

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ СТРУКТУР КОМПЛЕКСОНАТІВ ГЕРМАНІЮ

Досліджено нові координаційні сполуки германію з органічними кислотами, що мають властивість міняти свої електричні параметри під дією різних газів при кімнатній температурі. Фізико-хімічні властивості матеріалів на основі комплексів Ge можуть бути модифіковані шляхом утворення різних солей з протонами інших металів і органічними катіонами. Адсорбційні властивості плівок комплексонатів Ge зумовлені внутрішньомолекулярними водневими зв'язками. Кінетика адсорбції і десорбції парів води, аміаку, оцтової кислоти та бензолу різна, що дозволяє їх ідентифікувати.

Complex compounds of germanium with organic acids having the ability to change their electrical properties under the influence of different substances and gases vapors at ambient temperature were got. Adsorption properties of germanium complexes films in molecules of which the intramolecular hydrogen bonds are revealed were analyzed. Moreover adsorption and desorption kinetics of vapor of the above - stated compounds air humidity, NH_3 , CH_3COOH and C_6H_6 is different and its lets to identify them.

Координаційні сполуки германію (IV) з органічними молекулами – комплексонати германію (КГ), є новим і перспективним класом матеріалів з вдалим поєднанням фізико-хімічних властивостей і електрофізичних параметрів (ЕФП) з точки зору використання їх у функціональній мікроелектроніці і сенсорній техніці [1-4]. Причому ЕФП і фізико-хімічні властивості КГ можуть бути відносно легко модифіковані шляхом введення до їх складу відповідних домішок, утворюючих солі з йонами других металів і органічними катіонами. Важливо також, що крім чудових функціональних характеристик КГ відзначаються високою технологічністю. Вони здатні утворювати прозорі плівки з насичених водних розчинів при кімнатній температурі. Плівкам КГ властиві стійкість на повітрі, хороший стан поверхні, достатня механічна міцність і добра адгезія до поверхні підкладок з різних матеріалів, що застосовуються у мікроелектроніці.

Нами досліджені адсорбційні властивості плівкових структур КГ з оксетімдендіфосфоновіою (ОЕДФ – *Oedph*) кислотою, у якій проявляються внутрішньомолекулярні водневі зв'язки і ізомери (таутомери). Плівки вирощувались на скляних і сітлових підкладках методом кристалізації насиченого розчину, що містив Ge і *Oedph* при температурі $T \approx 300$ K на повітрі. Розчин наносився

на підкладку методом центрифугування, що дозволило формувати рівномірні по площі підкладки плівки контрольованої товщини. Остання вар'ювалась у діапазоні від 0,5 мкм до 10 мкм. До товщини 1-2 мкм плівки КГ на обробленій по $\nabla 14$ класу поверхні підкладки мали дрібнозернисту структуру з оптично гладкою поверхнею. З ростом товщини плівки мікрорельєф її поверхні змінюється, формуються макроскопічні кристалічні утворення, структура яких при інших рівних умовах залежить від товщини плівки. При товщинах плівок понад 10 мкм кристалічні утворення набувають доменоподібної форми.

Для зручності вимірювань ЕФП плівок і дослідження їх адсорбційних властивостей на робочу поверхню підкладки до нанесення плівок КГ методами планарної технології формувались тонкоплівкові металічні електроди шарової структури V-Cu-Ni у вигляді штабів з відстанню між ними 2-3 мм, або у вигляді зустрічно-штирьового перетворювача, який використовується у пристроях на поверхневих акустичних хвилях. У другому випадку забезпечується більш висока точність вимірювань діелектричної проникності ϵ матеріалу плівки.

Електричний опір плівок R , що містять тільки Ge і *Oedph*, становить величину порядку 10^{10} Ом, а діелектрична проникність – $\epsilon=3$. Введенням у

розчин деяких сполук, наприклад $\text{NH}_4\text{F}^*\text{HF}$, можна зменшити опір на декілька порядків.

Адсорбційні властивості взірців з плівковими структурами $\text{Ge-Oedph-NH}_4\text{F}^*\text{HF}$, які мали електричний опір $R \approx 10^6$ Ом, досліджувались у середовищі: пари води в межах відносної вологості $90 \pm 30\%$, аміаку NH_3 (10%), бензолу C_6H_6 і оцтової кислоти CH_3COOH (50%).

Кінетика адсорбції-десорбції парів указаних сполук наведена на рис. 1-3. Видно, що провідність плівок КГ при адсорбції пари води, оцтової кислоти і аміаку зростає, а при адсорбції бензолу зменшується. Однак характер кінетики для різних сполук суттєво відрізняється. Найбільша швидкість збільшення провідності і ступінь її зміни має місце при адсорбції пари води.

Дія на плівку КГ пари аміаку досить складна. Спочатку провідність плівки зростає, а потім зменшується. Такий характер кінетики, ймовірно, зумовлений присутністю конкуруючих процесів адсорбції і десорбції одночасно діючих парів води і аміаку, концентрації яких не монотонно змінюються у часі.

У атмосфері парів бензолу провідність плівки КГ зростає, але після їх відкачки знижуючись не повертається без підігріву до початкового значення.

Варто звернути увагу, що представлена на рис. 1-3 кінетика адсорбції-десорбції одержана без підігріву плівок, при температурі $T \approx 300$ К, що особливо цінно, а відновлення їх працездатності (адсорбційних властивостей) відбувається за проміжок часу, що не перевищує 30 с.

Досліджувані адсорбційно-десорбційні процеси обумовлені наявністю у плівках КГ комплексного Ge містимого аніона, здатного зв'язуватись як з протонами, так і з іншими катіонами, а також вступати у міжмолекулярну взаємодію.

Характер залежностей провідності плівок КГ від концентрації компонентів газового середовища і кількісні значення зміни їх ЕФП дозволяють однозначно ідентифікувати контрольовані компоненти без підігріву на стадії десорбції у реальному масштабі часу.

Функціональні властивості плівок КГ, відносно легка можливість їх коригувати у процесі синтезу разом з високою технологічністю забезпечують їм суттєві переваги у порівнянні з іншими матеріалами, що використовуються в якості адсорбентів і роблять їх досить перспективними для створення газочутливих сенсорів нового покоління.

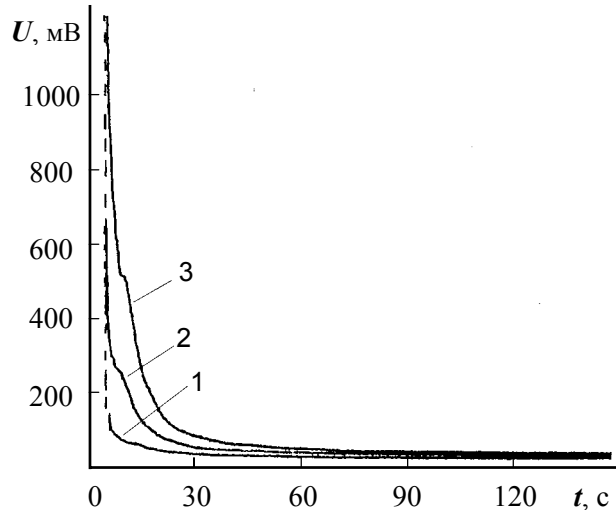


Рис.1. Кінетика адсорбції-десорбції пари води 30% відносної вологості (1), 60% (2), 90% (3).

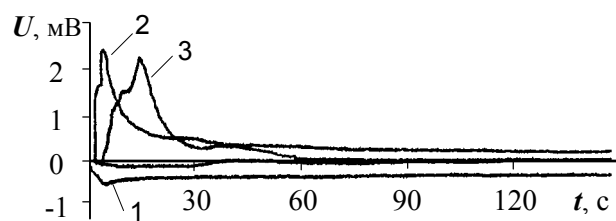


Рис.2. Кінетика адсорбції-десорбції парів бензолу (1), оцтової кислоти (2, 3). Час дії на плівку КГ пари бензолу – 5 с, пари оцтової кислоти – 4 с (2) і 15 с (3).

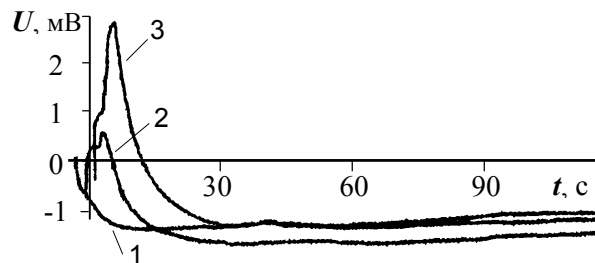


Рис.3. Кінетика адсорбції-десорбції пари аміаку. Час дії на плівку пари аміаку – 2 с (1), 4 с (2), 8 с (3).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Баталова Т.П. Синтез, физ.-хим. свойства и биологическая активность комплексонатов германия (IV): Дис. ... канд. хим. наук. - Одесса, 1991.
2. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Ильяхин А.Б., Сергиенко В.С. Синтез, свойства и строение комплекса германия (IV) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой. Кристаллическая структура $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорг. химии. - 1998. - 43, №10. - С.1632.
3. Lepikh Ya. I., Smyntyna V.A., Seifullina I.I. et al. The new materials basing on germanium to be used in optoelectronics // Workshop "Sensors springtime in Odesa", 29-30 May, 1998. - Odesa, Ukraine. - P.48.
4. Лепих Я.И., Смынтына В.А., Сейфуллина И.И. и др. Исследование оптических и электрических характеристик пленок комплексонатов германия // Фотоэлектроника. - 1999. - Вып.8. - С.119-120.