

Н. А. Макеева, Т. В. Семенистая

**ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ
СЕНСОРОВ ГАЗОВ**

Цель данной работы – получение и исследование электропроводящих медьсодержащих пленок на основе полиакрилонитрила. Получены образцы электропроводящих плёнок на основе медьсодержащего полиакрилонитрила. Проведены исследования электрических свойств и определены газочувствительные характеристики полученных образцов. Показано, что плёнки, полученные в разработанном технологическом режиме, являются сенсорами диоксида азота.

Сенсорный элемент; металлорганические полимеры; функциональные полимеры; электропроводящие металлорганические полимеры полупроводникового типа; газочувствительные тонкоплёночные материалы.

N. A. Makeeva, T. V. Semenistaya

**FABRICATION OF ELECTROCONDUCTIVE MATERIAL BASED ON
COPPER-CONTAINING POLYACRYLONITRILE FOR CHEMICAL
GAS SENSORS**

The aim of the work is the fabrication of electroconductive copper-containing films based on polyacrylonitril. The electroconductive Cu-containing polyacrylonitril films have been fabricated. The electroconductive properties have been studied and gas sensitive characteristics of gained samples have been determined. It is shown that the films fabricated according to the worked out technological regime are the sensors on nitric dioxide.

Sensor element; metal organic polymers; functional polymers; electroconductive metalorganic polymers of semiconductor type; gas sensing thin films.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области создания новых газочувствительных материалов занимают одно из важнейших мест в стратегии создания сенсорных элементов, предназначенных для использования в качестве рабочих элементов современной электронной техники. Особый интерес представляют миниатюрные газовые сенсоры полупроводникового типа, сочетающие простоту и дешевизну конструкции с высокой чувствительностью.

В настоящее время в системах мониторинга окружающей среды широкое распространение получили сенсоры резистивного типа (т.е. электрические химические сенсоры), используемые для определения различных токсичных газов благодаря высокой чувствительности, относительно низкой стоимости и простоте конструкции, поэтому разработка технологии получения электропроводящих плёнок на основе медьсодержащего полиакрилонитрила и создания на их основе сенсоров газа диоксид азота является актуальной.

В последнее время интенсивно исследуются пленки электропроводящих полиспряженных полимеров, свойства которых могут быть изменены в широких пределах путем изменения структуры и состава полимерной матрицы.

Одним из основных достоинств сенсоров на основе пленок электропроводящих полисопряженных полимеров является возможность их функционирования при комнатной температуре.

Электропроводящие полимеры, представляющие полисопряженные системы, обладают электрическими свойствами проводящих материалов и имеют механические свойства обычных полимеров. Система π -электронов служит потенциальным источником носителей заряда. Электрические характеристики полимеров с сопряженными связями имеют широкий диапазон значений: от диэлектрических до полуметаллических; удельная электропроводимость колеблется от 10^{-19} до единиц $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [1].

В органических полупроводниках π -электроны не связаны с определенными атомами углерода, а способны перемещаться по всей молекуле. Молекула с сопряженными связями является источником электронов, которые относительно легко могут отрываться от нее. Это подтверждается тем, что с ростом числа подвижных π -электронов (с ростом в молекуле числа сопряженных π -связей) увеличивается электропроводность, снижается энергия активации проводимости и потенциал ионизации. Структурная упорядоченность молекул в органических полупроводниках определяет интенсивность реальных межмолекулярных взаимодействий, от которых зависит число электронных переносов в них, и, следовательно, их электрические свойства [2].

Действительно, все электроны двойных связей, так называемые π - электроны, образуют сплошное непрерывное электронное облако вдоль всей полимерной цепи, т.е. молекулярные орбиты их охватывают сразу все атомы углерода главной цепи макромолекулы. При повышении температуры скорость движения молекул возрастает, их концы чаще сближаются, перескоки носителей происходят легче — электрическая проводимость полимера при этом возрастает [3].

Полимеры с электрической проводимостью, обусловленной их структурой, обычно относят к полупроводниковым материалам. Для электропроводящих полимеров данного типа характерно то, что повышение температуры вызывает снижение удельного сопротивления полимера часто по экспоненциальному закону. Такое же изменение электрического сопротивления наблюдается у электропроводящих полимеров при действии на них различных излучений.

Одним из таких полимеров является полиакрилонитрил (ПАН), который представляет собой труднокристаллизующийся линейный полимер и является диэлектриком, но после термической обработки ($500\text{ }^\circ\text{C}$) становится полимером с сопряженными связями и следующими электрическими свойствами: электропроводность при $20\text{ }^\circ\text{C}$ равна $3 \cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, энергия активации проводимости $0,32\text{ эВ}$ [1].

Известно, что электропроводящие свойства ПАН проявляются в результате термической обработки полимера, которой при нагревании меняет окраску [4]. В результате термической обработки ПАН становится полимерным полупроводником с системой сопряженных связей [5].

Введение в плёнки ПАН соединений переходных металлов приводит к сокращению времени обработки материала, и к снижению температуры обработки материала, что может быть связано как с каталитическим действием металлов, так и с возможностью комплексообразования металла с нитрильными группами полимера, что меняет характер химических превращений ПАН [6].

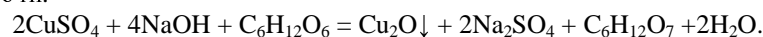
Экспериментальная часть

Для создания сенсорного элемента в данной работе выбраны: ПАН в качестве плёнообразующего электропроводящего компонента, хлорид меди (II) CuCl_2 , и оксид меди (I) в качестве легирующей добавки для повышения селективности и адсорбционной активности сенсорного элемента, диметилформамид (ДМФА) в качестве растворителя. Для получения плёнок ПАН использован золь-гель метод.

Пленкообразующие растворы для получения плёнок ПАН и плёнок ПАН с содержанием меди по массе 1%, 2% и 3% готовили по известной методике [7].

Пленкообразующие растворы для получения плёнки ПАН, содержащей Cu_2O , готовили так: брали соответствующую навеску свежеприготовленного Cu_2O и ПАН, растворяли в 20 мл ДМФА, перемешивая до получения дисперсной системы. Количество оксида меди (I), необходимое для приготовления плёнки, брали из пересчёта количества меди на количество оксида меди (I), для того чтобы получить растворы с содержанием меди по массе 3% и 5%.

Синтез оксида меди (I) осуществляли по известной модифицированной методике [8], осаждением из раствора, восстанавливая Cu^{2+} глюкозой в присутствии щёлочи:



Растворяли 23,75 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 137,5 мл теплой дистиллированной воды и добавляли раствор 6 г глюкозы в 4 мл дистиллированной воды. Смесь фильтровали, фильтрат получили совершенно прозрачным. К фильтрату, нагретому до 32°C , быстро при перемешивании приливали приготовленный ранее и отфильтрованный раствор 15 г NaOH в 60 мл дистиллированной воды, имеющий комнатную температуру. Получали раствор грязно зелёного цвета. После стояния при комнатной температуре наблюдали выпадение осадка карминово-красного цвета, раствор над осадком имел светло-красно-оранжевый цвет. Осадок промывали теплой дистиллированной водой декантацией, сушили при комнатной температуре в эксикаторе.

Для получения электропроводящей формы ПАН нами использована термическая обработка вещества. Термообработку полученных образцов проводили в термошкафу при температурах 150°C и 200°C на воздухе в течение 840 минут, затем плёнки остывали постепенно в течение 5 часов.

Технологическая схема получения сенсорных элементов состава ПАН/ CuO_x представлена на рис. 1.

Таким образом, были получены два вида медьсодержащих плёнок ПАН: одни с хлоридом меди (II), а другие с оксидом меди (I), термообработка которых была проведена в двух режимах: при температуре 150°C в течение 840 мин. и при температуре 200°C в течение 840 мин.

Для проведения исследований физико-химических свойств на поверхности плёнок формировались серебряные контакты с помощью электропроводящего клея «Контактол».

Измерения поверхностного сопротивления полученных образцов пленок проводились с использованием тераомметра Е6 – 13А. Для изучения температурной зависимости сопротивления тонкопленочных полимеров в режиме реального времени использовался калибровочный стенд [9].

Определение газочувствительных характеристик сенсорных элементов осуществлялось в измерительной камере при плотно закрытой крышке, оснащенной штуцерами для ввода и вывода газа.

Газ подавался микропорциями в измерительную камеру объемом $0,7 \text{ дм}^3$, где помещался испытуемый образец. После полного взаимодействия газа и поверхности образца производилась продувка камеры потоком воздуха.



Рис. 1. Технологическая схема получения сенсорных элементов состава ПАН/ CuO_x

Результаты и их обсуждение

Измеренные значения поверхностного сопротивления полученных образцов представлены в табл. 1.

Из табл.1 видно, что плёнки состава ПАН/ $CuCl_2$ с содержанием Cu 1% и 2%, полученные при температуре $150^{\circ}C$, имеют достаточно высокие значения сопротивления, близкие к значениям, характерным для изоляторов (значения электропроводности неорганических и органических изоляторов $10^{-13} - 10^{-20} \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (кварц 10^{-13})) [1].

Таблица 1

Значения поверхностного сопротивления плёнок ПАН и медьсодержащих плёнок ПАН, измеренные при температуре 28°C

Состав плёнки	Массовая доля соединения меди, масс. %	$T_{\text{отжига}}, ^\circ\text{C}$	Поверхностное сопротивление R , Ом
ПАН	0	200	$7 \cdot 10^{13}$
ПАН/ Cu_2O	3	150	$2,2 \cdot 10^{11}$
ПАН/ Cu_2O	5	150	$7 \cdot 10^{11}$
ПАН/ Cu_2O	3	200	$8 \cdot 10^{11}$
ПАН/ Cu_2O	5	200	$5,5 \cdot 10^{11}$
ПАН/ CuCl_2	1	150	$6,3 \cdot 10^{13}$
ПАН/ CuCl_2	2	150	$9,5 \cdot 10^{13}$
ПАН/ CuCl_2	3	200	$11 \cdot 10^{11}$

Исследования температурных зависимостей поверхностного сопротивления полученных образцов в режиме реального времени в диапазоне температур 28 – 50 °C показали, что с повышением температуры в выбранных образцах наблюдается тенденция снижения поверхностного сопротивления по экспоненциальному закону $R = R_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right)$, что говорит о полупроводниковом характере проводимости материала плёнки [1].

Для определения газочувствительных характеристик проводились измерения поверхностного сопротивления полученных образцов в атмосферных лабораторных условиях при концентрациях газа 1,43 – 7,1 об. %.

Газочувствительность полученных образцов сенсорных элементов исследовалась по отношению к диоксиду азота. Воздействие на сенсорный элемент газа-

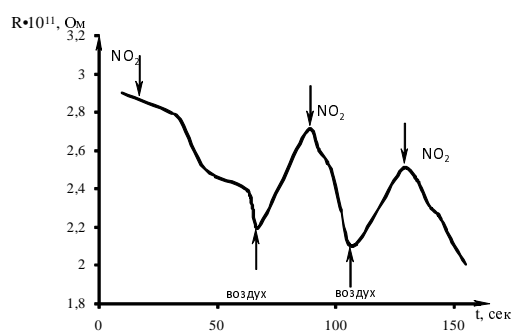


Рис. 2. Кинетика адсорбционного отклика образца сенсорного элемента ПАН/ Cu_2O , 5% Cu, $T_{\text{отж}} = 200 ^\circ\text{C}$ при периодическом воздействии диоксида азота при рабочей температуре 28°C

окислителя NO_2 приводит к уменьшению поверхностного сопротивления. Исследования газочувствительности полученных образцов показали, что отклик сенсорного элемента наблюдается сразу же после поступления газа в измерительную камеру. Так, на примере образца сенсорного элемента ПАН/ Cu_2O , (5% Cu, $T_{\text{отж}} = 200 ^\circ\text{C}$) значение поверхностного сопротивления изменилось от $2,9 \cdot 10^{11}$ Ом до $2,2 \cdot 10^{11}$ Ом при детектировании NO_2 (рис.2). Как видно из кинетики адсорбционного отклика поверхностного сопротивления, полученные образцы обладают быстроедействием и

хорошей обратимостью сигнала.

При адсорбции газа-окислителя проводимость пленки увеличивается и, поскольку NO_2 является акцептором электронов, это может указывать на р-тип проводимости исследуемых образцов.

Значения коэффициента газочувствительности сенсорных элементов на диоксид азота были рассчитаны на основании измеренных значений поверхностного сопротивления как отношение разности сопротивления образца на воздухе и в атмосфере детектируемого газа к сопротивлению его на воздухе [1] и представлены в табл. 2.

Таблица 2
Значения коэффициента газочувствительности образцов сенсорных элементов на основе медьсодержащих пленок ПАН на NO_2

Состав пленки	$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	Массовая доля соединения меди, масс. %	Чувствительность при 28 °С, отн.ед.				
			Концентрация NO_2 , об. %				
			1,43	2,86	4,3	5,7	7,1
ПАН/ Cu_2	200	3	0,062	0,08	0,1	0,07	0,04
ПАН/ Cu_2O	200	5	0,2	0,24	0,125	0,12	0,1

Результаты расчета значения чувствительности для образцов пленок состава ПАН/ Cu_2O , 5% Cu, $T_{\text{отж}} = 200^\circ\text{C}$ и ПАН/ Cu_2O , 3% Cu, $T_{\text{отж}} = 200^\circ\text{C}$ от концентрации диоксида азота позволяют построить зависимость чувствительности на NO_2 сенсора от концентрации газа (рис.3).

Исследование газочувствительности образцов сенсорных элементов на основе медьсодержащих пленок ПАН показали, что максимальное значение коэффициента газочувствительности при температуре 28°С достигается при концентрации диоксида азота 2,86 об. % (для образца ПАН/ Cu_2O , 5% Cu, $T_{\text{отж}} = 200^\circ\text{C}$).

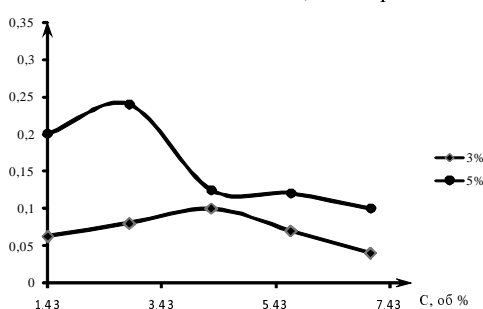


Рис. 3. Зависимость чувствительности на NO_2 сенсора от концентрации газа (кривая \blacklozenge для образцов пленок состава ПАН/ Cu_2O , 3 % Cu, кривая \bullet для образцов состава ПАН/ Cu_2O , 5 % Cu)

Так, для полученных в ходе работы сенсоров на основе медьсодержащих пленок ПАН на NO_2 определен динамический диапазон концентраций составил (1,43-7,1 об. %); предел обнаружения (1,43 об. %); рабочая температура 28°С.

Таким образом, в данной работе разработана технология получения плёнок на основе медьсодержащего полиакрилонитрила. Получены лабораторные образцы сенсоров следующих составов: ПАН/ Cu_2O , 3% Cu, $T_{\text{отж}} = 200^\circ\text{C}$, ПАН/ Cu_2O , 5% Cu, $T_{\text{отж}} = 200^\circ\text{C}$. Исследованы

электрофизические свойства сенсоров. Полученные плёнки на основе медьсодержащего полиакрилонитрила имеют полупроводниковый характер. Исследованы газочувствительные характеристики полученных сенсоров по отношению к диок-

сиду азота. На основе проведённых исследований выбран наиболее оптимальный образец сенсора диоксид азота: ПАН/Cu₂O, 5% Cu, T_{отж} = 200 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дулов А.А., Слинкин А.А. Органические полупроводники. – М. Изд-во: Наука, 1970. – С.126.
2. Аль-Хадрами И.С. Полупроводниковые структуры, содержащие тонкие органические пленки // Материалы VIII Всероссийской научной конференции студентов и аспирантов «Техническая кибернетика, радиоэлектроника и системы управления». – Таганрог, 2006. – С. 261–262.
3. Филков А.С. Углеродистые материалы. – М.: Энергия, 1979. – С. 320.
4. Логинова Т.П. Процессы иммобилизации гексакарбониллов металлов VI в группы на полимерных матрицах с нитрильными группами // Автореферат дис. канд. хим. наук. – М., 1991.
5. Паушкин Я.М., Вишнякова Т.П., Лунин А.Ф. Органические полимерные полупроводники. – М.: Изд-во «Химия», 1971.
6. Земцов Л.М., Карпачева Г.П. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения // Высокомолекул. соед. 1994. Т. 36. № 6. – С. 919– 924.
7. Аль-Хадрами, Королев А.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Семенистая Т.В. Исследование электропроводности ИК-пиролизованного медьсодержащего полиакрилонитрила // Изв. выс. учеб. завед. Материалы электронной техники. 2008. №1. – С.16–19.
8. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества. – М.: Изд-во Химия, 1974.
9. Петров В.В. Автоматизированный стенд для калибровки сенсоров газа // Тез. докл. I Межд. науч.-техн. конф. «Сенсорная электроника и микросистемные технологии». Украина. Одесса. 1–5 июня 2004. – С.288–289.

Макеева Наталья Андреевна

Технологический институт федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге

E-mail: nat-2009.87@mail.ru

347930, Россия, г.Таганрог, ул. Р. Люксембург, 44, кв. 95, тел.: (8634) 613134

Семенистая Татьяна Валерьевна

E-mail: semenistaya@yandex.ru

Makeeva Natalja Andreevna

Taganrog Institute of Technology - Federal State-Owned Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”

E-mail: nat-2009.87@mail.ru

95, 44, Rosy Luksemburg, Taganrog, 347930, Russia, ph.: (8634) 613134

Semenistaya Tatiana Valerjevna

E-mail: semenistaya@yandex.ru