

Mechanizm sensorowy w hybrydowych strukturach półprzewodnikowych do detekcji DMMP

Paulina Powroźnik

Streszczenie

W ostatnich dwóch dekadach, w związku ze wzmożoną aktywnością terrorystyczną, wzrosło zainteresowanie badaniami czujników bojowych środków trujących, w szczególności sarinu. Ze względu na wysoką toksyczność sarinu, w praktyce laboratoryjnej stosowany jest związek o podobnej budowie chemicznej - dymetylo metylofosfonian (DMMP). Większość prac dotyczących wykrywania DMMP skupia się na poszukiwaniu materiałów czułych na ten związek chemiczny i ich modyfikacji w celu uzyskania jak najlepszych parametrów czujnika. Odpowiednie zaprojektowanie urządzenia o wysokiej czułości i selektywności, a jednocześnie o niskich kosztach produkcji i eksploatacji, wymaga dogłębnej znajomości mechanizmów oddziaływania wykrywanego gazu z materiałem czułym chemicznie. W przypadku DMMP, mechanizmy te zostały zbadane dla powszechnie stosowanych w czujnikach gazów półprzewodzących tlenków metali. Wadami tych materiałów są brak selektywności i wysokie temperatury pracy. Z uwagi na to, testowane są również materiały organiczne o niskich temperaturach pracy i wyższej selektywności. Jedną z szeroko stosowanych w elektronice, w tym w czujnikach gazów, grup półprzewodników organicznych są ftalocyjaniny. Kilka prac sygnalizowało czułość ftalocyjanin względem DMMP, jednak mechanizm sensorowy nie został wyczerpująco opisany.

Celem tej pracy było opracowanie metodologii badania mechanizmów sensorowych i zastosowanie jej do opisu mechanizmów wykrywania DMMP przez ftalocyjaniny oraz struktury hybrydowe oparte o ftalocyjaniny, pallad i tlenek palladu. Zastosowana metodologia składała się z części teoretycznej i eksperymentalnej. W części teoretycznej wykorzystano metody chemii kwantowej do zamodelowania adsorpcji DMMP na badanych strukturach sensorowych. Do weryfikacji wyników teoretycznych posłużyły metody eksperymentalne, takie jak: spektroskopie fotoemisyjne (XPS i UPS), spektroskopia termodesorpcji oraz pomiar odpowiedzi sensorowych metodą rezystancyjną.

Badania zostały wykonane dla dwóch grup struktur: dla ftalocyjaniny wodorowej (H_2Pc) z palladem (Pd) i tlenkiem palladu (PdO) oraz dla ftalocyjanin metali. W pierwszej kolejności określono mechanizm sensorowy dla struktury $H_2Pc/Pd/PdO$, która wykazała czułość na DMMP w temperaturze pokojowej. Wyniki modelowania teoretycznego wykazały, że DMMP adsorbuje na H_2Pc poprzez oddziaływania fizyczne wzmacniane przez pallad zarówno w postaci metalicznej, jak i w postaci tlenku palladu. Oddziaływanie to wywołuje znaczną zmianę momentu dipolowego układu adsorbent-adsorbat, z niewielkim przesunięciem ładunku elektrycznego. Wyniki teoretyczne zostały potwierdzone doświadczalnie w badaniu składu chemicznego powierzchni struktury $H_2Pc/Pd/PdO$ i pomiarach odpowiedzi sensorowej.

Następnie, w celu optymalizacji struktury sensorowej, zanalizowano mechanizm oddziaływania DMMP z ftalocyjaninami metali, w których DMMP tworzy wiązanie poprzez tlen z centralnym atomem ftalocyjaniny. W wyniku wstępnych obliczeń teoretycznych wybrano $ZnPc$ do szczegółowej analizy mechanizmu sensorowego. Modelowanie adsorpcji DMMP na $ZnPc$ pokazało, że następuje transfer elektronów z cząsteczki DMMP do ftalocyjaniny, przy czym ładunek pozostaje w większości zakumulowany na wierzchniej monowarstwie $ZnPc$, co prowadzi do powstania silnego dipola powierzchniowego. Wyniki teoretyczne zostały potwierdzone badaniami zmian elektronowych i chemicznych w cienkiej warstwie $ZnPc$.

Dodatkowo, dla ftalocyjanin metali potwierdzono w modelowaniu teoretycznym analogię mechanizmu sensorowego dla sarinu i DMMP.

Słowa kluczowe: czujniki gazów, mechanizm sensorowy, DMMP, sarin, ftalocyjaniny, pallad, tlenek palladu, adsorpcja