

СЕНСОРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЁНОК ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

Поляков М.С.

Поляков Максим Сергеевич
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» (СПбГАСУ),
г. Санкт-Петербург, Россия. 190005, г. Санкт-Петербург, ул. 2-ая Красноармейская, д. 4.
E-mail: mpolyakov@lsn.spbgasu.ru

В статье представлены результаты исследования сенсорных характеристик жидкокристаллических слоёв фталоцианина кобальта CoPc-ру в широком интервале концентраций аммиака. Показана высокая чувствительность плёнок к аммиаку вплоть до концентраций в 50 раз ниже ПДК, хорошая воспроизводимость сенсорного отклика, низкая инерционность отклика, линейный диапазон зависимости аналитический сигнал/концентрации аммиака составляет 0,1–20 ppm. Впервые изучена селективность детекции аммиака в присутствии углекислого газа и водорода. Установлено, что при нормативных концентрациях CO₂ в помещении (до 2000 ppm) и при 10000 ppm водорода сенсорный отклик на аммиак изменялся в пределах статистической погрешности. Статья публикуется по результатам проведения научно-исследовательской работы, проводимой в рамках конкурса грантов на выполнение научно-исследовательских работ научно-педагогическими работниками СПбГАСУ в 2022 году.

Ключевые слова: сенсорные свойства, фталоцианин, селективность, полупроводниковые плёнки, макрогетероциклы

SENSOR CHARACTERISTICS OF LIQUID-CRYSTAL SEMICONDUCTOR PHTHALOCYANINE FILMS

Polyakov M.S.

Polyakov Maxim Sergeevich
Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering» (SPbGASU),
Saint Petersburg, Russia. 190005, Saint Petersburg, st. 2nd Krasnoarmeiskaya, 4.
E-mail: mpolyakov@lsn.spbgasu.ru

The article presents the results of a study of the characteristics of liquid crystal layers of cobalt phthalocyanine CoPc-py in the range of ammonia concentrations. High sensitivity of the films to ammonia is shown with an accuracy of concentrations 50 times lower than the MPC difference, good reproducibility of the sensor response, low response inertia, the linear range of the dependence of the signal sensitivity/ammonia concentration is 0.1-20 ppm. An increased selectivity of ammonia detection in the release of carbon dioxide and microorganisms was revealed. It was found that at standard concentrations of CO₂ (up to 2000 ppm) and at 10000 ppm, the sensor response to ammonia changed within the statistical error. The article is published based on the results of the research work carried out as part of the competition for grants for the implementation of research work by the scientific and pedagogical workers of SPbGASU in 2022.

Keywords: sensor properties, phthalocyanine, selectivity, semiconductor films, macroheterocycles

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

Как известно с середины XX века, фталоцианин и его производные (МРс) обладают сенсорными свойствами по отношению к различным

веществам [1, 2]. К настоящему времени показано, что сенсорный отклик плёнок фталоцианинов может быть зарегистрирован несколькими способами: адсорбционно-резистивный, или хеморези-

стивный [3], регистрацией поверхностных акустических волн плёнок МРС [6], микровзвешиванием [4], спектроскопическими методами [5] и др. [7]. Адсорбционно-резистивный метода, основанный на регистрации электрического сопротивления слоя при адсорбции различных веществ (как правило, газов) на поверхности плёнок МРС, является одним из наиболее распространенных. Известно [8-12], что кристаллические плёнки МРС проявляют высокий сенсорный отклик на большое количество газов-восстановителей (NH_3 , H_2 , H_2S) и газов-окислителей (NO_2 , Cl_2). В то же время, помимо кристаллических плёнок, комплексы фталоцианинов способны к образованию жидкокристаллической фазы (ЖК), при этом их сенсорные свойства изучаются не так давно.

Начиная с 2010-х гг. известны серии работ [13–15], в которых исследованы адсорбционно-резистивные свойства плёнок октазамещённого ЖК-фталоцианина и его комплексов с никелем, медью и цинком по отношению к NO_2 . В работе другой научной группы [16] показано, что плёнки ЖК фталоцианина цинка проявляют сенсорный отклик на 0,1 ppm NO_2 . Таким образом, необходимы дополнительные исследования в данной области для более широкого изучения сенсорных свойств ЖК-фталоцианинов.

В работах [17, 18] нами были получены, характеризованы и исследованы сенсорные свойства ЖК-фталоцианинов на пары аммиака. Показано, что наибольшим адсорбционно-резистивным сенсорным откликом на аммиак обладают плёнки несимметрично замещённого фталоцианина кобальта, содержащего пиреновый заместитель CoPc-py , как среди исследованных нами [17], так и другими исследователями [19, 20].

В связи с этим для дальнейших исследований сенсорных свойств был использован указанный комплекс.

В настоящей работе более детально исследованы сенсорные характеристики плёнок ЖК-фталоцианинов CoPc-py в широком интервале концентраций аммиака, впервые изучена селективность детекции аммиака в присутствии углекислого газа и водорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез и идентификация 2,3,9,10,16,17-гексакис(4,7,10-триоксаундекан-1-сульфанил)-23(24)-(1-пиренилметокси)фталоцианина кобальта (II) (CoPc-py) был осуществлён ранее по методике, описанной в [18, 21]. Структурная формула комплекса CoPc-py представлена на рис. 1.

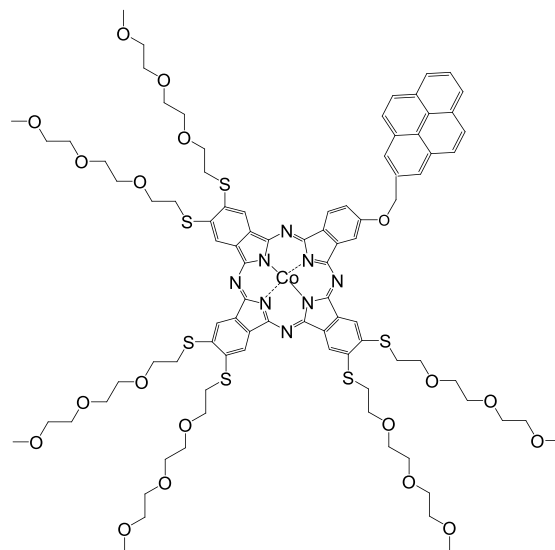


Рис. 1. Структурная формула 2,3,9,10,16,17-гексакис(4,7,10-триоксаундекан-1-сульфанил)-23(24)-(1-пиренилметокси)фталоцианина кобальта (II) (CoPc-py)
Fig.1. Structural formula of the studied compound 2,3,9,10,16,17-hexakis(4,7,10-trioxaundecane-1-sulfanyl)-23(24)-(1-pyrenylmethoxy)phthalocyanine cobalt (II) (CoPc-py)

Плёнки CoPc-py получали центрифугированием раствора (5 мкг/мл в дихлорметане) на стеклянные подложки (рис. 2а) с нанесёнными платиновыми встречно-штыревыми электродами (DropSens, G-IDEPT10, межэлектродное расстояние 10 мкм). Средняя толщина слоёв по данным эллипсометрии составляла 100–120 нм.

Сенсорные свойства тонких плёнок CoPc-py были изучены с помощью установки (рис. 2 б). Измерение адсорбционно-резистивного сенсорного отклика основывалось на измерении электрического сопротивления плёнок CoPc-py с помощью электрометра Keithley 236 при подаче газовой смеси с известной концентрацией компонентов с шагом каждые 3 секунды.

Газ-аналит (аммиак) подавался из баллона 1 совместно с газом-носителем (воздух) из баллона 2, концентрация газов задавалась с помощью расходомеров 3, дросселя 4 и дозатора 5, включённых в автоматизированную систему подачи газов. Газовая смесь поступала в ячейку 6 с внутренним свободным объёмом 5 см³, в которую помещалась подложка 7 с нанесённым на её поверхность сенсорным слоем CoPc-py . Перед исследованием сенсорных свойств проводилась предварительная продувка ячейки газом-носителем при потоке 300 мл/мин.

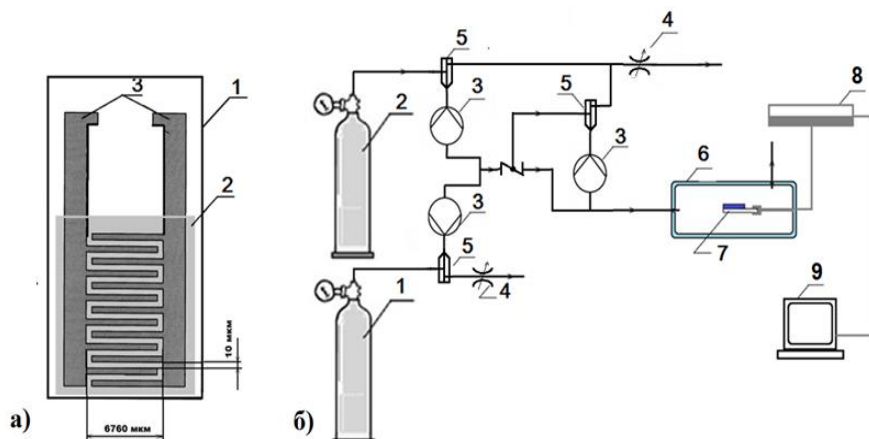


Рис. 2. (а) Схема подложки: 1 - стеклянная основа, 2 – нанесённый чувствительный слой, 3 – платиновые встречно-штыревые электроды. (б) Схема установки для измерения сенсорного отклика: 1 – баллон с газом-аналитом (аммиаком), 2 – баллон с газом-разбавителем (воздухом), 3 – расходомер, 4 – дроссель, 5 – дозатор, 6 – ячейка, 7 – подложка с сенсорной плёнкой (рис. 2а), 8 – электрометр, 9 – компьютер

Fig. 2. (a) Scheme of the installation for measuring the adsorption-resistive sensory response: 1 - glass base, 2 - deposited sensitive layer, 3 - platinum interdigital electrodes.

(b) Substrate scheme: 1 – cylinder with analyte gas (ammonia), 2 – cylinder with diluent gas (air), 3 – flow meter, 4 – throttle, 5 – dispenser, 6 – cell, 7 – substrate with touch film (Fig. 2b), 8 – electrometer, 9 – computer

Для регистрации сенсорного отклика аммиак известной концентрации совместно с газом-пропусканием в течение 30 секунд. Скорость общего газового потока составляла 300 мл/мин. После чего ячейку продували только воздухом для полного удаления аммиака. Далее подавалась новая порция аммиака и происходила регистрация следующего сенсорного отклика. Величины относительных сенсорных откликов S_{resp} были рассчитаны по формуле: $S_{resp} = R_i - R_0 / R_0$, где R_i – текущее сопротивление сенсорного слоя, а R_0 – исходное значение сопротивления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диапазон концентраций NH_3 варьировался в интервале от 10 до 50 ppm, что обуславливалось практическими соображениями, т.к. ПДК аммиака рабочей зоны составляет 26 ppm, исследуемый диапазон включал это значение и ниже. Как видно из рис. 3, ввод аммиака в проточную ячейку приводит к увеличению сопротивления сенсорного слоя.

Известно, что изменение сопротивления полупроводниковых газовых сенсоров в значительной степени определяется электронодонорными акцепторными свойствами молекулы аналита [17, 22]. Подобное поведение объясняется р-типом электрической проводимости фталоцианинов и электронодонорными свойствами аммиака: при адсорбции NH_3 происходит рекомбинация электронов с носителями заряда (дырками) в плёнке МРс материале, в результате концентрация носителей заряда уменьшается, а сопротивление

слоя увеличивается. При увеличении концентрации аммиака наблюдается пропорциональное возрастание величины сенсорного отклика для всех полученных слоёв.

Кроме того, слои CoPc-ру демонстрируют полностью обратимый отклик на аммиак – после окончания подачи аммиака, сопротивление слоя возвращается к исходному значению.

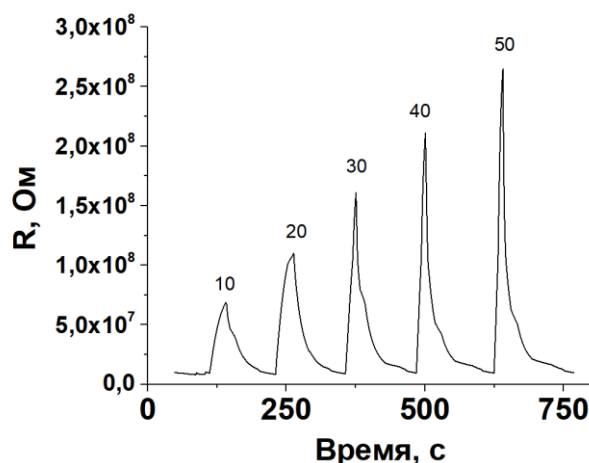


Рис. 3. Зависимость сопротивления плёнок CoPc-ру от времени при введении 10–50 ppm аммиака

Fig. 3. Time dependence of the resistance of CoPc-ru films with 10-50 ppm ammonia injection

Для сенсорных слоёв, помимо величины их отклика S_{resp} , важными характеристиками являются воспроизводимость, предел обнаружения аналита, инерционность детектирования, селективность.

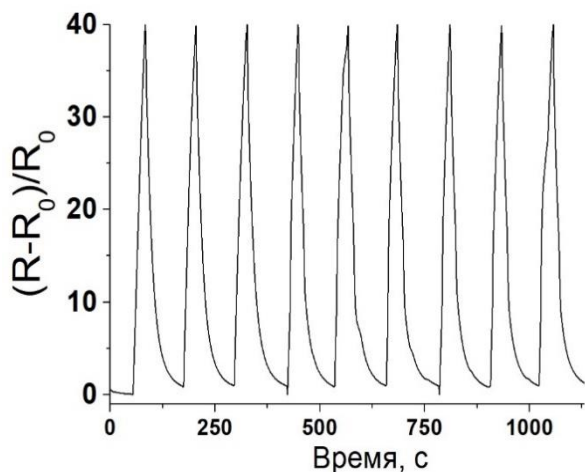


Рис. 4. Зависимость сенсорного отклика плёнок CoPc-ру от времени при циклировании Fig.

4. Time dependence of the sensor response of CoPc-py films upon repeated injection

Воспроизводимость сенсорного отклика.

На рис. 4 представлены кривые изменения относительного сенсорного отклика S_{resp} , со временем при многократном добавлении 20 ppm аммиака. Показано, что при 9-кратной подаче одинаковой концентрации аммиака величина сенсорного отклика существенно не изменяется: статистическая погрешность не превышает 5%.

Предел обнаружения.

Для определения нижнего предела обнаружения аммиака в газовую ячейку подавались низкие концентрации газа-аналита (0,1–10 ppm аммиака).

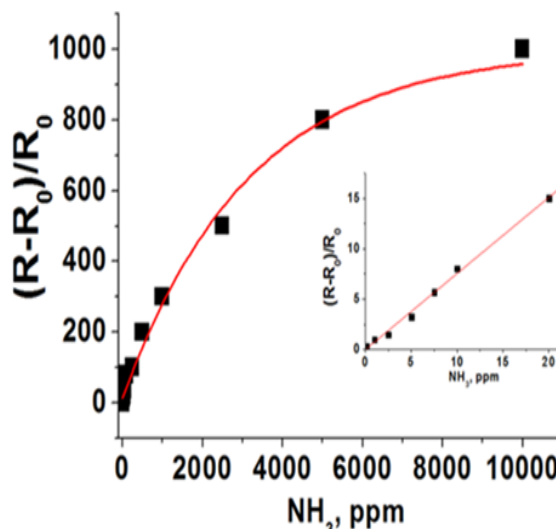
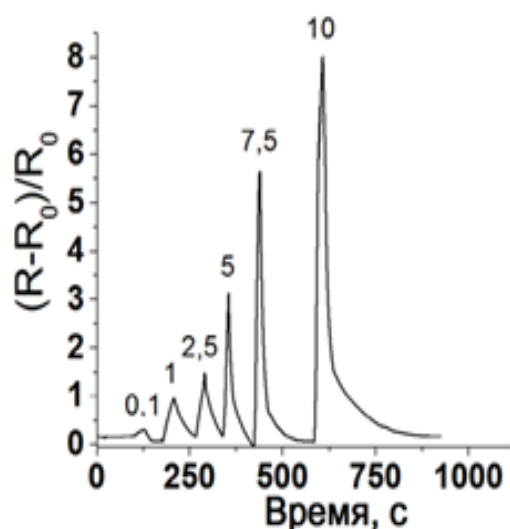


Рис. 5. Зависимость сенсорного отклика плёнок CoPc-ру от времени при добавлении 0,1–10 ppm аммиака (а) и при добавлении 0,1–10000 ppm аммиака

Fig. 5. Time dependence of the sensor response of CoPc-py films with the injection of 0.1-10 ppm ammonia (a) and with the injection of 0.1-10000 ppm ammonia

На рис. 5а представлены видно, что плёнки CoPc-ру даже при 0,1 ppm аммиака слою обладают высоким значением сенсорного отклика: сопротивление слоя увеличивается на 25% ($S_{resp} = 0,25$), при этом отношение сигнал/шум составляет не менее 10. В области концентраций от 0,1 до 20 ppm (см. вкладку на рис. 5б) наблюдается линейная зависимость «сенсорный отклик/концентрация аммиака», что может быть использовано, например, для детектирования количеств аммиака ниже ПДК.

Для определения верхнего предела обнаружения в газовую ячейку подавались высокие концентрации газа-аналита (100-104 ppm аммиака). Для концентраций выше 2000 ppm отклик увеличивается нелинейно с выходом на стационарное значение, что означает, что сенсорный слой достигает состояния адсорбционного насыщения (в диапазоне 5000–10000 ppm).

Из рис. 5 б видно, что величина сенсорного отклика имеет вид классической изотермы адсорбции Ленгмюра, характерной для микропористых твёрдых тел, что объясняется насыщением поверхностного слоя молекулами адсорбента. Следовательно, дальнейшее увеличение концентрации аммиака не приводит к увеличению сопротивления. Таким образом, верхний предел обнаружения аммиака может быть определён как величина предельной адсорбции, который составляет порядка 104 ppm.

Инерционность отклика

Инерционность отклика плёнок CoPc-ру и время регенерации (т.е. время необходимое для восстановления исходных значений сопротивления (трэг)) проводилось следующим образом: после 30 секунд добавления NH₃ при общей скорости потока 300 мл/мин ячейка оставалась наполненной газом до тех пор, пока сопротивление плёнки не достигало стационарного значения. Затем ячейка продувалась только воздухом до полного удаления аммиака. Инерционность отклика определялась как время, необходимое для выхода на стационарное значение после окончания подачи аммиака («NH₃ on» и «NH₃ off», рис. 6), а вре-

мя регенерации определялось как разность времён между точками А и В (рис. 6).

В зависимости от концентрации аммиака было получено, что инерционность отклика составляет 30±10 с, а время регенерации составляет 160±15 с, что сопоставимо с характеристиками других адсорбционно-резистивных сенсорных слоёв [19, 23]. Селективность определения аммиака в присутствии водорода и углекислого газа

Для полученных плёнок CoPc-ру была изучена возможность селективного определения 20 ppm аммиака (что ниже ПДК) с использованием его смесей с углекислым газом (2000–5000 ppm) и водородом (1000 ppm).

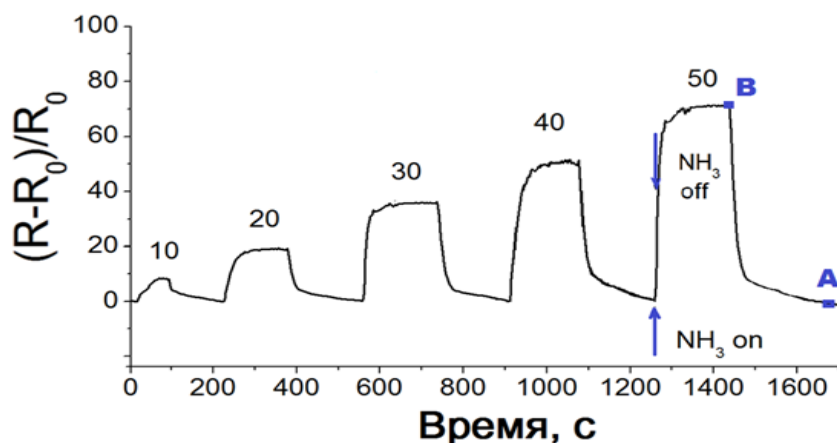


Рис. 6. Зависимость сенсорного отклика плёнок CoPc-ру от времени при наполнении ячейки аммиаком

Fig. 6. Time dependence of the sensor response of CoPc-py films, measured in steady state regime with the injection of ammonia

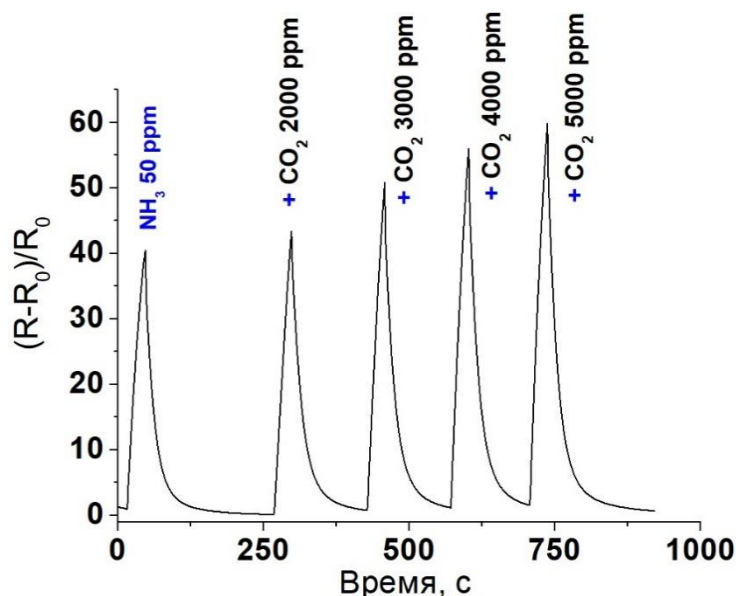


Рис. 7. Зависимость сенсорного отклика плёнок CoPc-ру от времени при введении 20 ppm аммиака и 2000–5000 ppm углекислого газа

Fig. 7. Time dependence of the sensor response of CoPc-py films upon the injection of 20 ppm ammonia and 2000-5000 ppm carbon dioxide

Показано (рис. 7), что одновременное введение 20 ppm NH₃ и высокой концентрации CO₂ (до 5000 ppm) увеличивает сенсорный отклик на 10–40% в зависимости от концентрации CO₂. Таким образом, одновременное определение аммиака при высоких концентрациях углекислого газа является затруднительным. На открытом воздухе концентрация углекислого газа в

атмосфере составляет около 400 ppm [24], а в помещениях 800–1400 ppm [25].

Таким образом, из данных рис. 6 следует, что для плёнок CoPc-ру углекислый газ в комнатных и уличных условиях не является мешающим газом для селективного определения аммиака.

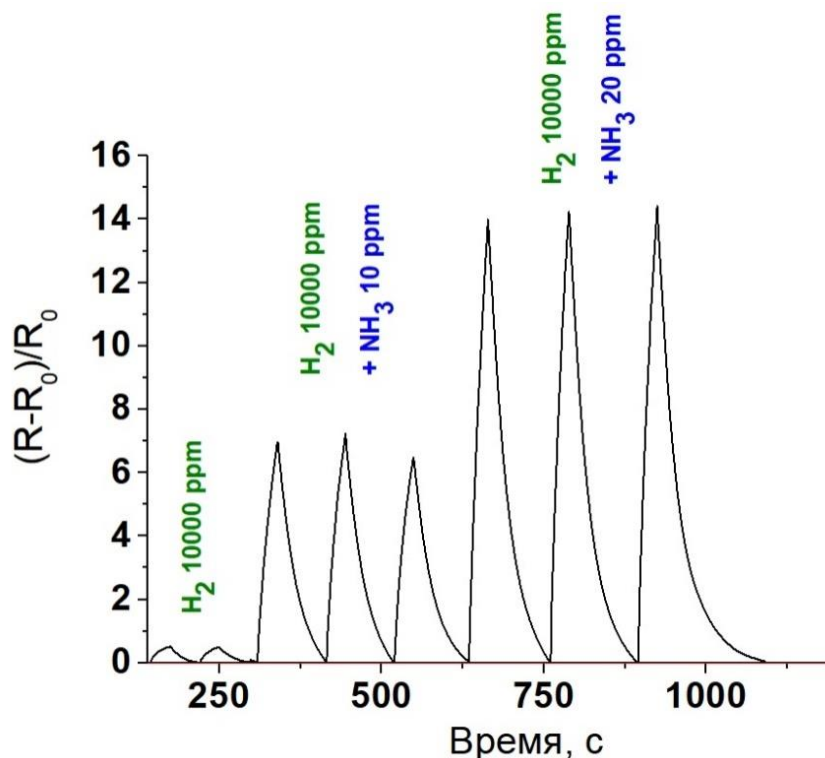


Рис. 8. Зависимость сенсорного отклика плёнок CoPc-ру от времени при одновременном введении NH₃ и водорода
Fig. 8. Time dependence of the sensor response of CoPc-py films upon the simultaneous injection of ammonia and hydrogen

На рис. 8 показано, что слои CoPc-ру увеличивают своё сопротивление на 50% при добавлении высоких концентраций водорода (104 ppm). Однако, водород не является мешающим газом для селективного детектирования аммиака при концентрациях ниже ПДК (10 и 20 ppm), поскольку отклик на аммиак значительно (в 6 и 14 раз соответственно) превосходит сенсорный отклик на водород.

Таким образом, впервые показано, что плёнки CoPc-ру наряду с высокими значениями сенсорного отклика на NH₃ проявляют высокую воспроизводимость отклика, имеют низкий предел обнаружения до концентраций в 50 раз ниже ПДК (до 0,1 ppm), инерционность отклика

составляет 30±10с и время регенерации 160±15с.

Впервые изучена селективность детекции аммиака в присутствии углекислого газа и водорода: установлено, что при нормативных концентрациях CO₂ в помещении (до 2000 ppm) и при 10000 ppm водорода сенсорный отклик на аммиак изменялся в пределах статистической погрешности.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

- Schöllhorn B., Germain J.P., Pauly A., Maleysson C., Blanc J.P. Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part 1: reducing gases. *Thin Solid Films*. 1998. V. 326, P. 245–250. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00553-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00553-7).
- Germain J.P., Pauly A., Maleysson C., Blanc J.P., Schöllhorn B. Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part 2: oxidizing gases. *Thin Solid Films*. 1998, V. 333. P. 235–239.
- Dong Z., Kong X., Wu Y., Zhang J., Chen Y. High-sensitive room-temperature NO₂ sensor based on a soluble n-type phthalocyanine semiconductor. *Inorg. Chem. Commun.* 2017. V. 77. P. 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.01.023>.
- Erbahar D.D., Harbeck M., Gümüş G., Gürol I., Ahsen V. Self-assembly of phthalocyanines on quartz crystal microbalances for QCM liquid sensing applications. *Sensors Actuators B Chem.* 2014. V. 190. P. 651–656. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.034>.
- Hassan A., Basova T., Yuksel F., Gümüş G., Gürek A.G., Ahsen V. Study of the interaction between simazine and metal-substituted phthalocyanines using spectral methods. *Sensors Actuators, B Chem.* 2012. V. 175. P. 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.029>.
- Wohltjen H. Mechanism of operation and design considerations for surface acoustic wave device vapour sensors. *Sensors and Actuators*. 1984. V. 5, P. 307–325. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(84\)85014-3](https://doi.org/10.1016/0250-6874(84)85014-3).
- Brunet J., Pauly A., Mazet L., Germain J.P., Bouvet M., Malezieux B. Improvement in real time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation. *Thin Solid Films*. 2005. V. 490. P. 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.04.015>.
- Wang B., Wu Y., Wang X., Chen Z., He C. Copper phthalocyanine noncovalent functionalized single-walled carbon nanotube with enhanced NH₃ sensing performance. *Sensors Actuators B Chem.* 2014. V. 190. P. 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.066>.
- Zhao L., Zhu S., Zhou J. A novel amperometric nitric oxide sensor based on imprinted microenvironments for controlling metal coordination. *Sensors Actuators B Chem.* 2012. V. 171–172. P. 563–571. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.035>.
- Viricelle J.P., Pauly A., Mazet L., Brunet J., Bouvet M., Varenne C., Pijolat C. Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection. *Mater. Sci. Eng. C*. 2006. V. 26. P. 186–195. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.10.062>.
- Jakubik W., Urbanczyk M., Maciak E. Metal-free phthalocyanine and palladium sensor structure with a polyethylene membrane for hydrogen detection in SAW systems. *Sensors Actuators B Chem.* 2007. V. 127. P. 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.026>.
- Rangel Argote M., Sánchez Guillén E., Gutiérrez Porras A.G., Serrano Torres O., Richard C., Zagal J.H., Bedioui F., Gutiérrez Granados S., Griveau S. Preparation and Characterization of Electrodes Modified with Pyrrole Surfactant, Multiwalled Carbon Nanotubes and Metallophthalocyanines for the Electrochemical Detection of Thiols. *Electroanalysis*. 2014. V. 26. P. 507–512. <https://doi.org/10.1002/elan.201300578>.

REFERENCES

- Schöllhorn B., Germain J.P., Pauly A., Maleysson C., Blanc J.P. Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part 1: reducing gases. *Thin Solid Films*. 1998. V. 326, P. 245–250. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00553-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00553-7).
- Germain J.P., Pauly A., Maleysson C., Blanc J.P., Schöllhorn B. Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part 2: oxidizing gases. *Thin Solid Films*. 1998, V. 333. P. 235–239.
- Dong Z., Kong X., Wu Y., Zhang J., Chen Y. High-sensitive room-temperature NO₂ sensor based on a soluble n-type phthalocyanine semiconductor. *Inorg. Chem. Commun.* 2017. V. 77. P. 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.01.023>.
- Erbahar D.D., Harbeck M., Gümüş G., Gürol I., Ahsen V. Self-assembly of phthalocyanines on quartz crystal microbalances for QCM liquid sensing applications. *Sensors Actuators B Chem.* 2014. V. 190. P. 651–656. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.034>.
- Hassan A., Basova T., Yuksel F., Gümüş G., Gürek A.G., Ahsen V. Study of the interaction between simazine and metal-substituted phthalocyanines using spectral methods. *Sensors Actuators, B Chem.* 2012. V. 175. P. 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.029>.
- Wohltjen H. Mechanism of operation and design considerations for surface acoustic wave device vapour sensors. *Sensors and Actuators*. 1984. V. 5, P. 307–325. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(84\)85014-3](https://doi.org/10.1016/0250-6874(84)85014-3).
- Brunet J., Pauly A., Mazet L., Germain J.P., Bouvet M., Malezieux B. Improvement in real time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation. *Thin Solid Films*. 2005. V. 490. P. 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.04.015>.
- Wang B., Wu Y., Wang X., Chen Z., He C. Copper phthalocyanine noncovalent functionalized single-walled carbon nanotube with enhanced NH₃ sensing performance. *Sensors Actuators B Chem.* 2014. V. 190. P. 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.066>.
- Zhao L., Zhu S., Zhou J. A novel amperometric nitric oxide sensor based on imprinted microenvironments for controlling metal coordination. *Sensors Actuators B Chem.* 2012. V. 171–172. P. 563–571. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.035>.
- Viricelle J.P., Pauly A., Mazet L., Brunet J., Bouvet M., Varenne C., Pijolat C. Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection. *Mater. Sci. Eng. C*. 2006. V. 26. P. 186–195. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.10.062>.
- Jakubik W., Urbanczyk M., Maciak E. Metal-free phthalocyanine and palladium sensor structure with a polyethylene membrane for hydrogen detection in SAW systems. *Sensors Actuators B Chem.* 2007. V. 127. P. 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.026>.
- Rangel Argote M., Sánchez Guillén E., Gutiérrez Porras A.G., Serrano Torres O., Richard C., Zagal J.H., Bedioui F., Gutiérrez Granados S., Griveau S. Preparation and Characterization of Electrodes Modified with Pyrrole Surfactant, Multiwalled Carbon Nanotubes and Metallophthalocyanines for the Electrochemical Detection of Thiols. *Electroanalysis*. 2014. V. 26. P. 507–512. <https://doi.org/10.1002/elan.201300578>.

13. **Kılınc N., Atilla D., Öztürk S., Gürek A.G., Öztürk Z.Z., Ahsen V.** Oxidizing gas sensing properties of mesogenic copper octakisalkylthiophthalocyanine chemoresistive sensors. *Thin Solid Films*. 2009. V. 517. P. 6206–6210. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.04.005>.
14. **Kılınc N., Atilla D., Gürek A.G., Öztürk Z.Z., Ahsen V.** Volatile organic compounds sensing properties of tetrakis(alkylthio)-substituted lutetium(III) bisphthalocyanines thin films. *Talanta*. 2009. V. 80, P. 263–268. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.06.064>.
15. **Sisman O., Kılınc N., Akkus U.O., Sama J., Romano-Rodriguez A., Atilla D., Gürek A.G., Ahsen V., Berber S., Öztürk Z.Z.** Hybrid liquid crystalline zinc phthalocyanine@Cu₂O nanowires for NO₂ sensor application. *Sensors Actuators B Chem*. 2021. V. 345. P. 130431. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130431>.
16. **Shi J., Luan L., Fang W., Zhao T., Liu W., Cui D.** High-sensitive low-temperature NO₂ sensor based on Zn (II) phthalocyanine with liquid crystalline properties. *Sensors Actuators, B Chem*. 2014. V. 204. P. 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.070>.
17. **Kaya E.N., Polyakov M.S., Basova T.V., Durmuş M., Hassan A.** Pyrene containing liquid crystalline asymmetric phthalocyanines and their composite materials with single-walled carbon nanotubes. *J. Porphy. Phthalocyanines*. 2018. V. 22. P. 56–63. <https://doi.org/10.1142/S1088424618500025>.
18. **Gülmez A.D., Polyakov M.S., Volchek V.V., Kostakoğlu S.T., Esenpınar A.A., Basova T.V., Durmuş M., Gürek A.G., Ahsen V., Banimuslem H.A., Hassan A.K.** Tetrasubstituted copper phthalocyanines: Correlation between liquid crystalline properties, films alignment and sensing properties. *Sensors Actuators, B Chem*. 2017. V. 241. P. 364–375. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.073>.
19. **Klyamer D., Sukhikh A., Gromilov S., Krasnov P., Basova T.** Fluorinated Metal Phthalocyanines: Interplay between Fluorination Degree, Films Orientation, and Ammonia Sensing Properties. *Sensors*. 2018. V. 18. P. 2141. <https://doi.org/10.3390/s18072141>.
20. **Kaya E.N., Şenocak A., Klyamer D.D., Demirbaş E., Basova T.V., Durmuş M.** Ammonia sensing performance of thin films of cobalt(II) phthalocyanine bearing fluorinated substituents. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 2019. V. 30. P.7543-7551. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01068-8>.
21. **Kaya E.N., Tuncel S., Basova T.V., Banimuslem H., Hassan A., Gürek A.G., Ahsen V., Durmuş M.** Effect of pyrene substitution on the formation and sensor properties of phthalocyanine-single walled carbon nanotube hybrids. *Sensors Actuators, B Chem*. 2014. V. 199. P. 277–283. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.03.101>.
22. **Sukhikh A.S., Polyakov M.S., Klyamer D.D., Gromilov S.A., Basova T.V.** A study of the structural features and sensor properties of zinc 2,9,16,23-tetra-tert-butylphthalocyanine films. *J. Struct. Chem*. 2017. V. 58. P. 1039-1047. <https://doi.org/10.1134/S0022476617050262>.
23. **Wang B., Zhou X., Wu Y., Chen Z., He C.** Lead phthalocyanine modified carbon nanotubes with enhanced NH₃ sensing performance. *Sensors Actuators B Chem*. 2012. V. 171–172. P. 398–404. <https://doi.org/>
24. **Robertson D. S.** Health effects of increase in concentration of carbon dioxide in the atmosphere. *Current Science*. 2006. Vol. 90. Is. 12. P. 1607–1609.
13. **Kılınc N., Atilla D., Öztürk S., Gürek A.G., Öztürk Z.Z., Ahsen V.** Oxidizing gas sensing properties of mesogenic copper octakisalkylthiophthalocyanine chemoresistive sensors. *Thin Solid Films*. 2009. V. 517. P. 6206–6210. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.04.005>.
14. **Kılınc N., Atilla D., Gürek A.G., Öztürk Z.Z., Ahsen V.** Volatile organic compounds sensing properties of tetrakis(alkylthio)-substituted lutetium(III) bisphthalocyanines thin films. *Talanta*. 2009. V. 80, P. 263–268. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.06.064>.
15. **Sisman O., Kılınc N., Akkus U.O., Sama J., Romano-Rodriguez A., Atilla D., Gürek A.G., Ahsen V., Berber S., Öztürk Z.Z.** Hybrid liquid crystalline zinc phthalocyanine@Cu₂O nanowires for NO₂ sensor application. *Sensors Actuators B Chem*. 2021. V. 345. P. 130431. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130431>.
16. **Shi J., Luan L., Fang W., Zhao T., Liu W., Cui D.** High-sensitive low-temperature NO₂ sensor based on Zn (II) phthalocyanine with liquid crystalline properties. *Sensors Actuators, B Chem*. 2014. V. 204. P. 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.070>.
17. **Kaya E.N., Polyakov M.S., Basova T.V., Durmuş M., Hassan A.** Pyrene containing liquid crystalline asymmetric phthalocyanines and their composite materials with single-walled carbon nanotubes. *J. Porphy. Phthalocyanines*. 2018. V. 22. P. 56–63. <https://doi.org/10.1142/S1088424618500025>.
18. **Gülmez A.D., Polyakov M.S., Volchek V.V., Kostakoğlu S.T., Esenpınar A.A., Basova T.V., Durmuş M., Gürek A.G., Ahsen V., Banimuslem H.A., Hassan A.K.** Tetrasubstituted copper phthalocyanines: Correlation between liquid crystalline properties, films alignment and sensing properties. *Sensors Actuators, B Chem*. 2017. V. 241. P. 364–375. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.073>.
19. **Klyamer D., Sukhikh A., Gromilov S., Krasnov P., Basova T.** Fluorinated Metal Phthalocyanines: Interplay between Fluorination Degree, Films Orientation, and Ammonia Sensing Properties. *Sensors*. 2018. V. 18. P. 2141. <https://doi.org/10.3390/s18072141>.
20. **Kaya E.N., Şenocak A., Klyamer D.D., Demirbaş E., Basova T.V., Durmuş M.** Ammonia sensing performance of thin films of cobalt(II) phthalocyanine bearing fluorinated substituents. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 2019. V. 30. P.7543-7551. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01068-8>.
21. **Kaya E.N., Tuncel S., Basova T.V., Banimuslem H., Hassan A., Gürek A.G., Ahsen V., Durmuş M.** Effect of pyrene substitution on the formation and sensor properties of phthalocyanine-single walled carbon nanotube hybrids. *Sensors Actuators, B Chem*. 2014. V. 199. P. 277–283. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.03.101>.
22. **Sukhikh A.S., Polyakov M.S., Klyamer D.D., Gromilov S.A., Basova T.V.** A study of the structural features and sensor properties of zinc 2,9,16,23-tetra-tert-butylphthalocyanine films. *J. Struct. Chem*. 2017. V. 58. P. 1039-1047. <https://doi.org/10.1134/S0022476617050262>.
23. **Wang B., Zhou X., Wu Y., Chen Z., He C.** Lead phthalocyanine modified carbon nanotubes with enhanced NH₃ sensing performance. *Sensors Actuators B Chem*. 2012. V. 171–172. P. 398–404. <https://doi.org/>
24. **Robertson D. S.** Health effects of increase in concentration of carbon dioxide in the atmosphere. *Current Science*. 2006. Vol. 90. Is. 12. P. 1607–1609.