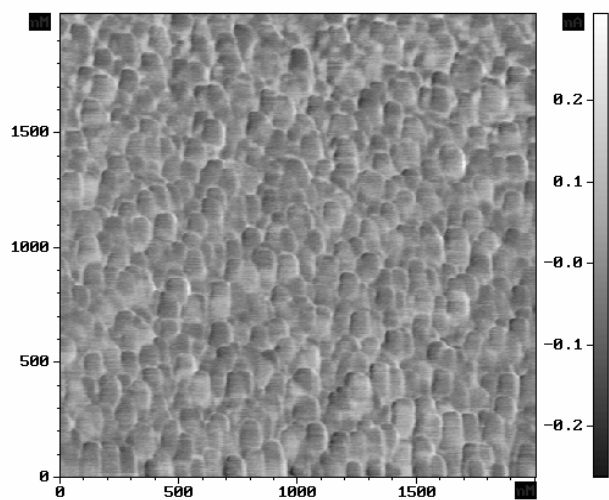
### 3. Морфология поверхности сенсоров на основе SnO<sub>2</sub>, модифицированных ТФП, по данным атомно-силовой микроскопии.

Поскольку поверхность SnO<sub>2</sub> характеризовалась высокой степенью шероховатости (формировалась специально для повышения чувствительности сенсора), то исследование его поверхности с использованием метода АСМ проводить было невозможно. Поэтому исследовали поверхность модельной системы на основе диоксида олова, напыленного на слюду.

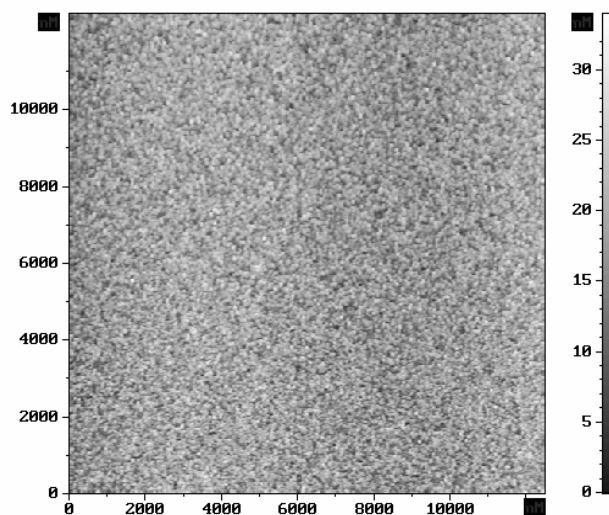
Полученные изображения рельефа участка поверхности пленок  $\text{SnO}_2$ , на слюде представлены на Рис. 9. Как показали исследования, рельефы поверхности слоя  $\text{SnO}_2$  и поверхности сенсора на основе  $\text{ZnO}$ , различаются по морфологии. В отличие от поликристаллического  $\text{ZnO}$  с крупным размером зерна,  $\text{SnO}_2$  обладает мелкозернистой структурой (размеры зерен  $\sim 20 - 40$  нм). В случае такой структуры хемосорбция кислорода, как и в случае слоев  $\text{ZnO}$ , происходит по границам зерен во всем объеме полупроводникового слоя. Измеряемая электропроводность в этом случае также может определяться сопротивлением «межзеренных» контактов и зависеть от зарядового состояния хемосорбированного кислорода на этих контактах.

Из данных АСМ видно (Рис. 9в), что слои ТФП при поверхностных концентрациях  $C_{нов} = 4.3 \cdot 10^{-8}$  моль/см<sup>2</sup> на зернах  $\text{SnO}_2$  слоя формируют разветвленные дендритоподобные макрообразования, высота которых  $\sim 180$  нм, в то время как на поверхности  $\text{ZnO}$  – сенсора, как было показано выше, ТФП формирует отдельные островки (при используемых концентрациях ТФП  $C_{нов} = 4.5 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>). Но, благодаря наличию объемных фенильных заместителей, которые выходят из плоскости порфиринового кольца, макроагрегаты ТФП в обоих случаях должны иметь «рыхлую структуру».

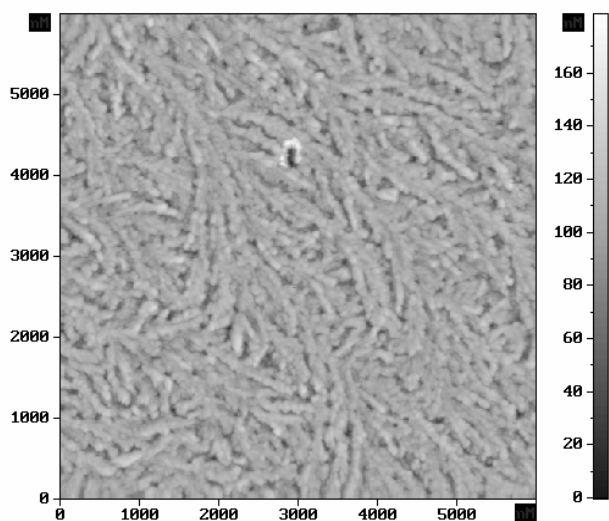
Очевидно, данный факт мог оказывать влияние на формирование сенсорного отклика  $\text{ZnO}$  и  $\text{SnO}_2$  слоев. В частности, как указывалось выше, формирование агрегатов ТФП в виде отдельных неплотно упакованных островков на поверхности поликристаллической пленки  $\text{ZnO}$  или в виде дендритоподобных макрообразований на поверхности пленки  $\text{SnO}_2$  способствует конденсации молекул ЛОВ при больших концентрациях, в связи с чем величина сенсорного отклика в этой области на порядок ниже, чем в области малых концентраций.



а



б



в

Рис. 9. АСМ изображения рельефа участка поверхности пленок SnO<sub>2</sub>, полученных на слюде до (а, б) и после (в) модификации ТФП. Концентрация ТФП  $C_{нов} = 4.3 \times 10^{-8}$  моль/см<sup>2</sup>. Размер скана 20x20 (а), 13x13(б) и 6x6 мкм (в).

## ВЫВОДЫ

1. Осуществлена модификация газочувствительных слоев полупроводниковых металлооксидных сенсоров на основе ZnO и SnO<sub>2</sub>, безметалльными порфиринами и впервые показано, что такая модификация может приводить к направленному изменению основных характеристик сенсорных систем по отношению к введению в воздушную среду ЛОВ – к понижению на 200 К температурного порога чувствительности для ZnO-сенсоров, к повышению величин удельной чувствительности, к изменению знака сенсорного отклика.

2. Результаты по зависимостям сенсорного отклика на введение молекул ЛОВ от концентрации напыленного безметалльного порфирина были получены на двух установках – при остаточном давлении воздуха в измерительной ячейке порядка 10<sup>-5</sup> Торр (для ZnO – и SnO<sub>2</sub> – сенсоров) и при атмосферном давлении (для SnO<sub>2</sub> – сенсора). Обнаруженные в таких экспериментах для модифицированного SnO<sub>2</sub> – сенсора различия на два порядка в величинах удельной чувствительности продемонстрировали определяющую роль хемосорбированного в заряженной форме молекулярного диоксида кислорода в формировании сенсорного отклика на введение в кислородсодержащую среду паров ЛОВ.

3. Показано, что величины наблюдаемых сенсорных откликов зависят от структуры безметалльных порфиринов.

4. Предложен механизм формирования сенсорного отклика ZnO – сенсоров, модифицированных безметалльными порфиринами, к парам ЛОВ, основанный на предположении о существовании на поверхности ZnO центров адсорбции молекулярного кислорода, связанных с комплексами «поверхностные сверхстехиометрические ионы Zn<sup>+</sup> в двух пространственно неравноценных состояниях – молекулы безметалльных порфиринов», на которых молекулы кислорода могут хемосорбироваться в заряженной или нейтральной формах.

5. Методом атомно-силовой микроскопии исследованы структуры поверхности слоев тетрафенилпорфирина, напыленных в вакууме на поверхность ZnO – сенсора и на поверхность напыленного на слюду SnO<sub>2</sub>. Полученные данные указывают на различия микроструктуры слоев безметалльного порфирина, напыленных на поверхность ZnO – и SnO<sub>2</sub> – сенсоров, которая могла оказывать влияние на формирование сенсорного отклика ZnO и SnO<sub>2</sub> слоев.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. *А.Б. Соловьева, Н.С. Мелик-Нубаров, Н.А. Аксенова, Н.Н. Глаголев, Г.В. Встовский, В.С. Бугрин, В.Н. Лузгина, В.А. Ольшевская, Г.В. Белкова.* Солюбилизированные плурониками порфириновые фотосенсибилизаторы окисления триптофана.// Журнал физ. химии. Т.80, №1, сс.137-143 (2006).
2. *Г.В. Белкова, Н.А. Аксенова, А.Б. Соловьева, В.Н. Лузгина, Н.Н. Глаголев, В.А. Ольшевская, Т.Н. Суходольская.* Синтез и фотокаталитическая активность солюбилизированных арборанилпорфиринов.// Сборник тезисов научной конференции “Современная Химическая физика. XVIII Симпозиум”, 2006, 22 сентября-3 октября, Туапсе, с. 243.
3. *Г.В. Белкова, Н.А. Аксенова, А.Б. Соловьева, В.Н. Лузгина, В.А. Ольшевская.* Синтез и фотокаталитическая активность солюбилизированных карборанилпорфиринов.// Тезисы докладов, Юбилейные Научные Чтения, посвященные 110-летию со дня рождения проф. Н. А. Преображенского, 2006, 26-27 октября, Москва, с. 50.
4. *Г.В. Тивикова (Белкова), С.А. Завьялов, А.М. Гуляев, Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева, П.С. Тимашев, В.А. Тимофеева.* Влияние модификации сенсоров на основе ZnO и SnO<sub>2</sub> 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином на параметры сенсорного отклика к летучим органическим веществам.// XXV Всероссийская школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетике, 2007, 12 - 15 марта, Московская область, пансионат «Юность». Программа и тезисы. С.55.
5. *Г.В. Белкова, С.А. Завьялов, А.М. Гуляев, Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева, П.С. Тимашев, В.А. Тимофеева.* Влияние модификации сенсоров на основе ZnO и SnO<sub>2</sub> 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином на параметры сенсорного отклика к летучим органическим веществам.// Полимеры 2007, 20-21 марта, Москва, Сборник тезисов, с.68.
6. *Н.А. Аксенова, Т.Н. Суходольская, В.Н. Лузгина, Г.В. Белкова, Н.Н. Глаголев, П.С. Тимашев, А.Б. Соловьева.* Особенности солюбилизации порфириновых соединений плурониками.// Тезисы докладов, Седьмая школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений, 2007, 7-12 сентября, Одесса, с. 65-66.
7. *G.V. Belkova, S.A. Zav'yalov, O.B. Sarach, A.M. Gulyaev, N.N. Glagolev, A.B. Solov'eva, and S.F. Timashev.* The character of the response of ZnO and SnO<sub>2</sub> sensors modified with porphyrins to volatile organic compounds.// Russ. J. Phys. Chem. A, vol. 82, No. 13, pp. 2323–2328 (2008).
8. *Г.В. Белкова, С.А. Завьялов, О.Б. Сарач, А.М. Гуляев, Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева.* Влияние модификации сенсоров на основе ZnO и SnO<sub>2</sub> порфиринами на параметры сенсорного отклика к летучим органическим веществам.// Полимеры 2008, 11-14 марта, Москва, Сборник тезисов, с.77.
9. *G.V. Belkova, S.A. Zavyalov, O.B. Sarach, A.M. Guljaev, N.N. Glagolev, A.B. Solovieva, S.F. Timashev.* The influence of modification of ZnO and SnO<sub>2</sub> sensors by porphyrins on the character of sensitive response to the volatile

- organic compounds.// 3<sup>rd</sup> International Scientific and Technical Conference “Sensors electronics and Microsystems technology”, June 2-6, 2008, Odessa (Ukraine), Book of Abstracts, p. 73.
10. *G.V. Belkova, S.A. Zavyalov, O.B. Sarach, A.M. Guljaev, N.N. Glagolev, A.B. Solovieva, S.F. Timashev.* The influence of modification of ZnO and SnO<sub>2</sub> sensors by porphyrins on the character of sensitive response to the volatile organic compounds.// 22<sup>nd</sup> International Conference “EUROSENSORS”, September 7-10, 2008, Dresden (Germany), Book of Abstracts, p. 376.