



СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ"

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЯ И ФАРМАЦИЯ

КАТЕДРА ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ

**Наноразмерни тънки филми ZnO - синтез,
характеризиране и сензорни приложения**

Людмила Кръстева Кръстева

Автореферат

на дисертация представена за присъждане на образователна и научна

степен

"Доктор"

Научни ръководители: доц. д-р Димитър Димитров

доц. д-р Каролина Папазова

**Научна специалност: 4.2. Химически науки (*Химия на твърдото
тяло*)**

София 2014г.

Дисертацията съдържа 111 страници, 84 фигури и 4 таблици.
Цитирани са 118 литературни источника.

Номерацията на частите, фигурите и таблиците в автореферата съответства на тази от дисертацията.

I. Въведение

ZnO е важен полупроводник и се изучава от десетилетия. Той притежава широка забранена зона от 3.37 eV и висока енергия на свързване на екситоните, която е от порядъка на 60 meV при стайна температура [1]. За поликристалния ZnO са направени интензивни проучвания, поради неговите уникални свойства и многостранно приложение при ултравиолетови светлинни източници, късовълнови наноласери, пиезоелектрични прибори и пр. [1]. Синтезира се лесно, чрез различни методи под формата на разнообразни наноструктури (наножижки, наноленти, нанозвездички и т.н.). Именно тези нови материали имат широко приложение в оптоелектрониката и биологията. Цинковите наноматериали са изключително подходящи за използване като химични и биосензори, поради тяхното високо съотношение повърхност/обем, тяхната висока чувствителност към присъствието на различни газове, а също така и поради широкоизвестния факт, че ZnO наночастици взаимодействат активно с бактерии, причинявайки разрушаване на техните мембрани, а дори и тяхната смърт [2].

Настоящата дисертационна работа си поставя за цел получаването и изследването на наноразмерни тънки филми от ZnO, ZnO модифицирани с Cu и Fe, характеризирането на тяхната повърхностна морфология, газочувствителни свойства, бактерициден ефект и способността им да детектират бактерии във въздушна среда.

Изследванията, които са направени в дисертационната работа са част от научно изследователски проект ДО02-207 от 2008 г., на тема „СЕНЗОРИ ЗА БАКТЕРИИ, ОСНОВАНИ НА НАНОСТРУКТУРИРАНИ ФИЛМИ, НАНОЧАСТИЦИ И НАНОЖИЧКИ ОТ ZnO”, финансиран от Фонд „Научни изследвания“ към МОН, с широк научен колектив от учени и студенти от Софийския Университет (Химичен и Биологичен Факултети), ЦЛСЕНЕИ-БАН, ЦЛАБФОП- БАН и с участието на катедра по Микро и Нано електроника към Университета в гр. Пемза, Русия (международен договор №3056/2013г.).

Експериментална част

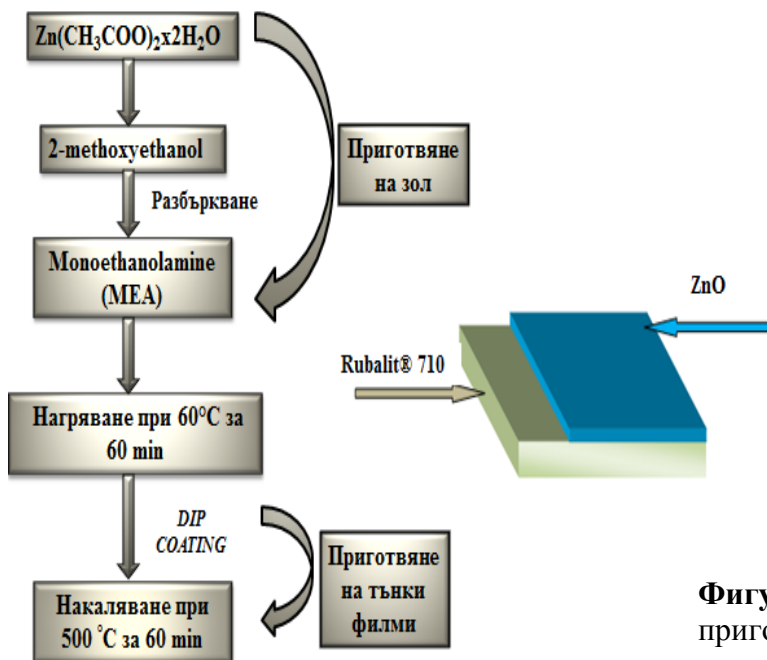
III. Методи и техники за получаване на ZnO и модифицирани негови наноструктури

Получаването на филми и покрития чрез зол-гел технологията е широко използван метод и има следните преимущества: [81] тънките филми, с дебелина около 1 μm нанасяни чрез dip- или spin-coating използват малко количество от изходния материал и могат да бъдат обработвани бързо без да се наруши тяхната цялост. По този метод могат да се покриват големи подложки, при което се образува равномерен слой независимо от ориентацията на подложките. По този начин се получават наноразмерни тънки филми, тръбички, нишки и пръчки и пр.

III. 1. Зол-гелен метод

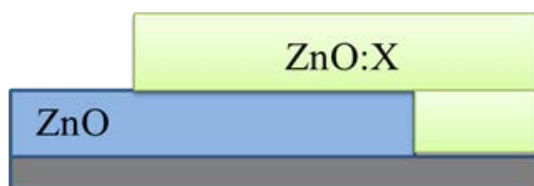
За да приготвим тънък филм от ZnO, използваме апарат dip-coating, апаратурата е показана на Фигура 32 [81]. Апаратурата включва електромотор, чрез който подложката за филма може да се движи свободно нагоре и надолу с определена скорост. Тя е закрепена с щипка. Снимката показва стъклена подложка в процес на повдигане нагоре. Едно изтеглящо повдигане и потапяне се равнява на един покривен цикъл.

За синтезата на зол от ZnO са използвани: цинков ацетат дихидрат ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) (10 g), 2-метоксиетанол ($CH_3OCH_2CH_2OH$) (20 ml) и моноетаноламин ($HOCH_2CH_2NH_2$) (3.2 ml) се смесват заедно в облодънна колба и се разбъркват при стайна температура за 15 минути без нагряване [81]. Следва разбъркване с електромагнитна бъркалка при нагряване до 60 °C в продължение на 60 минути, (Фигура 33).



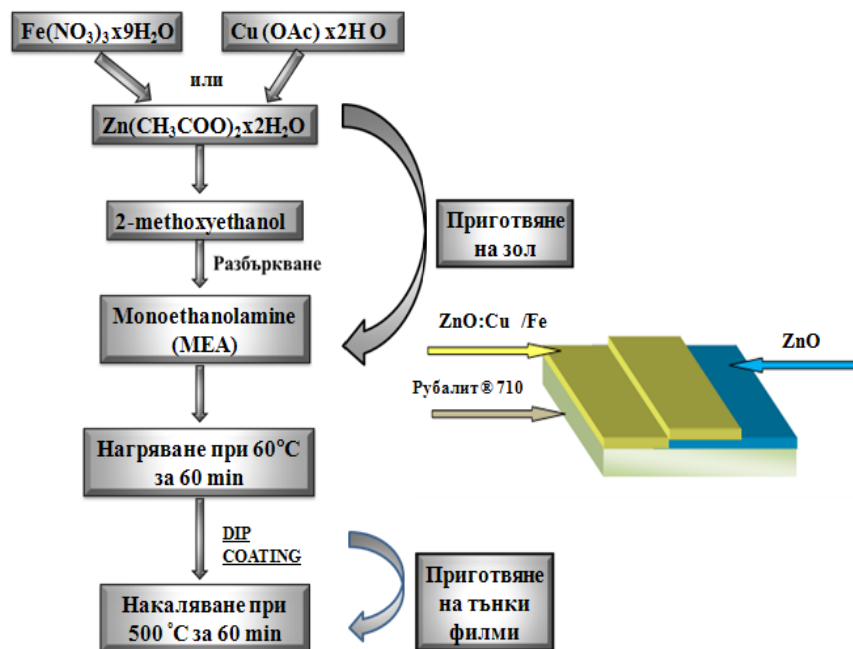
Фигура 33. Синтез и схема на приготвяне на ZnO тънък филм.

За целите на това изследване (приготвяне на сензорни тънки наноразмерни филми с приложения като сензори) е необходимо да се получат два застъпващи се слоя (заради възникващата между тях потенциална разлика вследствие на разликата в термоелектричните им свойства), като долният слой да е от чист цинков оксид, а горният (по-нататък наречен работен слой) – от модифициран цинков оксид (Фигура 34). Винаги се нанасят три слоя от ZnO отдолу, докато броят модифицирани слоеве ($ZnO:X$) са 2 или 3 броя (Фигура 34).



Фигура 34. Схема на тънките слоеве от ZnO, модифицирани с мед или желязо ($ZnO:X$), получени по описания по-горе метод.

За синтезирането на зол-гел от ZnO, дотиран с Cu и Fe се използват следните прекурсори: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2-метоксиетанол, моноетаноламин, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и или $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Приготвят се различни золове с различна концентрация на допанта в тях. Приготвени са разтвори с концентрация на допанта от 1 и 3 at%. Прекурсорите се смесват заедно в облодънна колба и се разбъркват при стайна температура за 15 минути. Разбъркването става с електромагнитна бъркалка при нагряване в продължение на 60 min; полученият бистър разтвор се нагрява до 60 °C. Така полученият зол се оставя да престои 24 h. след приготвянето му. По аналогичен начин се приготвят всички разтвори с различна at% концентрация на допанта. Процесът за получаването на дотирани филми от ZnO, (Zn:Cu и Zn:Fe), се състои в два етапа и няколко процедури. Първият от тях се изразява в приготвянето на тънки филми от ZnO, а вторият в последващото им дотиране с предварително приготвените разтвори с различно съдържание (at%) на допантите Cu и Fe в зола. Процесът за получаване на дотирани ZnO тънки филми се състои в следните процедури (Фигура 35):



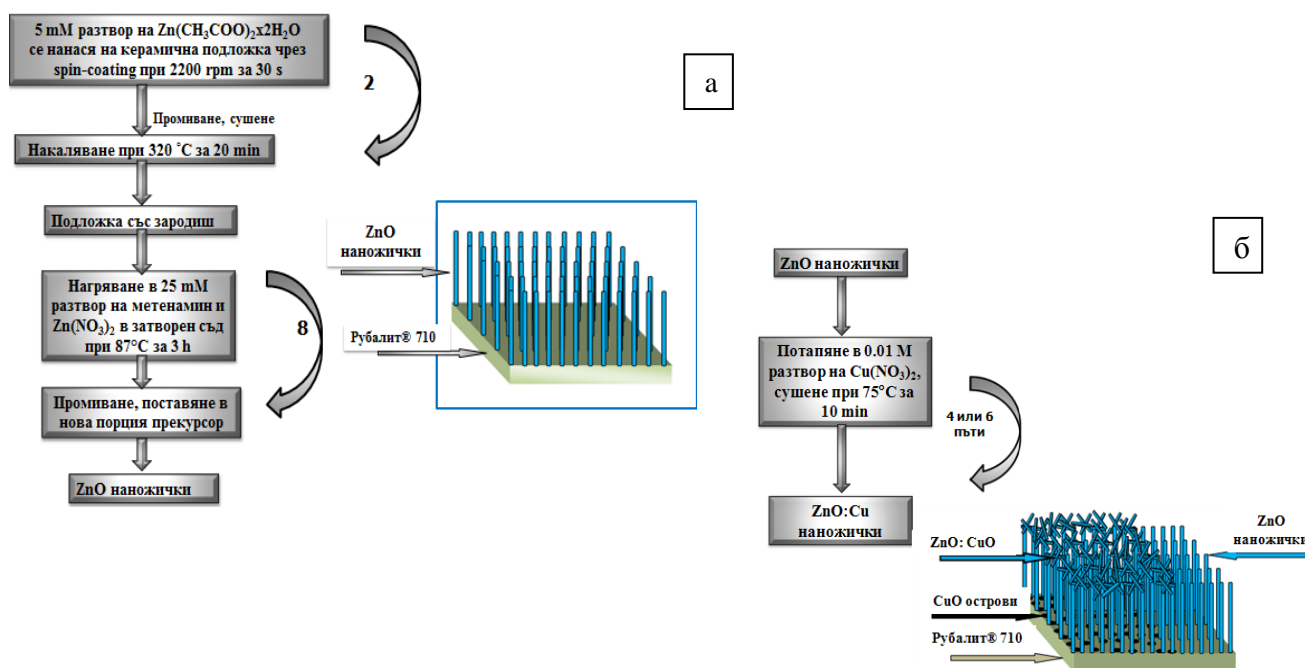
Фигура 35. Синтез и схема на дотирани филми от ZnO.

III. 2. Метод на химично отлагане

Отлагането на наножички от цинков оксид се извършва чрез нискотемпературен химичен метод, основан на израстването им от разтвор, като предварително върху подложката (стъкло или керамика) се нанасят зародиши от ZnO.

Първия етап от синтезата включва: 5 mM разтвор на цинков ацетат разтворен в етанол се нанася върху почистените подложки с помощта на апарат spin-coating. Апаратът се настройва на режим 900 rpm за 10 s и 2200 rpm за още 20 s. След закрепването на подложката се накапват 1-2 капки от разтвора на цинков ацетат върху нея и апаратът се включва. След приключването на цикъла се оставя слой да изсъхне на въздух. Последователността на нанасяне на слой чрез апарат spin-coating (Фигура 36) и сушене, се извършва подобно на първия метод пет пъти,

след което слоевете се наляват при 320 °C за 20 min. Процедурата се повтаря два пъти. След приключване на нанасянето на зародиши, образците се промиват с дестилирана вода и се изсушават. Чрез този метод се получават слоеве от зародиши от цинков оксид, които служат за основа за последващо израстване на наножички от цинков оксид. Вторият етап от синтезата включва: израстване на наножички от цинков оксид, което се изразява в потапяне на получените по-рано зародиши в 25 mM разтвор на метенамин и цинков нитрат за три часа при нагряване от 87 °C, след което пробите се промиват с дестилирана вода и се сушат. Тази процес се повтаря осем пъти. Следва модифициране на вече получените наножички. То се изразява в потапяне на наножичките в разтвор от меден нитрат при нагряване от 75 °C за 10 min. Този процес се повтаря 4 или 6 пъти.



Фигура 37. Синтез и приготвяне на наножички от ZnO а) и дотирани с CuO наножички от ZnO б).

Методът показва добри резултати по отношение на равномерност на слоя и вертикална ориентация на получените наножички. Той е използван при по-нататъшния синтез. Окончателната синтезна схема на процедурата, използвана в това изследване за получаването на тънки слоеве от наножички с цинков оксид и модифицирани с медна сол, е показана на Фигура 37.

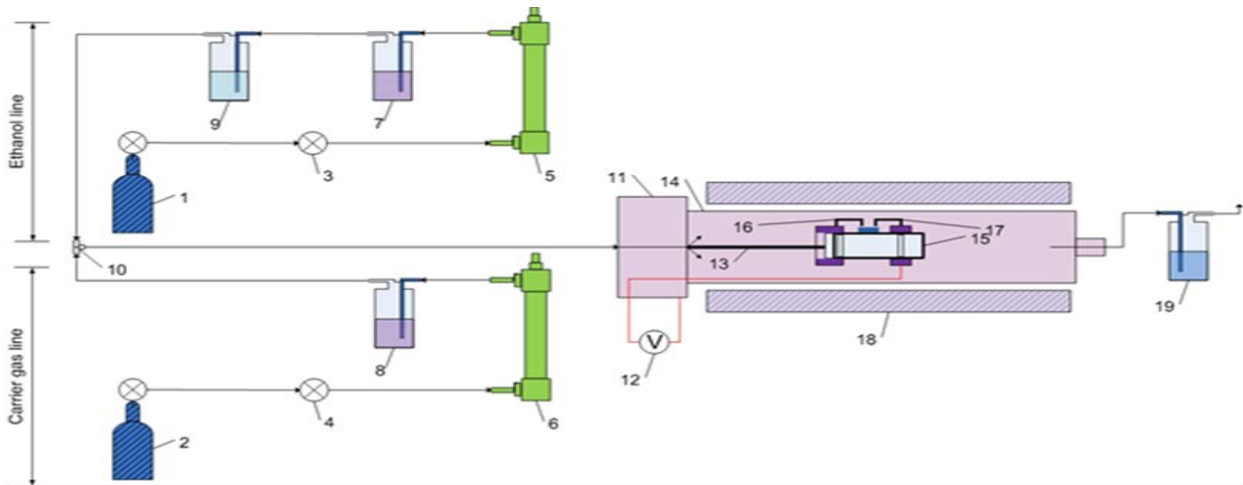
IV. Експериментални методи за охарактеризиране

Методите, които бяха приложени за изследване на повърхностната структурата, състава и свойствата на съответните материали са: сканираща електронна микроскопия (SEM) с микроскоп JEOL 5510, рентгенова дифракция (XRD)- Siemens дифрактометър D500, Енергиен дисперсионен анализ (EDS)- Микросонда Philips SEM 525M с анализатор EDAX 9900 и измерване на контактен ъгъл с апарат Drop Shape Analyzer DSA30 от Krus.

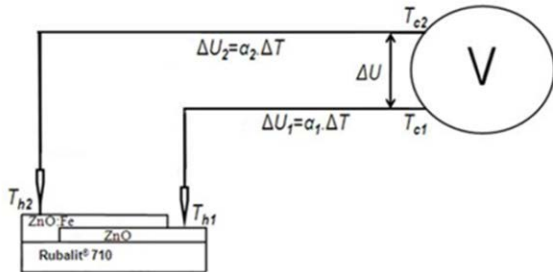
IV. 5. Газов сензор

За целите на изследването е конструирана и разработена експериментална инсталация за тестване на контактни структури от ZnO като сензори за пари от етанол. Целта на тази разработка е да се изследват различни контактни структури наподобяващи термодвойка. Те са съставени от слоеве чист и модифициран с различни примеси цинков оксид с различни термоелектрични свойства. Това позволява да се синтезират образци, които имат максимална чувствителност към парите на етанол при минимално възможна работна температура. Построената в Химическия факултет експериментална инсталация за тестване на газови сензори е показана на Фигура 45, а причината за възникването на измерваната потенциална разлика схематично е показана на Фигура 46. Създаването на тази експериментална инсталация е първата стъпка за характеризирание на сензорите, от която впоследствие са направени изводи за принципа на работа и конструкцията на апаратурата за изследване на сензорите за бактерии. Тя е създадена след след инсталацията за тестване на газови сензори и впоследствие е позиционирана в Биологическия факултет.

От представената на Фигура 46 схема се вижда, че изследването на електрофизичните и газочувствителните свойства на получените наноструктури става чрез измерването на потенциалната разлика ΔU , което всъщност е термоелектродвижещото напрежение (термо-ЕДН) възникващо между краищата на подложката, разглеждана като виртуална термодвойка. В случая е разглеждана подложка, получена чрез застъпване на слой чист ZnO и такъв дотиран с Fe. Горещите краища на тази виртуална термодвойка са двата застъпени слоя на ZnO/ZnO:Fe структурата. На по 2 mm от двете страни на областта на застъпването има точкови притискащи сонди, осъществяващи Омиви контакти със слоевете. Имайки предвид, че няма температурни градиенти по дължината на пробата, температурата на двете сонди е еднаква ($T_{h1}=T_{h2}$) и съвпада с температурата на интерфейса между двата слоя, който играе ролята на спойка между проводниците, образуващи термодвойката. Студените краища на разглежданата виртуална термодвойка (T_{c1}, T_{c2}) са проводници, включени в измерващия потенциалната разлика цифров Волтметър. (Фигура 46).



Фигура 45. Схема на експерименталната инсталация: 1,2 – газови цилиндри с технически въздух; 3,4 – осигурителни кранове; 5 – флоуметър за измерване на малки газови потоци (потока на етанолните пари); 6 – голям флоуметър за измерване на потока от въздуха; 7,8 – дрекселови стъкленици със силикагел; 9 – дрекселова стъкленица с етанол; 10 – тройник; 11 – глава на кварцовата тръба; 12 – волтметър за измерване на възникващата между двата слоя потенциална разлика; 13 – метална пръчка, държаща керамичния носач на пробата; 14 – кварцова тръба; 15- носач на пробата; 16,17 – метални точкови притискащи контакти (сонди); 18 – тръбна пещ; 19 – дрекселов съд с глицерин.



Фигура 46. Схематично представяне на причината за възникването на потенциалната разлика в изследваните наноструктури.

За да се определи концентрацията на молекулите на етанола в кварцовата тръба, в която е разположена контактната структура, чийто сензорни свойства се изследват, е необходимо да бъде отчитано налягането на парите на етанола при стайна температура и атмосферно налягане в момента на измерването. При пресмятането на налягането на парите на етанола $P_{et.}$ се използва уравнението на Клаузиус-Клапейрон

$$\ln P_{et.} = \frac{A}{T_{room}} + B \quad (22)$$

където T_{room} е стайната температура по време на провеждане на измерването, A и B са коефициенти, пресметнати от две двойки табулирани стойности на налягането на парите на етанола при две различни температури. Използвайки налягането на парите на етанола, пресметнато по горното уравнение и стойността на атмосферното налягане $P_{atm.}$, взета от стандартен лабораторен барометър, и приемайки за удобство, че обема на експериментална инсталация $V_{atm.}$ е равна на 1 m^3 , се пресмята обема от системата $V_{et.}$, който биха заемали молекулите на етанола, така

че да упражняват на този обем налягане, равно на налягането на парите на етанола преди смесването с въздушният поток. Това се прави с използването на добре известното уравнение:

$$\frac{V_{et.}}{P_{et.}} = \frac{V_{atm.}}{P_{atm.}} \quad (23)$$

където $V_{atm.}$ е обемът на експериментална инсталация, $P_{atm.}$ е атмосферното налягане в момента на провеждане на измерването. След това се определя броя на молекулите етанол в пресметнатия по горното уравнение обем $V_{et.}$ и броя на молекулите, съдържащи се в останалия $V_{et.}$ обем, напълнен с въздух. Знаейки последните две стойности се пресмята общия брой молекули от етанол и броят на молекулите от въздуха, съдържащи се в експериментална инсталация. Концентрацията на молекулите на етанол в експерименталната инсталация е в единици ppm в случай, че в нея се продухва само въздушен поток през напълненото с етанол дребно шише, без да се включва втория поток (без пускането на въздуха, който се използва за разреждане на парите на етанола) се пресмята по формулата:

$$C_{eth.} = \frac{N_{et.} \times 10^6}{N_{total}} \quad (24)$$

В това уравнение $C_{et.}$ е концентрацията на молекулите на етанола в система в единици ppm, в случаят когато не се включва втория въздушен поток, $N_{et.}$ е броят на молекулите етанол в експериментална инсталация в случай, когато е включена само линията на етанола (виж Фигура 45), $N_{total.}$ е общият брой молекули от въздуха и етанола. Както се вижда от Фигура 45, потоците и двете газове линии се настройват с използването на два дебитомера. Посредством смесването на тези два потока има възможност за изменение концентрацията на молекулите етанол от няколко десетки до няколко хиляди ppm. Концентрацията на молекулите на етанола, която се получава в кварцовата тръба след смесването на потока от линията на етанола и въздуха се пресмята по уравнението:

$$C_{total} = \frac{J_{et.} \times C_{eth.}}{J_{et.} + J_{air}} \quad (25)$$

където J_{et} и J_{air} са потоците на линията на етанола и тази на въздуха (в единици ml/min), и са концентрацията на наситените етанолни пари и концентрацията на етанола в кварцовата тръба след смесването на двата потока.

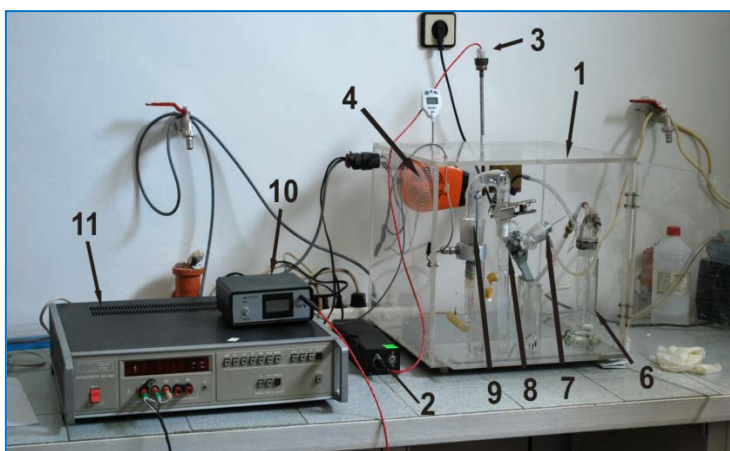
IV. 6. Биосензор

В сравнение с представените по-горе изследвания, свързани с детектирането на етанолни пари, следенето за наличие на бактерии с получените от нас наноструктури се усложнява от факта, че второто трябва да става при работни температури на сензора не по-високи от 40 °C и при постоянна влажност. За тази цел е създадена и разработена експерименталната инсталация (биосензор) описана по-долу и показана на Фигура 47.

A) Технически данни:

1. Аерозолно или газово нанасяне на обекта върху сензора.

2. Термостатиране в диапазона t_{amb} до 60 °C с точност $\pm 0,10$ °C.
3. Време за стабилизиране на температурния режим <30 min.
4. Температурни осцилации в областта на сензора след стабилизиране на температурния режим $< \pm 0,10$ °C.
5. Поддържана влажност на газа посредством зареждане в сатуратора на разтвори с желано налягане на парите.
6. Термостатирането е решено с използване на елементи, несъдържащи живак.
7. Позлатени пружинни контакти към сензора.
8. Възможност за работа със сензори с по-различни размери от номиналния.
9. Измерване на сигналите от сензора с разделителна способност $1\mu V / R_i = 10^{10}\Omega$
10. Възможност за работа с повторител на напрежение, позволяващ повишаване на R_i до $10^{13}\Omega$.



Фигура 47. Общ вид на апаратурата.

Б) Описание на апаратурата и конструктивните решения:

Всички блокове на апаратурата са разположени в общ въздушен термостат (Фигура 47 позиция 1). Изключение правят само електронните блокове. Това конструктивно решение има следните преимущества: с един електронен терморегулатор се термостатират всички блокове, които подлежат на термостатиране (не само изследвания сензор); отпада необходимостта за съгласуване на повече термостатиращи устройства; подобрява се точността на поддържане на температурата.

Конструкцията на термостата е изпълнена с 10 mm листов полиметилметакрилат. Това подобрява термоизолацията към околна среда в сравнение с други прозрачни материали. Същевременно полиметилметакрилатът позволява наблюдението на всички процеси в апаратурата, и е значително по-устойчив и безопасен при удар и счупване в сравнение със стъклото. Електронният регулатор на температурата се състои от температурен сензор от полупроводников съпротивителен тип (нетистор) защитен от сонда (Фигура 47 позиция 3) от неръждаема стомана с меден накрайник за подобряване топлообмена между средата и термодатчика. Изпълнението на сондата е херметично, за да защити датчика от случайно въздействие на агресивни среди.

Терморегулаторът (Фигура 47 позиция 2) е на принципа на аналогово компариране на заданието и подходящо усилен сигнал от сондата. Компараторът е И.С. $\mu A723$ в съответното специално свързване. Заданието се въвежда чрез многооборотен (хеликоидален) потенциометър, а усилвателната част е смесена – част от $\mu A723$, комбинирана с релеен изход. Изпълнителният елемент е нагревател 300 W с минимална собствена маса и топлинен капацитет за подобряване на устойчивостта на регулирането срещу осцилации след влизане в режим. Циркулацията на въздуха в термостата е поверена на малошумящ вентилатор в защитен кожух. В последния са разположени още нагревателят и аварийният прекъсвач срещу прегряване (Фигура 47 позиция 4).

Базовата част на апаратурата е изградена на модулен принцип, което улеснява обслужването, ремонта и гъвкавостта на апаратурата при необходимост от модификация. Функционалните блокове (модули) са както следва според движението на газа-носител: Теплообменник за входящия газ (Фигура 49); медно изпълнение за подобряване на теплообмена. Служи за изравняване на температурата на входящия газ с тази, която е зададена в термостата;

Сатуратор (Фигура 47 позиция 6) – дребселов съд на шлиф NS35, материал стъкло G20 пористост на барботьора G1. Служи за предварително насищане на газа-носител с пари, за да не засъхва произвежданият аерозол. Може да изпълнява и функция за въвеждане на изследвано вещество в газа-носител;



Фигура 49. Поглед към входния теплообменник.

Пулверизатор (Фигура 47 позиция 7) – материали в контакт с работните флуиди – неръждаема стомана 314, тефлон, стъкло. Служи за диспергиране на бактериална суспензия в аерозолно състояние. Може да изпълнява и функция за въвеждане на изследвано вещество в газа-носител;

Сепаратор (Фигура 47 позиция 8) - материал стъкло G20 / Pyrex. Служи за отстраняване на едрите капчици от аерозола. След преминаване през него аерозолът става по-монодисперсен и фин;

Държател на сензора (Фигура 47 позиция 9) - материали в контакт с работните флуиди – неръждаема стомана 314, тефлон, силиконов каучук, оксидиран алуминий, месинг стъкло Pyrex. Контакти на сензора – позлатен федермесинг, берилиев бронз. Конструкцията и материалите са съобразени за минимизиране на токовете на утечка извън сензора (високо изолационно съпротивление);

Изпускателна система - извежда аерозола извън работната зона за евентуално обезвреждане. Материали – силиконов каучук, стъкло Pyrex;

Всички блокове, които имат контакт с аерозола / носителя след въвеждането на потенциално вредни изследвани материали имат възможността за топлинна стерилизация. Поради тези съображения и за улесненото им пренасяне в ламинарен бокс за манипулации те са оформени като отделен разкачваем възел;

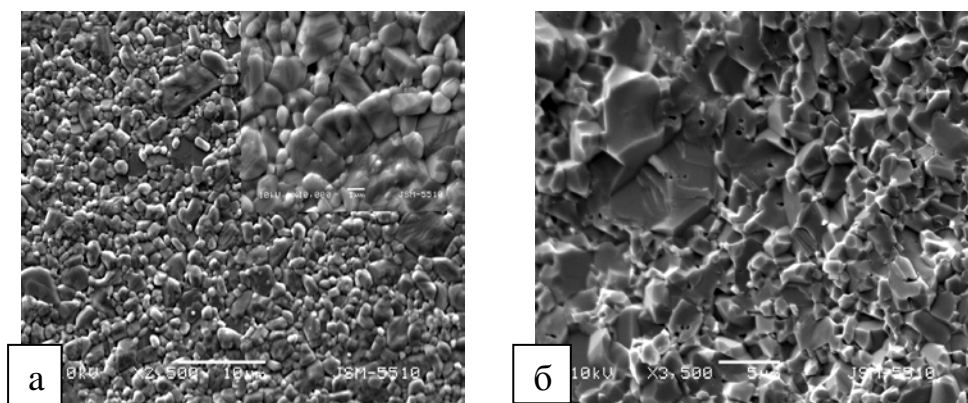
Измервателна част: Цифров V / Ω – метър имащ 6 десетични разряда (Фигура 47 позиция 11) с напрежениви обхвати от 0,1 V с разделителна способност 1 μV ; до 1000 V с разделителна способност 1 mV. Вътрешно съпротивление на обхвати DC – 1V & 10V $R_i \geq 2 \cdot 10^{10} \Omega$; на обхват DC – 0,1V $R_i \geq 2 \cdot 10^9 \Omega$. Приборът има портове за интерфейсиране с PC и дистанционно управление, като пълното описание на протокола е дадено в подробната техническа документация на прибора. За повишаване на входното съпротивление, в комплекта е включен повторител на напрежение (Фигура 47 позиция 10) позволяващ повишаване на R_i до $10^{13} \Omega$. Повторителят е изпълнен на база интегрални схеми с полеви вход; оформен е като отделен блок със собствено захранване.

Резултати и обсъждане

V. Експериментални резултати

V. 1. Сканираща електронна микроскопия (SEM)

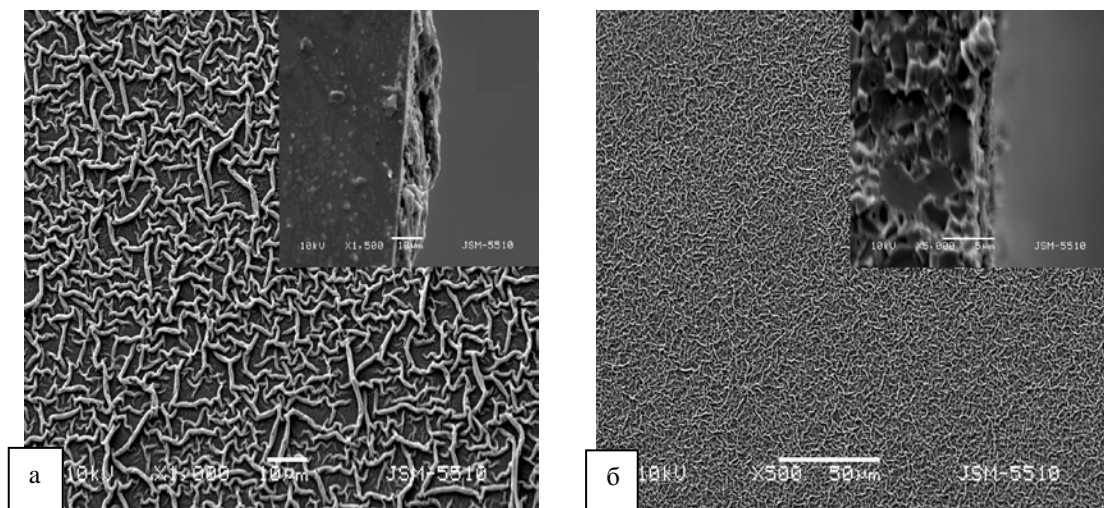
За настоящото изследване е от голямо значение подбора на подходящ субстрат. Върху, които се нанасят слоеве от ист и дотиран ZnO. На Фигура 50 са дадени SEM образи на чиста керамика (робалит) като повърхностна морфология и в разрез.



Фигура 50. SEM образи на чиста керамика (робалит) а) повърхност при увеличение X 500. Въмъкнатата фигура показва същия образец при по-високо увеличение X 1000 б) напречен разрез.

Наблюдава се силно изразена кристална зърнеста структура, на която се дължи по-добрата адхезия на филмите. И това е една от причините поради което, ние избираме керамиката като основен субстрат, върху който нанасяме тънки филми от ZnO с различна наноструктура с цел използването им като сензорен материал за газове и биосензори.

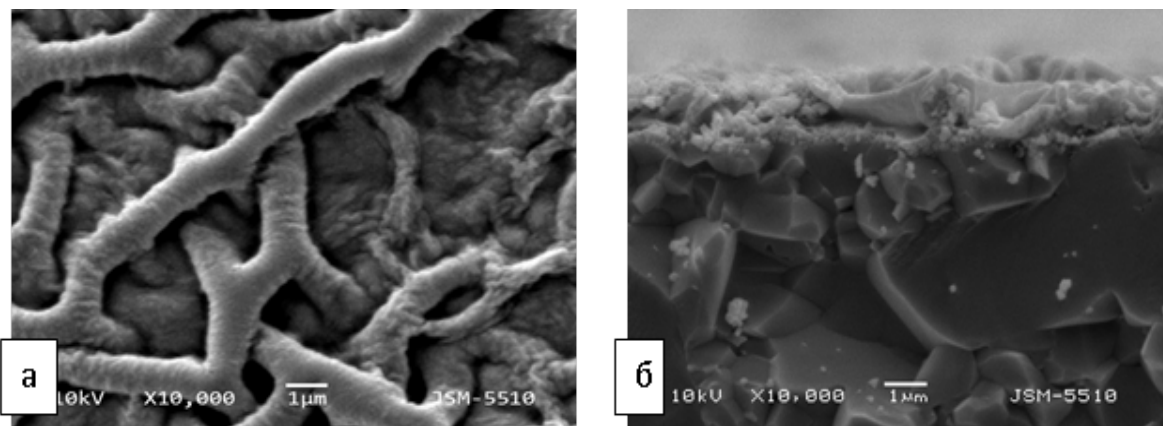
Повърхностната морфология на тънките наноразмерни филми е много важна за изследване на тяхната микроструктура. Тя беше изследвана със сканиращ електронен микроскоп SEM. На Фигура 51 а) и б) са показани снимки при различни увеличения на синтезирания тънък филм от ZnO съответно върху стъклена а) и керамична б) подложка.



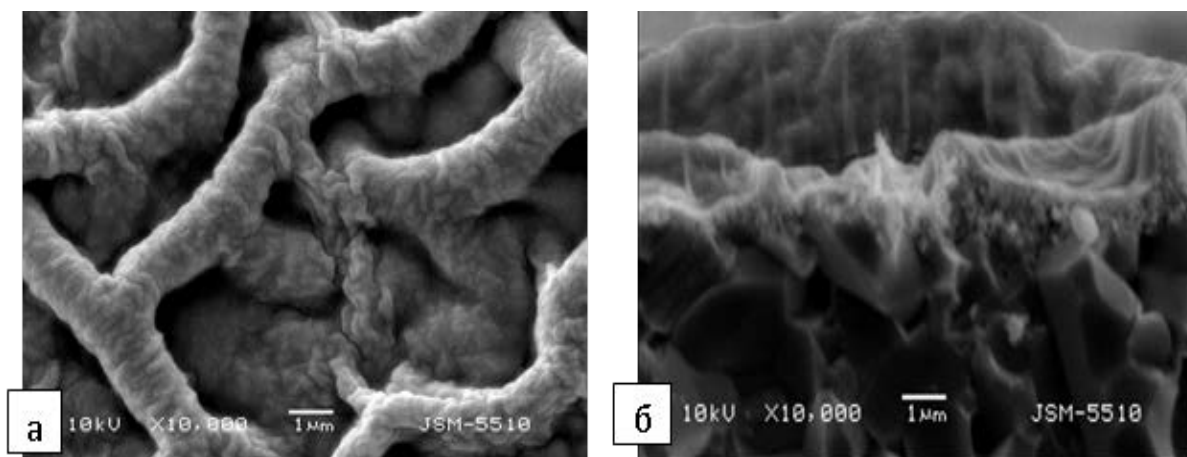
Фигура 51. SEM изображения на ZnO тънки филми а) тънък филм от ZnO отложени върху стъклена подложка б) напречен разрез на тънък филм от ZnO отложен върху керамична подложка (отдясно). Вмъкнатите фигури показват напречно сечение и на двата филма.

Тънките наноразмерни филми от ZnO не са хомогенни. При по-голямо увеличение се забелязва ясно изразена слоеста микроструктура на филмите, при дебелина на слоя 1 μm . Слоеве са полидисперсни, със среден размер на зърната около 20 nm. Като основна разлика може да се отбележи, че слоевете нанесени върху керамиката са с много по-добра адхезия от колкото тези, нанесени върху стъклената подложка.

Газочувствителните структури, получени в настоящата работа се състоят от покритие от цинков оксид, получено чрез три потапяния в зола, нанесено на 2/3 от подложката, върху което се нанася модифицирано с определено количество мед покритие от ZnO, така че то да покрива непокритата с ZnO част от подложката, и да застъпва частично вече нанесения върху подложката чист ZnO. По-нататък този тип структури ще бъдат обозначавани просто като ZnO/ZnO:Cu. В даденото изследване са използвани подложки Rubalit® 710 с размери 0,63x10x20 mm, като областта на застъпването между долния (чист ZnO) и горния (ZnO:Cu) слой е 80 mm² за всички тествани структури. Получени и изследвани са сензорните свойства на структури с различна дебелина на горния, модифициран с мед слой от ZnO. На Фигура 52 се наблюдават ясно отделните слоеве чист ZnO отдолу и слой от ZnO дотиран с Cu (2 потапяния в зол модифициран с Cu) отгоре отложени върху керамичен субстрат. Филмите са равномерни, наблюдава се типична ганглийна структура на повърхността на филма [67]. Дебелината на ганглиите е от порядъка на 1–2 μm , а тяхната дължина е от порядъка на 10-18 μm . Именно те играят ключова роля при детектирането на газове и бактерии. В присъствие на допант структурата изглежда по-различна от тази на немодифицирания ZnO. На Фигури 53 е показан напречен разрез на тънък филм от ZnO модифициран с мед (при която горния (работен) слой е получен чрез 3 потапяния в модифицирания с Cu зол), наблюдават се ганглии с по-голям размер (2–3 μm , дължина 10-18 μm). От Фигура 53 б) ясно се вижда поплътната структурата отколкото при филма с два модифицирани слоя.

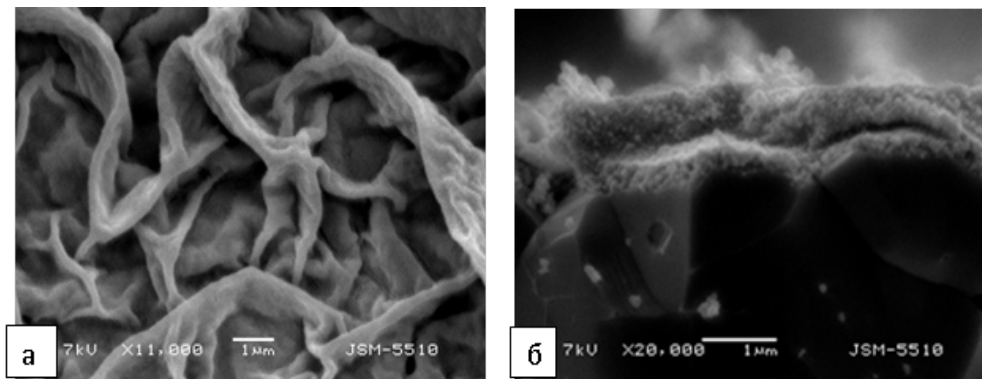


Фигура 52. SEM образи на структури ZnO/ZnO:Cu (3 at% Cu) (получени чрез зол-гел dip-coating) с две потапяния в модифицирания зол, върху керамичен субстрат: а) повърхност на Cu модифициран ZnO слой; б) напречен разрез.

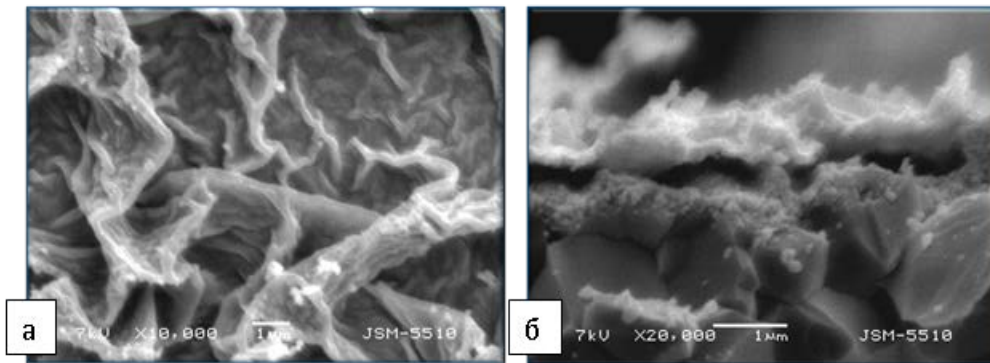


Фигура 53. SEM образи на структури ZnO/ZnO:Cu (3 at% Cu) (получени чрез зол-гел dip-coating) с три потапяния в модифицирания зол, върху керамичен субстрат: а) повърхност на Cu модифициран ZnO слой; б) напречен разрез.

Синтезирани са тънки филми от ZnO модифицирани с 3at % Fe. SEM изображението на повърхността в областта на застъпването между двата слоя е показана на Фигура 54. От снимката ясно се вижда добре развития релеф на повърхността. Именно в тази област адсорбцията на детектирания газ или бактериите трябва да бъде най-висока. На Фигура 55 наблюдаваме плътна, сравнително равномерна, ганглийна структура, с размери на ганглиите: ширина ~ 1-2 μm , дължина ~ 10-18 μm и височина ~ 3 μm . При пробата с три модифицирани слоя структурата не е толкова равномерна, ганглиите са с разнообразни размери (ширина ~ 0,5-3 μm , дължина ~ 10-18 μm), от напречния разрез се вижда и значителната промяна в дебелината на филмите видно от Фигура 55.

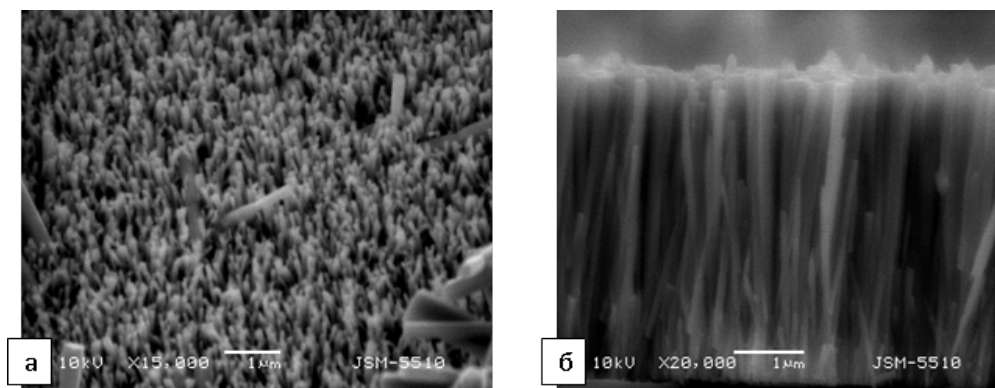


Фигура 54. SEM образи на структури ZnO/ZnO:Fe (3 at% Fe) (получени чрез зол-гел dip-coating) с две потапяния в модифицирания зол, върху керамичен субстрат: а) повърхност на Fe модифициран ZnO слой; б) напречен разрез.



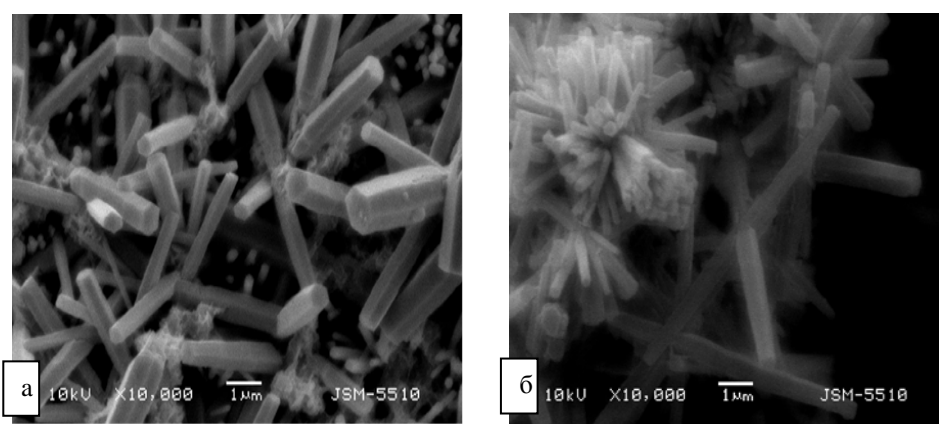
Фигура 55. SEM образи на структури ZnO/ZnO:Fe (3 at% Fe) (получени чрез зол-гел dip-coating) с три потапяния в зола, върху керамичен субстрат: а) повърхност на Fe модифициран ZnO слой; б) напречен разрез.

SEM изображения на ZnO наножички получени по метода на химично отлагане са показани на Фигура 56. Те са с изразена плътна структура. Наножичките са с ориентация по z-оста. С дебелина на слоя $\sim 3 \mu\text{m}$, дължина на наножичките $\sim 3\text{-}3,5 \mu\text{m}$ и диаметър от 200 до 300 nm.



Фигура 56. SEM образи на ZnO наножички върху керамичен субстрат а) повърхност; б) напречен разрез.

Модифицираните ZnO наножички с мед са показани на следващата фигура (Фигура 57). От снимките на пробите с четири потапяния (Фигура 57 а) се вижда, че равномерният и плътен основен слой от наножички от цинков оксид се е запазил, но вече се наблюдават разлики на повърхността на пробата. Това най-вероятно се дължи частично на разтварянето на ZnO наножички при потапянето им в разтвор на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (с рН~6). Най-горната част на слоя от цинков оксид при потапянето му в разтвора на солта се разтваря. Когато пробата се изтегли от разтвора, част от него остава по нея. Затова при изсъхването разтвореният цинков оксид отново кристализира по повърхността на слоя. Той вече не образува подредените в плътен слой наножички, перпендикулярни на повърхността на подложката, а кристализира под формата на острови от цветоподобни структури по повърхността на основния слой. Размерът и количеството на цветообразните структури зависи от броя потапяния и има голямо влияние върху сензорните свойства на получените структури.

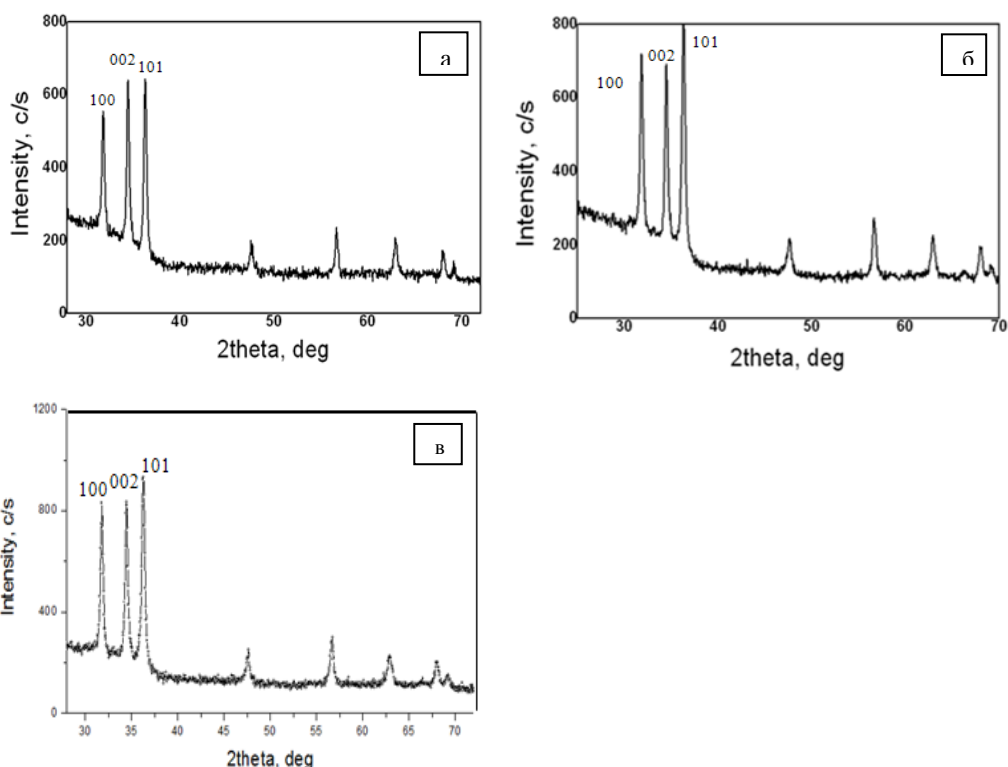


Фигура 57. SEM изображение на повърхността на слой от наножички от ZnO върху керамичен субстрат, модифициран посредством а) 4 и б) 6 пъти потапяне в разтвор на медни катийони при различно увеличени.

На Фигура 57 б) се вижда засилване на тенденцията, забелязана при Фигура 57 а) – повърхността на слоевете е покрита вече почти плътно с цветообразните структури от наножички от цинков оксид, получени вследствие на потапянето на пробите в разтвор на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

V. 2. Рентгенова дифракция (XRD)

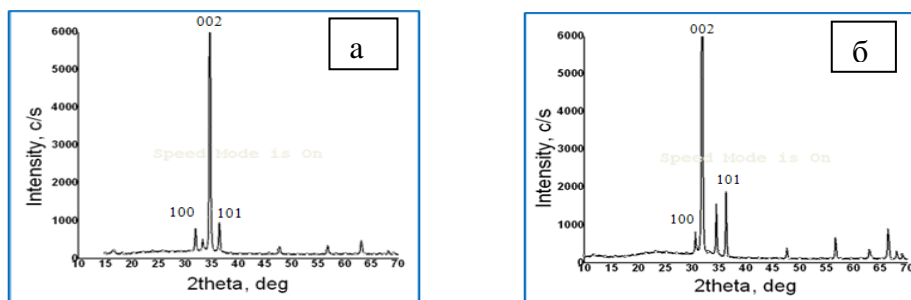
На Фигура 58 а) е представена XRD дифрактограма на тънък филм от ZnO получен по зол-гелна технология. Тя напомня много дифрактограмите от литературата за тънки филми от ZnO [84]. Доказателство за съществуването на ZnO са трите характеристични пика, които отговарят на различните кристалографски ориентации на кристалната решетка от вюрцит. Те са съответно (отляво надясно) (100) - при $2\theta=31.76^\circ$; (002) – при $2\theta=34.39^\circ$; (101) –при $2\theta=36.24^\circ$. Ориентацията на пика (002) означава, че филмите са ориентирани е по *c*-оста. Почти еднаквата височина на пиковите показва, че в образеца съществуват нанокристали с различна ориентация на осите. Големината на тези нанокристали, изчислена по формулата на Шерер е около 30.



Фигура 58. XRD дифрактограма на ZnO тънък слой а), ZnO модифициран с мед б) и ZnO модифициран с Fe в).

С цел да се установи съставът и микроструктурата на изследваните филми от ZnO, дотирани с Cu и Fe, е проведен рентгеново-дифракционен анализ. На Фигура 58 б) и в) са представени рентгеновите дифрактограми на синтезираните модифицирани тънки филми. Бе направен опит да се намерят, макар и малки разлики в полуширините на по-големите пикове, както и в положенията им. За целта пиковите бяха апроксимирани с Гаусова функция. В рамките на експерименталната грешка, не бе намерено никакво различие нито в ширините, нито в ъгловите положения на по-интензивните (три) пика.

На Фигура 59 е представена дифрактограма на ZnO наножички получени по метода на химично израстване от разтвор а) и наножичките от ZnO, потопени 4 пъти в разтвор на медни йони б). Вижда се, че най-силно е изразен вторият пик (002), което потвърждава ориентацията на наножичките от ZnO по оста z. В дифрактограмата не се наблюдават пикове, съответстващи Cu или Cu съединения, поради тяхната ниска концентрация.

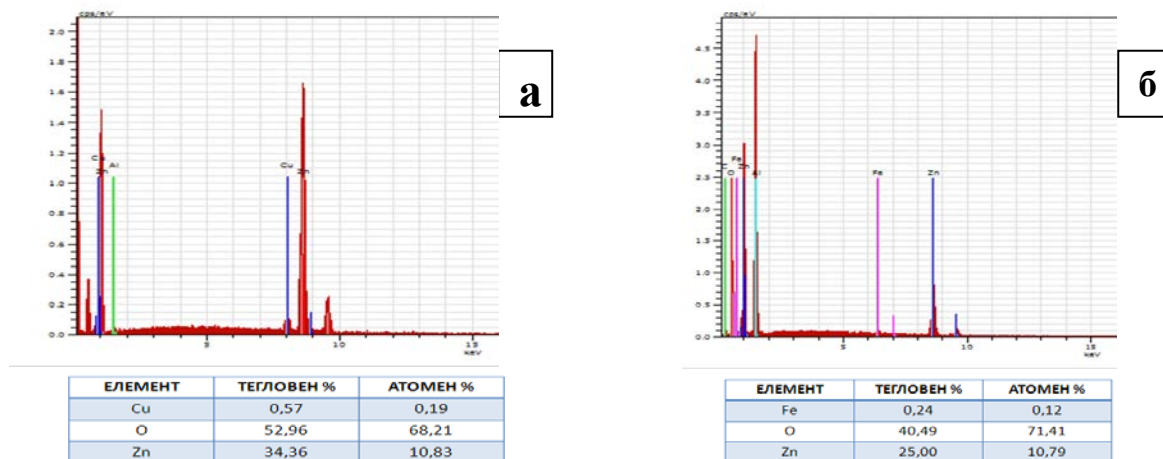


Фигура 59. Рентгенови дифрактограми на тънки филми (получени по метода на химично отлагане) от: а) ZnO наножички б) ZnO наножички модифицирани с Cu.

Резултатите от XRD анализа доказват, че допантите в тази малка концентрация най-вероятно се включват в кристалната решетка на ZnO. Не се забелязват пикове на Cu или нейни съединения. Наблюдава се само промяна в интензитета на пиковете. За по-детайлен анализ сме се насочили към EDS анализа, който е много по-чувствителен метод.

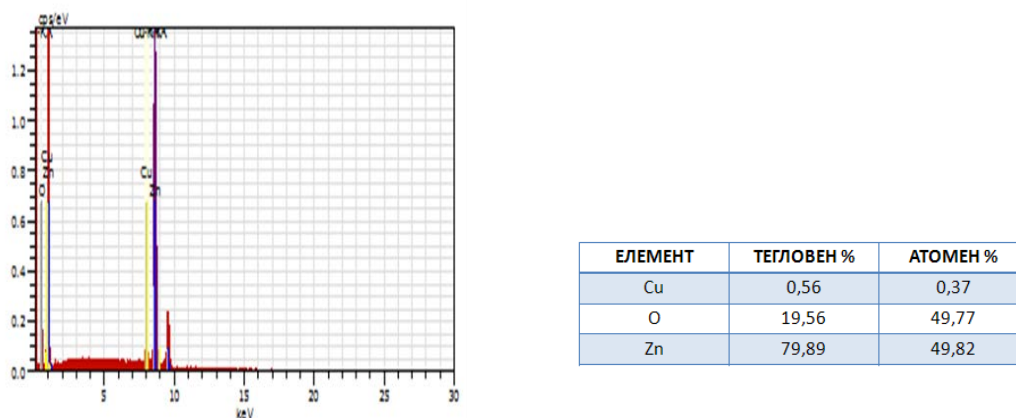
V. 3. Енергийно дисперсионен анализ (EDS)

Проведен е SEM/EDS анализ на всички синтезирани дотирани наноструктури структури от ZnO. Анализът е извършван в тези части на пробите, където има застъпване на слоевете ZnO/ZnO:Fe. На фигура 60 а) са дадени резултати от EDS анализа на тънък филм от ZnO дотиран с Cu 3 at % (с 3 модифицирани слоя), получени по зол-гелна технология б) ZnO дотиран с Fe 3 at % (с 3 модифицирани слоя), получени по зол-гелна технология. На Фигура 60 б) са дадени резултати от EDS анализа ZnO наножички дотирани с Fe. В таблиците са представени данните от количествения елементен анализ на повърхността на пробите.



Фигура 60. а) EDS анализа на тънък филм от ZnO дотиран с Cu 3 at % б) ZnO дотиран с Fe 3 at %.

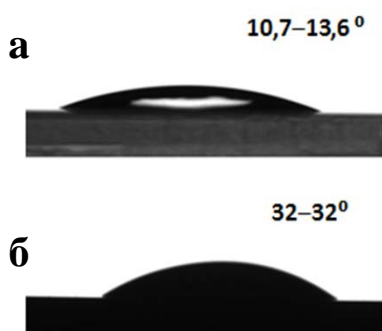
На Фигура 63 са дадени резултати от EDS анализа ZnO наножички дотирани с Cu (с 6 модифицирани слоя).



Фигура 63. EDS анализа ZnO наножички дотирани с Cu (с 6 модифицирани слоя).

V. 4. Контактен ъгъл

В тази глава е изследван контактния ъгъл (θ) на получените наноструктури от ZnO по зол-гелен метод и химично отлагане от разтвор, отложени върху стъклен и или керамичен субстрат. Разгледано е влиянието на субстрата и допантите Cu и Fe в получените различни наноструктури от ZnO. Изследвано е как допантите и промяната на тяхната концентрация влияят върху изменението на контактния ъгъл от една страна и от друга как това изменение влияе върху свойствата на наноструктурите. Избора на подходящ субстрат е много важен за нашето изследване, както бе коментирано в пета глава по-горе. Измерен е контактния ъгъл (θ) на използваните стъклен и керамичен субстрат (Фигура 65).



Фигура 65. Контактен ъгъл (θ) на лабораторно стъкло (ISO-LAB (Germany)) с размери 2.6 x 7.6 cm с дебелина 1 mm а) и керамика тип Rubalit® 710 с размери 0,63/10/20 mm б)

От направеното измерване като цяло може да се каже, че и двата субстрата са хидрофилни и контактния ъгъл при керамиката (32 °) е три пъти по-голям отколкото този измерен при лабораторното стъкло (~12°). Това се дължи на силно изразена кристална зърнеста структура на керамиката.

Измерен е контактния ъгъл (θ) на получените тънки филми от ZnO (получени по зол-гелен метод) и наножици от ZnO (получени по метода на химично отлагане от разтвор), отложени върху стъклена и керамична подложка (Фигура 67).



Фигура 66. Измерване на контактен ъгъл (θ) на тънки филми от ZnO получени по зол-гелна технология, отложени върху лабораторно стъкло а) и керамична подложка б); наножици от ZnO отложени върху лабораторно стъкло в) и керамична подложка г).

Като се сравнят контактните ъгли на наноструктурите получени по двата вида методи се вижда, че субстратът и методът на получаване на структурите влияят върху изменението на контактния ъгъл (θ) показано на таблица 3. Измерен е контактен ъгъл на различни модифицирани ZnO филми получени по двата метода, депозиранни върху и керамична подложка (Фигура 67).

От фотографските образи на Фигура 67 се вижда, че различните структури проявяват различна степен на омокряемост. Добавените допанти също влияят върху промяната на контактния ъгъл (θ) таблица 4. С увеличаване на броя модифицирани слоеве се променя морфологията на структурата от там и техния контактен ъгъл. Всичките наноструктури демонстрират хидрофобност. Висока грапавост на повърхността и ниска свободна повърхностна енергия са характерни за хидрофобните повърхности. Двата теоретични модела (Wenzel модел и модел на Cassie-Baxter) формират основните насоки за изследване на хидрофобни повърхности [68,69].

Таблица 3. Измерване на контактен ъгъл на ZnO филми получени по зол-гелна технология и метод на химично отлагане от разтвор депозирани върху стъклена и керамична подложка.

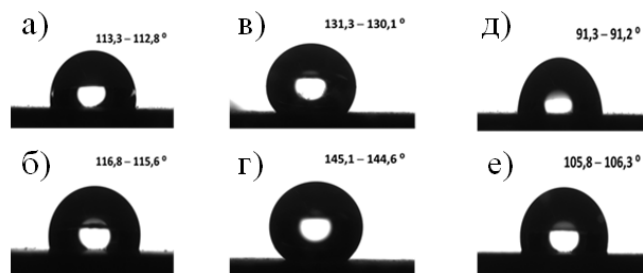
Проба	Контактен ъгъл (θ)	
	R	L
ZnO (sol-gel; стъклена подложка)	113,3°	112,8°
ZnO (sol-gel; керамична подложка)	116,8°	115,6°
ZnO (CBD; стъклена подложка)	114,7°	115,2°
ZnO (CBD; керамична подложка)	118,3°	118,2°

Таблица 4. Измерване на контактен ъгъл на различните модифицирани ZnO филми получени по зол-гелна технология и метод на химично отлагане от разтвор депозирани върху керамична подложка.

Проба	Контактен ъгъл (θ)	
	R	L
ZnO/ZnO:Cu (sol-gel; керамична подложка; 2 - модифицирани слоя)	113,3°	112,8°
ZnO/ZnO:Cu (sol-gel; керамична подложка; 3 - с модифицирани слоя)	116,8°	115,6°
ZnO/ZnO:Cu (CBD; керамична подложка; 4 - модифицирани слоя)	131,3°	130,1°
ZnO/ZnO:Cu (CBD; керамична подложка; 6 - модифицирани слоя)	145,1°	144,6°
ZnO/ZnO:Fe (sol-gel; керамична подложка; 2 - модифицирани слоя)	91,3°	91,2°
ZnO/ZnO:Fe (sol-gel; керамична подложка; 3 - модифицирани слоя)	105,8°	106,3°

Наножичките от ZnO дотирани с мед имат най-голям ъгъл на омокряне, близък до суперхидрофобност. Този факт оказва силно влияние върху техните свойства при детектирането на газове. Добре известно е, че хидрофилността на твърди повърхности е важен фактор и увеличава антибактериалната им активност [86]. Следователно, много слабата хидрофобност на ZnO тънки филми дотирани с желязо, ще бъде преимущество за приложението на тези филми в биосензорни устройства. В допълнение можем да кажем, че получените от нас наноструктури от ZnO получени по зол-гелна технология имат хидрофобен характер, това се дължи на начина им на получаване. Структурите получени при температура по-висока от 400 °C притежават хидрофобни свойства, освен това имат ниска плътност на дефекти на повърхността си и ниска повърхностна свободна енергия.

Хидрофобността на филмите получени по метода на химично отлагане може да се обясни с модела на Cassie-Baxter. Зависимостта на хидрофобността на филмите от ZnO наножички от морфологията им, могат да бъдат обяснени от гледна точка на броя въздушни пространства на тяхната повърхност. Въздухът проникнал на повърхността на филмите влияе на повърхностните им свойства [69,70]. Филмите от ZnO наножички имат висока порьозност, това обуславя високите стойности на контактния ъгъл при тях и хидрофобния им характер [87].



Фигура 67. Фотографски образи тънки филми от ZnO дотирани с 3 at% Cu отложени върху керамична подложка съответно: ZnO/ZnO:Cu с два модифицирани слоя а) ZnO/ZnO:Cu с три модифицирани слоя б); наножички от ZnO модифицирани с CuO отложени върху керамична подложка четири в) и шест модифицирани слоя г); тънки филми от ZnO дотирани с 3 at% Fe отложени върху керамична подложка съответно с ZnO/ZnO:Fe с два д) и ZnO/ZnO:Fe с три модифицирани слоя е).

VI. Приложение

VI. 1. Газов сензор

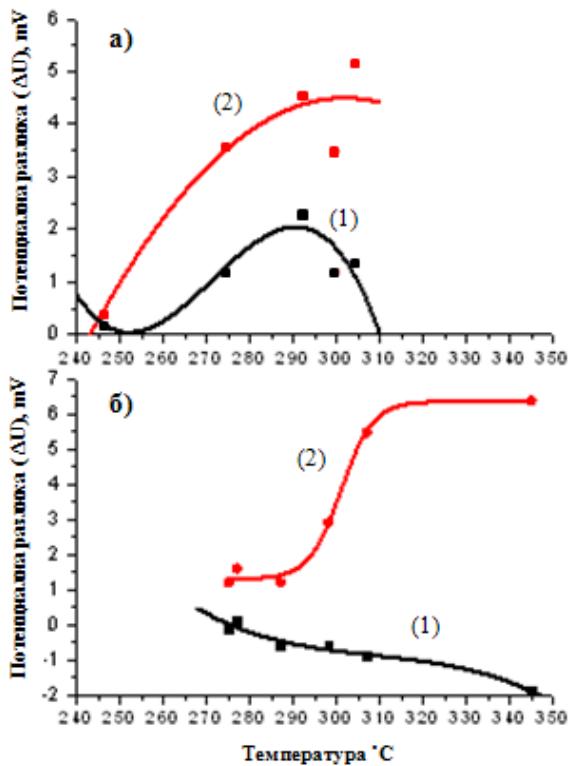
VI. 1.1. Тестване на сензорните свойства на контактни структури на тънък филм от чист ZnO застъпен с модифициран с Cu тънък филм от ZnO (полчени по зол-гел технология)

Проведено е изследване на сензорните свойства на получените наноструктурни слоеве от чист ZnO и модифициран с Cu (получени по зол-гелен метод с различен брой модифицирани слоеве). Изследвана е потенциална разлика (термо-ЕДН) на въздуха и в присъствие на следи от етанолни пари (постоянна концентрация на етанола 1500 ppm), при промяна на температурата (Фигура 68).

За да може да се пресметне концентрацията на етанол в газа в тръбата, трябва да се знае налягането на наситените пари на етанола при конкретните условия (атмосферно налягане и стайна температура). То се пресмята по уравнението на Клаузиус-Клапейрон, записано във вида

$$\ln(P_{\text{етанол}}) = \frac{A}{T_{\text{стайна}}} + B \quad (26)$$

където А и В са коефициенти, изчислени от две двойки таблични стойности за налягането на наситените пари на етанола при различни температури. Знаейки налягането на наситените пари на етанола и атмосферното налягане, може да се пресметне каква част от обема на системата е заета от наситени пари на етанол.



Фигура 68. Температурна зависимост на потенциална разлика за ZnO / ZnO:Cu структури (получени чрез зол-гел технология) с 3 at% Cu в горния слой а) две потапяния; б) три потапяния в модифициран зол, където: ■ ▲ - въздух, ● ▼ пари на етанол с концентрация 1500 ppm.

Както може да се види от Фигура 68 а) и б), на въздух с увеличаване на температурата промяната на потенциалната разлика за двете проби е много различна. При проба с два модифицирани слоя потенциалната разлика първоначално се увеличава с увеличаване на температурата до 290 °C, след това намалява при температура 303 °C. Това може да се обясни със следното уравнение:

$$\Delta U = \Delta U_1 - \Delta U_2 = (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T \quad (27)$$

Където ΔU_2 е потенциалната разлика създадена между „студения и топлия край“ на горния слой на изследваната наноструктура; ΔU_1 е потенциалната разлика образувана между „студения и топлия край“ на долния слой на изследваната наноструктура; α_1 , α_2 са термоелектричен коефициент за горен и долен слой; съответно ΔT е температурната разлика между „студения и топлия край“ на виртуалната термодвойка.

От уравнението (27), може да се види защо стойностите на α_1 и α_2 са отрицателни. Потенциалната разлика се увеличава, когато термоелектричният коефициент α_2 на горния слой се увеличава и е по-голям от термоелектричният коефициент α_1 на долния слой. От физиката на полупроводниците се знае, че термоелектричният коефициент на полупроводникови материали е еквивалентен на:

$$\alpha_i = \frac{k}{e} \left[2 + \ln \left(\frac{N_C^i}{n_i} \right) \right] \quad (28)$$

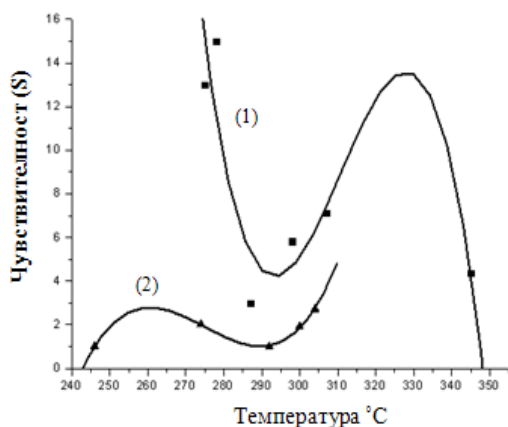
Където N_C^i е плътността на състоянията в зоната на проводимост на ZnO; k е Болцманова константа; e заряд на електрона; n_i електронна концентрация [89]. В уравнението (28) $i = 1$ за долния електрод, $i = 2$ за горния електрод. Също така от уравнението се вижда, че термоелектричният коефициент α_2 на горния слой се

увеличава по абсолютна стойност (става по-отрицателен) с намаляване на концентрацията на електроните върху слоя. С увеличаване на температурата върху горния слой протичат два процеса (i) хемисорбиран кислород захваща електрон от зоната на проводимост и по този начин увеличава електрическото съпротивление на ZnO. При температура под 150 °C доминира адсорбирания кислород в вид на молекулен кислороден йон, а при по-висока температура доминира атомния кислород, който в зависимост от температурата захваща един или два електрона от зоната на проводимост на ZnO. Поради тази причина α_2 на долния слой се увеличава (става по-малко отрицателен), поради което (ii) сумарната потенциална разлика намалява като положителна стойност ZnO е n-тип полупроводников материал. Проводимостта на ZnO нараства с увеличаването на температурата, защото се генерират по-голям брой двойки електрон-дупка. Това ще измени стойността на α_2 на горния слой като по-отрицателна стойност, което ще доведе до нарастване на общата потенциална разлика като положително число (Фигура 68 а).

При проба с три модифицирани слоя потенциалната разлика измерена на въздух има стойност нула до достигане на температура от 277 °C, след което драстично намалява при температура 345 °C (Фигура 68 б). Това също може да бъде обяснено с уравнение (27). От него се вижда, че поради това че стойностите на α_1 и α_2 са отрицателни, потенциалната разлика намалява и има все по-отрицателни стойности, когато термоелектричният коефициент α_1 с нарастване на температурата придобива все по-голяма отрицателна стойност от α_2 , който има неголяма отрицателна стойност с изменение на температурата. Намаляването на потенциалната разлика като отрицателна стойност може да се обясни с това, че при увеличаване на температурата в долния слой се генерират по-голям брой двойки електрон-дупка отколкото в горния слой. Това най-вероятно е свързано с увеличената степен на кристалност на структурата на горния слой с увеличаване на броя на потапянията, което довежда до намаляване количеството на точковите дефекти в слоя, които са основния източник на електрони в чистия ZnO.

В среда от смес на етанолни пари и въздух при постоянна температурата потенциалната разлика винаги се увеличава, като това увеличение става по-голямо с нарастване на температурата, както може да се види от Фигура 68 а,б). Това е така, защото адсорбираният кислород връща електроните, които е захванал обратно в зоната на проводимост, при което се увеличава концентрацията на електроните в горния слой, термоелектричният коефициент α_2 става по-голямо отрицателно число, което довежда до увеличаване на потенциалната разлика като положителна стойност (Фигура 68 а,б).

Измерена е зависимостта на чувствителността на сензора към пари на етанол от температурата за ZnO / ZnO: Cu структури (получени чрез зол-гел dip-coating с 3 at% Cu в горния слой) с 3 at% Cu в горния слой Фигура 69.



Фигура 69. Промяна на чувствителността на ZnO/ZnO:Cu структури (получени чрез зол-гел dip-coating с 3 at% Cu в горния слой) при промяна на температурата; ▲ - две потапяния в зола (2); ■ три потапяния в зола (1).

Чувствителността е пресметната по следното уравнение:

$$S = (\Delta U_{\text{air}} - \Delta U_{\text{ethanol}}) / \Delta U_{\text{air}} \quad (29)$$

Където:

S - чувствителност;

ΔU_{air} - потенциалната разлика измерена в среда от въздух;

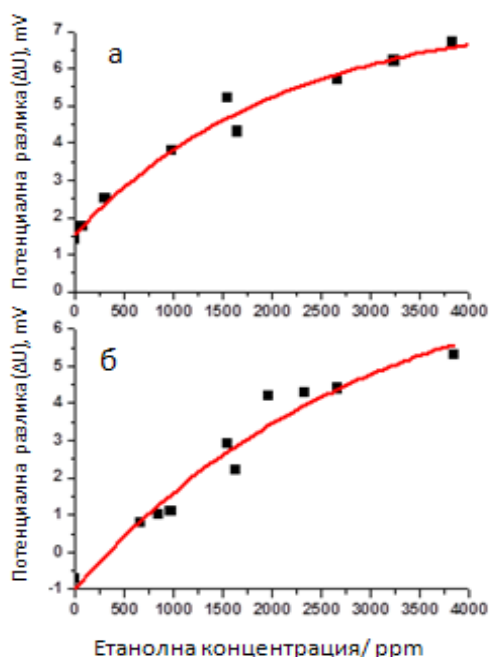
$\Delta U_{\text{ethanol}}$ - потенциалната разлика измерана при определена концентрация на пари от етанол във въздуха.

От фигурата се вижда, че броя модифицирани слоеве влияе на чувствителността. Пробата с три модифицирани слоя показва много по-силна чувствителност в присъствие на етанолни пари. Може да се предположи, че когато дебелината на горния слой на наноструктурата е близък или равен на дебелината на Дебай, то той ще бъде много чувствителен на етанолни пари. В нашия случай не е точно така, защото наноструктурите са с ганглийна структура. При нас, увеличаването на броя модифицирани слоеве увеличава площта на слоя, който взаимодейства с етанолните пари и по-този начин се контролира проводимостта на слоя.

При температурата, при която изследваните проби с различен брой модифицирани слоеве, показаха максимална чувствителност към парите на етанола $T=306\pm 2$ °C и $T=300\pm 2$ °C, е измерена зависимостта на възникващата потенциална разлика като функция от концентрацията на молекулите на етанола. Резултатите за две от пробите са показани на Фигура 70. От фигурата се вижда, че независимо от броя на потапянията, потенциалната разлика се променя нелинейно при промяна на концентрацията на етанолните пари при постоянна температура. Наблюдават се Нернстови криви и увеличаване на потенциалната разлика с увеличаване концентрацията на етанола. Възникналата между горния и долния слой потенциална разлика беше обсъдена по-горе и се описва с уравнението $\Delta U = (\alpha_1 - \alpha_2) \times \Delta T$. Когато заместим в това уравнение съответните уравнения за α_1 и α_2 и предположим, че плътността на състоянията в зоната на проводимост на чист ZnO и модифициран с Cu слоеве са приблизително еднакви, се получава уравнението:

$$\Delta U = \frac{k}{e} \times \ln \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \times \Delta T \quad (30)$$

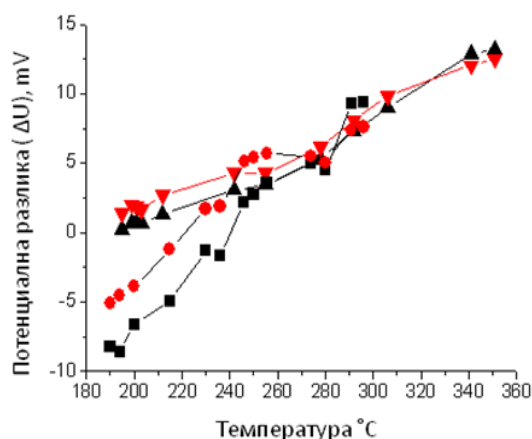
където n_2 и n_1 са концентрациите на електроните в горния (модифициран с мед слой от ZnO) и долния (слой от чист ZnO) слоеве. Концентрацията на електрони n_1 в долния (слой от чист ZnO) не се изменя при детектирането на етанола при постоянна температура, а концентрацията на електроните в горния слой n_2 се мени поради обмена на електрони между слоя и адсорбираният и захванал един или два електрона кислороден йон. По тази причина зависимостта на потенциалната разлика от концентрацията на етанола е логаритмична. Вижда се, че с увеличаването на концентрацията на етанола, се увеличава и потенциалната разлика, като отново при пробата с три потапяния увеличението е по-голямо. И в двата случая се достига до насищане, при пробата с две потапяния по-рано, отколкото при пробата с три потапяния.



Фигура 70. Зависимост на потенциалната разлика като функция от концентрацията на етанола за ZnO/ZnO:Cu структури, получени чрез потапяне на покритата с чист ZnO подложка в зол, съдържащ 3 at% Cu в случай на: а) две потапяния; б) три потапяния в зола.

VI. 1.2. Тестване на сензорните свойства на контактни структури на тънък филм от чист ZnO застъпен с модифициран с Fe тънък филм от ZnO (получени по зол-гел технология)

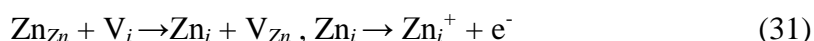
Измерена е температурната зависимост на потенциална разлика за ZnO / ZnO: Fe структури (получени чрез зол-гел dip-coating) с 3 at% Fe в горния слой (с различен брой потапяния), при постоянна концентрация на етанолните пари 1000 ppm Фигура 71.



Фигура 71. Температурна зависимост на потенциална разлика за ZnO / ZnO: Fe структури, в които горния слой е получен посредством потапяне на подложката в зол, съдържащ 3 at% Fe: а) ■, ● – две потапяния в зола; б) ▲ ▼ – три потапяния в зола, на атмосфера и под въздействие на 1000 ppm етанолни пари, съответствено.

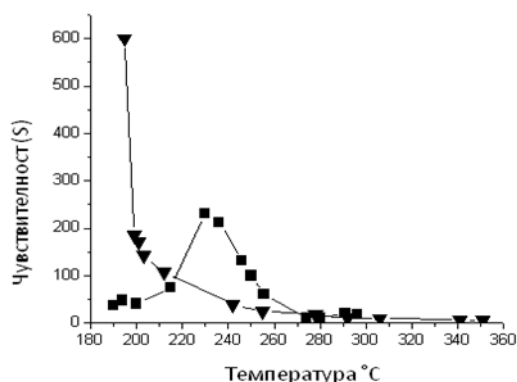
От фигурата се вижда, че потенциалната разлика и за двете проби се увеличава с увеличаването на работната температура. Първата отчетена промяна в потенциалната разлика се регистрира при 190 °C. След тази температура до 255 °C потенциалните разлики за двете проби нарастват практически линейно. При температура 255 °C пробите с различен брой модифицирани слоеве регистрират еднаква потенциална разлика. Това ни дава информация, че след тази температура

броя модифицирани слоеве не влияе върху изменението на потенциална разлика. При температурата над 255 °C реакцията и за двете проби е почти линейна и много близка една спрямо друга. В среда от етанолни пари потенциалната разлика винаги се увеличава с увеличаване на температурата. Молекулите на етанола най-вероятно реагират с еднозарядните Zn^+ катиони, разположени в междувъзловите пространства на кристалната решетка на ZnO. След взаимодействието с молекулите на етанола, тези еднозарядните Zn^+ катиони са заменени с двузарядни Zn^{2+} катиони от регулярните позиции на кристалната решетка на ZnO. Този механизъм на взаимодействие навярно е причината за изменението на междуатомните разстояния в кристалната решетка на ZnO при взаимодействието и с етанол с ZnO модифициран с Fe, наблюдавано от някои автори [89]. Това взаимодействие може да се опише с уравнението [90] :



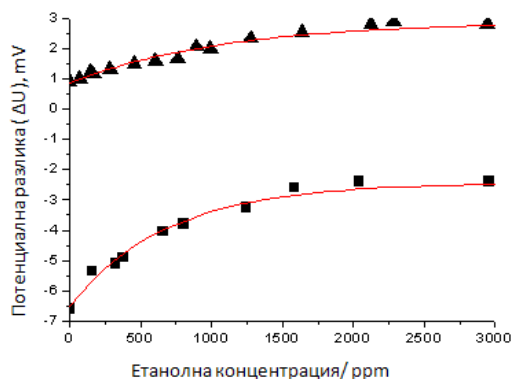
В уравнението: Zn_{Zn} са цинковите катиони в регулярните цинкови позиции; V_i са ваканции в междувъзлията на кристалната решетка на ZnO; Zn_i са цинкови катиони в междувъзлията на кристалната решетка на ZnO; V_{Zn} са цинкови ваканции в регулярните позиции на цинка в кристалната решетка на ZnO; Zn_i^+ са еднозарядни цинкови катиони в междувъзлията на кристалната решетка на ZnO; e^- е електрон, пренесен от валентната зона към зоната на проводимост на ZnO.

От Фигура 72 е пресметната зависимостта на чувствителността на сензора към пари на етанол с концентрация 1000 ppm от температурата за ZnO/ ZnO: Fe структури (получени чрез зол-гел dip-coating) с 3 at% Fe в горния слой, която е показана на Фигура 72. При пробата с два модифицирани с Fe слоя, чувствителността първоначално нараства до 230 °C, след тази температура намалява и се връща в изходна стойност, докато при пробата с три модифицирани слоя чувствителността с увеличаване на работната температура намалява. Това води до извода, че пробите с три модифицирани слоя са много чувствителни и могат да бъдат използвани като сензори при температури близки до 200 °C.



Фигура 72. Зависимост на чувствителността на сензора към пари на етанол от температурата за ZnO / ZnO:Fe структури; ■ два и ▼ три модифицирани слоя при постоянна етанолна концентрация от 1000 ppm.

Следващото изследване, е измерването на потенциалната разлика на ZnO / ZnO:Fe структури при постоянна температура 200 °C като функция от концентрацията на етанолни пари. Резултатите от това изследване могат да се видят на Фигура 73.

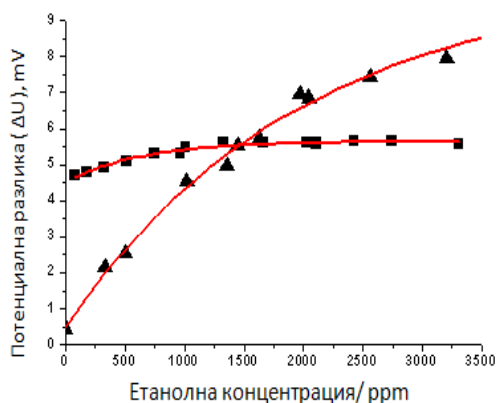


Фигура 73. Зависимост на чувствителността на сензора към пари на етанол за ZnO / ZnO: Fe структури (получени чрез зол-гел dip-coating) с 3 at% при постоянна температура 200 °C като функция от концентрацията на етанолни пари.

VI. 1.3. Тестване на контактни структури на тънък филм от наножички от чист ZnO застъпен с модифициран с Cu тънък филм от ZnO (получени по метода химично израстване от разтвор)

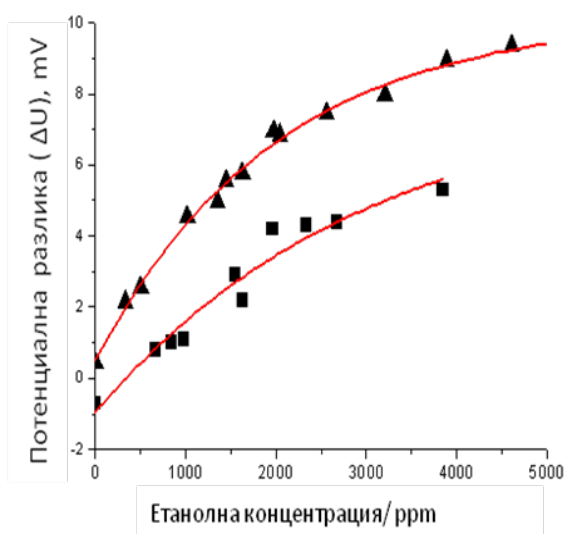
От изследванията на сензорните свойства на структури, получени от чист ZnO и модифициран с Cu, получени по зол-гелен метод бе установено, че получените контактни структури имат достатъчно висока чувствителност при температура, по-ниска от температурата, необходима за работата на сензора, когато се измерва електричното съпротивление (или електропроводимостта) на слоя [91,92,93,94,95,96,97,98,99,100,101,102,103]. С цел, допълнително понижаване на работната температура на конструираните сензорни структури, в следващия етап бяха използвани чисти и модифицирани с CuO наножички от ZnO, получени по метода на химично израстване от разтвор, заради тяхната по-голяма активна повърхност, по-съвършена кристална структура, и дебелина на наножичките, съизмерима с дължината на Дебай (L_D), (за чист ZnO ($L_D(\text{ZnO}) \sim 0,3 \mu\text{m}$ при стайна температура [104]).

Изследвана е зависимостта на структури ZnO/ZnO:Cu като функция от концентрацията на етанола при постоянна температура $T = 268 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Зависимостта, показана на Фигура 74 е свързана с изменението на преноса на зарядите, породен от взаимодействието на различното количество молекули етанол с повърхността на модифицирания с Cu ZnO слой от наножички на получената контактна структура. Концентрацията на молекулите на етанола се изменя от 0 до 3500 ppm при работна температура $T = 268 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Ясно се вижда, че при една и съща работна температура чувствителността на сензорната структура, получена чрез 4 потапяния в разтвор на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ многократно превишава чувствителността на структурата, получена чрез 6 потапяния.



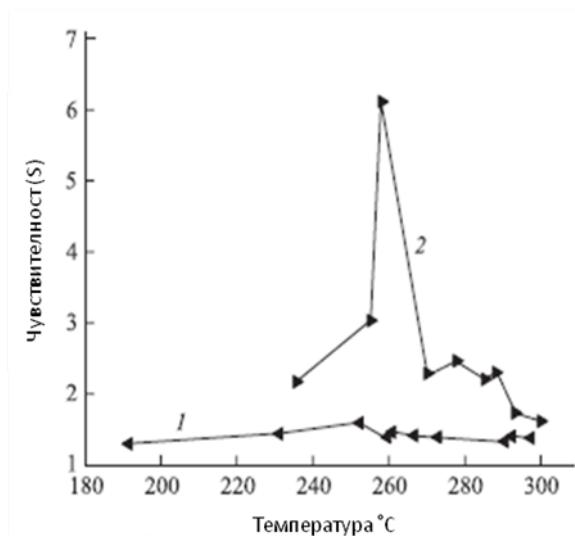
Фигура 74. Зависимост на потенциалната разлика за структури ZnO/ZnO:CuO от концентрацията на молекулите на етанола при температура $T = 268 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$: (▲) модифицирания слой на структурата е получен в резултат на 4 потапяния в разтвор от $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; (■) модифицирания слой на структурата е получен в резултат на 6 потапяния в разтвор от $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Интересно е да се сравнят зависимостите на потенциалната разлика от концентрацията на етанола за структурите от слоеве от наножички с тези на наноструктурирани слоеве, получени по зол-гелен метод. Това е показано на Фигура 75 за една и съща температура на детектиране. Както се вижда от фигурата, чувствителността на пробата, получена чрез модифициране на слоя от наножички от ZnO с CuO, е по-голяма от тази на структурата, получена от чист и модифициран с Cu слоеве от ZnO, получени по зол-гелния метод. Освен това в случай на структурите, получени от модифицирани с CuO слоеве от наножички, максимумът на чувствителността на сензора се измества до 260 °C, което е значително по-ниска работна температура от 275 °C, при която структурите на основата на модифициран ZnO с Cu имат максимална чувствителност към парите на етанола.



Фигура 75. Зависимост на потенциалната разлика за структура от слоеве от наножички ZnO/ZnO:CuO, получена с помощта на 4 потапяния в разтвор на меден нитрат (▲, горната крива) и структура ZnO/ZnO:Cu от слоеве, получена по зол-гел метод, горният слой на която е получен чрез 3 потапяния в зол, съдържащ 3 at. % Cu (■, долната крива) при температура на детектиране 270 °C.

На Фигура 76 е представена зависимостта на чувствителността на пробите към пари на етанол от температурата. Максимумът на чувствителност за проба с четири потапяния е при ~ 256 °C, за проба с шест потапяния е при ~ 250 °C. Чувствителността на проба с четири потапяния е значително по-висока от тази на проба с шест потапяния.



Фигура 76. Зависимост на чувствителността на сензора към пари на етанол от температурата за ZnO / ZnO: Cu структури: 1) с 4 потапяния 2) с 6 потапяния в разтвор на Cu(NO₃)₂.

VI. 1.4. Математичен модел описващ работата на структура на базата на тънък филм от чист ZnO застъпен с модифициран с Fe тънък филм от ZnO получен по зол-гелна технология

Измерваната потенциална разлика, която се изменя в присъствието на етанолни пари може да бъде описана чрез уравнението, получено на основата на теорията на термоелектричеството:

$$\Delta U = \frac{k}{q} \times \ln\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \times \Delta T \quad (32)$$

където k е константа на Болцман; q е зарядът на електрона; n_2 и n_1 са съответно концентрациите на електроните в горния (ZnO:Fe слой) и долния (чист ZnO слой) на гореспоменатата структура; ΔT е температурната разлика между температурата на горещия край (структурата ZnO/ZnO:Fe) и температурата на студения край (проводниците, свързващи сензорната структура с волтметъра, измерващ потенциалната разлика ΔU възникваща в ZnO/ZnO:Fe структурата) на получената по този начин виртуална термодвойка.

Въз основа на данните получени от изследването на газочувствителните тънки филми от ZnO/ZnO:Fe спрямо пари от етанол е създаден физико-химичен математически модел. При неговата разработка са взети в предвид следните приближения:

- Дебелината h_1 на долния слой от ZnO е много по-голяма от дебелината на Дебай ($h_1 \gg L_D$);
- Дебелината h_2 на горния, работен слой ZnO:Fe е много по-малка от дебелината на Дебай ($h_2 \ll L_D$);
- Слойът ZnO:Fe е непрекъснат плътен слой.

Приетите приближения позволяват да се приеме, че общата концентрация на носителите на заряда n_1 в долния слой от чист ZnO слой ще се променя незначително по време на адсорбцията на молекулите на етанола върху повърхността на горния слой от ZnO:Fe. Това предположение ни дава правото да приемем че концентрацията на електроните в долния слой се изменя незначително при адсорбцията на молекулите на етанола върху ZnO/ZnO:Fe структурата ($n_1 = \text{const}$). От приетите по-горе опростявания следва, че в енергетичната зонна диаграма на горния ZnO:Fe слой няма да има изкривяване на приповърхностните енергетични зони. В такъв случай по време на адсорбцията на молекулите на етанола върху ZnO:Fe слоя няма да има градиент на концентрацията на носителите на заряди перпендикулярно на дебелината на слоя.

Потенциалната разлика ΔU измерена по време на нагряването на ZnO/ZnO:Fe структура може да се изчисли чрез уравнение (32). Като се имат предвид казаните по-горе приближения, потенциалната разлика ще бъде пропорционална на логаритъм от концентрацията на елетроните в горния, ZnO:Fe слой ($\Delta U \sim \ln(n_2)$). За определяне на концентрацията на електроните n_2 в горния слой ZnO:Fe като функция от концентрацията на етанола, изразена като парциално налягане на парите на етанола, бе разгледано уравнението за електронеутралност в горния ZnO:Fe в първия случай, когато се извършва едновременно адсорбция на молекулите на етанола и кислорода. За съставеното уравнение на електронеутралност в случай на едновременна адсорбция на молекулите на етанола и кислорода, трябва да се вземе предвид, че всяка хемисорбирана на повърхността на слоя молекула кислород захваща един електрон от зоната на проводимост на

ZnO и всяка молекула етанол се адсорбира на повърхността на слоя посредством отдаване на един електрон във валентната зона на ZnO:

$$n_2V + N_a^-S = N_dV + N_D^+S \quad (33)$$

където V е обемът на слоя; N_a^- е плътността на кислородните йони адсорбирани на повърхността на слоя; S е площта на повърхността на слоя; N_d е концентрацията на Fe йони в слоя; N_D^+ е плътността на положително заредените молекули на етанола, адсорбирани на повърхността на слоя. Приемайки, че $V = Sh_2$, ще се получи:

$$n_2h_2 + N_a^- = N_dh_2 + N_D^+ \quad (34)$$

Във втория възможен случай се приема, че всяка етанолна молекула реагира с един цинков катион от междувъзлията на кристалната решетка на ZnO. В този случай, цинков катион от възлите преминава в междувъзлията:

$$nV + N_a^-S = N_dV + Zn_i^+V \quad (35)$$

където Zn_i^+ е концентрацията на цинковите катиони в междувъзлията на кристалната решетка на ZnO. Трябва да се отбележи, че за удобство се приема, че броя на цинковите катиони в междувъзлията ще бъде равен на хемосорбиралите молекули етанол на повърхността:

$$Zn_i^+V = N_D^+S \quad (36)$$

След, което:

$$\begin{cases} nV + N_a^-S = N_dV + Zn_i^+V, \\ Zn_i^+V = N_D^+S \end{cases} \quad (37)$$

Ще бъде трансформирано, подобно на уравнение (34):

$$nV + N_a^-S = N_dV + N_D^+S \quad (38)$$

Концентрациите на заредените частици N_a^+ и N_D^+ са свързани с общия брой от етанолни N_D и кислородни N_a молекули върху повърхността на ZnO:Fe слой, чрез разпределението на Ферми-Дирак:

$$N_a^- = \frac{N_a}{1 + 0.5 \exp(E_F - E_a/kT)}$$

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + 2 \exp(E_F - E_D/kT)} \quad (39)$$

Където, E_F е нивото (енергия) на Ферми в енергетичната зонна диаграма ZnO; E_a и E_D са йонизационните енергии на акцепторните и донорните нива в ZnO. За опростяване се приемат следните обозначения:

$$\alpha = N_c \exp\left(\frac{E_c - E_a}{kT}\right), \quad \beta = N_c \exp\left(\frac{E_c - E_D}{kT}\right) \quad (40)$$

Където, E_c е енергията на дъното на зоната на проводимост. Имайки в предвид горните уравнения, за уравнение (34) се получава:

$$\frac{N_a}{1 + (2\alpha/n_2)} - \frac{N_D}{1 + (2n_2/\beta)} = (N_D - n_2)h_2 \quad (41)$$

Уравнението за баланса на кислородни и етанолни молекули на повърхността на ZnO:Fe слой, може да се опише по следния начин:

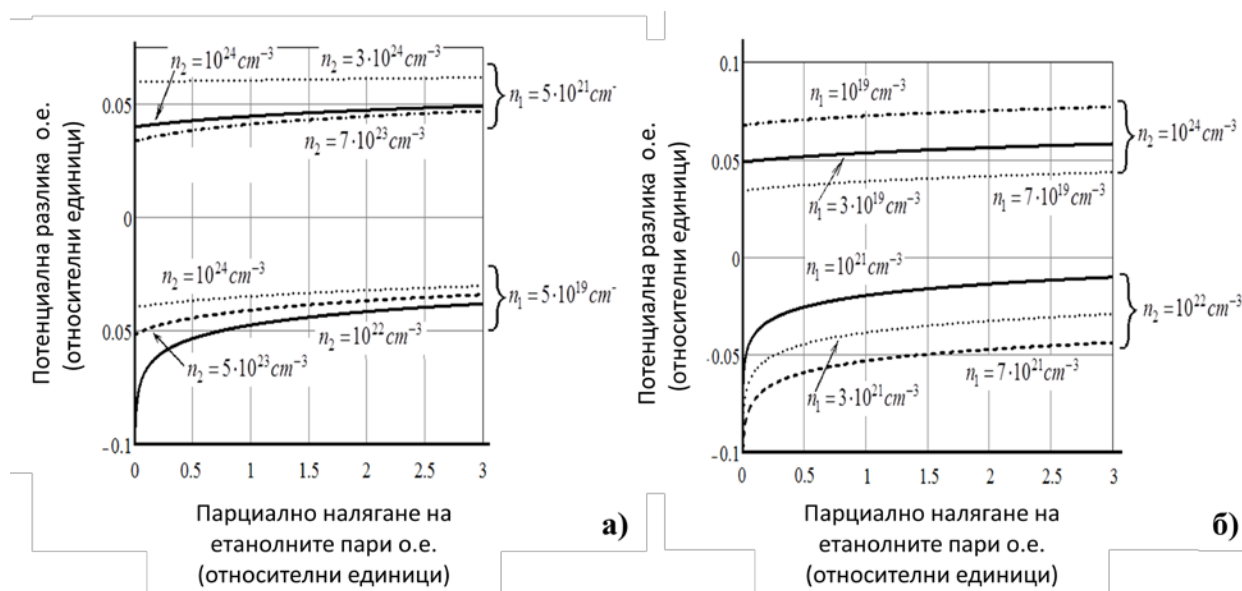
$$\begin{cases} p_a(N_s - N_a - N_D) = \frac{2\alpha}{n_2} \frac{N_a}{1 + (2\alpha/n_2)} \\ p_D(N_s - N_a - N_D) = \frac{2n_2}{\beta} \frac{N_D}{1 + (2n_2/\beta)} \end{cases} \quad (42)$$

Където, P_a и P_D са парциалното налягане на кислородните и етанолните молекули, нормирани посредством величината $(\nu \cdot \exp(-Q/kT)/\psi)$, където ν е вибрационната честота на фононите; Q топлината на десорбция на съответните газови молекули; Ψ е кинетичен коефициент на изотермата Лангмюир, N_s е броя на свободните адсорбционни позиции върху повърхността. От решаването на системата от уравнения (42), се получава уравнението:

$$p_D = \frac{-p_a n_2^2 + \eta_1 n_2 + \eta_2}{2p_a n_2^2 + \eta_3 n_2 + \eta_4} n_2 \quad (43)$$

където, η_1, η_2, η_3 и η_4 са коефициенти, независещи от налягането на етанолните пари в сместа от етанолови пари и въздух, въздействаща на ZnO/ZnO:Fe пробата. От анализирането на уравнение (43) става ясно, че е невъзможно изразяване на концентрацията на носителите на заряди посредством парциалното налягане на парите на етанола. Поради тази причина с помощта на математически числови методи е пресметната функцията $\Delta U = f(P_D)$ използвайки уравнения (32) и (43). Изчисляването на измерваната от нас потенциалната разлика като функция от парциалното налягането на етанолните пари в случай на различна концентрация на заряди в горния и долния слой на структурата ZnO/ZnO:Fe, може да се види на Фигура 77, а) и б) съответно. От фигурата се вижда, че потенциалната разлика на структурата се променя нелинейно с увеличаване на концентрацията на етанолните пари. Тази нелинейност зависи силно от стойностите на концентрацията на електроните в горния и долния слой на изследваната ZnO/ZnO:Fe структура и от

отношението на концентрацията на електроните в двата слоя. Теоретичните резултати потвърждават получените от нас експериментални данни, че измерената потенциална разлика може да има положителни и отрицателни стойности в зависимост от стойността на концентрациите на електроните в долния и горния слой и в зависимост от отношението помежду им.



Фигура 77. Изменение на потенциалната разлика в зависимост от парциалното налягане на етанолните пари в контактните структури ZnO/ZnO:Fe при две различни постоянни концентрации на носители на заряди в долния слой и променлива концентрация в горния а); при променлива концентрация на заряди в долния слой и постоянна (две стойности) в горния б).

VI. 2. Антибактериално действие

Една от целите ни е създаването на твърдотелни сензори на основата на тънки филми от цинков оксид, с които да бъдат регистрирани различни бактерии във въздушна фаза. Тази задача може да бъде решена благодарение на двойствената природа на цинковия оксид, който е от една страна полупроводников материал, притежаващ необходимите електрични свойства за сензор за органични молекули, а от друга страна е с подчертано бактерицидно действие. Взаимодействието между тънки филми от ZnO и бактерии е следващата важна стъпка по пътя на създаването на сензора за бактерии. На първия етап от изследванията са използвани филми с проста структура, съставени само от един слой от изучавания материал. Поставената цел бе да се установи дали цинковият оксид подтиска или стимулира растежа на бактериите във времевата скала на експеримента (няколко часа). Такива изследвания се налагат поради липсата на данни в литературата за такива взаимодействия на бактерии с тънки филми от ZnO. Това, което широко се среща в литературата е изследване на антибактериалния

ефект на наночастици от цинков оксид във водна суспензия – една напълно различна система. Наличието на специфични взаимодействия тънък филм-бактерия, би довело до промяна на заряда върху филма, а оттам и потенциалната разлика, която се измерва с газовия сензор. При отсъствие на такива взаимодействия, бактериите ще се регистрират просто като органични частици с определена концентрация, както в случая на парите етанол.

За реализиране на поставената цел бяха направени:

- Тънки филми от ZnO върху различни субстрати с помощта на различни методи:
 - (i) химично отлагане от разтвор (CBD),
 - (ii) зол-гелна технология (SGDC),
 - (iii) магнетронно разпръскване (MS), при атмосфера от Ar (0.5 Pa) Ar (0.5 Pa +H₂ (0.1 Pa).

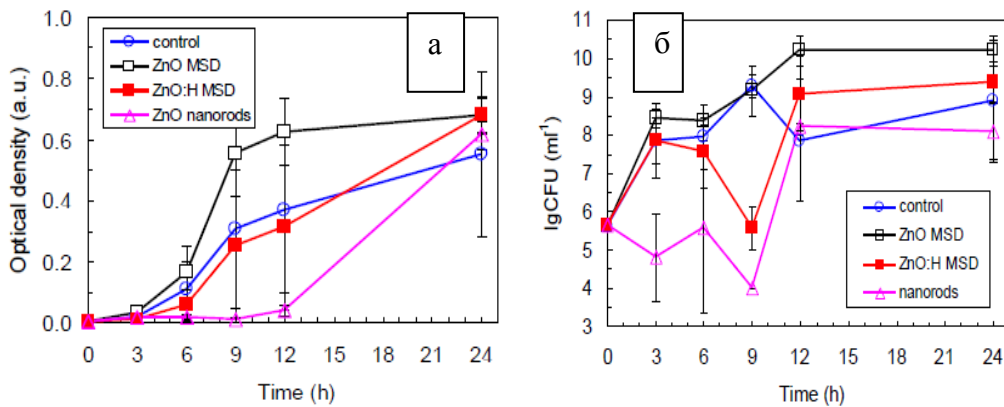
За трите метода са използвани стъклени подложки.

- За целта на изследването са използвани грам-отрицателни бактерии *Pseudomonas putida* (ATCC 12633, като чувствителен стандарт в международния тест за качество на водите, ISO 10712:1995) и грам-позитивни бактерии *Bacillus cereus* ATCC11778 [105]. Те са избрани за оценка на токсичността на тънки филми от ZnO, изготвени по гореизброените методи. Изследван е ефекта на хранителната среда (бедна или богата), върху токсичността на изследваните тънки филми.

За да се изследва бактерицидният ефект на ZnO филми получени по различни методи първо е направен токсичен тест с бактерията *Pseudomonas putida*, като са използвани два вида хранителна среда: обогатена хранителна среда ISO 10712 и бедна синтетична среда ISO 10712. Тънките филми ZnO са стерилизирани с етанол и поставени в хранителната среда. Експеримента е проведен на тъмно и на светло, като е използвано нагряване и центрофуга Certomat® при скорост 150-170 rpm, и температура 25°C за *Pseudomonas putida* и 30°C за *Bacillus cereus*. Пробите на бактериални култури с ZnO тънки филми и контролния експеримент са взети на 3, 6, 9, 12 и 24 h. Използвани са два различни микробиологични подхода за тестване: количествено определяне чрез директно броене с флуоресцентен микроскоп Leika DM 5500B и чрез класическо култивиране в подходяща хранителна среда. Резултатите са обработени с различни статистически методи и програми и показват бактерицидният ефект на тънките филми от цинков оксид.

Тънки филми ZnO получени чрез магнетронно разпръскване имат гладка повърхностна морфология и поради тази причина бактериалните клетки не могат да влязат в контакт с тънкия ZnO слой.

На Фигура 79 е представена оптичната плътност на слоя бактерия *Pseudomonas putida* и *Bacillus cereus* спрямо времето на инкубация на бактериите в присъствие на ZnO тънки филми получени по гореописаните методи. Бактериалният растеж в присъствие на ZnO наножички се инхибира с времето. Резултатите за *Bacillus Cereus* са различни от тези за *Pseudomonas putida*. ZnO тънки филми са по-ефективни за унищожаване на грам-положителни бактерии, отколкото за грам-отрицателните, защото грам-положителните бактерии имат опростена структура на клетъчната мембрана. Експерименталните резултати доказват тази разлика.



Фигура 79. Бактерициден ефект на ZnO тънки филми получени чрез различни методи върху спрямо бактерия от вида *Pseudomonas putida* а). Оптична плътност при бактерия от вида *Bacillus cereus* б).

Влиянието на хранителната среда върху тънки филми от ZnO е изследвано чрез проследяване на дебелината на тези филми с времето.

Установено е, че:

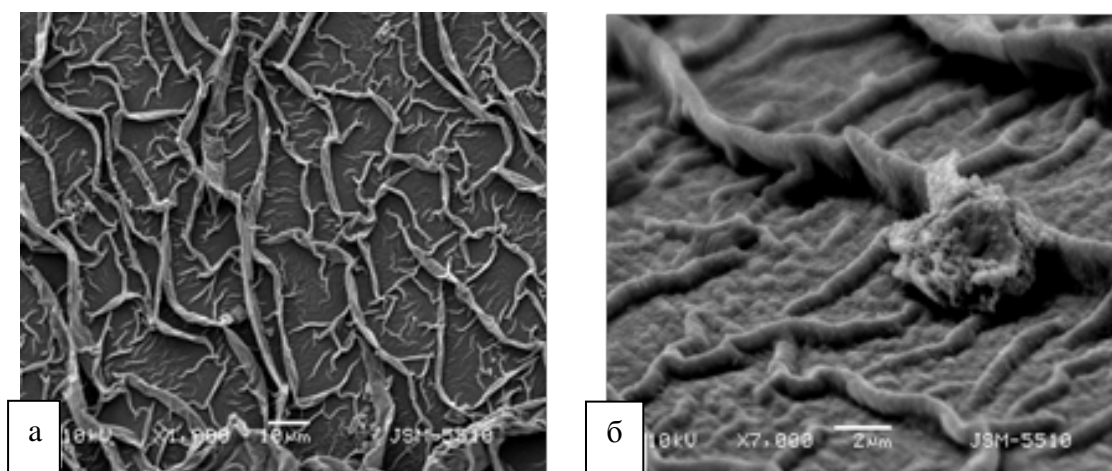
1. Подложка с тънък филм от ZnO, престояла 24 h в хранителна среда с бактерии от род *Pseudomonas putida* при 25-26 °C и средно разбъркване от 180-190 оборота в минута има средна дебелина на филма 780 nm. Филмът не е промиван след изваждане от средата с бактериите, а само изсушен на температура от 300 °C.

2. Подложка с тънък филм от ZnO, престояла 24 h в хранителна среда с бактерии от род *Pseudomonas putida* при същите условия (както предишната) и промита след това за 1-2 минути със силна струя течаща студена вода. Средната дебелина на филма е 556 nm.

3. Подложка с тънък филм от ZnO, престояла 24 h в хранителна среда с бактерии от род *Pseudomonas putida* при същите условия (както предишните две) и промита след това за 10 s с течаща вода и етанол и изсушена на температура от 70 °C. Филмът е със средна дебелина 830 nm.

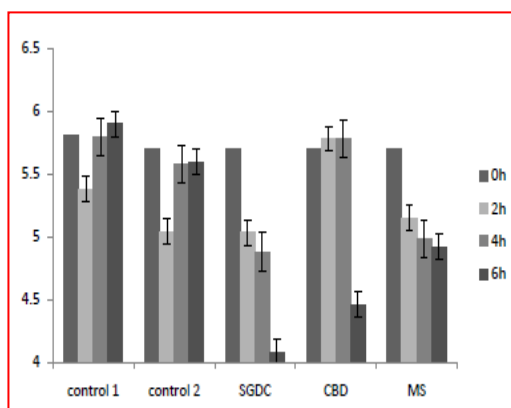
Не се отчита значителна промяна в дебелините на ZnO тънки филми, от което следва, че не дебелината, а повърхностната морфология на филмите е важна за антибактериалния им ефект. Най-силен бактерициден ефект показва филмът, получен чрез зол-гелна технология. Филми от цинков оксид с неравна повърхност имат бактерициден ефект, докато филмите, получени чрез магнетронно разпрашаване не показват подобен ефект върху изследваните бактерии [106,107,108].

Изследвано е взаимодействието на тънките филми от ZnO получени чрез зол-гелна технология с бактерии от вида *Pseudomonas putida* в суспензия съдържаща бактериални клетки с концентрация от 10^5 до 10^8 /ml (ISO 12072). Филмите са престояли в бактериалната суспензия период от 24 h, след което са изсушени при стайна температура и са съхранени в стерилни съдове в продължение на един месец. Тънките филми от ZnO са промити с дейонизирана вода и изсушени при стайна температура. Така приготвените филми са изследвани със SEM (Фигура 80). Дебелината на филма е ~ 1 μ m. При 1000 пъти увеличение на Фигура 80 а) не се забелязват цели бактериални клетъчни структури. При изображението с увеличение 7000 пъти Фигура 80 б) се забелязва умряла бактериална клетъчна структура.



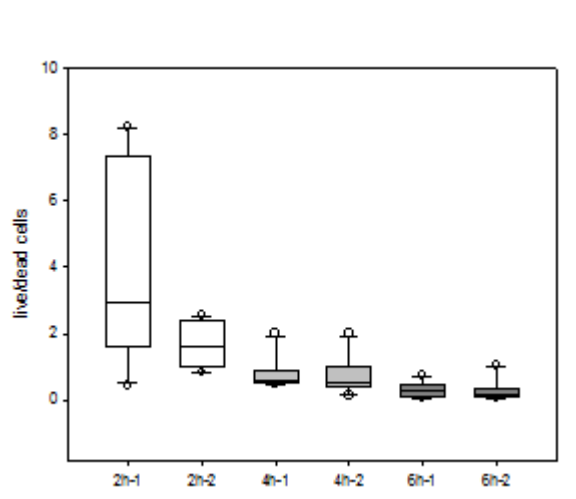
Фигура 80. SEM изображения на тънък филм от ZnO получен чрез зол-гел dip-coating след неговото взаимодействие с бактерии от вида *Pseudomonas putida* а) ниско увеличение X1000; б) високо увеличение X7000.

Изследвано е съотношението живи/мъртви клетки върху повърхността на тънките филми от ZnO получени по три различни метода. Филмите получени чрез зол-гелна технология имат най-силно деструктивно действие докато тези, получени чрез магнетронно разпръскване имат най-слабо антибактериално действие (Фигура 81).



Фигура 81. Съотношението между живи/ мъртви клетки върху повърхността на ZnO тънки филми получени чрез зол-гел dip-coating (SGDC), химично отлагане от разтвор (CBD) и магнетронно разпръскване (MS) в продължение на експеримента (6 h) във водна суспензия.

Детайлно е изследвано съотношението живи/мъртви клетки върху повърхността на тънките филми от ZnO получени по зол-гелна технология за период от време 6 h Фигура 82. От фигурата се вижда, че филмите имат много силно деструктивно действие спрямо бактерии от вида *Pseudomonas putida*.



Фигура 82. Съотношението между живи/ мъртви клетки върху повърхността на ZnO тънки филми получени чрез зол-гел dip-coating в продължение на експеримента (6 h) във водна суспензия.

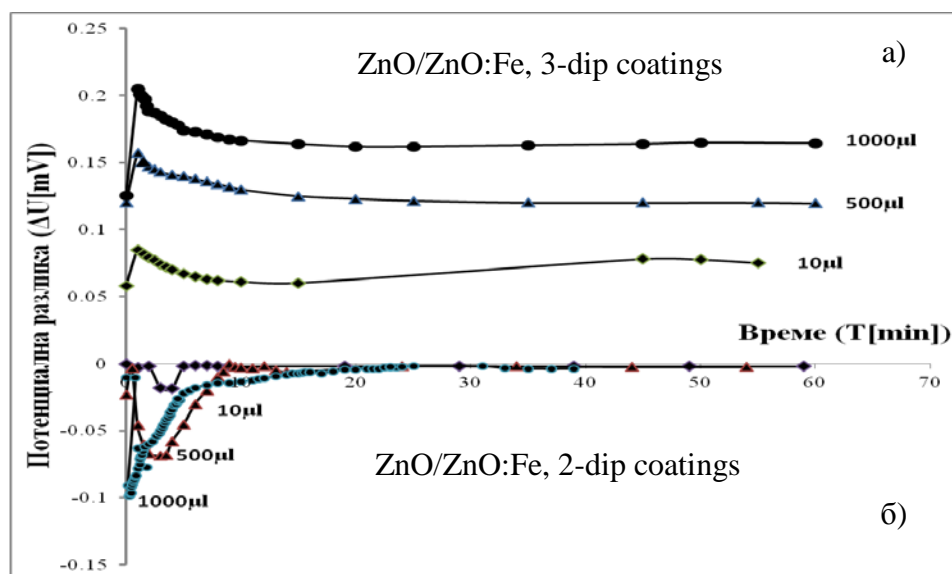
Експериментите показаха, че филмите, получени с химични методи (зол-гел или химично отлагане) са токсични за бактериалната суспензия, най-малкото в началните стадии на експеримента. Което означава, че начинът на получаване на филмите има значение за тяхното въздействие върху бактерии. Този факт ще повлияе, вероятно и върху изпълнението на съответния сензор за бактерии. Поради тази причина ние ще проведем по-нататъшни изследвания с нанопилмите получени по зол-гелната технология.

VI. 3. Експериментално измерване на термоелектрична потенциална разлика, възникваща в двуслойните структури при въздействие с бактерии

Пригответените филми от чист и модифициран ZnO с Fe тънки филми по зол-гел метод и техните сензорни свойства по отношение на етанолни пари са представени и описани в седма глава. Тези нанопилми показаха най-висока чувствителност при най-ниска работна температура. Също така от измерването на контактния ъгъл на всички получени структури, стана ясно че по-добро биологично приложение ще имат структурите с най-малко изразен хидрофобен характер. Именно за това ние избрахме модифицираните нанопилми ZnO с Fe получени по зол-гелен метод за тестването им като сензорни структури при сензор за бактерии (описан в трета глава). Измерванията са проведени в проточен поток от сух и влажен въздух, както и при впръскването на бактериална суспензия от *Pseudomonas putida*, KT2440. Измерванията са направени след най-малко един час загряване на апаратурата до 36-37 °C и стабилизиране на показанията на уредите. Някои от най-представителните резултати за изменението на възникващата в контактните структури потенциална разлика при впръскване на различно количество бактериална суспензия са изобразени на Фигура 83.

Представените резултати показват, че изменението на потенциалната разлика на изследваните ZnO/ZnO:Fe контактни структури зависи от количеството на бактериална суспензия. Освен това, реакцията на сензорните структури на бактериални клетки зависи от структурата на горния (работен) слой, чиято морфология се изменя драстично в зависимост от броя на потапянията в модифицирания с Fe зол. Вижда се че при ZnO/ZnO:Fe контактната структура, чиито горен (работен слой) е получен чрез три потапяния в Fe съдържащия зол, потенциалната разлика има положителна стойност и се увеличава като такава при впръскването на различно количество бактериална суспензия (горната част на Фигура 83). При ZnO/ZnO:Fe контактната структура, чиито горен (работен слой) е получен чрез две потапяния в Fe съдържащия зол, потенциалната разлика има

отрицателна стойност и се увеличава по абсолютна стойност при впръскването на различно количество бактериална суспензия (долната част на Фигура 83).



Фигура 83. Изменение на потенциалната разлика при впръскване на различно количество бактерии във вид на бактериална суспензия (10^8 /ml CFU) за ZnO/ZnO:Fe контактна структура, чиито горен (работен слой) е получен чрез: а) три потапяния в Fe съдържащия зол (горната част на фигурата); б) две потапяния в Fe съдържащия зол (долната част на фигурата).

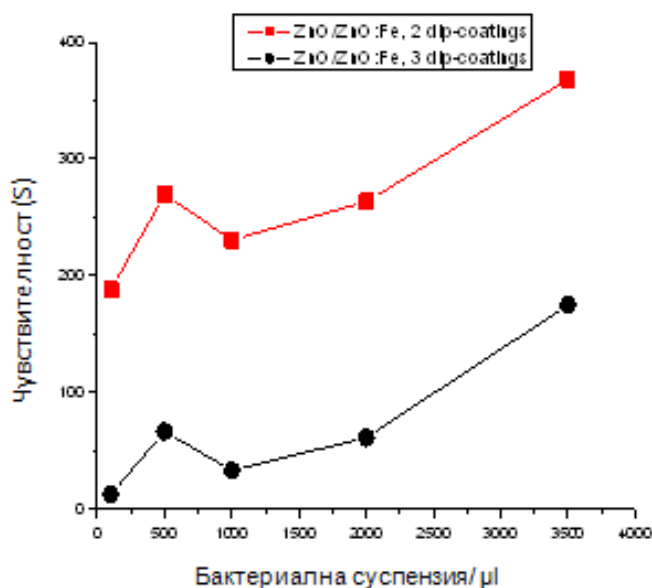
В настоящия етап може да се твърди, че е създаден бактериален сензор, който има чувствителност към присъствието на биологични обекти в аерозола, разпръскван над филма. Реакцията на сензора спрямо присъствието на бактерии е много бърза, в рамките на 10 min стойностите се връщат в изходно положение. Дори и в този вариант структурите, получени от застъпването на чист и модифицират с желязо тънки филми от цинков оксид биха могли да се прилагат за изследване на чистотата на въздуха в обществени сгради, или като сензори в климатици. Те биха показвали само наличието на бактерии в аерозола, но не са достатъчно селективни за детекция на потенциално опасни или патогенни микроорганизми, което е предмет на наши бъдещи изследвания. Тези предварителни изследвания са показателни за възможното приложение на структурите, получени от застъпването на чист и модифицират с желязо тънки филми от цинков оксид като селективен бактериален сензор, ако към повърхността на горния (работен) слой се добавят антитела или други чувствителни към определен вид бактерии молекули.

На кривите на Фигура 83 е пресметната чувствителността на сензорната структура ZnO/ZnO:Fe в зависимост от количеството на бактериалната суспензия и е показана на Фигура 84.

Чувствителността на филмите е пресметната по следната формула:

$$\Delta S = [(\Delta U_{\text{air}} - \Delta U_{\text{bac}}) / \Delta U_{\text{air}}] \times 100 \quad (44)$$

Където ΔS е чувствителност на сензорната структура; ΔU_{air} – потенциалната разлика на ZnO/ZnO:Fe структурата на въздуха; ΔU_{bac} – потенциална разлика на ZnO/ZnO:Fe структурата в присъствието на бактерии.



Фигура 84. Чувствителност на филми ZnO/ZnO:Fe получени по зол-гелен метод структури, като при които горният слой е получен посредством две и три потапяния в модифицирания с Fe зол.

Ако се сравни чувствителността на тези две структури към бактериите с чувствителността им към етанолните пари, която е показана в съответната глава на дисертацията се вижда ясно, че чувствителността към бактерии и етанолни пари на ZnO/ZnO:Fe структурата, при която горният слой е получен посредством две потапяния в модифицирания с Fe зол е многократно по-висока от чувствителността на ZnO/ZnO:Fe структурата, при която горният слой е получен посредством три потапяния в модифицирания с Fe зол. Това показва, че както при етнола, така и при бактериите отговорни за детектирането са цинковите катиони от междувъзловите пространства на кристалната решетка на ZnO, които са основен тип дефекти в модифицирания с Fe слой ZnO. Тези резултати не са в противоречия с изследванията на антибактериалната активност на ZnO [109]. В световната научна литература антибактериалната активност на ZnO обикновено се обяснява със следните явления и процеси: (i) генериране на активни кислородни радикали или йони, както и на H_2O_2 , които довеждат до смърт на бактериите [110,111], (ii) разстваряне на ZnO, при което се отделят свободни Zn^{2+} йони в бактериалната среда [112,113], (iii) свързване на частици от ZnO с повърхността на бактериите поради електростатичното взаимодействие между наночастиците от ZnO и бактериите [114] and (iv) вътрешноклетъчното натрупване на ZnO наночастици [115]. Както се вижда от нашето изследване, свързано със използването на ZnO/ZnO:Fe структурите като сензори за етанол, в нашият случай при детектирането на бактериите основна роля играят именно цинковите катиони от междувъзловите пространства на кристалната решетка, които взаимодействат с обвивката на бактериите и я разрушават. Антибактериалното свойство на модифицирания с желязо ZnO, държачо се на цинковите катиони е известно от научната литература [116], но не успяхме да намерим в световната научна литература (включително руските научни списания) структури, базирани се на модифициран с желязо цинков оксид да бъдат използвани като сензори за бактерии. Това потвърждава оригиналността и големия научен принос на дисертационния труд.

VII. Изводи:

- 1) Получени са нови тънки филми от цинков оксид, дотирани с мед и желязо, като са използвани модифицирани от нас синтези на основата на зол-гел процес и нанасяне на покритие с dip-coating и метод на химично отлагане от разтвор с използване на spin-coating технология.
- 2) Тънките филми са изследвани по отношение на техните свойства с помощта на сканиращ електронен микроскоп, рентгенова дифракция, енергиен дисперсионен анализ и измерване на контактен ъгъл. Открити са разлики в тяхната повърхностна морфология и състав, дължащи се на различния дотиращ елемент.
- 3) Направена е връзка между степента на омокряемост на наноструктури и тяхното приложение за сензорни устройства.
- 4) Изследвана е сензорната чувствителност на всички получени структури спрямо пари от етанол. Тънките филми получени по зол-гелен метод модифицирани с желязо показват най-добри сензорни свойства спрямо етанолни пари. Важно е да се отбележи, че те са чувствителни при сравнително ниски температури под 200 °C, чувствителност рядко срещана в литературата.
- 5) Създаден е математичен модел описващ действието на контактните структури ZnO: ZnO/Fe, въз основа на данните получени от изследването на газочувствителните им свойства.
- 6) Показано е, че получените от нас тънки филми имат деструктивно действие върху бактерии от вида *Pseudomonas putida*, което обуславя тяхното приложение в сензори за бактерии.
- 7) Изследвана е биосензорната чувствителност на тънките филми получени по зол-гелен метод модифицирани с желязо. Филмите регистрират присъствие на бактерии от вида *Pseudomonas putida* при температура близка до телесната.

VIII. Приноси:

- 1) Тестване в реални условия на синтезираните от нас ZnO наноструктури на конструираните за целта на това изследване експериментални апаратури- газов и биосензор.
- 2) Тънките филми от ZnO модифицирани с Fe имат бактерициден ефект в газова атмосфера. Ефект неизследван до сега в литературата .
- 3) Валидиран е разработен математичен модел за сензорните свойства на получените ZnO/ZnO:Fe структури.

Материалите по тази дисертация са представени в следните научни публикации:

1. **L.K. Krasteva**, D.T. Dimitrov, K.I Papazova, N.K. Nikolaev, T.V. Peshkova, V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, S.S. Karpova, N.V. Kaneva.

“Synthesis and characterization of nanostructured zinc oxide layers for sensor application”

Semiconductors - 2013, V.47, №4 586-591.

2. Ivanova IA, Tasheva-Terzieva E, Angelov O, **Krusteva L**, Andonova I, Papazova K, Dimova-Malinovska D and Dushkin C.

“Effect of ZnO Thin Films on Survival of Pseudomonas Cells”

J Nanomed Nanotechnol 3 (7) (2012) 1-7.

3. Igor A. Pronin, Dimitre Tz. Dimitrov, **Ludmila K. Krasteva**, Karolina I. Papazova, Igor A. Averin, Alexandar S. Chanachev, Assia S. Bojinova, Angelina Ts. Georgieva, Nadejda D. Yakushova, Vyacheslav A. Moshnikov.

“Theoretical and experimental investigations of ethanol vapoursensitive properties of junctions composed from produced by sol–geltechnology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films”

Sensors and Actuators A 206 (2014) 88– 96.

4. Ivanova, I., O. Angelov, **L. Krasteva**, T. Peshkova, K. Papazova, D. Dimova-Malinovska, C. Dushkin.

„Interaction of bacteria with nanostructured zinc-oxide thin films“

ICNBME Novel Nanomaterials for Electronic, Photonic and Biomedical Applications

I. Tiginyanu and V. Sontea (eds.) Tipogr. “Elan Poligraf”, Chisinau (Ro), 2011, 320-324.

Участия в конференции:

1. I. Ivanova, O. Angelov, L. Krasteva, T. Peshkova. K. Papazova, D. Dimova-Malinovska, C. Dushkin, Intercation of bacteria with nanostructured Zink-oxide Thin Films, Proceedings of International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chisinau, Republic of Moldova, 7-8th of July, 2011, pp.330-324.

2. И. Иванова, Е. Ташева, И. Андонова, Л.Кръстева, К. Папазова, О. Ангелов, Д. Димова, „Проблеми в броенето на живи и мъртви клетки на филма Промега“, Юбилейна научна конференция с международно участие „30 год. Бисше медицинско образование в Стара Загора“ 21-23 май 2012, Тракийски университет, (постер) стр. 13.

3. L. Krasteva, A. Chanachew, K. Papazova, D. Dimitrov, “Ethanol vapour sensing properties of the junctions based on ZnO nanostructured thin films doped with Fe” Int. Conference”Advanced Functional Materials” 5-8 September 2012, Riviera resort, Bulgaria P 29, p. 87.