

**Рындин Евгений Адальбертович** – Южный федеральный университет; e-mail: rynenator@gmail.com; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: +78634311584; кафедра конструирования электронных средств; д.т.н.; профессор.

**Исаева Алина Сергеевна** – email: isaevaas@gmail.com; тел.: +79889972166; к.т.н.; научный сотрудник.

**Ryndin Evgeniy Adalbertovich** – Southern Federal University; e-mail: rynenator@gmail.com; 44, Nekrasovsky, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634311584; the department of electronic apparatuses design; dr. of eng. sc.; professor.

**Isaeva Alina Sergeevna** – e-mail: isaevaas@gmail.com; phone: +79889972166; cand. of eng. sc.; research associate.

УДК 681.2

**В.В. Петров, Е.В. Воробьев, К.К. Арутюнов**

### **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОТЕХНИКИ\***

*В современной электронике наряду с привычными нам RLC-цепями и транзисторами применяются и другие функциональные элементы электронной техники. Примером таких элементов являются разрабатываемые в настоящий момент мемристоры, пассивные элементы микро- и наноэлектроники, способные менять свое сопротивление в зависимости от воздействующих на них факторов. Сейчас активно ведется разработка и изготовление подобных функциональных элементов на основе новых материалов. Одними из таких материалов являются полимеры. На основе полимеров одного типа можно изготавливать функциональные элементы для различных целей: датчики, сигнализаторы, а также вышеуказанные мемристоры. С целью создания газочувствительных материалов для сенсора газов была разработана методика лабораторного синтеза. Методика подразумевает одновременное нанесение и формирование полимерного материала на основе пиррола с добавлением хлорида кобальта. Изготовлены лабораторные образцы сенсоров на основе кобальтсодержащего полипиррола, обладающие чувствительностью к диоксиду азота. Тонкие пленки полипиррола содержащего кобальт были изучены при помощи пленоксканирующего электронного микроскопа LEO 1560, в синхротронном центре BESSY II. Приведены графики откликов образцов на диоксид азота. Сделаны предположения о механизме взаимодействия молекулы газа оксида азота (IV) с поверхностью кобальтсодержащего полипиррола. В конце приведены теоретические предположения об изменениях, которые протекают в полипирроле с кобальтом на электронном уровне.*

*Сенсор газа; газочувствительные полимерные материалы; тонкопленочные материалы; полипиррол; загрязнение окружающей среды; диоксид азота.*

**V.V. Petrov, E.V. Vorobyov, K.K. Arutyunov**

### **PRODUCTION ENGINEERING OF ELECTRICAL FUNCTIONAL ELEMENTS**

*Contemporaneous electronic engineering implements other electrical functional elements, parallel with traditional RLC circuits and transistors, as exemplified by memristors being passive micro and nanoelectronics elements presently under development. Memristors can change resistance depending on the affecting factors. The development and production of new material-oriented functional elements is in progress today. Polymer is one such material. Polymers of the same type serve as the basis of functional elements for different purposes, namely, sensors, indicators, and above-named memristors. The labora-*

\* Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки РФ (тема № 213.01-11/2014-14).

*tory synthesis technology is developed to create gas sensing materials for a gas sensor. The technology implements cocurrent pyrrole-based polymer deposition and formation with cobaltous chloride. Laboratory cobalt-containing polypyrrole-based sensor samples sensitive to nitrogen dioxide are created. Thin polypyrrole films were studied using the LEO 1560 electronic microscope in the BESSY II synchrotron center. Sample response charts to nitrogen dioxide are presented. Interaction mechanism between NO gas (IV) molecule and cobalt-containing polypyrrole surface is suggested. The final part of the article theorizes changes proceeding in cobalt-containing polypyrrole at the electronic level.*

*Gas sensors; gas sensing polymer materials; thin-film materials; polypyrrole; pollution of the environment; nitrogen dioxide.*

**Введение.** В последнее время в связи с ростом промышленного производства, развитием передовых технологий и увеличением потребляемых человеком энерго-ресурсов, антропогенное воздействие на окружающую среду заметно возросло. С 2008 г. стало реальным использование в электронике таких элементов как мемристор [1, 2]. Мемристор по сути является четвертым базовым элементом электрической цепи, существование которого было теоретически предсказано еще в 1971 г. [2–4]. Кроме того, развитие прикладных наук и технологий уже давно обуславливается потребностями в приборах, которые могут заменить, улучшить или дополнить способности человека, усилить и способности наших органов чувств. В настоящий момент разработаны электронные прототипы всех основных органов чувств человека, но приборы, способные заменить обоняние, появились сравнительно недавно. Однако человечество нуждается в них для контроля состояния окружающей среды (повышенное содержание углекислых и угарных газов в атмосфере стало типичным фоном промышленных городов и окрестностей промышленных предприятий).

В сфере таких разработок всегда интересна идея изготовления идеально селективного сенсора, способного в многокомпонентной смеси селективно распознавать или определять концентрацию какого-то одного компонента, что реализовалось далеко не во всех созданных за все время сенсорах [5, 6].

В связи с вышесказанным, возник интерес к полимерным органическим материалам для применения их при создании сенсоров газов. Газочувствительные элементы на их основе формируются с применением технологий микро- и нано-электроники. При этом использование органических материалов приводит к удешевлению технологических процессов формирования сенсоров газов, увеличению чувствительности к большему спектру газов; к способности работать при комнатных температурах; к возможности преобразования величины концентрации газов непосредственно в электрический сигнал.

В работах [7–9] описаны преимущества полипирролов перед другими материалами: его химическая стойкость, быстрое действие, стабильность во времени, возможность работать при комнатных температурах, которые мы используем в данной работе при формировании газочувствительного материала неподогретых сенсоров газа.

Незамещенный пиррол, а также пиррол, с заместителями в третьем положении ароматического кольца, склонен к окислительной полимеризации с образованием линейного полимера. При этом образующийся полипиррол способен к передаче носителей заряда как вдоль цепи, так и за счет перескока, за счет образующейся общей ароматической системы. Механизм газовой чувствительности полимерных соединений в большинстве случаев подразумевает физическую адсорбцию газов, перераспределение электронной плотности под влиянием молекул газа с дальнейшим изменением проводимости [10].

Целью данной работы является оптимизация способа и условий получения газочувствительного элемента для улучшения стабильности, селективности и уровня чувствительности получаемых образцов.

**Технологический процесс изготовления сенсоров.** Для исследования электрофизических характеристик газочувствительных материалов были сформированы лабораторные образцы сенсоров. В качестве подложки для нанесения плёнки использовался окисленный кремний.

Кремниевая подложка подвергается обработке в изопропиловом спирте, сушится и подвергается термическому отжигу, при котором образуется слой оксида кремния толщиной 0,3 мкм, являющегося диэлектриком. После окисления на подложку методом полива наносятся реагенты для получения газочувствительного слоя на основе полипиррола, легированного хлоридом кобальта заданного состава.

Были сформированы образцы пленок кобальтсодержащего полипиррола с соотношением количества хлорида кобальта и пиррола в растворах реагентов 1:1 (образец 1) и 1:1,4 (образец 2). После нанесения реагентов, образцы оставались на некоторое время для завершения процесса полимеризации. После этого образцы подверглись сушке в печи.

Завершающим этапом создания сенсора является нанесение металлических контактов системы ванадий-хром-никель на подложки путем термовакuumного напыления. Толщина металлизации составляла 100–150 нм.

На рис. 1 представлено схематическое изображение лабораторного образца сенсора, где 1 – кремниевая подложка; 2 – металлические контакты; 3 – газочувствительная пленка на основе полипиррола.

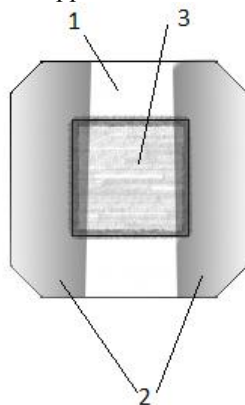


Рис. 1. Лабораторный образец сенсора

В ходе исследования электрофизических характеристик сенсорного элемента была использована экспериментальная установка, состоящая из измерительной камеры, в которой размещался исследуемый образец, системы подачи газа, источника постоянного тока и вольтметра, используемого для измерения сопротивления пленки.

Все измерения проводились при комнатной температуре. Органические полимеры, как упоминалось выше, способны работать при комнатных температурах, давая заметный отклик на внешнее воздействие, что избавляет от необходимости включать в состав экспериментальной установки нагревательный элемент для нагрева пленки газочувствительного материала. Измерения проводились в режиме реального времени при относительной влажности воздуха 80–85 %. Продувка измерительной камеры, где размещался испытуемый образец, проводилась поочередно воздухом и газовой смесью в течение всего времени проведения экс-

перимента. Измеряемым параметром являлось поверхностное сопротивление газочувствительной пленки, величина которого изменялась в зависимости от концентрации определяемого газа в воздухе.

Все исследуемые образцы подвергались испытаниям на следующих газах с концентрациями от 100 до 500 ppm: ацетон, пары бензина, аммиак и оксид азота (IV), оксид серы (IV), оксиды углерода. Однако, в сравнении с остальными газами, газочувствительность проявилась при воздействии на образцы диоксида азота. В остальных случаях сопротивление пленки либо не менялось, либо изменялось незначительно, что не позволяет говорить о чувствительности образца к данному газу.

Формируя в измерительной камере газовую смесь "воздух-оксида азота IV" с определенной концентрацией оксида азота, были получены следующие результаты откликов (рис. 2 и 3).

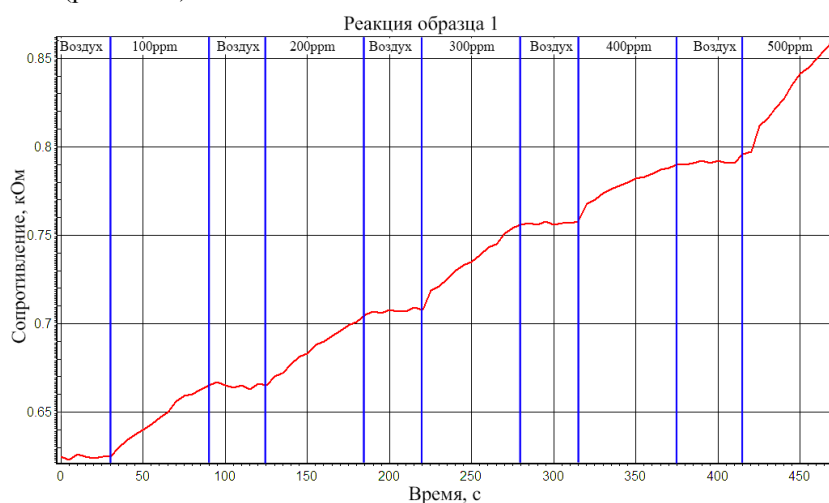


Рис. 2. Отклик образца 1 на введение в измерительную камеру диоксида азота

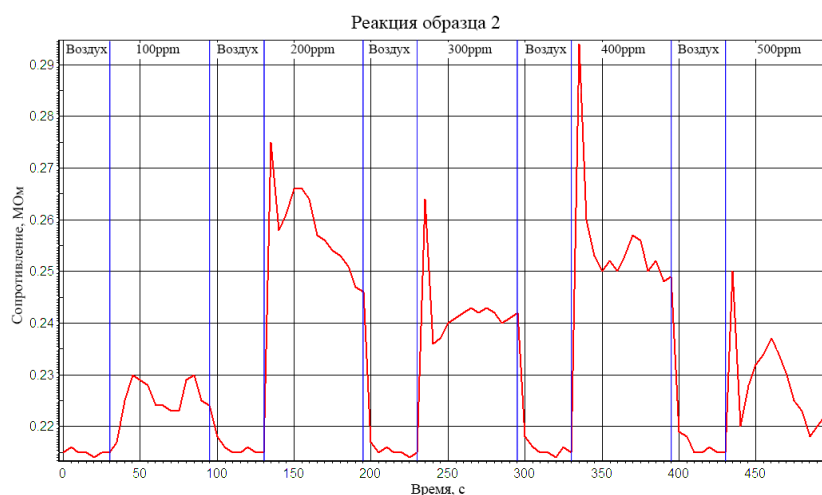


Рис. 3. Отклик образца 2 на введение в измерительную камеру диоксида азота

**Результаты и обсуждение.** Данные результаты демонстрируют чувствительность обоих образцов к различным концентрациям оксида азота (IV). Но, интересным моментом является то, что образец 1 по сути проявляет характерные для мемристора свойства, а образец 2 проявляет свойства сигнализатора газа. В обоих случаях при подаче газа происходит увеличение сопротивления сенсора. Однако у образца 1 дальнейшая продувка не изменяет величину сопротивления сенсора газа (рис. 2), то для образца 2 при продувке воздухом наблюдается восстановление исходного сопротивления сенсора до исходного значения (рис. 3).

Образец 1 демонстрирует проявление взаимодействия между пленкой газочувствительного материала и молекулами газа по типу необратимой химической реакции. Можно предположить, что в пленке, формируемой из раствора при соотношении хлорида кобальта и пиррола 1:1, образуются активные центры на электрон-донорных участках полимерной цепи, способные принять электронные пары диоксида азота. Это оказывает дестабилизирующий эффект на общую ароматическую систему полипиррольных цепей, а следовательно, приводит к затруднениям передачи электронов по цепи и увеличению сопротивления. При дальнейшей продувке воздухом при комнатных температурах десорбция молекул газа не происходит и, следовательно, не происходит восстановления проводимости полимерного газочувствительного материала (рис. 2).

В случае образца 2, пленка которого формируется из раствора при соотношении хлорида кобальта и пиррола 1:1,4, также наблюдается подобная дестабилизация, однако энергия взаимодействия между пленкой газочувствительного материала и молекулами газа видимо является невысокой. При дальнейшей продувке воздухом при комнатных температурах происходит десорбция молекулы и восстановление проводимости полимерного газочувствительного материала (рис. 3).

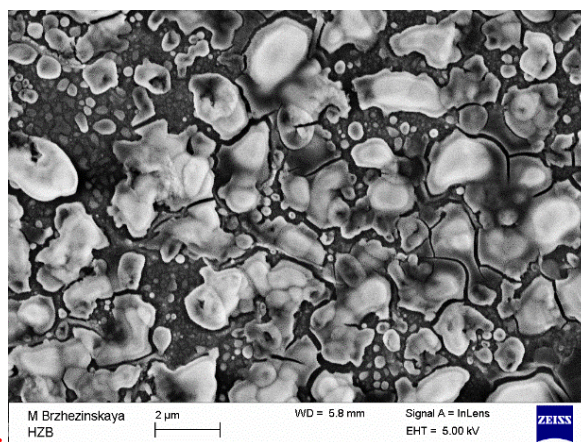
Вероятной причиной столь кардинального изменения характера отклика на воздействие диоксида азота образцов 1 и 2 является отличие двух параметров: соотношение исходных веществ (пиррол и хлорид кобальта (II)), структура полученных материалов.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что полипиррол является хорошим материалом для создания функциональных элементов электронной техники различного назначения на его основе.

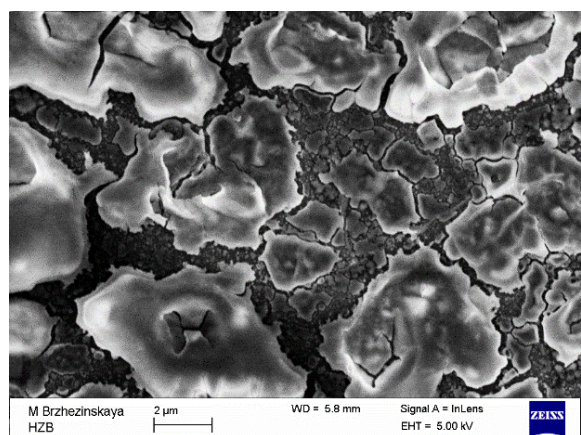
Далее нами была изучена морфология поверхности получившихся пленок-сканирующим электронным микроскопом LEO 1560, в синхротронном центре BESSY II (г. Берлин, Германия), которая представлена на рис. 4.

Как можно видеть из полученных результатов, увеличение содержания хлорида кобальта в пленке полипиррола приводит к заметному росту размера образующихся чешуек (с 0,2–4,5 мкм для образца 1, до 0,4–8 мкм для образца 2).

Можно предположить, что система является гетерофазной, при том, что сами чешуйки состоят из соединения кобальта (II) и кислорода, а также, возможно, водорода с неизвестным на данный момент стехиометрическим составом, а пространство между чешуйками заполнено полимерным материалом. Реакционными центрами (или центрами адсорбции) является как раз граница "чешуйка кобальт-содержащего вещества-полипиррол". Это предположение также подтверждает изменение порядка сопротивления, а в случае второго образца суммарное количество точек соприкосновения значительно меньше и, как следствие, сопротивление выше на три порядка.



а



б

Рис. 4. Морфология поверхности пленок кобальтсодержащего полипиррола:  
а – образец 1; б – образец 2

**Заключение.** Можно констатировать, что на настоящий момент получены стабильные образцы полипиррола, допированного хлоридом кобальта(II), обладающие газочувствительными свойствами в диапазоне примерно 100–500 ppm (пересчет производился исходя из образования насыщенных паров диоксида азота при заданной температуре). Полученные измерения производились с одними и теми же образцами неоднократно, что указывает на их стабильность и способность к восстановлению исходного сопротивления. Отсутствие реакции на другие газы указывает на селективность полученных образцов.

Благодарим за участие в исследовательской работе М. Бржезинскую (Institute for Nanometer Optics and Technology, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Albert-Einstein-Strasse 15, Berlin 12489, Germany).

Синтез кобальтсодержащего пролипиррола осуществлялся в ЦКП «Микросистемная техника и интегральная сенсорика» (ЮФУ).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S.* The missing memristor found. – Nature letters, 2008. – Vol. 453. – P. 80-83.

2. *Елисеев Н.* Мемристоры и кроссбары: нанотехнологии для процессоров // *Электроника: Наука, Технология, Бизнес.* – 2010. – № 8. – С. 84-89.
3. *Chua L.O.* Memristor – the missing circuit element // *IEEE Trans. Circuit Theory.* – 1971. – Vol. 18. – P. 507-519.
4. *Никитин А.В.* Немного о мемристоре... // *Академия Тринитаризма.* – М., Эл № 77-6567, публ.19539, 12.09.2014.
5. *Власов Ю.Г.* Химические сенсоры: определение, классификация и история их создания. // *Проблемы аналитической химии. Химические сенсоры.* – 2011. – Т. 14. – С. 2-22.
6. *Кисин В.В., Сысоев В.В., Ворошилов С.А.* Распознавание паров ацетона и аммиака с помощью набора однотипных тонкопленочных датчиков // *Письма в ЖТФ.* – 1999. – Т. 25. – Вып. 16. – С. 54-58.
7. *Pinter E., Patakfalvi R., Fullei T., Gingl Z., DekanyI., Visy Cs.* Characterization of Polypyrrole-Silver Nanocomposites Prepared in the Presence of Different Dopants // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – P.17474-17478.
8. *Torsi L., Dodabalapur A., Sabbatini L., Zamboni P.G.* Multi-parameter gas sensors based on organic thin-film-transistors // *Sensors and Actuators B.* – 2000. – Vol. 67. – P. 312-316.
9. *Эльдерфилд Р.* Гетероциклические соединения. – М.: ГИЗИЛ, 1953. – Т. 1. – С. 219-269.
10. *Vorobev E., Petrov V., Shishliannikova E.* Manufacture and analysis of gas-sensitive elements based on polypyrrole and its compounds with Nickelion // *Advanced Materials Research.* – 2013. – Vol. 804. – P. 67-73.

## REFERENCES

1. *Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S.* The missing memristor found. *Nature letters*, 2008, Vol. 453, pp. 80-83.
2. *Eliseev N.* Memristory i krossbary: nanotekhnologii dlya protsessorov [Memristors and crossbar: nanotechnology for processors], *Elektronika: Nauka, Tekhnologiya, Biznes* [Electronics: Science, Technology, Business], 2010, No. 8, pp. 84-89.
3. *Chua L.O.* Memristor – the missing circuit element, *IEEE Trans. Circuit Theory*, 1971, Vol. 18, pp. 507-519.
4. *Nikitin A.V.* Nemnogo o memristore..., *Akademiya Trinitarizma.* М., Эл № 77-6567, publ.19539, 12.09.2014.
5. *Vlasov Yu.G.* Khimicheskie sensory: opredelenie, klassifikatsiya i istoriya ikh sozdaniya [Chemical sensors: definition, classification and history of their creation], *Problemy analiticheskoy khimii. Khimicheskie sensory* [Problems of Analytical Chemistry. Chemical Sensors], 2011, Vol. 14, pp. 2-22.
6. *Kisin V.V., Sysoev V.V., Voroshilov S.A.* Raspoznavanie parov atsetona i ammiaka s pomoshch'yu nabora odnotipnykh tonkoplenochnykh datchikov [Detection of vapors of acetone and ammonia by using a set of similar thin-film sensors], *Pis'ma v ZhTF* [Letters to Journal of technical physics], 1999, Vol. 25, Issue. 16, pp. 54-58.
7. *Pinter E., Patakfalvi R., Fullei T., Gingl Z., DekanyI., Visy Cs.* Characterization of Polypyrrole-Silver Nanocomposites Prepared in the Presence of Different Dopants, *J. Phys. Chem. B*, 2005, Vol. 109, pp.17474-17478.
8. *Torsi L., Dodabalapur A., Sabbatini L., Zamboni P.G.* Multi-parameter gas sensors based on organic thin-film-transistors, *Sensors and Actuators B*, 2000, Vol. 67, pp. 312-316.
9. *El'derfild R.* Geterotsiklicheskie soedineniya [Heterocyclic compounds]. Moscow: GIZIL, 1953, Vol. 1, pp. 219-269.
10. *Vorobev E., Petrov V., Shishliannikova E.* Manufacture and analysis of gas-sensitive elements based on polypyrrole and its compounds with Nickelion, *Advanced Materials Research*, 2013, Vol. 804, pp. 67-73.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор А.Н. Белов.

**Петров Виктор Владимирович** – Южный федеральный университет; e-mail: vvretov@sfedu.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: 88634371635; директор института управления в экономических, экологических и социальных системах; д.т.н.

**Воробьев Евгений Валерьевич** – e-mail: vorobevev@sfedu.ru; тел.: 89054322888; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; к.х.н.; доцент.

**Арутюнов Кирилл Карэнович** – e-mail: kir.arut@gmail.com; тел.: +79185978697; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; аспирант.

**Petrov Victor Vladimirovich** – Southern Federal University; e-mail: vvpetrov@sfnedu.ru; 44, Nekrasovsky, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371635; director of the Institute of management in economic, environmental and social systems; dr. of eng. sc.

**Vorobev Evgeniy Valerievich** – e-mail: vorobevev@sfnedu.ru; phone: +79054322888; the department of technosphere safety, ecology and chemistry; cand. of chem.; associate professor.

**Arutunov Kirill Karenovich** – e-mail: kir.arut@gmail.com; phone: +79185978697; the department of technosphere safety, ecology and chemistry; postgraduate student.

УДК 621.315.592:539.217.5:541.64:519.25

**Т.А. Бедная, Т.В. Семенистая**

### **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЕНСОРА ДИОКСИДА АЗОТА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

*Проведено нейросетевое моделирование зависимости коэффициента газочувствительности от технологических параметров процесса получения пленок кобальтсодержащего полиакрилонитрила (ПАН). Посредством математического моделирования с использованием многослойного перцептрона доказано, что при формировании пленок кобальтсодержащего ПАН повышение температуры второго этапа ИК-отжига приводит к появлению максимальных значений коэффициента газочувствительности к диоксиду азота у образцов, полученных из растворов с меньшим содержанием соединений кобальта в пленкообразующем растворе. Установлены оптимальные технологические параметры формирования нанокompозитных пленок кобальтсодержащего полиакрилонитрила и изготовлены лабораторные образцы сенсора диоксида азота, превосходящие по ряду функциональных характеристик известные в литературе. Качество работы искусственной нейронной сети определялось по среднеквадратичной ошибке прогнозирования значений свойства на обучающей выборке  $s_t$ , по коэффициенту корреляции между прогнозируемыми и экспериментальными значениями свойства на обучающей выборке  $R$  и среднеквадратичной ошибке прогноза на контрольной выборке  $s_v$ ;  $s_t = 0,14$ ,  $R = 0,89$ ,  $s_v = 0,16$ .*

*Полиакрилонитрил; нейросетевое моделирование; электропроводящие органические полимеры; газочувствительный материал; технологические параметры; сенсор газа.*

**T.A. Bednaya, T.V. Semenistaya**

### **NITROGEN DIOXIDE SENSOR PRODUCTION ENGINEERING BASED ON COBALT-CONTAINING POLYACRYLONITRILE**

*Neural network modeling of the relationship between gas-sensitivity coefficient and technological parameters of cobalt-containing polyacrylonitrile (PAN) films process is run. Mathematical simulation using a multilayer perceptron contributes to prove that within the cobalt-containing PAN film formation rising of the IR-annealing point of the second stage results in the maximum gas-sensitivity coefficient to nitrogen dioxide for the solution-produced samples with low content cobalt compounds in the films forming solution. Optimal technological formation parameters for cobalt-containing PAN nanocomposite films are determined. Laboratory samples of nitrogen dioxide sensors over-performing the ones mentioned in the references are produced. Artificial neural network operating quality is defined by a mean square prediction error of property values within the training set  $s_t$ , by the correlation coefficient between predicted and experimental property values within the training sample  $R$  and a mean square prediction error within the control set  $s_v$ ;  $s_t = 0,14$ ;  $s_v = 0,16$ ;  $R = 0,89$ .*

*Polyacrylonitrile; neural network modeling; electrically-conductive organic polymers; gas-sensitivity material; technological parameters; gas sensor.*