

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 66.091

НОВІ АНІОН-РАДИКАЛЬНІ СОЛІ TCNQ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ СЕНСОРНІ МАТЕРІАЛИ

(За матеріалами доповіді на конференції СЕМСТ-2)

*А. В. Кравченко¹, Д. В. Зіолковський¹, В. О. Стародуб¹,
А. В. Хоткевич², О. С. Пишкін², Г. В. Камарчук²*

¹ Харківський Національний університет ім. В. Н. Каразіна, площа Свободи, 4,
хімічний факультет, Харків, 61077, Україна, тел. (057)707-53-52;

E-mail: twkravchenko@univer.kharkov.ua; dmitry@chemistry.org.ua starodub@univer.kharkov.ua

² Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І.Веркіна НАНУ, проспект Леніна, 47,
Харків, 61103, Україна, тел. (057)341-08-21;

E-mail: khotkevich@ilt.kharkov.ua kamarchuk@ilt.kharkov.ua

Анотація

НОВІ АНІОН-РАДИКАЛЬНІ СОЛІ TCNQ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ СЕНСОРНІ МАТЕРІАЛИ

*А. В. Кравченко, Д. В. Зіолковський, В. О. Стародуб,
А. В. Хоткевич, О. С. Пишкін, Г. В. Камарчук*

В роботі описано синтези ряду аніон-радикальних солей (АРС) на основі катіонів піразинію (Pz), які по своїм властивостям потенційно придатні для використання в якості газочутливих матеріалів для кондуктометричних сенсорів. Нові АРС здатні давати відгук на гази з окислювально-відновними, донорно-акцепторними та кислотно-лужними властивостями. Встановлено склад АРС, виміряні ІЧ спектри та температурна залежність електричного опору зразків. Високопровідні АРС є новими вузькозонними напівпровідниками. Встановлено наявність відгуку на ряд газів. Таким чином, розширено асортимент функціональних високотехнологічних матеріалів.

Ключові слова: АРС (аніон-радикальні солі), вузькозонні напівпровідники, газочутливість, провідність.

Abstract

NEW ANION-RADICAL SALTS OF TCNQ AS A PERSPECTIVE SENSOR MATERIALS

*A. V. Kravchenko, D. V. Ziolkovsky, V. A. Starodub,
A. V. Khotkevich, O. S. Pyshkyn, G. V. Kamarchuk*

The synthesis of the number of anion-radical salts (ARS) based on cations of pyrazinium which can be used as gas-sensitive elements for conductometric sensors are described in the paper. New ARS may respond to the action of gases which possess red-ox, donor-acceptor and alkali-acid prop-

erties. The composition of ARS has been determined, IR spectra and temperature dependence of electric resistivity of the samples has been measured. High conductive ARS are the new narrow-band semiconductors. The response to action of the number of gases has been determined. Thus, the range of functional high technological materials has been widened.

Key words: ARS (anion-radical salts), narrow-band semiconductors, gas sensitivity, conductivity.

Аннотация

НОВЫЕ АНИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ TCNQ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*А. В. Кравченко, Д. В. Зиолковский, В. А. Стародуб,
А. В. Хоткевич, О. С. Пышкин, Г. В. Камарчук*

В работе описаны синтезы ряда анион-радикальных солей (АРС) на основе катионов пиразиния (Pz), которые по своим свойствам потенциально пригодны для использования в качестве газочувствительных датчиков для кондуктометрических сенсоров. Новые АРС могут давать отклик на газы с окислительно-восстановительными, донорно-акцепторными и кислотно-основными свойствами. Установлен состав АРС, измерены ИК спектры и температурная зависимость электросопротивления образцов. Высокопроводящие АРС являются новыми узкозонными полупроводниками. Установлено наличие отклика на ряд газов. Таким, образом, расширен ассортимент функциональных высокотехнологичных материалов.

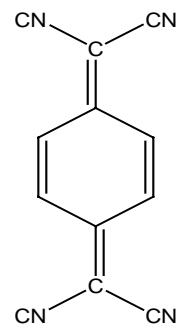
Ключевые слова: АРС (анион-радикальные соли), узкозонные полупроводники, газочувствительность, проводимость.

Вступ

Велика різноманітність сучасних чутливих пристроїв визначає необхідність створення широкого спектру матеріалів з певними функціональними властивостями. Такі речовини покликані підкреслити переваги сенсоров і полегшити розробку нових пристроїв. Наприклад, здатність сенсоров подавати безпосередню інформацію про склад навколишнього середовища в безперервному режимі з малим часом відгуку, дозволяє використовувати їх для моніторингу газових середовищ. Сенсорні пристрої характеризуються низькою вартістю, гарною швидкодією, легкістю автоматизації потокових процесів та іншими перевагами. Застосування нових матеріалів дозволяє в найкоротші терміни поліпшувати необхідні параметри та швидко досягати якісно нового рівня. Тому технології розробки газочувствительних матеріалів для сенсорних датчиків бурхливо розвиваються та притягають до своєї орбіти все нові сполуки, що не використовувалися раніше.

Унікальні особливості 7,7,8,8- тетраціанохінодіметану (TCNQ), одного з сильних π -електронних органічних акцепторів, давно привертають увагу дослідників. Відкриття квазі-

рідкокристалічної структури аніон-радикальних солей (АРС) TCNQ, можливості плавитися без розкладу [1] та нових типів пакування в кристалічних структурах [2, 3], виву

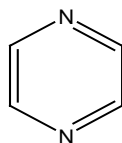


7,7,8,8 — тетраціанохінодіметан

стимулювали нову хвилю досліджень провідних солей TCNQ. Цьому також сприяли надзвичайно широкі можливості використання цих об'єктів як функціональних матеріалів з урахуванням сучасних вимог та технологій. В наших попередніх дослідженнях було показано можливість створення рН-метричного сенсору на основі складних АРС TCNQ, а згодом — кондуктометричних сенсоров для ряду газів [4]. Застосування органічних металів і напівпровідників у технології виробництва сенсорних да-

тчиків поки що не є традиційним [5]. Хоча APC TCNQ знайшли широке застосування як медіатори, що обумовило значний прогрес в удосконалюванні біосенсорів [6, 7], в той же час їхнє використання в якості газових сенсорних датчиків поки лише епізодичне [8].

Метою даної роботи є синтез ряду APC TCNQ, які за своїми властивостями потенційно можуть бути використані в якості газочутливих матеріалів для кондуктометричних сенсорів. На наш погляд досить перспективними є APC TCNQ з катіонами на основі алкіл-піразинію (N-Alk-Pz) виду:

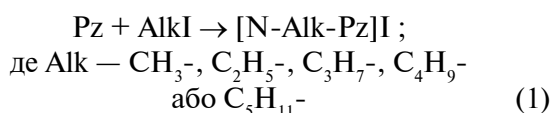


Піразин

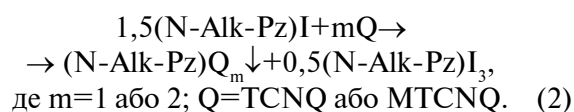
В N-Alk-Pz присутній другий неалкільований атом азоту з неподіленою електронною парою. Це повинно полегшувати участь у кислотно-основних рівновагах та адгезію з підготовленою поверхнею d-металів для нанесення провідних плівок при випарюванні розчинника з розчину APC. Можливі також додаткові взаємодії з потрібними добавками, які можуть модифікувати електрод. В цілому, відзначена властивість здатна підвищити чутливість та селективність розроблених сенсорів. Хіноїдно-ароматична структура APC TCNQ несе принципову можливість прояву чутливості до окислювально-відновних реакцій та визначення газів-окислювачів. Наявність донорної та акцепторної груп в APC може сприяти появі відгуку на електронно-донорні та електронно-акцепторні гази.

Експеримент

Синтезовано ряд нових простих та складних APC TCNQ та 2-метил-TCNQ (MTCNQ), які містять алкільовані катіони ароматичних амінів. Синтез N-Alk-Pz проводили по реакціях кватернізації з Pz марки "Aldrich" та попередньо очищених йодід-алкілів в присутності каталітичних кількостей KI та CH_3NO_2 [1, 2]:



Складні та прості APC TCNQ та MTCNQ одержано при зливанні гарячих розчинів компонентів у CH_3CN відповідно реакції:



TCNQ або MTCNQ попередньо було двічі перекристалізовано з CH_3COCH_3 та остаточно очищено методом зонної вакуумної сублімації [2, 3]. Осади APC, отриманих по реакції (2), фільтрували, промивали C_6H_{14} , диетиловим ефіром та висушували у вакуумі. Для одержання чистих кристалів APC, використано подвійну перекристалізацію із CH_3CN або CH_3COCH_3 .

Відповідність складу синтезованих солей їхнім формулам підтверджено спектрофотометричним методом. Для цього проводився вимір оптичної густини розчинів APC в ацетонітрилі при довжині хвилі, де спостерігається поглинання світла як аніон-радикалами, так і молекулами акцепторів — TCNQ (394 нм), MTCNQ (393 нм) і при довжині хвилі 840 нм, де поглинають тільки аніони-радикали. При цьому склад солей можна визначити за допомогою співвідношень [2]:

$$\frac{[\text{TCNQ}]}{[\text{TCNQ}^-]} = 0,74 \frac{D_{394}}{D_{840}} - 0,35, \quad (3)$$

$$\frac{[\text{MTCNQ}]}{[\text{MTCNQ}^-]} = 0,87 \frac{D_{393}}{D_{840}} - 0,46, \quad (4)$$

де D_λ — оптична густина на відповідній довжині хвилі.

Виміряно ІЧ- спектри поглинання хвиль та електричний опір синтезованих сполук. ІЧ- спектри отримано на таблетках з KBr при кімнатній температурі в інтервалі хвильових чисел від 400 до 4000 cm^{-1} . Вимір електричного опору монокристалів та таблетованих зразків APC проведено в області температур 77–300 К за схемою чотирьохзондового підключення зразку на постійному й/або змінному струмі.

Результати та обговорення

Отримано два типи ІЧ спектрів. Перший з них спостерігався в APC із катіонами, які містять короткі алкільні радикали — метил-, етил- та ізопропил. Для цих спектрів характерні смуги, обумовлені електрон-фононою вза-

емодією (ЕФВ). Такі спектри є типовими для високопровідних матеріалів. У даних спектрах, починаючи з певних хвильових чисел, проявляється безперервне поглинання, що пов'язано із збудженням електронів провідності. Початок цього поглинання відповідає ширині забороненої зони. По зменшенню безперервного поглинання в області хвильових чисел, більших 3500 см^{-1} , можна оцінити ширину зони провідності вивчених АРС і вважати її близькою до $0,4 \text{ eV}$. Початок безперервного поглинання в ІЧ спектрі дозволяє визначити величину енергії активації провідності Δ . Для сполуки $[\text{N-CH}_3\text{-Pz}](\text{TCNQ})$ початок поглинання відповідає 500 см^{-1} , звідки $\Delta = h\nu_{\text{min}} \approx 0,06 \text{ eV}$. У всіх синтезованих нами АРС МТСNQ безперервне поглинання починається з 400 см^{-1} . У цьому випадку $\Delta \approx 0,05 \text{ eV}$. Ці дані підтверджують, що вивчені сполуки є або вузькозонними напівпровідниками, або металами. Таке поведіння істотно відрізняє провідні АРС простого складу $[\text{N-Alk-Pz}](\text{TCNQ})$ та $[\text{N-Alk-Pz}](\text{MTCNQ})$ від аналогічних сполук з катіонами на основі інших ароматичних амінів, для яких солі простого складу мають опір на 2-3 порядки вище, ніж аналогічні складні солі. Високу електропровідність АРС простого складу на основі піразину можна пояснити взаємодією з переносом заряду між відповідними катіонами та аніон-радикалами.

ІЧ спектри другого типу спостерігаються в АРС, які містять у складі катіону більші по розмірам алкільні радикали $\text{iso-C}_4\text{H}_9^-$ та $\text{iso-C}_5\text{H}_{11}^-$. У них проявляються звичайні для органічних сполук вузькі лінії поглинання, відсутні

особливості, обумовлені ЕФВ. Безперервне поглинання в дослідженому інтервалі хвильових чисел не спостерігається. Це припускає діелектричний стан у солях $[\text{N-iso-C}_4\text{H}_9\text{-Pz}](\text{TCNQ})$, $[\text{N-iso-C}_4\text{H}_9\text{-Pz}](\text{TCNQ})_2$ та $[\text{N-iso-C}_5\text{H}_{11}\text{-Pz}](\text{TCNQ})$.

Результати резистивних вимірів підтверджують висновки, зроблені на основі оптичних досліджень. При кімнатній температурі електропровідність складної АРС на основі МТСNQ приблизно в 4 рази вище електропровідності солей простого складу з тими ж катіонами. Провідність синтезованих нами АРС МТСNQ при кімнатній температурі на 1-2 порядки вище, ніж в аналогічних сполуках TCNQ, що, можливо, пов'язано із стереорегулярною орієнтацією метильних груп та специфічним впливом катіонів на основі піразину. Для солей МТСNQ залежність $R(T)$ мало змінюється в інтервалі $300\text{-}140 \text{ K}$. З урахуванням цього, у даному інтервалі температур, імовірно, можна припустити існування металевого типу провідності уздовж аніон-радикальних стопок та напівпровідникового — у перпендикулярному напрямку. При подальшому зменшенні температури в даних сполуках спостерігається перехід метал-діелектрик. По температурних залежностях опору АРС TCNQ і МТСNQ установлені моделі механізмів провідності для кожної з солей [2]. З розрахованих параметрів рівнянь моделей провідності у ряді випадків визначена ширина забороненої зони. Отримані оцінки добре корелюють із результатами спектральних вимірів. Ряд параметрів синтезованих АРС приведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристики АРС TCNQ та МТСNQ: ρ_{RT} — питомий опір при кімнатній температурі; Δ — енергія активації провідності; $T_{\text{пл}}$ — температура плавлення.

Q	TCNQ		MTCNQ		
	ρ_{RT} , Ом•см	Δ , eV	$T_{\text{пл}}$, K	ρ_{RT} , Ом•см	Δ , eV
N-H ₃ CPz, 1:1	100	< 0,05	455	2,63	<0,05
N-H ₃ CPz, 1:2	66,7	0,06	440	0,72	<0,05
N-H ₃ C ₂ Pz, 1:1	78,7	0,2	432	2,94	<0,05
N-H ₃ C ₂ Pz, 1:2	79,4	0,2	443	0,75	<0,05
N-iso-H ₇ C ₃ Pz, 1:1	$7,58 \cdot 10^3$	0,2	471	$1,75 \cdot 10^2$	<0,05
N-iso ₇ C ₃ Pz, 1:2	$5,96 \cdot 10^3$	-	розклад	$3,57 \cdot 10^2$	<0,05
N-iso-H ₉ C ₄ Pz, 1:2	$2,94 \cdot 10^5$	-	розклад	$7,69 \cdot 10^3$	<0,05

Важливо відзначити, що ряд провідних APC МТСNQ плавляться без розкладу при порівняно невисоких температурах (таблиця 1). Це сприяє високотехнологічному нанесенню шару APC на відповідну поверхню з розплаву. Встановлено, що всі синтезовані APC МТСNQ та TCNQ на основі катіонів Pz, дають щільні, однорідні плівки на підготовлених підкладках з d-металів (Cu, Ag, Ni). Для цього метал поміщають у розчин APC в CH_3CN і при випарюванні розчинника утворюється плівка, що обумовлено властивостями катіону Pz.

Синтезовані провідні APC TCNQ та МТСNQ були досліджені як датчики для кондуктометричних сенсорів. Встановлено наявність відгуку на ряд газів — H_2S , SO_2 , HCl , NH_3 , NO_x . При цьому опір сенсорі змінювався в 1,5-4 рази, що свідчить про можливість практичного застосування.

Проведена робота розширює асортимент високотехнологічних чутливих матеріалів із широким спектром властивостей. Для їх масового практичного застосування необхідний ряд додаткових досліджень, що уточнюють індивідуальні сенсорні характеристики.

Робота виконана при частковій підтримці проекту УНТЦ №3268.

Література

1. Плавкие проводящие соли TCNQ как материалы для микроэлектроники / Стародуб В.А., Глузман Е.М., Кафтанова Ю.А., Олейничак И. // Теор. и эксперим. химия. — 1997. — Т.33, №2. — С.111-116.
2. Spectral and electrophysical properties of anion-radical salts of TCNQ and methyl-TCNQ with N-alkylpyrazinium cations / Kravchenko A.V., Starodub V.A., Kazachkov A.R., Khotkevich A.V., Pyshkin O.S., Kamarchuk G.V. // E.C.Faulques, D.L.Perry and A.V.Yeremenko (Eds.). Spectroscopy of Emerging Materials. — Kluwer Academic Publishers, NATO Science Series: Boston/Dordrecht/London, 2004. — Vol.165. — P.319-330.
3. Crystalline and molecular structure of novel anion-radical salts (N-Et-Pz)(TCNQ)₃ (Pz is pyrazine) / Ziolkovskiy D.V., Kravchenko A.V., Starodub V.A., Kazeva O.N., Khotkevich A.V. // Functional Materials. — 2005. — Vol.12, N3. — P. 577-582.
4. TCNQ derivatives-based sensors for breath gas analysis / Kamarchuk G.V., Pospelyov A.P., Alexandrov Yu. L., Yeremenko A.V., Kravchenko A.V., Kushch E. G., Kamarchuk L.V., Faulques E. // A.Amann and D.Smith (Eds.). Breath Analysis for Medical Diagnosis and Therapeutic Monitoring. World Scientific, Singapore, 2005. — P.85-99.
5. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры: Пер. с англ. — М.: Техносфера, 2005. — 336 с.
6. Palmisano F., Zambonin P.G., Centonze D. A disposable, reagentless, third generation glucose biosensor based on overoxidised poly(pyrrole) — TTF-TCNQ composite // Anal. Chem. — 2002. — Vol.74, N23. — P.5913-5918.
7. Investigation of a glucose biosensor based on a epoxy-graphite-TTF-TCNQ GOD biocomposite into a FIA system / Llopis X., Merckoci A., del Valle M., Alegret S. // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2005. — Vol.107. — P.742-748.
8. Ho K.C., Liao J.Y. NO_2 gas sensing based on vacuum-deposited TTF-TCNQ thin films // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2003. — Vol.93. — P.370-378.