

УДК 531.19, 544.421

ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРА НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ В СТЕХІОМЕТРІЇ (1 ↔ 4)

(За матеріалами доповіді на конференції СЕМСТ-2)

*О. К. Відибіда¹, О. С. Усенко¹, О. Л. Кукла², О. С. Павлюченко²,
О. Ю. Посудієвський³, В. Д. Походенко³*

¹Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова, Київ, вул. Метрологічна, 14-Б, Україна
Тел.: (38044) 4921467, Факс: (38044) 5265998, E-mail: vidybida@bitr.kiev.ua

²Інститут фізики напівпровідників, Київ, пр. Науки, 45, Україна

Тел.: (38044) 5252332, Факс: (38044) 5251827, E-mail: kukla@isp.kiev.ua

³Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського, Київ, пр. Науки, 31, Україна

Анотація

ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРА НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ В СТЕХІОМЕТРІЇ (1 ↔ 4)

*О. К. Відибіда, О. С. Усенко, О. Л. Кукла,
О. С. Павлюченко, О. Ю. Посудієвський, В. Д. Походенко*

Розроблено модель взаємодії аналіту з хеморезистивним сенсором, згідно якої рецепторна молекула здатна проводити струм після приєднання до неї чотирьох молекул аналіту. Враховано процес проникнення аналіту в об'єм сенсора, а також характерне для використаної експериментальної конфігурації не миттєве заповнення камери, у якій знаходиться сенсор. Виведено систему нелінійних диференціальних рівнянь, яка описує кінетику процесів у досліджуваній системі аналіт–хемосенсор. Використовуючи запропоновану теоретичну модель і експериментальні дані для системи ацетон–хемосенсор на основі поліаніліну, знайдено значення для невідомих раніше структурно-функціональних характеристик хемосенсора (повна кількість рецепторів у полімері, струм через один провідний рецептор, константи швидкостей реакцій адсорбції й десорбції молекул ацетону з рецепторними молекулами, константи швидкості обміну ацетоном між полімером і зовнішнім простором). Розроблена теоретична модель задовільно відтворює експериментальну кінетичну криву струму через сенсор в тій її частині, для якої є надійні експериментальні дані.

Ключеві слова: аналіт, хеморезистивний сенсор, поліанілін, константи швидкостей реакцій, кінетика.

Summary

CHARACTERISTICS OF A SENSOR BASED ON POLYANILINE IN STOICHIOMETRY (1 ↔ 4)

*A. K. Vidybida, A. S. Usenko, A. L. Kukla,
A. S. Pavluchenko, O. Yu. Posudievsky, V. D. Pokhodenko*

A model of interaction of an analyte with a chemoresistive sensor is offered. According to the model, a receptor molecule can conduct a current after binding four molecules of analyte. It is taken into account the process of penetration of the analyte into the sensor and noninstantaneous filling of a chamber containing the sensor with analyte, which is characteristic of the experimental configuration used. A system of nonlinear differential equations is derived that describes the kinetics of processes in the investigated analyte–chemosensor system. Using the proposed theoretical model and the experimental data for the acetone–chemosensor system based on polyaniline, we

determine the values of structural-functional characteristics of the chemosensor which were not estimated before (the total number of receptors in the polymer, the current through a single conducting receptor, association–dissociation rate constants of acetone molecule with receptor molecule, and rate constants of exchange with acetone between the polymer and the environment). The developed theoretical model satisfactory reproduces the experimental kinetic curve of the current through the sensor for the time range for which we have reliable experimental data.

Key words: analyte, chemoresistive sensor, polyaniline, rate constants, kinetics.

Аннотация

ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА В СТЕХИОМЕТРИИ (1 ↔ 4)

*А. К. Видьбида, А. С. Усенко, А. Л. Кукла,
А. С. Павлюченко, О. Ю. Посудиевский, В. Д. Походенко*

Разработана модель взаимодействия аналита с хеморезистивным сенсором, согласно которой рецепторная молекула может проводить ток после присоединения к ней четырёх молекул аналита. Учитывается процесс проникновения аналита в объём сенсора, а также не мгновенное заполнение камеры, в которой находится сенсор, характерное для используемой экспериментальной конфигурации. Выведена система нелинейных дифференциальных уравнений, которая описывает кинетику процессов в исследуемой системе аналит–хемосенсор. Используя предложенную теоретическую модель и экспериментальные данные для системы ацетон–хемосенсор на основе полианилина, найдены значения для неизвестных ранее структурно-функциональных характеристик хемосенсора (полное число рецепторов в полимере, ток через один проводящий рецептор, константы скоростей реакций адсорбции и десорбции молекул ацетона с рецепторными молекулами, константы скоростей обмена ацетоном между полимером и внешним пространством). Разработанная теоретическая модель удовлетворительно воспроизводит экспериментальную кинетическую кривую тока через сенсор для той её части, для которой имеются надежные экспериментальные данные.

Ключевые слова: аналит, хеморезистивный сенсор, полианилин, константы скоростей реакций, кинетика.

1. Вступ

Детектування хімічних речовин, розчинених у рідині, або газі (аналітів), здійснюється за допомогою хімічних сенсорів, здатних адсорбувати зворотнім чином молекули аналіту в кількостях, які залежать від його концентрації та від хімічної спорідненості між аналітом і адсорбуючими центрами сенсора. Розміри промислових сенсорів постійно зменшуються і на-

ближаються до нанометрових масштабів. Для наносенсора випадковість процесу адсорбції–десорбції приводить до помітних флуктуацій кількості адсорбованого аналіту в стані рівноваги. Ці флуктуації проявляються в вихідному сигналі сенсора і відомі як шум адсорбції–десорбції [1]. Шум адсорбції–десорбції спостерігався експериментально [2, 3]. Приклад шуму подано на Мал. 1.

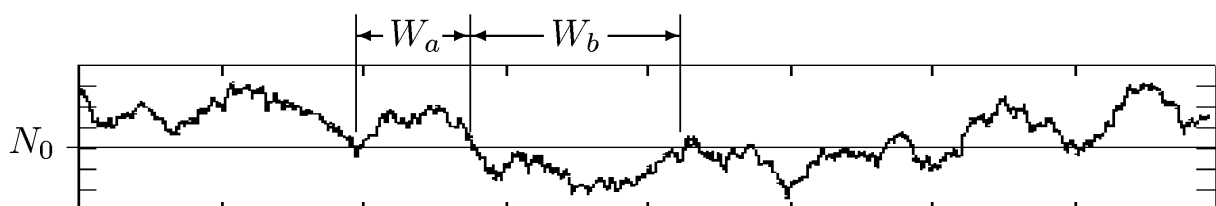


Рис. 1. Шум адсорбції–десорбції для кількості адсорбованого аналіту.

Шум адсорбції-десорбції звичайно розглядається як негативний фактор, котрий ускладнює розрізнення сигналів для різних аналітів, або різних концентрацій одного аналіту. Для його усунення вихідний сигнал усереднюється по певному часовому інтервалу. В роботі [4] було запропоновано при обробці зашумленого сигналу використовувати його статистичні характеристики, такі як середня тривалість перебування сигналу над і під заданим порогом (W_a і W_b на Мал. 1). Для поверхневої адсорбції в [4] показано, що такий підхід дає кращу селективність, ніж при простому усередненні. Підхід, запропонований в роботі [4], можна застосовувати при обробці сигналів від сенсора в якому аналіт адсорбується на поверхні, а його вихідний сигнал прямо пропорційний кількості адсорбованих молекул. Перш ніж застосовувати метод роботи [4] для сенсорів в яких вихідний сигнал виникає в результаті більш складних процесів і які мають більш складну структуру, слід з'ясувати механізми цих процесів у деталях, достатніх для математичного опису статистики взаємодії аналіту з сенсором.

Ця робота присвячена дослідженню структури і фізичних процесів, які відбуваються в хеморезистивному сенсорі. У сучасних інтелектуальних сенсорах запропоновано використовувати кінетику відгуку сенсора на появу аналіту для підвищення ефективності розпізнавання аналітів. У даній роботі ця кінетика використовується для одержання висновків про структуру самого сенсорного елементу. А саме, приймається деяка робоча гіпотеза на основі якої будується математична модель кінетики взаємодії аналіту з сенсором. Фізичні параметри моделі підбираються за допомогою спеціалізованих програм оптимізації так, щоб теоретична крива, розрахована на основі моделі з оптимізованими параметрами, максимально точно відтворювала експериментальну. У залежності від точності відтворення експериментальних кривих робляться висновки про адекватність робочої гіпотези, а також одержуються оцінки фізичних величин включених в модель. Слід зауважити, що оцінки цих фізичних величин раніше не були відомі.

2. Матеріали і методи

2.1. Конструкція сенсора

Розглядається сенсор на основі електропровідного полімеру поліаніліну, допованого органічними кислотами¹. Сенсорний масив було виготовлено фотолітографічним методом на золоті на стандартній скляно-керамічній підкладці. Після виготовлення масив розрізався на 6-елементні чіпи, які було монтовано на невеликій печатній платі і з'єднано дротом. Кожен елемент містив 20 пар растрових електродів шириною 20 мкм розділених зазором 20 мкм і загальною площею $\approx 2 \text{ мм}^2$ (мал. 2). У цій роботі використовуються дані, які отримані для одного елементу.

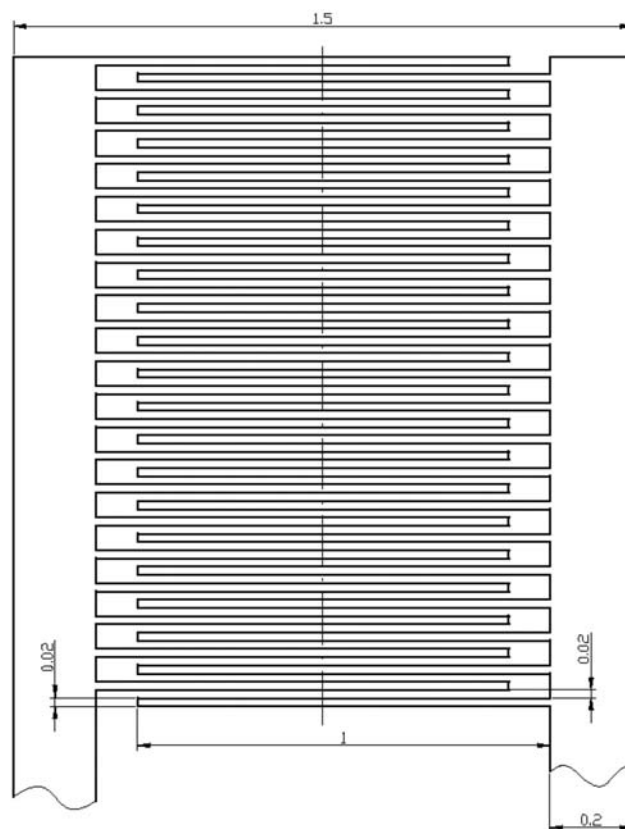


Рис. 2. Конструкція сенсора. Товщина шару поліаніліну складає $\sim 150 \text{ нм}$, його повний об'єм $V \approx 0.25 \cdot 10^{-6} \text{ мл}$.

Плівки поліаніліну було синтезовано за допомогою електрохімічної окисної полімеризації виконаної в 1 М водяного розчину допуючої

¹ Сенсор виготовлено в Інституті фізичної хімії НАН України [5], кінетичні криві знято в Інституті фізики напівпровідників НАН України.

кислоти з 0.15 М відповідної алюмінієвої солі. В якості допуючих кислот було використано HNO_3 , HCl , HClO_4 , H_2SO_4 та камфорсульфонову кислоту. Для отримання належної полімеризації плівок було використано спеціальну трьохелектродну комірку: робочий електрод представляє собою масив (шість пар) золотих електродів-граток нанесених на скляно-керамічну підкладку, допоміжний електрод — платинова сітка, а електрод порівняння виготовлено з хлористого срібла. Полімеризація виконувалася в циклічному потенційному режимі в діапазоні від 0.0 до +1.2 В для 2–5 циклів зі швидкістю розгортки 50 мВ/с. Отримані плівки промивалися 1 М розчином HClO_4 і висушувалися у повітрі при кімнатній температурі.

Процес синтезу плівок поліаніліну допованих гетерополікислотами ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$) відбувався у дві стадії: спочатку плівки поліаніліну $\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ осаджувались електрохімічно і дедопувались за допомогою водяного аміачного розчину. Потім плівки знову допувались в 0.01 М розчині гетерополікислот у ацетонітрилі протягом 24 годин. Отримані плівки промивалися ацетонітрилом і висушувалися у повітрі при кімнатній температурі. Товщина отриманих плівок поліаніліну знаходиться в інтервалі 100–200 нм. У цій роботі ми використовуємо сенсор на основі поліаніліну товщиною ≈ 150 нм.

Опір отриманих полімерних плівок лежить у діапазоні 10–30 кОм, що узгоджено з параметрами блоку сенсорної електроніки. Для проведення електрохімічного синтезу було використано потенціостат PI-50-1 та програматор PR-8.

2.2. Експериментальна частина

Вимірювання відгуку полімерних плівок на органічну речовину у газовій фазі (аналіт) було виконано згідно з методом описаним у [5], використовуючи ацетон у якості аналіту. Сенсорний масив було розміщено в спеціальній камері об'ємом $V_c = 20 \text{ см}^3$, в яку вводився ацетон за допомогою газу-носія (аргону). Для цього чистий аргон пропускали через ємність з рідким ацетоном при кімнатній температурі з постійною швидкістю потоку (об'ємні витрати речовини $Q = 60 \text{ мл/хв}$). Опір сенсорного масиву вимірювався при фіксованій концентрації

ацетону [Z_{out}] в аргоні, яка визначалась зважуванням ємності до і після експерименту і складає $4.441 \cdot 10^{18} \text{ л/мл}$.

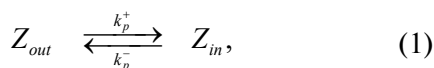
Вплив аналіту на електричні характеристики поліанілінових плівок визначався як зміна постійного струму через масив поліанілінових резисторів, до яких була прикладена контрольована опорна напруга. Після кожного вимірювання, щоб видалити пари ацетону, масив поліанілінових резисторів обдувався чистим аргонном доки струм не досягав свого базового рівня. Струм вимірювався за допомогою розробленого блоку сенсорної електроніки, що складається з 8-канального підсилювача постійного струму, який працює за принципом перетворювача вхідний струм—вихідна напруга, з'єднаного з персональним комп'ютером інтерфейсом L-154. Кінетичні криві відгуку сенсора вимірювались протягом 330 с з дискретністю 0.055 с.

2.3. Теоретична частина

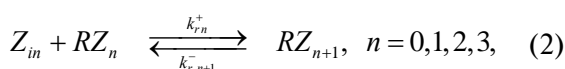
У роботі [6] було запропоновано модель, згідно якої взаємодія аналіту з сенсором відбувається в три етапи: (i) аналіт з оточуючого середовища абсорбується в об'єм полімеру; (ii) абсорбований в об'ємі аналіт зв'язується на адсорбуючих центрах молекул полімеру; (iii) коли число зв'язаних на одній молекулі полімеру молекул аналіту досягає певної кількості, ця молекула стає електропровідною і дає внесок у струм через сенсор. Молекула полімеру, яка здатна проводити струм після зв'язування певної кількості молекул аналіту, називається рецептором. Таким чином, аналіт після проникнення в об'єм полімеру перебуває у "вільному" стані і може вплинути на струм через сенсор тільки після того як буде зв'язаний на рецепторному сайті. Припущення наявності "вільного" аналіту в полімері ми робимо, виходячи з того, що діаметр молекули ацетону дорівнює 0.3 нм, отже, в товщі плівки полімеру є досить місця для вільного переміщення ацетону.

До структурно-функціональних характеристик цього сенсора відносяться, зокрема, повна кількість рецепторів, N_r , струм через окремий рецептор, i , константи швидкості реакцій зв'язування—звільнення аналіту на центрі, k_r^+ , k_r^- , стехіометрія, тобто кількість молекул аналіту на рецептор, що забезпечує

його провідність. В попередній роботі [6] в стехіометрії ($1 \leftrightarrow 1$), коли зв'язування одної молекули аналіту на рецепторному сайті забезпечує повну провідність сайту, одержано задовільне описання кінетики наростання струму через сенсор за виключенням початкового етапу (до 4 с), для якого модель ($1 \leftrightarrow 1$) дає зашвидкий ріст. У даній роботі розглянуто модель, коли для появи провідності рецептора йому необхідно зв'язати чотири молекули аналіту, тобто в якості робочої гіпотези взято стехіометрію ($1 \leftrightarrow 4$). Крім того, враховано, що камера, в якій поміщено сенсор, заповнюється аналітом не миттєво як у [6], а в експонентному режимі з деякою сталою релаксації. В якості аналіту брався ацетон розчинений в аргоні. Обмін молекулами ацетону між об'ємом полімеру сенсора й оточуючим середовищем описується наступною схемою



де Z_{out} і Z_{in} позначають вільний ацетон у камері й полімері, k_p^+ і k_p^- — константи швидкостей абсорбції молекул ацетону, що знаходяться у камері, полімером сенсора, і їх виходу з полімеру. Обмін між “вільним” і зв'язаним на рецепторах ацетоном в об'ємі полімеру, за умови нехтування процесами одночасного зв'язування—звільнення двох і більше молекул аналіту на рецепторі як малоімовірними, описується наступною схемою



де RZ_n — рецептори, зв'язані з n молекулами ацетону, де $n=0,1,2,3,4$ (тобто, рецептори, у яких n сайтів зайняті молекулами ацетону), $k_{r,n}^+$ і $k_{r,n}^-$ — константи швидкостей реакцій адсорбції й десорбції молекул ацетону на вільних сайтах рецептора, у якого вже зайнято ацетоном n сайтів.

Схема (1), (2) містить 10 невідомих констант реакцій (k_p^+ , k_p^- і $k_{r,0}^+$, $k_{r,1}^+$, $k_{r,2}^+$, $k_{r,3}^+$, $k_{r,1}^-$, $k_{r,2}^-$, $k_{r,3}^-$, $k_{r,4}^-$). Їх кількість можна зменшити, якщо припустити, що процеси зв'язування—звільнення молекул ацетону на різних сайтах одного рецептора незалежні. Тоді

$$\begin{aligned} k_{r,n}^+ &= (4-n)k_r^+, & n=0,1,2,3; \\ k_{r,n}^- &= nk_r^-, & n=1,2,3,4, \end{aligned} \quad (3)$$

де k_r^+ , k_r^- — швидкості зв'язування—звільнення молекул ацетону на одному сайті рецептора.

У припущенні просторово-однорідного розподілу поліаніліну й ацетону, кінетика даної системи описується наступною системою диференціальних рівнянь

$$\begin{aligned} \frac{dN_1(t)}{dt} &= \\ &= b(t) \{4[N_r - N_2(t) - N_3(t) - N_4(t)] - \\ &\quad - 7N_1(t)\} + k_r^- [2N_2(t) - N_1(t)], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_2(t)}{dt} &= b(t) [3N_1(t) - 2N_2(t)] + \\ &\quad + k_r^- [3N_3(t) - 2N_2(t)], \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_3(t)}{dt} &= b(t) [2N_2(t) - N_3(t)] + \\ &\quad + k_r^- [4N_4(t) - 3N_3(t)], \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{dN_4(t)}{dt} = b(t) N_3(t) - 4k_r^- N_4(t), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_f(t)}{dt} &= k_p^+ N_{out}(t) - k_p^- N_f(t) - \\ &\quad - b(t) [4N_r - N_b(t)] + k_r^- N_b(t), \end{aligned} \quad (8)$$

де $N_f(t) = [Z_{in}](t) \cdot V$ і $N_b(t) = N_1(t) + 2N_2(t) + 3N_3(t) + 4N_4(t)$ — кількість вільних і зв'язаних на рецепторах молекул ацетону в полімері, відповідно, $N_n(t) = [RZ_n](t) \cdot V$, де $n=0,1,2,3,4$, — кількість рецепторів, на яких зв'язано точно n молекул ацетону, N_r — повна кількість усіх рецепторів у полімері,

$$N_{out}(t) = N_{out} \{1 - \exp(-t/\tau_c)\} \quad (9)$$

— кількість молекул ацетону в камері, які знаходяться в об'ємі V у випадку коли враховується, що аналіт заповнює камеру не миттєво², а за деякий час, що характеризується сталою релаксації³ $\tau_c = V_c/Q = 20$ с, $N_{out} = [Z_{out}] \cdot V = 1.25 \cdot 10^{12}$, $b(t) = \tilde{k}_r^+ N_f(t)$, $\tilde{k}_r^+ = k_r^+/V$.

² Необхідність враховувати часову еволюцію концентрації ацетону в камері впливає з поведінки експериментальної кривої для струму, який досягає свого максимального постійного значення за час порядку 40 с.

³ Береться наближена оцінка на основі об'єму камери і швидкості подачі газу.

2.3.2. Метод фітінгу

Оскільки струм через сенсор $I(t)$ визначається тільки рецепторами, у яких усі чотири центри зв'язування зайняті молекулами ацетону, то він має вигляд

$$I(t) = i N_4(t), \quad (10)$$

де i — струм через один провідний рецептор.

Задача полягає в знаходженні чисельних значень для невідомих структурно-функціональних характеристик даного сенсора $k_p^+, k_p^-, k_r^+, k_r^-, N_r$, які фігурують у системі рівнянь (4)–(8), а також струму i , використовуючи експериментальні дані. Для вирішення цієї задачі ми мінімізуємо функцію

$$F(t) = \sum_{k=1}^m \left(I(t_k) - I^{\text{exp}}(t_k) \right)^2, \quad (11)$$

де $I^{\text{exp}}(t_k)$ — експериментальні значення струму в моменти часу t_k , m — кількість моментів часу, яка використовується при мінімізації.

Оскільки в запропонованій теоретичній моделі не враховується сталий базовий струм через сенсор до надходження ацетону в камеру, експериментальне значення якого дорівнює $I^b \approx 0.715$ мкА, то при мінімізації функції $F(t)$ за $I^{\text{exp}}(t_k)$ беремо результати вимірів відносно базового струму, а за нульовий момент часу — час початку надходження ацетону в камеру.

Відзначимо, що для досліджуваної системи можна зменшити кількість величин, які оптимізуються. Для цього розглянемо систему у рівноважному стані. У цьому випадку ліві частини рівнянь (4)–(8) дорівнюють нулю і ми отримуємо наступний вираз для рівноважної кількості провідних рецепторів N_4

$$N_4 = p_4 N_r, \quad (12)$$

де

$$p_4 = \left(\frac{l}{1+l} \right)^4 \quad (13)$$

— ймовірність того, що всі чотири сайти довільної рецепторної молекули полімеру зв'язані з молекулами ацетону,

$$N_f = k_p N_{\text{out}} \quad (14)$$

— рівноважна кількість вільних молекул ацетону в полімері,

$$l = q N_{\text{out}} = \tilde{k}_r N_f \quad (15)$$

— головний безрозмірний параметр рівноважної системи, $q = k_p \tilde{k}_r$, $\tilde{k}_r = \tilde{k}_r^+ / \tilde{k}_r^-$, $k_p = k_p^+ / k_p^-$ — ймовірність проникнення молекули ацетону в полімер у випадку, коли процеси адсорбції–десорбції на рецепторних сайтах відсутні.

Використовуючи (10), (12), одержуємо наступний вираз для стаціонарного струму через сенсор

$$I^{st} = i N_4 \equiv p_4 I^{max}, \quad (16)$$

де $I^{max} = i N_r$ — максимальний струм через сенсор, для якого всі рецептори провідні. Це дозволяє подати струм i у вигляді

$$i = \frac{I^{st}}{p_4 N_r}. \quad (17)$$

Оскільки експериментальне значення стаціонарного струму через сенсор відоме ($I^{st} \approx 0.07$ мкА відносно базового струму I^b), то, завдяки (17), кількість невідомих параметрів задачі зменшується до п'яти і функція (11) має наступний вигляд

$$F(t) = \sum_{k=1}^m \left(\frac{I^{st}}{p_4 N_r} N_4(t_k) - I^{\text{exp}}(t_k) \right)^2. \quad (18)$$

Для оптимізації функції $F(t)$ ми використовуємо програму Minuit [7], яка спеціально розроблена для оптимізації функцій типу

$$y(a) = \sum_{k=1}^m \frac{(f(x_k, a) - e_k)^2}{\sigma_k^2}, \quad (19)$$

де a — вектор параметрів, які знаходяться процедурою оптимізації, $f(x_k, a)$ — апроксимуюча функція, e_k — експериментальні значення, σ_k — похибка k -го виміру [7]. У принципі, програма Minuit дозволяє виконати оптимізацію також у випадку, коли похибки σ_k невідомі. У цьому разі формула (19) зводиться до формул типу (11) і (18). Однак, для контролю процесу оптимізації рекомендується [7], якщо це можливо, враховувати похибки вимірів.

Оскільки експериментальні значення для похибок вимірів струму через сенсор відсутні, то замість них використовуємо значення, які складають певну частку від виміряних значень струму. Таким чином, замість функції (18) використовуємо функцію

$$F(t) = \sum_{k=1}^m \frac{\left(\frac{I^{st}}{p_4 N_r} N_4(t_k) - I^{\text{exp}}(t_k) \right)^2}{\sigma_k^2}, \quad (20)$$

де $\sigma_k = \beta(I^{exp}(t_k) + I^b)$, β — похибка виміру струму, яку беремо однаковою для всіх часів виміру. При мінімізації функції (20) враховуємо тільки моменти часу, для яких експериментальні значення струму відрізняються між собою.

Теоретичні значення $N_4(t_k)$ в (20) відповідають результатам чисельного розв'язку системи диференціальних рівнянь (4)–(8) на зростаючій ділянці струму для різних значень фізичних параметрів сенсора з початковими умовами

$$N_n(t=0) = 0, \quad n = 1, 2, 3, 4, \quad (21)$$

$$N_f(t=0) = 0. \quad (22)$$

Мінімізація функції (20) на зростаючій ділянці струму виконується для 70 нееквидистантних моментів часу, що відповідає часовому інтервалу 73.5 с, при похибці вимірів 10% ($\beta = 0.1$).

3. Результати

Знайдений набір параметрів, який дає найкращий збіг розрахованих теоретичних результатів з експериментальними даними, наведено в Таблиці 1. Часова поведінка струму, яка отримана на основі чисельного рішення системи диференціальних рівнянь (4)–(8) для значень параметрів сенсора наведених у Таблиці 1, представлена на Мал. За ілюструє в цілому задовільне узгодження теоретичних результатів для моделі (1 ↔ 4) з експериментальними. Зокрема, кінетика наростання струму у початковий момент сповільнена порівняно з кінетикою для моделі (1 ↔ 1) [6], що краще відповідає експериментальним даним. З іншого боку, як видно з Мал. 3б, хід струму на початковому етапі занадто повільний. Це вказує на те, що моделі з більш низькою (але більшою від одиниці) стехіометрією, або їх суміш можуть бути кращі для опису розглянутого сенсора.

Таблиця 1

Знайдені параметри сенсора

k_p^+ , 1/с	k_p^- , 1/с	k_r^+ / V , 1/с	k_r^- , 1/с	n_r	i , nA
0.0117	0.31	$0.148 \cdot 10^{-6}$	326	$5.75 \cdot 10^4$	0.0015

4. Аналітичне дослідження одержаних розв'язків

Відзначимо можливість опису часової поведінки струму, знайденої чисельно (Мал. 3) за допомогою явної аналітичної формули, незважаючи на те, що в загальному випадку не вдається розв'язати систему диференціальних рівнянь (4)–(8). Для отримання цієї формули розглянемо систему рівнянь (4)–(8) в адиабатичному наближенні відносно кількості вільних молекул ацетону в полімері, коли ця кількість змінюється досить повільно на часових інтервалах порядку часів, які характеризують встановлення рівноважної кількості зв'язаних рецепторів. За такої умови, у системі рівнянь (4)–(8) можна формально покласти [8]

$$\frac{dN_n(t)}{dt} = 0, \quad n = 1, 2, 3, 4. \quad (23)$$

Розв'язуючи цю спрощену систему нелінійних рівнянь, з яких лише одне диференціальне, з початковою умовою (22), отримуємо наступний вираз для кількості провідних рецепторів

$$N_4(t) = p_4(t) N_r, \quad (24)$$

де величина

$$p_4(t) = \left(\frac{l(t)}{1+l(t)} \right)^4 \quad (25)$$

може бути інтерпретована як ймовірність зв'язування чотирьох сайтів рецептора з молекулами ацетону у рівноважному випадку коли в полімері знаходиться $N_f(t) = \eta(t) N_f$ вільних молекул ацетону,

$$l(t) = l\eta(t) \quad (26)$$

— залежний від часу безрозмірний параметр системи, а функція

$$\eta(t) = 1 + \frac{1}{1 - \frac{\tau_p}{\tau_c}} \left\{ \frac{\tau_p}{\tau_c} \exp(-t/\tau_p) - \exp(-t/\tau_c) \right\} \quad (27)$$

описує часову залежність кількості вільних молекул ацетону в полімері, $\tau_p = 1/k_p^-$ — час, потрібний для встановлення рівноваги обмінної молекулами ацетону між об'ємом полімеру сенсора й оточуючим середовищем, який відбувається за схемою (1). У граничному випадку великих часів,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \eta(t) = 1 \quad (28)$$

і величини $N_4(t)$ і $N_f(t)$ переходять у свої стаціонарні значення N_4 і N_f .

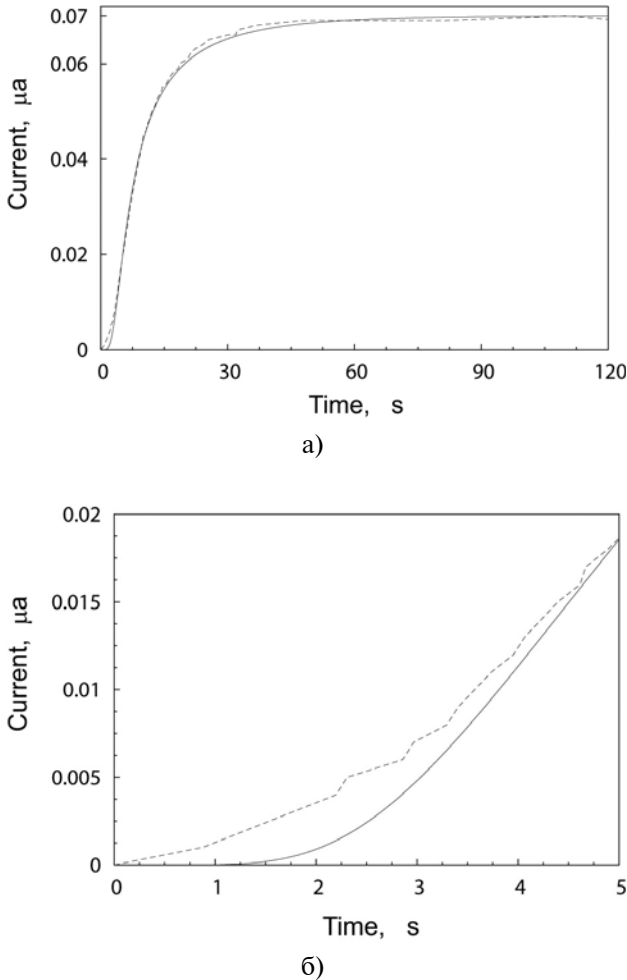


Рис. 3. Теоретична (суцільна крива) і експериментальна (пунктир) часові залежності струму через сенсор.

Використовуючи вираз (24) для кількості провідних рецепторів $N_4(t)$, отримуємо наступну аналітичну часову залежність для струму через сенсор

$$I(t) = \frac{p_4(t)}{p_4} I^{st}. \quad (29)$$

Як видно з співвідношень (25)–(27), (29) існує принципова різниця між адиабатичним наближенням і загальним описом системи, оскільки часова залежність струму в адиабатичному наближенні визначається лише двома параметрами системи (k_p^-, l), тоді як при загальному описі — п'ятьма ($k_p^+, k_p^-, k_r^+, k_r^-, N_r$).

Розрахунки кінетики струму, виконані на основі аналітичної залежності (29) для значень параметрів сенсора наведених у Таблиці 1, повністю співпадають з теоретичними розподіла-

ми струму зображеними на Мал. 3, які знайдені шляхом чисельного розв'язку системи диференціальних рівнянь (4)–(8) з початковими умовами (21), (22) для цих же значень параметрів.

На початковій стадії еволюції струму коли $t \ll \tau_c, \tau_p, \tau_\gamma$, де $\tau_\gamma = \sqrt{2\tau_c \tau_p / l}$, часова залежність струму описується наступною простою формулою

$$I(t) \approx \left(\frac{t}{\tau_\gamma} \right)^8 (1+l^{-1})^4 I^{st}. \quad (30)$$

Справедливість цієї залежності у вказаному часовому інтервалі підтверджується однаковими результатами чисельних розрахунків для струму, які отримано на основі системи диференціальних рівнянь (4)–(8) і формули (30) для знайдених значень параметрів сенсора (Таблиця 1, $\tau_p \approx 3.2$ с, $\tau_\gamma \approx 2.6$ с).

Якщо ацетон миттєво заповнює камеру ($\tau_c \rightarrow 0$), то

$$\eta(t) = 1 - \exp(-t/\tau_p). \quad (31)$$

У цьому випадку, на початковій стадії коли $t \ll \tau_p, \tau_p/l$, часова залежність струму описується формулою

$$I(t) \approx \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^4 (1+l)^4 I^{st}. \quad (32)$$

Різна часова поведінка струму (30) і (32) на початковій стадії його еволюції при повільному і дуже швидкому заповненні камери аналітом вказує на необхідність врахування фактору камери при проведенні наступних експериментів.

5. Висновки

Використовуючи метод аналізу експериментальних даних (кінетичних кривих), можна отримати не відомі раніше структурні і функціональні фізичні параметри хеморезистивного сенсора, які важливі для розробки сенсорів і інтерпретації сигналу від них. Ефективне застосування даного методу потребує більш точних експериментальних даних. Точність даних можна покращити шляхом удосконалення експериментальної установки в напрямку більш точного контролю за процесом контакту аналіту з сенсором, насамперед, конструкції камери з сенсором і її заповнення аналітом протягом часу, який істотно менше всіх часів, характе-

рних для досліджуваного процесу. Не менш важливим для подальшого розвитку запропонованого методу є більш строгий контроль за процесом виготовлення сенсорів з метою надійного відтворення їхніх характеристик.

Модель з фіксованою стехіометрією не повністю відповідає структурі сенсора, що досліджується. Більш адекватною може виявитися модель, в якій присутні рецептори котрі проводять струм після приєднання, відповідно, 1-ї, 2-х, 3-х, 4-х молекул аналіту.

Подяка

Робота виконана за підтримки комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України “Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій” і програми цільових досліджень Відділення Фізики і Астрономії НАН України.

Література

1. Djurić Z., Jakšić O. and Randjelović D. Adsorption-desorption noise in micromechanical resonant structures // *Sensors and Actuators A*. — 2002. — Vol. 96. — P. 244–251.
2. Yong Y.K. and Vig J.R. Resonator surface contamination — a cause of frequency fluctuations? // *IEEE Trans. UFFC*. — 1989. — Vol. 36. — P. 452–458.
3. Vig J.R. and Kim Y. Noise in microelectromechanical system resonators // *IEEE Trans. UFFC*. — 1999. — Vol. 40. — P. 1558–1565.
4. Vidybida A.K. Adsorption-desorption noise can be used for improving selectivity // *Sensors and Actuators A*. — 2003. — Vol. 107. — P. 233–237.
5. Кукла А.Л., Посудієвський О.Ю., Коношук Н.В., Павлюченко А.С., Ширшов Ю.И., Походенко В.Д. Сенсорный массив на основе плёнок электропроводящих полимеров для систем химического распознавания // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. — 2002. — Т. 37. — С. 173–179.
6. Vidybida A.K., Usenko A.S., Kukla A.L., Pavluchenko A.S., Posudievsky O.Yu., Pokhodenko V.D. Structural characteristics of gas sensor based on conducting polymer // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. — 2005. — Vol. 7. — P. 2815–2822.
7. James F. MINUIT — Function Minimization and Error Analysis. — Geneva: CERN Program Library, 1998.
8. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1984. — 464 с.