

**ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ДВУОКСИ АЗОТА  
НА ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ**

**Х.С.АЛИЕВА, Ш.А.БАЙРАМОВА, Т.М.АЛИЕВА,  
М.Н.МУРШУДЛИ, С.С.СУЛЕЙМАНОВ\***

*Национальное Аэрокосмическое Агентство  
AZ 1106, г.Баку, пр.Азадлыг, 159  
Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана\*  
AZ 1143, г. Баку, ул.Ф.Агаева, 9*

Рассматривается динамика адсорбции двуокиси азота на поверхности пленки фталоцианина кремния. Приведены температурные зависимости кинетики адсорбции. Показаны зависимость адсорбционных процессов от концентрации двуокиси азота и зависимость изменения проводимости от толщины пленки

В последние годы фталоцианины активно исследуются в качестве газочувствительных материалов [1,2]. Относительно малое сопротивление, высокие селективные свойства, хемостойкость, термостойкость, сравнительная доступность этих материалов делает их привлекательными для возможного использования в газочувствительных элементах (ГЧЭ).

В настоящей работе рассматриваются динамические характеристики процессов адсорбции и десорбции двуокиси азота на поверхности фталоцианина кремния. Исследование динамических процессов необходимо для определения алгоритма работы ГЧЭ в составе прибора.

Адсорбционные процессы изучались посредством измерения изменения сопротивления резистивных структур, представляющих собой пленки фталоцианина кремния различной толщины, нанесенные методом напыления на изолирующие подложки. На той же подложке размещались резистивный нагреватель и измеритель температуры (наклеенная на подложку диодная матрица) для определения температурных зависимостей адсорбционных процессов.

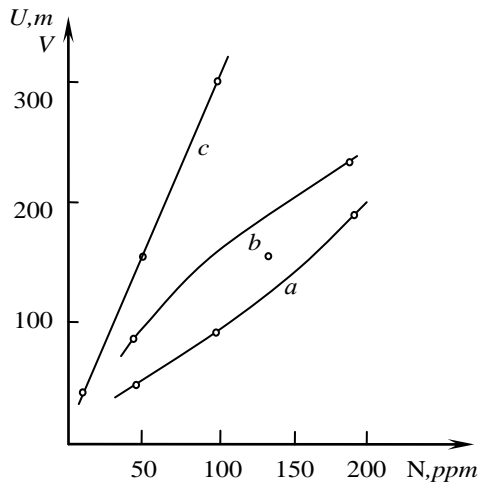
Подача двуокиси азота осуществлялась двумя способами: в импульсном режиме, когда в предельно малый объем с чувствительным элементом запускается с помощью дозатора определенный объем двуокиси азота, и в непрерывном режиме, когда через объем, содержащий ЧЭ, пропускается поток воздуха, и с помощью ротаметра в этот поток подается определенная концентрация двуокиси азота. Поэтому в первом случае можно рассматривать адсорбцию как из ограниченного источника, а во втором – как из неограниченного.

На Рис.1 и Рис.2 представлены зависимости изменения сопротивления для ЧЭ в импульсном режиме при двух температурах. (На рисунке  $N$  объемная концентрация в ppm – (part per million), т.е одна молекула детектируемого газа на миллион молекул воздуха). Из рисунков видно, что для ЧЭ с различной толщиной газочувствительного слоя концентрационная зависимость линейна или близка к линейной. Величина чувствительности при этом мало зависит от толщины слоя. Следует отметить, что измерение в этом диапазоне концентраций сопряжено с необходимостью корректировки нулевого уровня сигнала. Величина изменения полного сопротивления составляет  $1 \div 5\%$ , и выходной сигнал измерительной схемы зависит от изменения сопротивления.

На Рис.3 показана зависимость сигнала ЧЭ в импульсном режиме для газочувствительного слоя толщиной  $0,24 \mu\text{m}$  от концентрации двуокиси азота в диапазоне концентраций  $250 \div 2000 \text{ ppm}$ . Характерной особенностью работы ЧЭ в

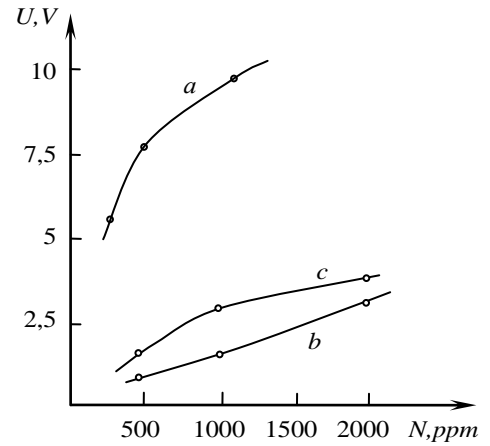
этом диапазоне является нелинейный характер сигнала. Величины изменения полного сопротивления составляют 40÷85%.

На Рис.4 показана зависимость выходного сигнала от концентрации двуокиси азота (диапазон концентраций до 100ppm) при различных временах выдержки при данной концентрации.



**Рис.1.**

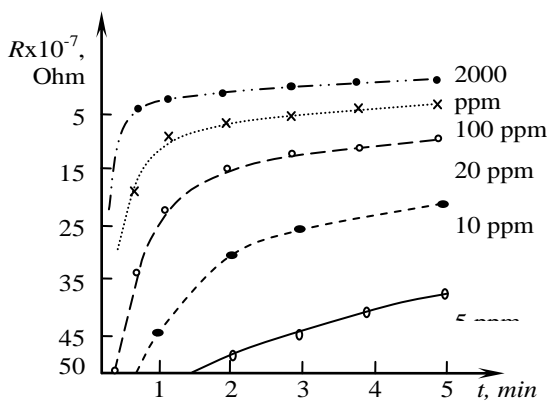
Зависимость сигналов ЧЭ от концентрации двуокиси азота в импульсном режиме при температуре 160°C и различных толщин газочувствительного слоя: а) толщина 0,24μm; б) толщина 0,52μm; в) толщина 1,1μm.



**Рис.2.**

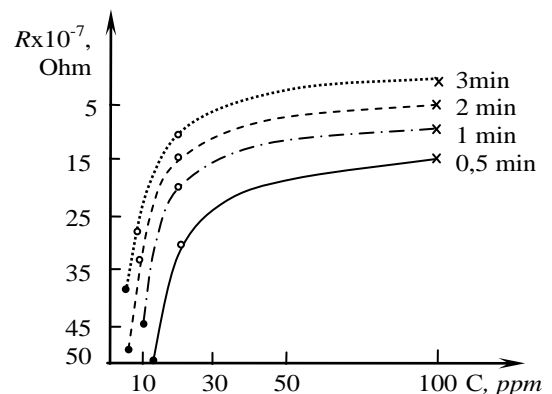
Зависимость сигналов ЧЭ от концентрации двуокиси азота в импульсном режиме при температуре 190°C различных толщин газочувствительного слоя: а) толщина 0,24μm; б) толщина 0,52μm; в) толщина 1,1μm.

Абсолютные изменения сопротивления, (или проводимости) не могут характеризовать чувствительности ЧЭ из-за различной начальной величины сопротивления различной толщины газочувствительного слоя. Вместе с тем, грубая оценка показывает, что чувствительность образцов для всех трех исследуемых толщин находится в пределах одного порядка и позволяет уверенно регистрировать оксиды азота в воздухе в диапазоне концентраций 100÷2000ppm в импульсном режиме. Максимально высокая чувствительность (относительное изменение сопротивления) в импульсном режиме наблюдается в ЧЭ с толщиной чувствительного слоя 0,24μm.



**Рис. 3.**

Зависимость изменения сопротивления ЧЭ от концентрации  $NO_2$  при толщине пленки 0,24 μm.



**Рис. 4.**

Зависимость изменения сопротивления ЧЭ от концентрации  $NO_2$  при толщине пленки 0,52 μm.

Динамические характеристики ЧЭ в импульсном режиме можно характеризовать двумя параметрами: временем реагирования, что соответствует переднему фронту импульсного сигнала, и временем установления конечного выходного сигнала. Время реагирования для всех исследованных структур составляет величину 1÷5 секунд. Время полного равновесия превышает время реагирования на несколько порядков и составляет от 10 до нескольких десятков минут.

Исследования ЧЭ в импульсном режиме показали, что существенное различие характеристик для образцов с различной толщиной сорбционного слоя наблюдается только для времени реагирования. При работе же в непрерывном режиме важнейшими показателями являются чувствительность и время реагирования.

Исследования непрерывного режима работы проводили для образцов с газочувствительными слоями двух крайних толщин – 0,24 и 1,1µm. Результаты измерений полного сопротивления ЧЭ (толщина слоя 0,24µm) в течение первых 5 min после начала воздействия потока анализируемого газа в виде графической зависимости показаны на Рис.5, из которого видно, что динамика изменения сопротивления существенно зависит от концентрации окислов азота в воздухе. Установление конечного значения сопротивления происходит тем медленнее, чем меньше концентрация двуокиси азота. Так как с точки зрения использования ЧЭ в составе газосигнализатора время установления показаний более 3÷5min не представляет интереса, поэтому все графики охватывают диапазон времени до 5min.

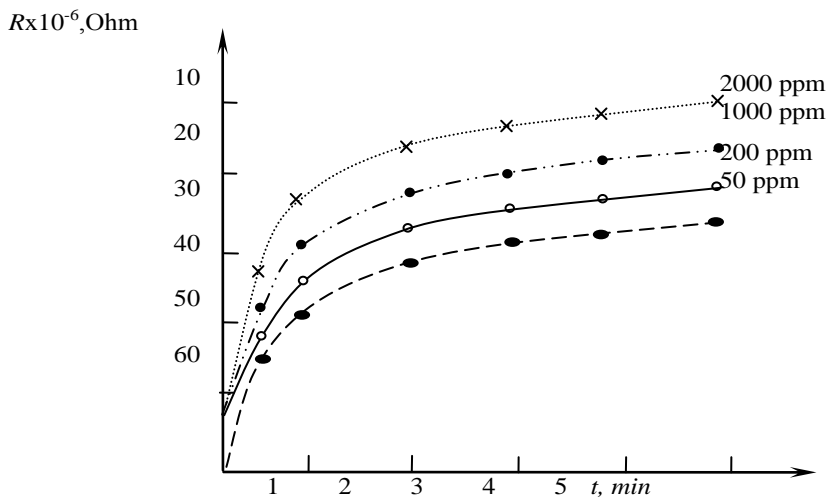


Рис.5.

Зависимость изменения сопротивления от времени в непрерывном режиме: толщина чувствительного слоя – 1,1 µm.

На графике зависимости полного сопротивления ЧЭ от концентрации для моментов времени измерения 0,5; 1,2 и 3min (Рис.3) видно, что зависимость сопротивления от концентрации близка к линейной в диапазоне 0÷20ppm. На Рис.5 представлен график зависимости полного сопротивления от времени после начала воздействия газа на ЧЭ. Сравнение кривых позволяет сделать вывод о существенной разнице, как в чувствительности, так и в динамике изменения полного сопротивления. Так, полное сопротивление ЧЭ с толщиной слоя 0,24µm для концентрации 2000 ppm через 5min после начала воздействия уменьшается почти в 100 раз, в то время как та же величина для ЧЭ с толщиной слоя 1,1µm составляет около 4-х. Время, в течение которого полное сопротивление

уменьшилось в 10 раз для ЧЭ с толщиной слоя 0,24µm менее 0,25min, а для ЧЭ с толщиной слоя 1,1µm – 10min.

Таким образом, при рассмотрении динамики адсорбции двуокиси азота на поверхности пленки фталоцианина надо иметь ввиду, что при импульсной адсорбции, что соответствует разовому напуску газа, идет адсорбция из ограниченного источника, т.е. после первоначальной адсорбции идет перераспределение носителей, общий заряд не меняется, и поэтому проводимость пленки со временем не должна меняться, что и наблюдается в действительности. Величина проводимости быстро выходит на насыщение.

При адсорбции из непрерывного источника, при постоянном парциальном давлении детектируемого газа изменение сопротивления долго выходит на насыщение, т.к. помимо адсорбции на поверхности идет и абсорбция и поэтому для толстых пленок изменение сопротивления сильнее выражено.

Поэтому при работе в составе газодетектора наиболее рациональным является запуск газа в минимальный объем и прекращение доступа газа до завершения измерений. В этом случае результаты будут более точными.

При разработке прибора для измерения концентрации двуокиси азота были использованы приведенные выше результаты измерений.

1. J.Dogo, P.Germain, C.Maleysson, A.Pauly, *Thin Solid Films*, **219** (1992) 251.
2. В.К.Смолин, *Новые промышленные технологии*, вып.1-2 (1999) 35.
3. Х.С.Алиева, М.Н.Муршудли, Х.Г.Гасанов, С.С.Сулейманов, Н.А.Свихнушин. *Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXVIII** №2 (2008) 45.

#### ÜZVİ TƏBƏQƏNİN SƏTHİNDƏ AZOT 4-OKSİDİN ADSORBSİYA DİNAMİKASI

**X.S.ƏLİYEVƏ, Ş.A.BAYRAMOVA, T.M.ƏLİYEVƏ, M.N.MÜRŞÜDLİ, S.S.SULEYMANOV**

Silisiyum ftalosianinin təbəqəsinin səthində azot 4-oksidin adsorbsiya dinamikası nəzərdən keçirilmişdir. Adsorbsiya kinetikasının temperatur asılılıqları göstərilmişdir. Adsorbsiya proseslərinin azot 4-oksidin konsentrasiyasından asılılığına və keçiriciliyin təbəqənin qalınlığından asılı olaraq dəyişməsinə baxılmışdır.

#### DYNAMICS OF ADSORPTION OF NITROGEN DIOXIDE ON THE SURFACE OF THE ORGANIC FILM

**Kh.S.ALIEVA, Sh.A.BAYRAMOVA, T.M.ALIEVA, M.N.MURSHUDLI, S.S.SULEYMANOV**

Nitrogen dioxide adsorption dynamics on a surface of silicon phtalocianine films has been considered. Temperature dependences of adsorption dynamic have been presented. The dependence of adsorption processes from concentration of nitrogen dioxide and dependence of change of conductivity on a thickness of a film have been shown.

Редактор: А.Аббасов