УДК 539.217.5:546.28

М.Р. Стасенко, Т.В. Семенистая

РАЗРАБОТКА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СЕНСОРА ДЛЯ МОНИТОРИНГА ГАЗОВЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Получены пленки Cu-содержащего ПАН в разных температурно-временных режимах термообработки, с модифицирующими добавками в пленкообразующих растворах $CuCl_2$ и $Cu(NO_3)_2$ методом пиролиза под действием некогерентного ИК-излучения при неглубоком вакууме по разработанной технологии. Исследовано влияние химического состава и процентного содержания модифицирующей добавки, технологических режимов формирования пленок Cu-содержащего ПАН на их электрофизические и газочувствительные свойства. Определены газочувствительные характеристики полученных образцов пленок. Экспериментально установлены технологические режимы для формирования материала чувствительного слоя полученных сенсоров NO_2, Cl_2, NH_3.

Газовые сенсоры; органические полупроводники; полисопряженные полимеры; пленки ПАН; ИК-отжиг.

M.R. Stasenko, T.V. Semenistaya

DEVELOPMENT OF SEMICONDUCTOR SENSORS FOR GAS MONITORING ENVIRONMENT BASED ON COPPER-CONTAINING POLYACRYLONITRILE

Cu-containing PAN films have been fabricated at different temperature and time modes of heat treatment, with CuCl2 and Cu(NO3)2 modifying additives in the film-forming solution by pyrolysis under the influence of incoherent infrared radiation in a shallow vacuum according to the developed technology. The influence of the chemical composition and the percentage concentration of the modifying additives, technological modes of formation of Cu-containing PAN films on their electrical and gas sensitive properties has been inverstigated. Gas-sensing characteristics of the films samples have been defined. Experiments have revealed the technological modes for the formation of the sensitive layer material for NO2, Cl2, NH3 gas sensing applications.

Gas sensors; organic semiconductors; polyconjugated polymers; PAN films; IR-pyrolysis.

В последние время большой интерес представляет разработка газочувствительных слоев на основе полупроводниковых тонкопленочных металлорганических нанокомпозитов с целью создания устройств мониторинга газовых сред.

Полиакрилонитрил (ПАН) относится к классу новых материалов – органические полупроводники, обладающих полупроводниковыми свойствами за счет системы π-электронов, которая служит потенциальным источником носителей заряда. Электрические характеристики полимеров с сопряженными связями имеют широкий диапазон значений: от диэлектрических до полуметаллических, которые регулируются благодаря особенности ПАН изменять химическую структуру в процессе его термической обработки. Модифицирование электрофизических свойств материала возможно несколькими путями: использованием органических молекул разной конфигурации и введением модифицирующей добавки в виде солей переходных металлов.

Для получения металлсодержащих органических полимеров используют разные методы: полимеризация металлоорганических мономеров, твердофазный криохимический синтез, термическое испарение в вакууме, газофазное осаждение слоев из металлоорганических соединений, метод разложения металлоорганического соединения из раствора и т.д. В нашей работе для получения электропроводящего полисопряженного органического полимера из ПАН использован пиролиз

под действием некогерентного ИК-излучения. Пиролиз органических полимеров является простейшим способом получения органических проводников и полупроводников из диэлектрических материалов. ПАН является линейным полимером $[–CH_2–CH(CN)–]_n$ и диэлектриком, который в результате термической обработки приобретает свойства полупроводника вследствие изменения химической структуры на молекулярном уровне. Основными процессами, определяющими уникальные электрофизические свойства ПАН, являются внутримолекулярная и межмолекулярная циклизация, межмолекулярное сшивание с образованием лестничного пространственно-структурированного полимера [1]. При обработке ПАН некогерентным ИК-излучением происходит взаимодействие нитрильных групп и циклизация полимера, что проводит к его термостабилизации и увеличению электропроводимости [2]. В зависимости от интенсивности ИК-излучения получаются структуры ПАН с различными значениями электропроводности [3].

Известно, что под действием ИК-излучения пиролиз композитов на основе ПАН и металлов Co, Fe, Cu, Al, Ni и их соединений происходит значительно быстрее по сравнению с резистивным нагревом и является относительно дешёвым и эффективным способом получения нанокомпозитов [4]. Введение соли $CuCl_2$ в пленки ПАН приводит к снижению температуры фазовых превращений до 140 °C. При исследовании химических превращений в присутствии хлоридов переходных металлов установлено, что эти соединения образуют с нитрильными группами полимера донорно-акцепторные комплексы. Известно, что при термических превращениях в ПАН выделяются H и H_2, которые восстанавливают Cu^{2+} до Cu^0. В условиях полимерной матрицы агрегация наночастиц меди затруднена из-за комплексообразующей активности атома азота в матрице ПАН [2].

Известно получение пленок Cu-содержащего ПАН методами ИК-отжига в два этапа в атмосфере аргона [5] и термическим отжигом в атмосфере воздуха в течение 14 часов [6]. В результате использования метода, описанного в [5], получены образцы пленок (модифицирующая добавка в виде соли $CuCl_2$) при воздействии ИК-излучением интенсивностью соответственно температурам от 500 до 800 °C, которые демонстрируют чувствительность по отношению к NO_2 (S = 0,001÷0,373 отн. ед.) и NH_3(S = 0,001÷0,114 отн. ед.). В случае формирования материала пленок Cu-содержащего ПАН (модифицирующая добавка – $CuCl_2$) методом длительной термообработки получаются образцы селективные к NO_2 (S = 0,01÷0,7 отн. ед.); если модифицирующей добавкой является нитрат меди $Cu(NO_3)_2$, то образцы проявляют чувствительность к NO_2 (S = 0,1÷0,28 отн. ед.) и NH_3 (S = 0,01÷0,18 отн. ед.) [7]. Таким образом, очевидно, что технологические режимы метода формирования материала пленок ПАН и вид модифицирующей добавки являются управляющими параметрами при создании полимерного материала с заданными характеристиками.

Газочувствительный материал формировали в виде нанокомпозитных пленок, полученных из плёнкообразующих растворов полиакрилонитрила (ПАН) и модифицирующей добавки в виде двух солей меди (II) ($CuCl_2$ и $Cu(NO_3)_2$) в диметилформамиде (ДМФА), который после охлаждения образует гель, что решает проблему равномерного распределения наночастиц модифицирующей добавки в пленкообразующей матрице и сохранения их размеров в нанометровом диапазоне. Полученные пленки сформированы на диэлектрической подложке из поликора методом ИК-излучения при неглубоком вакууме в разных температурно-временных режимах. ИК-отжиг проводился в камере ИК-излучения в два этапа. Преимущества пиролиза ПАН в невысоком вакууме заключаются в значительном сокращении времени формирования газочувствительного материала пленок, что обеспечивает избежание окисления и горения органических полимеров и сокращение времени получения проводящих слоев с заданной проводимостью.

ИК-отжиг пленок проводили в ИК-камере лабораторной установки. В качестве источника излучения использовали галогеновые лампы КГ-220 мощностью 1000 Вт каждая, максимум излучения которых в пределах 0,8–1,2 мкм. Для обеспечения равномерного нагрева образца внутренняя поверхность камеры выполнена из нержавеющей стали. Интенсивность ИК-излучения контролировали по температуре нагрева образца, измеряемой с помощью термопары хромель–алюмель, размещенной непосредственно под образцом. Точность регулировки температуры составляла 0,5 °С.

Плёнкообразующие растворы (0,4 г ПАН, 10 мл ДМФА, ω($CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$) = 0,25; 0,5; 0,75; 1 масс. %) наносили на поликоровые подложки методом центрифугирования (t = 10 с, 3000 – 4000 об/с). Данный метод дает возможность формировать сравнительно однородную пленку толщиной 0,1–1 мкм при однократном нанесении. Подложки из поликора предварительно обезжиривали кипячением в изопропиловом спирте в течение 10 минут. Далее полученные образцы сушили в термошкафу в течение 30 минут при температуре 160 ºС, после образцы выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре до полного удаления растворителя. Для выявления влияния этапа сушки материала часть образцов не подвергали предварительной сушке. ИК-отжиг образцов проводился при разной продолжительности и интенсивности ИК-излучения на каждом этапе. Оптимальные времена ИК-отжига, которые обеспечивают получение пленок с хорошей газочувствительностью, были подобраны экспериментальным путем. Интенсивность излучения на первом этапе ИК-отжига соответствовала температурам 250–300 °С в течение 5–20 минут, а интенсивность излучения на втором этапе ИК-отжига – температуре 350 °С в течение 2–10 минут. Далее пленки остывали постепенно в течение часа.

Чувствительность полученных образцов была получена с помощью измерения сопротивления на терраометре Е6-13А и рассчитана через коэффициент газочувствительности по формулам $S = \frac{R_0 - R_g}{R_0}$ при $R_o > R_g$ и $S = \frac{R_g - R_0}{R_g}$ при $R_o < R_g$ (отн. ед.), где R_o – значение сопротивления плёнки на воздухе, R_g – значение сопротивления пленки в атмосфере детектируемого газа.

С целью установления зависимости электрофизических и газочувствительных свойств пленок Cu-содержащего ПАН от температурно-временных режимов термообработки и качественного и количественного состава модифицирующей добавки получены образцы с модифицирующей добавкой в виде двух солей меди (II) $CuCl_2$ и $Cu(NO_3)_2$ при прочих равных технологических параметрах (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Технологические параметры формирования плёнок Cu-содержащего ПАН и их значения сопротивления при температуре 20 °С

ω (Cu), масс.%	T1,ºC – t1, мин.	T2,ºC – t2, мин.	Rбез суш, Ом	Rсуш, Ом	Rбез суш,Ом	Rсуш, Ом
			ПАН/$CuCl_2$		ПАН/$Cu(NO_3)_2$	
0,25	300–15	350–2	$1{,}3\cdot10^{10}$	$5{,}4\cdot10^{9}$	$6{,}0\cdot10^{10}$	$12{,}0\cdot10^{10}$
0,5	300–5	350–2	$15{,}0\cdot10^{9}$	$10{,}0\cdot10^{10}$	$9{,}0\cdot10^{10}$	$8{,}0\cdot10^{10}$
0,75	300–5	350–2	$3{,}4\cdot10^{9}$	$5{,}0\cdot10^{9}$	$8{,}5\cdot10^{10}$	$7{,}0\cdot10^{10}$
1	250–20	350–2	$13{,}0\cdot10^{10}$	$6{,}0\cdot10^{9}$	$7{,}3\cdot10^{10}$	$10{,}0\cdot10^{10}$
0,5	250–20	350–2	$2{,}5\cdot10^{10}$	$3{,}8\cdot10^{10}$	$7{,}0\cdot10^{10}$	$8{,}5\cdot10^{10}$
0,5	300–20	350–2	$1{,}4\cdot10^{10}$	$1{,}7\cdot10^{10}$	$8{,}0\cdot10^{10}$	$9{,}0\cdot10^{10}$

Как видно из табл. 1, значения сопротивления пленок увеличиваются в среднем на 44 % в случае использования $Cu(NO_3)_2$ в качестве модифицирующей добавки, на 50 % при использовании предварительной сушки; на 35 % при уменьшении массового содержания металла в пленкообразующих растворах; на 60 % в случае использования менее интенсивного и менее продолжительного ИК-облучения при формировании материала пленок.

Таблица 2

Значения коэффициента газочувствительности плёнок Cu-содержащего ПАН, полученных при разных технологических режимах, по отношению NO_2, Cl_2 и NH_3 при температуре 20 °C ($c_{газа}$ = 70 ppm)

№	ω (Cu), масс.%	T_1,ºC – t_1, мин.	T_2,ºC – t_2, мин.	S, отн. ед.	№	ω (Cu), масс.%	T_1,ºC – t_1, мин	T_2,ºC – t_2, мин	S, отн. ед.
ПАН/$CuCl_2$					ПАН/$Cu(NO_3)_2$				
NO_2									
1	0,25	300–15	350–2	0,78	**10**	0,25	300–15	350–2	0,19
2	0,5	300–5	350–2	0,66	11	0,25	300–5	350–2	0,4
3	0,5	300–20	350–5	0,81	**12**	1	250–20	350–2	0,78
Cl_2									
4	0,75	300–5	350–2	0,62	13	0,25	300–5	350–2	0,49
5	1	250–20	350–2	0,66	**14**	1	250–20	350–2	0,23
6	0,5	300–20	350–5	0,74	**15**	0,5	300–5	350–2	0,42
NH_3									
7	0,5	250–20	350–2	0,7	**16**	1	250–20	350–2	0,29
8	0,5	300–20	350–2	0,67	17	0,75	300–20	350–2	0,28
9	0,75	250–20	350–2	0,57	**18**	0,5	250–10	350–10	0,32

Примечание: образцы, номер которых выделен, подвергали сушке ($T_{сушки}$ = 160 ºC, $t_{сушки}$ = 30 мин).

Как видно из табл. 2, чувствительность образцов пленок при детектировании разных по окислительно-восстановительной природе газов является функцией температурно-временных режимов термообработки материала пленок, а также массового содержания и вида модифицирующей добавки. По экспериментальным данным рассчитано, что значение коэффициента чувствительности увеличивается на 50 % при использовании $CuCl_2$ в качестве модифицирующей добавки; на 84 % при повышении массового содержания металла в образцах; на 80 % при формировании материала пленок в условиях более высоких температур и продолжительного ИК-отжига.

Определены времена отклика и восстановления для полученных сенсоров с чувствительным слоем в виде пленок Cu-содержащего ПАН (табл. 3). Время отклика ($t_{откл}$) определяли как время, необходимое для изменения сопротивления плёнки на величину, составляющую 90 % максимального изменения. Время восстановления ($t_{восст}$) определяли как время, необходимое для 90 % восстановления сопротивления плёнки по сравнению с исходным до подачи газа.

Таблица 3

Значения времени отклика и времени восстановления плёнок Cu-содержащего ПАН, полученных при разных технологических режимах, по отношению NO_2, Cl_2 и NH_3 при температуре 20 °C ($c_{газа}$ = 70 ppm)

№	T_1,°C – t_1, мин.	T_2,°C – t_2, мин.	$t_{откл}$, с	$t_{восст}$, с	№	T_1,°C – t_1, мин.	T_2,°C – t_2, мин.	$t_{откл}$, с	$t_{восст}$, с
ПАН/$CuCl_2$					ПАН/$Cu(NO_3)_2$				
NO_2									
1	300–15	350–2	25	15	**10**	300–15	350–2	99	200
2	300–5	350–2	36	17	11	300–5	350–2	48	126
3	300–20	350–5	63	30	**12**	250–20	350–2	88	207
Cl_2									
4	300–5	350–2	46	23	13	300–5	350–2	120	255
5	250–20	350–2	107	184	**14**	250–20	350–2	186	240
6	300–20	350–5	80	170	**15**	300–5	350–2	184	318
NH_3									
7	250–20	350–2	80	120	**16**	250–20	350–2	211	380
8	300–20	350–2	45	60	17	300–20	350–2	155	239
9	250–20	350–2	100	165	**18**	250–10	350–10	225	337

Примечания: 1) образцы, номер которых выделен, подвергали сушке ($T_{сушки}$ = 160 ºC, $t_{сушки}$ = 30 мин); 2) ω (Cu), масс.% соответствует данным табл. 2 по номеру образца.

Как видно из табл. 3, время отклика и время восстановления образцов пленок при детектировании разных газов зависят от технологических режимов термообработки материала пленок, а также массового содержания модифицирующей добавки. По экспериментальным данным рассчитано, что значение времени отклика уменьшается на 50 % и время восстановления снижается на 50 % при использовании $CuCl_2$ в качестве модифицирующей добавки.

Таким образом, получены образцы пленок ПАН с разными модифицирующими добавками в пленкообразующих растворах $CuCl_2$ и $Cu(NO_3)_2$ методом пиролиза под действием некогерентного ИК-излучения при неглубоком вакууме по разработанной технологии. Установлено, что плёнки Cu-содержащего ПАН проявляют чувствительность к газам-окислителям – NO_2, Cl_2, и газу-восстановителю – NH_3.

Исследовано влияние технологических режимов формирования пленок Cu-содержащего ПАН на газочувствительные характеристики материала пленок. Установлено, что:

- введение модифицирующей добавки в виде соединения $CuCl_2$ в плёнкообразующие растворы ПАН улучшает газочувствительные характеристики;
- образцы плёнок, прошедшие сушку, обладают лучшими значениями коэффициента газочувствительности к детектируемым газам.

Определено, что для создания сенсоров газа с чувствительным слоем в виде пленок Cu-содержащего ПАН количество меди в пленкообразующих растворах в пределах ω (ПАН/$CuCl_2$) = 0,25÷0,5 масс. % и ω (ПАН/$Cu(NO_3)_2$) = 0,25÷0,75 масс. % является оптимальным содержанием для модифицирующей добавки.

В результате экспериментальной работы получены сенсоры газов NO_2, Cl_2, NH_3 с чувствительным слоем в виде пленок Cu-содержащего ПАН, полученных при следующих технологических режимах с соответствующим процентным содержанием модифицирующей добавки ($CuCl_2$):

- сенсор NO_2 – S = 0,8 отн. ед.: ω(Cu) = 0,5 мас. %, $T_{сушки}$ = 160 ºС, $t_{сушки}$ = 30 мин, $T_{ИК\text{-}отжига\ 1\ этап}$ = 300 ºС, $t_{ИК\text{-}отжига\ 1\ этап}$ = 20 мин, $T_{ИК\text{-}отжига\ 2\ этап}$ = 350 ºС, $t_{ИК\text{-}отжига\ 2\ этап}$ = 2 мин.;
- сенсор Cl_2 – S = 0,7 отн. ед.: ω(Cu) = 0,25 мас. %, $T_{сушки}$ = 160 ºС, $t_{сушки}$ = 30 мин, $T_{ИК\text{-}отжига\ 1\ этап}$ = 300ºС, $t_{ИК\text{-}отжига\ 1\ этап}$ = 20 мин, $T_{ИК\text{-}отжига\ 2\ этап}$ = 350 ºС, $t_{ИК\text{-}отжига\ 2\ этап}$ = 2 мин.;
- сенсорNH_3 – S = 0,8 отн.ед.: ω(Cu) = 0,75 масс. %, $T_{ИК\text{-}отжига\ 1\ этап}$ = 300 ºС, $t_{ИК\text{-}отжига\ 1\ этап}$ = 15 мин, $T_{ИК\text{-}отжига\ 2\ этап}$ = 350ºС, $t_{ИК\text{-}отжига\ 2\ этап}$ = 5 мин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Jing M., Wang C., Wang Q. [et al.]*. Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350–600 °C // Polymer Degradation and Stability. – 2007. – Vol. 92. – P. 1737-1742.
2. *Земцов Л.М., Карпачева Г.П.* Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения // Высокомолекул. соед. – 1994. – Т. 36. № 6. – С. 919-924.
3. *Аль-Хадрами И.С., Королев А.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Семенистая Т.В.* Исследование электропроводности ИК-пиролизованного медьсодержащего полиакрилонитрила // Материалы электронной техники. – 2008. – № 1. – С. 14-17.
4. *Козлов В.В.* [и др.] Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2001. – Т. 43. № 1. – С. 23.
5. *Королев А.Н., Аль-Хадрами И.С., Семенистая Т.В., Карпачева Г.П., Земцов Л.М. Логинова Т.П., Петров В.В., Назарова Т.Н.* Способ получения газочувствительного материала для сенсора диоксида азота // Бюл. 9. RU 2415158 C2. 27.03.2011 г.
6. *Макеева Н.А., Семенистая Т.В.* Получение электропроводящего материала на основе медьсодержащего полиакрилонитрила для химических сенсоров газов // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2009. – № 6 (95). – С. 202-208.
7. *Макеева Н.А., Пин Лу, Иванец В.А., Семенистая Т.В., Плуготаренко Н.К., Королев А.Н.*. Прогнозирование величины отклика на диоксид азота газочувствительного материала на основе полиакрилонитрила с помощью методов теории самоорганизации // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2011. – № 4 (117). – С. 149-156.

Статью рекомендовала к опубликованию д.х.н., профессор Т.Б. Бойцова.

Семенистая Татьяна Валерьевна – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: semenistaya@sfedu.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44, тел.: 89185804422; кафедра химии и экологии; к.х.н.; доцент.

Стасенко Марина Романовна – e-mail: marina_stasenko@mail.ru; тел.: 89081873382; кафедра химии и экологии; магистрантка.

Semenistaya Tatiana Valerievna – Federal State-Owned Autonomous Educational Establishment of Higher Vocational Education «Southern Federal University»; e-mail: semenistaya@sfedu.ru; 44, Nekrasovsky, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371635; the department of chemistry and ecology; cand. of chem. sc.; associate professor.

Stasenko Marina Romanovna – e-mail: marina_stasenko@mail.ru; phone: 89081873382; the department of chemistry and ecology; undergraduate student.