

# Исследование свойств нанокompозитных пленок кобальтсодержащего ИК-пиролизованного полиакрилонитрила

Т. В. Семенистая<sup>а</sup>, В. В. Петров<sup>а</sup>, Х. Х. Калажоков<sup>б</sup>, З. Х. Калажоков<sup>б</sup>,  
Б. С. Карамурзов<sup>б</sup>, Х. В. Кушхов<sup>б</sup>, С. П. Коноваленко<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Южный Федеральный университет,  
пер. Некрасовский, д. 44, г. Таганрог, 347928, Ростовская область, ГСП-17А, Россия,  
e-mail: [semenistayatyv@sfedu.ru](mailto:semenistayatyv@sfedu.ru)

<sup>б</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет,  
ул. Чернышевского, д. 173, г. Нальчик, 360004, Кабардино-Балкарская Республика

<sup>с</sup>Таганрогский государственный педагогический институт им. А.П. Чехова,  
ул. Инициативная, д. 48, г. Таганрог, 347936, Ростовская область, Россия

Методом пиролиза под воздействием некогерентного ИК-излучения получены нанокompозитные пленки Со-содержащего ПАН и исследованы методами АСМ, РФЭС и РФА. Методом РФЭС определены элементный состав, химическое и электронное состояние элементов, составляющих материал пленок. Методом РФА показано, что полученные материалы содержат кристаллические включения СоО, Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> и СоО(ОН) в органической матрице ПАН. Методом АСМ показано, что поверхность пленок имеет высокие значения среднеквадратичной шероховатости  $R_q = 10,4 \div 53,1$  нм, которые находятся в линейной зависимости от концентрации модифицирующей добавки в материале пленок. Установлено, что пленки Со-содержащего ПАН обладают полупроводниковыми свойствами и чувствительны к NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, СО.

*Ключевые слова:* композитные материалы, ПАН, металлорганические пленки, ИК-отжиг, газочувствительные материалы, АСМ, РФЭС, РФА.

УДК 541.64:543.422:544.169:539.217.5:546.28

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы для решения ряда фундаментальных и прикладных задач физики, а также конструирования новых приборов все активнее используются органические материалы. Например, в физике полупроводников и микроэлектронике ведутся интенсивные исследования, направленные на расширение круга полупроводниковых материалов с новыми свойствами, в частности на развитие такого направления, как молекулярная электроника. Одной из разновидностей полупроводниковых материалов являются органические (молекулярные) полупроводники.

Термически обработанный полиакрилонитрил (ПАН) – полимер с сопряженными связями, обладающий полупроводниковыми свойствами, при этом электрическую проводимость материала можно изменять от диэлектрической до металлической при переходе его химической структуры от линейной до полиароматической [1].

Химические превращения в ПАН, протекающие в результате термического воздействия, представлены двумя типами реакций. При температурах 200–220°C в атмосфере воздуха протекает интрамолекулярная реакция циклизации нитрильных групп: происходит разрыв тройных связей C≡N нитрильных групп с последующим

образованием системы сопряженных >C=N-связей. Также может иметь место образование межмолекулярных связей с образованием метилениминной группировки >C=NH. Этот процесс осуществляется за счет водородного атома третичного углерода, который ускоряет процесс циклизации нитрильных групп [2–4].

При термообработке на воздухе выше 220°C процессы деструкции полимера протекают с потерями в весе и выделением газообразных продуктов распада (винилацетонитрила, акрилонитрила, пропилена, этилена, цианистого водорода) H, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CNH, СО, СО<sub>2</sub>.

Под воздействием ИК-излучения при 200°C также наблюдаются изменения в структуре полимера: атом водорода у третичного углерода мигрирует к нитрильной группе с формированием метилениминной группы, появляется водородная связь с нитрильной группой, которая способствует возникновению цикла с миграцией атома водорода вдоль образующейся системы сопряженных связей C=N [5].

С дальнейшим ростом температуры и увеличением длительности нагрева происходит реакция дегидрирования основной цепи макромолекулы ПАН с образованием системы -C=C-сопряженных связей [2–4].

Введение в пленкообразующий раствор пленок ПАН модифицирующих добавок в виде со-

единений переходных металлов сокращает время термообработки и снижает температуру начала циклизации до 140°C. При этом реакция комплексообразования является конкурирующей по отношению к реакции циклизации нитрильных групп [6].

Превращения в химической структуре макромолекулы линейного полимера ПАН при низких температурах (до 250°C) не приводят к отщеплению боковых групп. В образовании полиеновой структуры принимают участие нитрильные группы. Особенность ПАН заключается в том, что не происходит разрыв цепи полимера на низкомолекулярные продукты (деполимеризация), и изменения захватывают основную цепь макромолекулы, то есть осуществляются интрамолекулярные превращения, обуславливающие возникновение в полимере системы сопряженных связей [7].

В последние годы значительный интерес вызывает синтез новых газочувствительных материалов (ГЧМ) для сенсоров газов с целью детектирования загрязняющих примесей в воздухе. Широкое распространение получили полупроводниковые металлоксидные химические сенсоры, обратимо изменяющие свои электрофизические характеристики при взаимодействии с молекулами детектируемого газа [8, 9]. К основным недостаткам используемых сенсоров относятся низкая селективность, нестабильность работы, большие рабочие температуры нагрева пленок металлоксидных ГЧМ (до 100–300°C) и соответственно высокая потребляемая мощность. Поэтому стали активно вестись исследования по синтезу новых перспективных ГЧМ. Применение тонких пленок органических полупроводников [10–12] в качестве ГЧМ сенсоров газов открывает большие возможности для создания нового поколения газовых датчиков адсорбционно-резистивного типа с улучшенными характеристиками. ПАН является перспективным материалом, свойства которого могут сильно изменяться в зависимости от состава пленкообразующего раствора, способа получения и выбора модифицирующих добавок [13–15]. В работах [16, 17] синтезированы пленки Cu-содержащего ПАН методами термического отжига и ИК-отжига. Термообработка материала проводилась на воздухе в термошкафу при 200–250°C в течение 700–900 мин, а ИК-отжиг – в вакуумной камере в атмосфере аргона при температурах до 800°C. В [18] синтезированы пленки Ag-содержащего ПАН, но ИК-отжиг проводили не в среде аргона, а при невысоком вакууме. Это позволило подобрать технологические режимы ИК-отжига, значительно ускорить процесс термообработки пленок ПАН. Сформированные пленки были чув-

ствительны к диоксиду азота и аммиаку уже при комнатных температурах. В [19] показано, что кристаллиты оксидов кобальта, присутствующие в пленке оксида олова, придают ГЧМ чувствительность к оксиду углерода (II).

Получение ГЧМ, чувствительных к оксиду углерода (II), уже при комнатной температуре является актуальной задачей. Ранее нами были синтезированы пленки кобальтсодержащего ПАН, которые чувствительны к NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CO уже при комнатной температуре. Однако элементный состав, химическое и электронное состояния элементов, а также структура этих пленок произведены не были. Цель данной работы – получение и исследование физико-химических свойств газочувствительных пленок Co-содержащего ПАН.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования пленок Co-содержащего ПАН применен метод пиролиза под воздействием некогерентного ИК-излучения при невысоком вакууме ((5–10)·10<sup>-2</sup> мм рт. ст.). ИК-отжиг пленок ПАН/Co проводили в вакуумной камере центра коллективного пользования ЮФУ «Микросистемной техники и интегральной сенсорики». В качестве источника излучения использовали галогенные лампы КГ-220, максимум излучения которых приходится на область 0,8–1,2 мкм. Температурно-временные режимы ИК-отжига были подобраны экспериментальным путем, поскольку интенсивность и продолжительность воздействия ИК-излучением дают возможность управлять свойствами материала пленок, изменяя молекулярную структуру полимера. Интенсивность излучения на первом этапе ИК-отжига соответствовала температуре 250–350°C в течение 5–20 мин, а интенсивность излучения на втором этапе ИК-отжига – температуре 350–500°C в течение 2–10 мин.

Морфология поверхности образцов пленок Co-содержащего ПАН исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Solver P47 Pro (NT-MDT) в полуконтактном режиме в областях размером 5×5 мкм<sup>2</sup> в центре коллективного пользования ЮФУ «Нанотехнологии». Статистические параметры морфологии поверхности определяли с помощью программы Image Analysis NT-MDT.

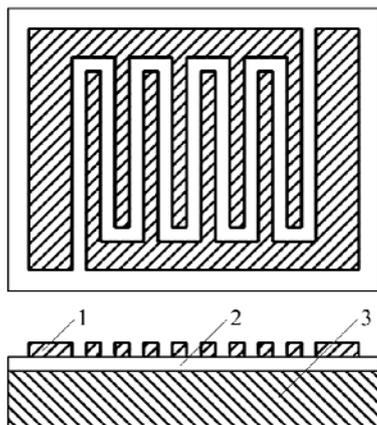
РФЭ-спектры записывали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре K-Alpha фирмы Thermo Fisher Scientific. В качестве источника рентгеновского излучения использовался Kα12-линия Al ( $h\nu = 1486,6$  эВ). Вакуум в камере анализатора при проведении эксперимента был 2,5×10<sup>-9</sup> мбар. Точность определения энергии

связи составляла  $\pm 0,2$  эВ, а элементного состава  $\pm 0,5$  ат. %.

РФА-исследования проводили на установке ДРОН-6; длина волны рентгеновского излучения  $\text{CuK}\alpha$  равнялась  $1,54051 \text{ \AA}$ .

В качестве электрофизических свойств пленок ПАН и Со-содержащего ПАН определяли температурные зависимости электропроводности. Измерения сопротивления полученных образцов пленок проводили на тераомметре Е6-13А с относительной погрешностью 10%.

Схематическое изображение полученных образцов сенсоров с чувствительным слоем в виде пленок Со-содержащего ПАН представлено на рис. 1.



**Рис. 1.** Схематическое изображение образца сенсора: 1 – контакты; 2 – чувствительный слой в виде пленки Со-содержащего ПАН; 3 – подложка.

Повышение рабочей температуры осуществляли при помощи источника тока, контроль за температурой – при помощи программного обеспечения RealLab с тонкопленочным платиновым термосопротивлением точностью  $\pm 0,4^\circ\text{C}$ .

Чувствительность пленок Со-содержащего ПАН к детектируемым газам исследовали при температуре  $16\text{--}25^\circ\text{C}$ . Определяемым параметром являлось сопротивление материала пленки, величина которого изменялась в зависимости от концентрации детектируемого газа в измерительной камере.

Чувствительность пленок оценивали с помощью расчета коэффициента газочувствительности  $S$ :  $S = R_g/R_o$  при  $R_o > R_g$ , где  $R_o$  и  $R_g$  – значение сопротивления плёнки на воздухе и в атмосфере детектируемого газа соответственно.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

АСМ-изображения морфологии поверхности пленок Со-содержащего ПАН представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2б–д, композитные пленки имеют сложную морфологическую структуру с

характерным фазовым разделением полимера матрицы, в котором наблюдаются включения частиц модифицирующего компонента. При сравнении АСМ-изображений морфологии поверхности пленок Со-содержащего ПАН, сформированных при одинаковых температурно-временных режимах ИК-отжига, видно, что модифицирование ее переходным металлом с разной концентрацией оказывает значительное влияние на форму и размеры впадин и выступов на поверхности материала пленок.

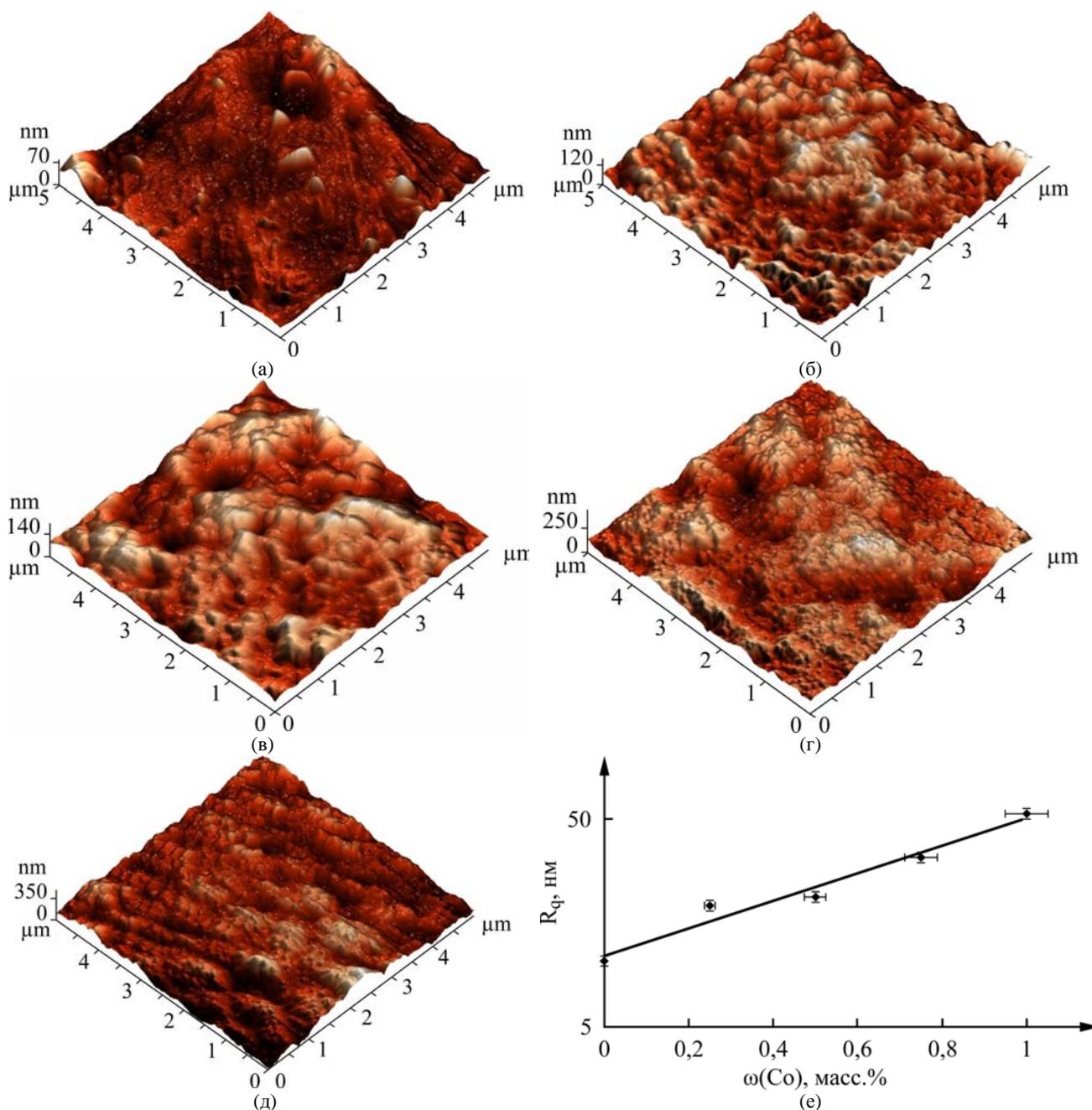
Морфология поверхности тесно связана с условиями формирования структуры композитного материала пленок Со-содержащего ПАН, и ее развитость характеризуется среднеквадратичной шероховатостью поверхности  $R_q$ . Минимальное значение среднеквадратичной шероховатости  $R_q = 10,4 \text{ нм}$  (рис. 2е) соответствует образцам, не модифицированным солями кобальта (II). Поверхность пленок имеет высокие значения среднеквадратичной шероховатости пленок Со-содержащего ПАН, находящиеся в интервале  $R_q = 19,2\div 53,1 \text{ нм}$  (рис. 2е) и представляющие линейную зависимость от концентрации модифицирующей добавки в материале пленок.

Характер химических связей в структуре органической матрицы пленки, концентрация и химическое состояние кобальта в приповерхностной области полученных образцов пленок определяли методом РФЭ-спектроскопии. Анализ обзорных РФЭ-спектров Со-содержащих пленок ПАН, полученных в разных температурно-временных режимах ИК-отжига из пленкообразующих растворов с различным содержанием модифицирующей добавки, показал, что основные пики, отнесенные к  $\text{C}1s$  ( $\sim 285,7 \text{ эВ}$ ),  $\text{N} 1s$  ( $\sim 399 \text{ эВ}$ ),  $\text{O}1s$  ( $\sim 531 \text{ эВ}$ ) и  $\text{Co}2p$  ( $\sim 781 \text{ эВ}$ ), могут быть разложены на несколько компонентов. В табл. 1 приведены атомные концентрации элементов на поверхности пленки, обнаруженных и вычисленных из обзорного спектра.

Алюминий не входит в химический состав исходного образца Со-содержащих пленок ПАН и появляется, по-видимому, от подложки (поликор) из-за малой толщины нанесенной пленки.

В ходе исследований пленок были сняты спектры высокого разрешения основных составляющих компонентов, полученных в обзорном спектре: С, О, N и Со.

В РФЭ-спектре исследуемых образцов пленок Со-содержащего ПАН пик  $\text{C}1s$  в большинстве случаев содержит три составляющие (рис. 3б). Форма линии  $\text{C}1s$  с максимумом при  $284,68 \text{ эВ}$  РФЭ спектра ИК-пиролизованной пленки ПАН свидетельствует о присутствии ароматического и



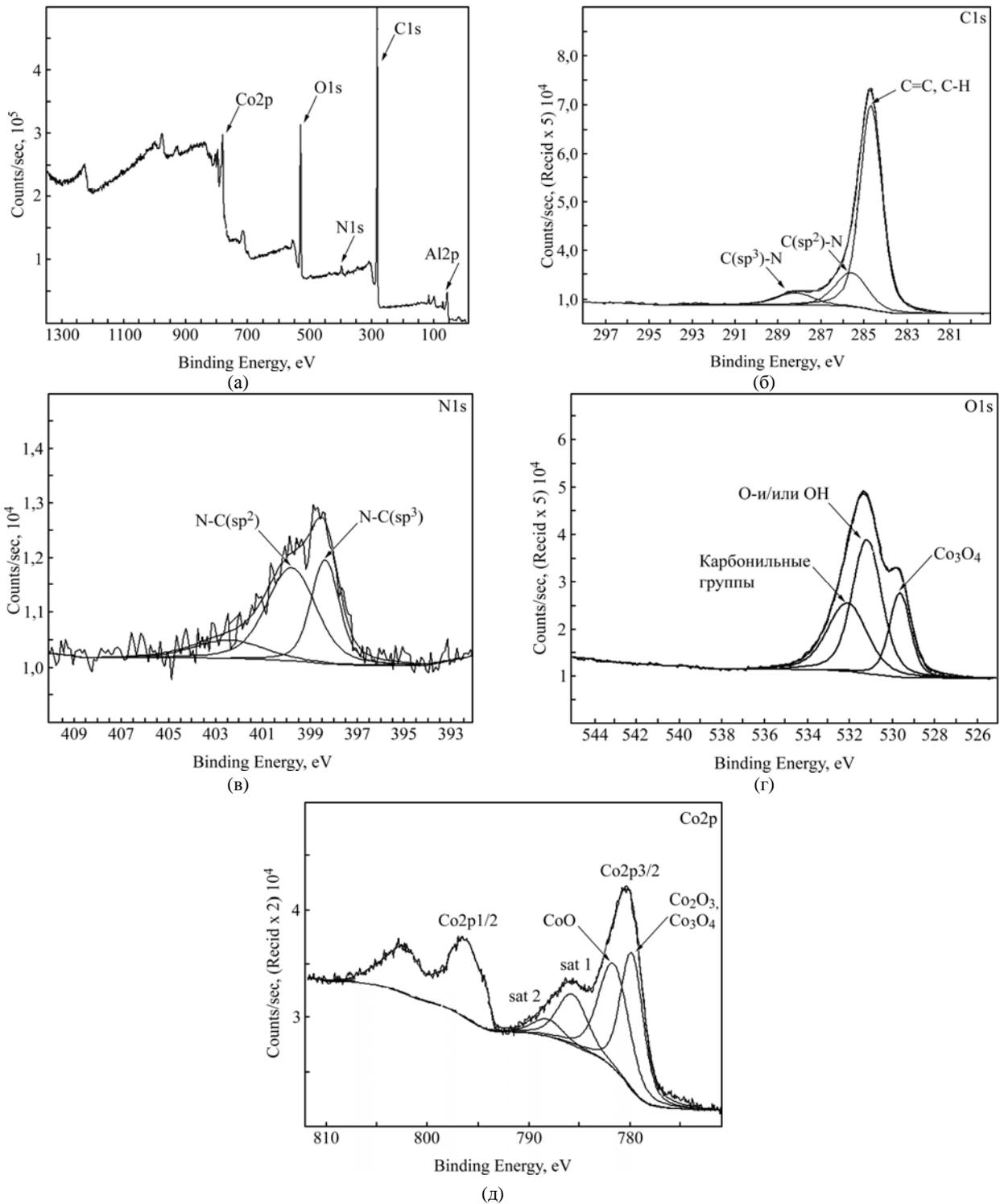
**Рис. 2.** АСМ-изображения пленок Со-содержащего ПАН, полученных при одинаковых температурно-временных режимах ИК-отжига:  $T_{\text{суш}} = 160^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{суш}} = 30$  мин,  $T_{\text{ИК1}} = 250^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК1}} = 5$  мин,  $T_{\text{ИК2}} = 450^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК2}} = 10$  мин; (а) – 0 масс.%, (б) – 0,25 масс.%, (в) – 0,5 масс.%, (г) – 0,75 масс.%, (д) – 1 масс.%, (е) – зависимость среднеквадратичной шероховатости пленок Со-содержащего ПАН от концентрации модифицирующей добавки.

**Таблица 1.** Энергии связи фотоэлектронных линий и атомные концентрации отдельных элементов Со-содержащих плёнок ПАН

Фотоэлектронная линия	$E_{\text{св}}$ , эВ	Атомные концентрации, ат.%
C1s	285,70	68,93
N1s	399,34	3,48
O1s	531,26	19,76
Co2p	780,75	4,58

алифатического углерода C=C и C-H [20–23]. Содержание этой компоненты – 74,41 ат.%. Линию с максимумом при 285,6 эВ отнесли к C(sp<sup>2</sup>)-N, а линию 288,2 эВ – к C(sp<sup>3</sup>)-N. Также возможно наличие углерода в составе карбонильных групп C=O вследствие реакций ПАН с

молекулами остаточного воздуха в камере ИК-отжига [24–26]. В результате взаимодействия с воздухом и остаточной атмосферой вакуумных камер исходная поверхность, как известно, покрывается несколькими монослоями адсорбированных молекул компонентов воздуха.

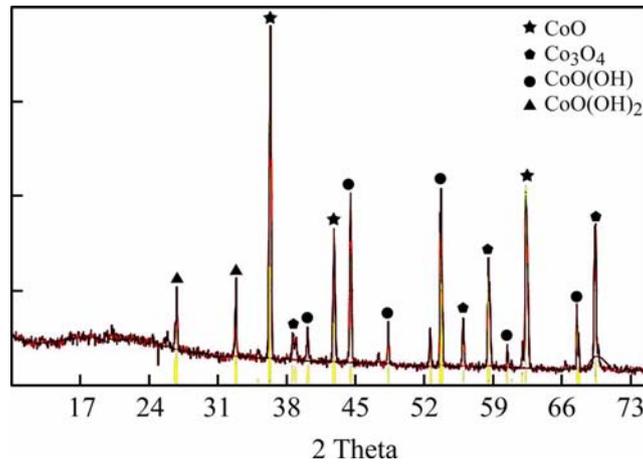


**Рис. 3.** РФЭ-спектры: обзорный (а) и уровней C1s (б), N1s (в), O1s (г) и Co2p (д) для пленок Со-содержащего ПАН, синтезированных при  $T_{\text{сум}} = 160^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{сум}} = 30$  мин,  $T_{\text{ИК1}} = 300^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК1}} = 5$  мин,  $T_{\text{ИК2}} = 450^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК2}} = 10$  мин из плёнкообразующего раствора с  $\omega(\text{Co}) = 0,5$  масс. %.

В РФЭ-спектрах наблюдаемых фотоэлектронных линий N1s и O1s выделены по три компонента. В случае N1s пики симметричны: 398,37, 399,8 и 402,45 эВ (рис. 3в). Пик при 398,37 эВ отнесен к атомам азота, связанным с  $\text{sp}^3$ -координированными атомами углерода. Линия N1s с максимумом при 399,8 эВ и наибольшей атомной концентрацией соответствует термодинамически более стабильной конфигурации N-C ( $\text{sp}^2$ ) [22]. Пик малой интенсивности 402,45 эВ

может соответствовать положительным ионам азота [27] или ( $=\text{N}^+\text{H}$ ) [28].

Фотоэлектронные линии O1s имеют две достаточно интенсивные линии с максимумами на 529,65 (20,85 ат.%) и 531,2 эВ (47,12 ат.%), которые отнесены к решеточному кислороду в  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и адсорбированному  $\text{O}^-$  и/или  $\text{OH}^-$ -подобным гидроксильным группам [29–32]. Пик при 532,12 эВ отнесен к атомам кислорода в составе карбонильной группы [24, 25].



**Рис. 4.** Рентгенодифрактограмма пленок Co-содержащего ПАН, синтезированных при  $T_{\text{суш}} = 160^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{суш}} = 30$  мин,  $T_{\text{ИК1}} = 300^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК1}} = 5$  мин,  $T_{\text{ИК2}} = 450^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК2}} = 10$  мин из плёнкообразующего раствора с  $\omega(\text{Co}) = 0,5$  масс. %.

РФЭ-спектр  $\text{Co}2p$ , представленный на рис. 3д, образует вследствие спин-орбитального расщепления два интенсивных пика, отвечающие  $\text{Co}2p_{3/2}$  и  $\text{Co}2p_{1/2}$ , а также сателлитов меньшей интенсивности.

Подгонка кривых для химических состояний и их сателлитов, соответствующих  $\text{Co}2p_{3/2}$ , дает четыре пика компонентов. Пикам с энергиями в области 779,1–780,0 главным образом соответствуют химические связи  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (или  $\text{Co}(\text{III})$ ) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (или смешанное  $\text{Co}(\text{II}, \text{III})$ ) [26, 33, 34]. Сюда можно отнести самый малоэнергичный пик 779,92 эВ.

Пики  $\text{Co}2p_{3/2}$  с энергиями связи выше 780,0 эВ, а именно с энергией 781,71 эВ, вместе с сателлитами «встряски», соответствующие энергиям 785,78 и 788,29 эВ, характеризуют  $\text{CoO}$  (или  $\text{Co}(\text{II})$ ). С другой стороны, эта составляющая может быть также связана с существованием гидроксида кобальта [22, 23, 26–30].

Этот метод позволяет, в частности, ответить на один из основных вопросов о взаимодействии атомов металла с атомами органической матрицы полученных композитов.

Рентгенофазовый анализ позволил подтвердить данные РФЭС о состоянии кобальта в составе композитных пленочных материалов (рис. 4). Кристаллическую структуру и фазовый состав пленок изучали методом РФА [35–38].

**Таблица 2.** Размер кристаллитов в составе пленок Co-содержащего ПАН

Соединение	Размер кристаллитов $D$ , мкм
$\text{CoO}$	0,38–0,62
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0,46–0,70
$\text{CoO}(\text{OH})$	0,64–1,07
$\text{CoO}(\text{OH})_2$	0,13–0,67

Рентгенофазовым анализом установлено, что в исследуемых образцах содержатся кристаллические включения  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoO}(\text{OH})$

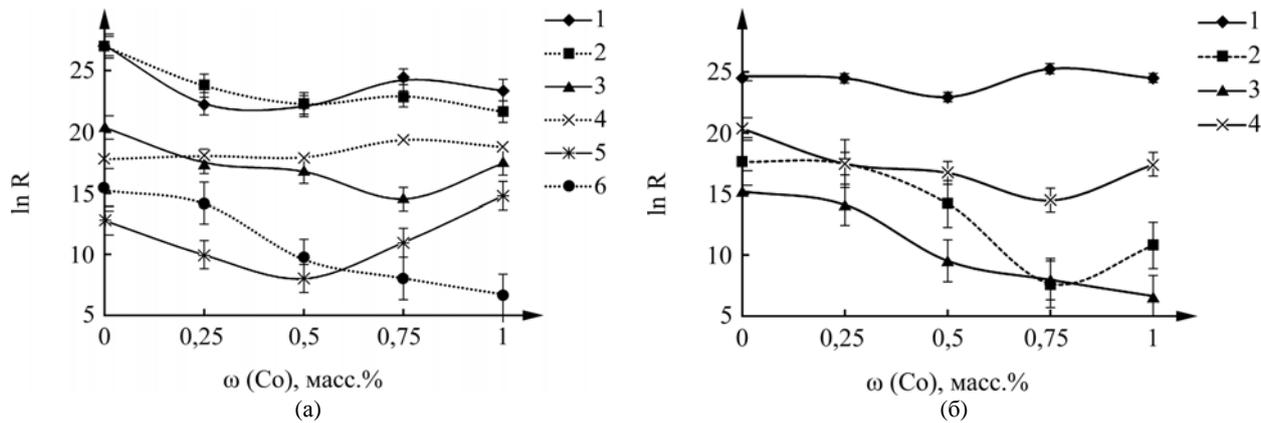
(табл. 2), средний размер которых рассчитан по формуле Шерера.

Таким образом, пленки представляют собой нанокompозиты, в которых кристаллы соединений кобальта распределены в аморфной матрице.

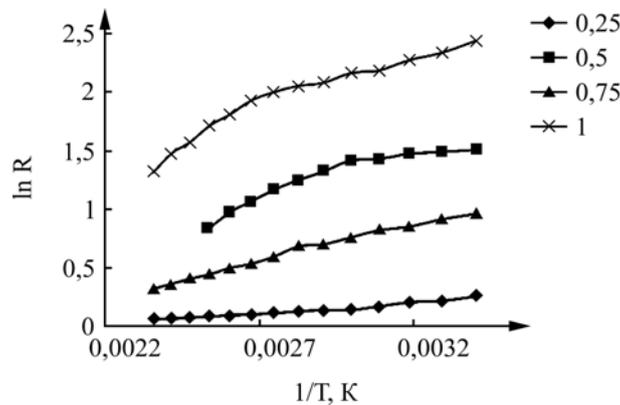
Полученные композитные пленочные материалы проявляют полупроводниковые свойства, что подтверждается их температурными зависимостями. Значения сопротивления пленок находятся в диапазоне  $10^3 \div 10^{11}$  Ом, которые определяются технологическими параметрами: температурно-временными режимами ИК-отжига и содержанием модифицирующей добавки в плёнкообразующем растворе (рис. 5).

Так, например, из рис. 5а видно, что при повышении температуры второго ИК-отжига с 350 до  $500^\circ\text{C}$  сопротивление пленок уменьшается, что можно объяснить изменением химической структуры ПАН вследствие протекания реакции дегидрирования основной цепи полимера при температуре выше  $350^\circ\text{C}$  и интенсификацией процессов образования  $-\text{C}=\text{N}-$  и  $-\text{C}=\text{C}-$  сопряженных связей. Следствием повышения содержания и протяженности участков сопряжения является увеличение электропроводности ПАН [4–7].

Наличие соединений кобальта в пленках позволяет получить материал, сопротивление которого на несколько порядков меньше в сравнении с пленками ПАН, сформированными с использованием аналогичных технологических параметров. При  $T_{\text{ИК1}} = 250^\circ\text{C}$  сопротивление пленок Co-содержащего ПАН не зависит от концентрации кобальта в растворе (рис. 5б). Однако при температуре  $T_{\text{ИК1}} = 300^\circ\text{C}$  в целом происходит снижение сопротивления пленок, сформированных из раствора с большей концентрацией кобальта. Поэтому электропроводность кобальтсодержащих пленок ПАН определяются в том числе и электропроводностью восстановления соли ко-



**Рис. 5.** Зависимость логарифма сопротивления пленок ПАН и Со-содержащего ПАН от концентрации модифицирующей добавки в пленкообразующих растворах для образцов, сформированных в разных температурно-временных режимах ИК-отжига:  $T_{\text{суш}} = 160^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{суш}} = 30$  мин,  $t_{\text{ИК1}} = 20$  мин,  $t_{\text{ИК2}} = 2$  мин и разных  $T_{\text{ИК1}}$  и  $T_{\text{ИК2}}$ : 1 – 250 и  $350^\circ\text{C}$ ; 2 – 300 и  $350^\circ\text{C}$ ; 3 – 250 и  $450^\circ\text{C}$ ; 4 – 300 и  $450^\circ\text{C}$ ; 5 – 250 и  $500^\circ\text{C}$ ; 6 – 300 и  $500^\circ\text{C}$  (а); 1 –  $T_{\text{ИК1}} = 250^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК1}} = 5$  мин,  $T_{\text{ИК2}} = 350^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК2}} = 5$  мин; 2 –  $T_{\text{суш}} = 160^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{суш}} = 30$  мин,  $T_{\text{ИК1}} = 300^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК1}} = 15$  мин,  $T_{\text{ИК2}} = 450^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК2}} = 5$  мин; 3 –  $T_{\text{суш}} = 160^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{суш}} = 30$  мин,  $T_{\text{ИК1}} = 300^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК1}} = 20$  мин,  $T_{\text{ИК2}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК2}} = 2$  мин; 4 –  $T_{\text{суш}} = 160^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{суш}} = 30$  мин,  $T_{\text{ИК1}} = 250^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК1}} = 20$  мин,  $T_{\text{ИК2}} = 450^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК2}} = 2$  мин (б).



**Рис. 6.** Температурные зависимости сопротивления в координатах Аррениуса пленок Со-содержащего ПАН (параметр кри-вых концентрация кобальта в исходном растворе), синтезированных при  $T_{\text{суш}} = 160^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{суш}} = 30$  мин,  $T_{\text{ИК1}} = 300^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК1}} = 5$  мин,  $T_{\text{ИК2}} = 450^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК2}} = 5$  мин.

бальта только при  $T_{\text{ИК1}} = 300^\circ\text{C}$  согласно расчетам энергии Гиббса [39].

Измерения температурной зависимости сопротивления образцов пленок Со-содержащего ПАН (рис. 6) показали, что она описывается экспоненциальным выражением

$$R = R_0 \cdot \exp(-\Delta E / 2kT), \quad (1)$$

где  $\Delta E$  – изменение энергии реагирующих частиц;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

Графики, построенные по экспериментальным точкам в координатах  $\ln R - 1/T$ , аппроксимируются прямой линией, что говорит о полупроводниковом характере проводимости материала пленки.

Возрастание электропроводности с повышением температуры количественно описывается экспоненциальным уравнением Аррениуса [40]:

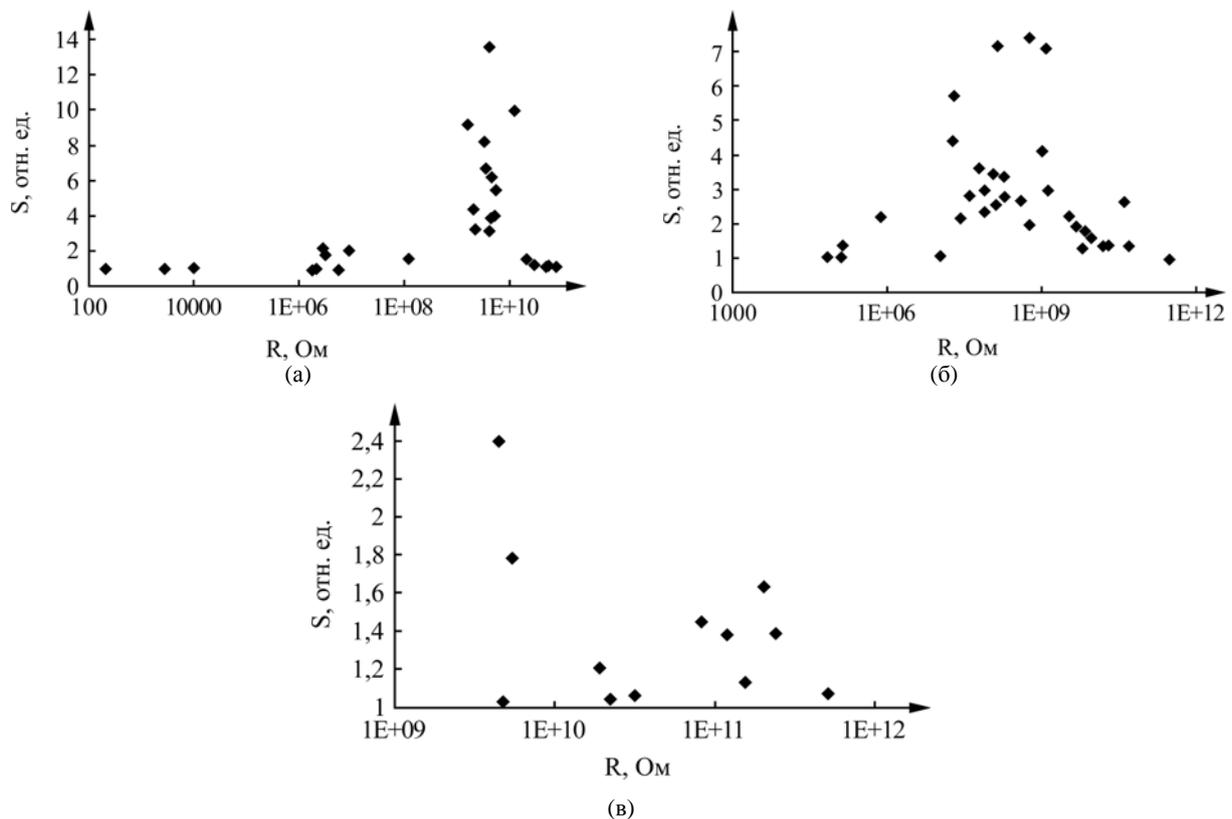
$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-\varepsilon_\sigma / kT) = \sigma_0 \cdot \exp(-\Delta U_0 / 2kT), \quad (2)$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;  $\sigma_0$  – предэкспоненциальный множитель, относительно слабо меняющийся с изменением температуры и зависящий от концентрации примеси и от подвижности носителей тока;  $\varepsilon_\sigma$  – энергия ак-

тивации проводимости в эВ, равная для собственных полупроводников половине ширины запрещенной зоны  $\Delta U_0$ , а для примесных полупроводников – половине расстояния между уровнями примеси и краем зоны проводимости или валентной зоны.

По экспериментальным данным установлено, что пленки Со-содержащего ПАН обладают чувствительностью к газам-окислителям  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и газу-восстановителю  $\text{CO}$ , которая зависит от величины их сопротивления [41]. Так, максимальный коэффициент газочувствительности к  $\text{NO}_2$  наблюдается при сопротивлении пленок  $(1-9) \cdot 10^9$  Ом (рис. 7а), к  $\text{Cl}_2$  – при сопротивлении  $(1-10) \cdot 10^7$  (рис. 7б), к  $\text{CO}$  – при сопротивлении  $8 \cdot 10^{10} - 2 \cdot 10^{11}$  (рис. 7в).

Важным преимуществом пленок кобальтсодержащего ПАН является то, что они реагируют на газ-восстановитель  $\text{CO}$  при комнатной температуре, это позволяет создавать непогреваемые сенсоры монооксида углерода, в то время как известные сенсоры имеют высокую рабочую температуру [19].



**Рис. 7.** Зависимость коэффициента газочувствительности пленок Со-содержащего ПАН от их сопротивления для разных детектируемых газов указанной концентрации: (а) –  $\text{NO}_2$  ( $c = 34$  ppm); (б) –  $\text{Cl}_2$  ( $c = 34$  ppm); (в) –  $\text{CO}$  ( $c = 50$  ppm).

## ВЫВОДЫ

Установлено, что полученные пленки являются материалами, электрические свойства которых находятся в зависимости от технологических параметров их формирования. Показано, что они обладают чувствительностью к  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$  и могут быть использованы в создании сенсоров газов резистивного типа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.575.21.0103).*

## ЛИТЕРАТУРА

- Nataraj S.K., Yang K.S., Aminabhavi T.M. Polyacrylonitrile-based Nanofibers – A State-of-the-art Review. *Prog Polym Sci.* 2012, **37**, 487–513.
- Surianarayanan M., Vijayaraghavan R., Raghavan K.V. Spectroscopic Investigations of Polyacrylonitrile Thermal Degradation. *J Polym Sci.* 1998, **36**, 2503–2512.
- Chatterjee N., Basu S., Palit S.K., Maiti M.M. An XRD Characterization of the Thermal Degradation of Poly-acrylonitrile. *J Polym Sci Part B: Polr phys.* 1995, **33**, 1705–1712.
- 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. *Polym Degrad Stabil.* 2007, **92**, 1737–1742.
- Ouyang Q., Cheng L., Wang H., Li K. Mechanism and Kinetics of the Stabilization Reactions of Itaconic Acid-modified Polyacrylonitrile. *Polym Degrad Stabil.* 2008, **93**, 1415–1421.
- Земцов Л.М., Карпачева Г.П. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения. *Высокомолекулярные соединения.* 1994, **36**(6), 919–924.
- Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Efimov O.N. et al. Structure and Properties of Infra-red-irradiated Polyacrylonitrile and its Composites. *Chemine tehnologija.* 2005, **35**(1), 25–28.
- Обвинцева Л.А. Полупроводниковые газовые сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде. *Российский химический журнал.* 2008, (2), 62–74.
- Петров В.В. Исследование особенностей взаимодействия молекул газов с поверхностью оксидных газочувствительных материалов. *Нано- и микросистемная техника.* 2007, (1), 24–27.
- Kumar A., Srivastava A., Galaev I., Mattiasson B. Smart Polymers: Physical Forms and Bioengineering Applications. *Prog Polym Sci.* 2007, **32**, 1205–1237.
- Lange U., Roznyatovskaya N.V., Mirsky V.M. Conducting Polymers in Chemical Sensors and Arrays. *Anal Chim Acta.* 2008, **614**, 1–26.
- Li X., Wang Y., Yanget X. et. al. Conducting Polymers in Environmental Analysis. *Trends in Analytical Chemistry.* 2012, **39**, 163–179.

13. Бедная Т.А., Коноваленко С.П., Семенистая Т.В., Королев А.Н. Влияние модифицирующих добавок на газочувствительность нанокompозитных материалов на основе полиакрилонитрила. *Перспективные материалы*. 2012, (5), 39–44.
14. Кожитов Л.В. *Технология материалов микро- и нанoeлектроники*. М.: МИСиС, 2007. 544 с.
15. Semenistaya T.V., Petrov V.V., Lu P. Nanocomposite of Ag-polyacrylonitrile as a Selective Chlorine Sensor. *Advanced Materials Research*. 2013, **804**, 135–140.
16. Коноваленко С.П., Бедная Т.А., Семенистая Т.В., Королев А.Н. Прогнозирование влияния технологических параметров формирования газочувствительных материалов на основе полиакрилонитрила на электросопротивление. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2013, (1), 48–52.
17. Королев А.Н., Аль-Хадрами И.С., Семенистая Т.В. и др. *Способ получения газочувствительного материала для сенсора диоксида азота*. Бюл. 9. RU 2415158 С2. 27.03.2011 г.
18. Лу Пин, Горбатенко Ю.А., Семенистая Т.В. и др. Получение чувствительных элементов сенсоров газов на основе пленок полиакрилонитрила и серебросодержащего полиакрилонитрила и определение их характеристик. *Нано- и микросистемная техника*. 2011, (9), 5–12.
19. Choi U.-S., Sakai G., Shimano K., Yamazoe N. Sensing Properties of Au-loaded SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composites to CO and H<sub>2</sub>. *Sensor Actuat B-Chem*. 2006, **107**, 397–401.
20. Нефедов В.И. *Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия*. М.: Знание, 1983. 65 с.
21. Beamson G., Briggs D. *High Resolution XPS of Organic Polymers: the Scienta ESCA300 Database*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 1992. 295 p.
22. Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W., Powell C.J. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. <http://srdata.nist.gov/xps/>
23. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp., Phys. Electron. Division, EdenPrairie, Minn, 1979. 55344.
24. Шульга Ю.М., Рубцов В.И., Ефимов О.Н. и др. Изучение пиролизованных пленок полиакрилонитрила методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной Оже-спектроскопии и спектроскопии потерь энергии электронов. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1996, **38**(6), 989–992.
25. Логинова Т.П., Бронштейн Л.М., Мирзоева Е.Ш. и др. Исследования термических превращений металлокарбонильных полиакрилонитрилов методом ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции. *Высокомолекулярные соединения*. 1993, **35**(1), 28–31.
26. Guyon C., Barkallah A., Rousseau F. et al. Deposition of Cobalt Oxide thin Films by Plasma-enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) for Catalytic Applications. *Surf Coat Tech*. 2011, **206**, 1673–1679.
27. Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L. Polyaniline: A Polymer with Many Interesting Intrinsic Redox States. *Prog Polym Sci*. 1998, **23**(2), 277–324.
28. Akid H., Wang R. *Anticorrosion Sol-gel Coating for Metal Substrate*. Patent: EP2526219A1.
29. Feng W., Li H., Cheng X. et al. A Comparative Study of Pyrolyzed and Doped Cobalt-polypyrrole Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Appl Surf Sci*. 2012, **258**, 4048–4053.
30. Mu S., Wu Z., Wang Y. et al. Formation and Characterization of Cobalt Oxide Layers on Polyimide Films via Surface Modification and Ion-exchange Technique. *Thin Solid Films*. 2010, **518**, 4175–4182.
31. Hasik M., Kurkowska I., Bernasik A. Polyaniline Incorporating Cobalt Ions from CoCl<sub>2</sub> Solutions. *React Funct Polym*. 2006, **66**, 1703–1710.
32. Guo W., Yifeng E., li Gao et al. A Catalytic Nanostructured Cobalt Oxide Electrode Enables Positive Potential Operation for the Cathodic Electrogenerated Chemiluminescence of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> with Dramatically Enhanced Intensity. *Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications. The Royal Society of Chemistry*. 2010, **46**, 1290–1292.
33. Makhseed S., Al-Kharafi F., Samuel J., Ateya B. Catalytic Oxidation of Sulphide Ions using a Novel Microporous Cobalt Phthalocyanine Network Polymer in Aqueous Solution. *Catalysis Communications*. 2009, 10, 1284–1287.
34. Amri A., Duanb X., Yinc C. et al. Solar Absorptance of Copper-cobalt Oxide thin Film Coatings with Nano-size, Grain-like Morphology: Optimization and Synchrotron Radiation XPS Studies. *Appl Surf Sci*. 2013, **275**, 127–135.
35. Li B., Xie Y., Wu C. et al. Selective Synthesis of Cobalt Hydroxide Carbonate 3D Architectures and their Thermal Conversion to Cobalt Spinel 3D Superstructures. *Mater Chem Phys*. 2006, **99**, 479–486.
36. Guyon C., Barkallah A., Rousseau F. et al. Deposition of Cobalt Oxide thin Films by Plasma-enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) for Catalytic Applications. *Surf Coat Tech*. 2011, **206**, 1673–1679.
37. Huang C.-H., Liu S., Hwang W. Chelating Agent Assisted Heat Treatment of Carbon Supported Cobalt Oxide Nanoparticle for Use as Cathode Catalyst of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC). *Energy*. 2011, **36**, 4410–4414.
38. Li W., Jung H., Hoa N.D. et al. Nanocomposite of Cobalt Oxide Nanocrystals and Single-walled Carbon Nanotubes for a Gas Sensor Application. *Sens Actuat B-Chem*. 2010, **150**, 160–166.
39. Муратов Д.Г., Козлов В.В., Крапухин В.В. и др. Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств нового углеродного материала на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила ((C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>n</sub>). *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2007, (3), 26–30.

40. Дулов А.А., Слинкин А.А. *Органические полупроводники*. М.: Наука, 1970. 128 с.
41. Алексанян М.С., Аракелян В.М., Арутюнян В.М. и др. Газовый сенсор на основе наноразмерной пленки  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$ . *Известия НАН Армении. Физика*. 2010, **45**(6), 447–455.

*Поступила 18.03.14*

*После доработки 18.04.14*

### **Summary**

Nanocomposite Co-containing polyacrylonitrile (PAN) films have been fabricated using different temperature and time modes of a two stage IR-pyrolysis and have been investigated by the atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and X-ray diffraction (XRD). The elemental structure, chemi-

cal and electronic conditions of the elements of a film material have been determined by the XPS. The XRD method revealed that the fabricated material has CoO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and CoO(OH) crystal inclusions in an organic matrix of PAN. The AFM was used to prove that the surface of films has high values of a mean square roughness of  $R_q = 10.4\text{--}53.1$  nm, which are in a linear dependence on the concentration of the modifying additive in the film material. It is established that Co-containing PAN films have semiconductor properties and are sensitive to  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , CO.

*Keywords: composite materials, PAN, metallorganic films, IR-pyrolysis, gas-sensitive materials, AFM, XPS, XRD.*