

*На правах рукописи*

**Авилова Марта Маисовна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК  
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СЕНСОРАХ ГАЗОВ**

Специальность 05.27.01 - Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Таганрог - 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования  
«Южный федеральный университет»  
на кафедре техносферной безопасности и химии  
Института нанотехнологии, электроники и приборостроения

- Научный руководитель: Петров Виктор Владимирович,  
доктор технических наук, профессор кафедры ТБиХ, Института нанотехнологий, электроники и приборостроения ЮФУ
- Официальные оппоненты: Сысоев Виктор Владимирович  
доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Физика», научный руководитель лаборатории сенсоров и микросистем,  
Физико-технический институт Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, г. Саратов
- Милов Алексей Александрович  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник Южного научного центра РАН, г. Ростов-на-Дону
- Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик

Защита состоится 20 декабря 2018 г. в \_\_\_\_\_ на заседании диссертационного совета Д212.208.23 в Южном федеральном университете по адресу: 347928, Ростовская область, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2, Е-306.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной библиотеке Южного федерального университета по адресу: г Ростов-на-Дону, ул. Пушкинская, 148 и на сайте <http://hub.sfedu.ru/diss/>

Отзыв на автореферат в 2-х экз., заверенный печатью организации и оформленный согласно «Положению о порядке присуждения ученых степеней» (п. 28), с указанием ФИО (полностью) лица, представившего отзыв, почтовым адресом, наименованием организации, его должности в этой организации, телефона и адреса электронной почты, просим направлять в ЮФУ по адресу: 347922, Россия, Ростовская область, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2, корпус "Е", лаб. 112, ученому секретарю совета Д212.208.23 Исаевой А.С.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

А.С. Исаева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность диссертационной работы

Современным сенсорам газа предъявляется ряд требований, связанных с их высокой селективностью, быстрым временем реакции и легкостью в изготовлении, при этом данное устройство должно быть компактным и энергоэффективным. Среди сенсоров газа, представленных на современном рынке, к перспективным устройствам относятся резистивные сенсоры газа с чувствительным элементом на основе органических полупроводниковых материалов. К одним из перспективных среди них является полиакрилонитрил (ПАН), пленки которого проявляют высокую газочувствительность при комнатных и близких к ней температурах. Кроме этого, технология изготовления сенсоров газа на основе ПАН и металлсодержащего ПАН позволяет варьировать их чувствительность и селективность к определенным газам путем контролируемого введения в ПАН заданных концентраций металлов и их соединений. Так пленки кобальт-, медь-, серебросодержащего ПАН проявляют селективную чувствительность к ряду газов - поллютантов.

Детальным изучением ПАН, как материалом, являющимся органическим полупроводником занимался ряд ученых (Карпачева Г.П., Земцов Л.М., Муратов Д.Г., Семенистая Т.В., Петров В.В.). Моделирование структуры ПАН с помощью квантово-химических расчетов проводится группой ученых под руководством профессора Запороцковой И.В, которая также проводила исследование взаимодействия ПАН с простыми газофазными молекулами водорода, фтора и кислорода. В то же время, обоснование выбора легирующих компонентов для ПАН с целью получения металлсодержащего ПАН с заданной газочувствительностью проведены не были. Также не были исследованы механизм взаимодействия молекул газов-поллютантов с поверхностью ПАН и металлсодержащего ПАН.

Одними из теоретических методов изучения структуры полимерных органических материалов и процессов адсорбции молекул газа на их поверхности являются методы квантовой химии и молекулярного моделирования, с одной стороны, и математические методы моделирования, основанные на теории самоорганизации, с другой. Теоретические методы исследования свойств веществ позволяют экономить ресурсы и время, необходимые для получения и экспериментального исследования свойств ПАН и металлсодержащего ПАН, используемых в качестве чувствительных элементов сенсоров газа.

**Цель работы** является теоретическое исследование структуры пленок ПАН, кобальт-, медь-, серебросодержащего ПАН, а также исследование взаимодействия молекул некоторых газов-поллютантов ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ) с поверхностью пленок указанных материалов.

### Основные задачи исследований:

1. Провести квантово-химические расчеты структуры ПАН.
2. Разработать модели кластеров ПАН и кобальт-, медь-, серебросодержащих ПАН методами квантовой химии.
3. Разработать модель взаимодействия пленок ПАН и кобальт-, медь-, серебросодержащего ПАН с молекулами кислорода и воды.

4. Разработать модель взаимодействия пленок ПАН и кобальт-, медь-, серебросодержащего ПАН с молекулами газов-поллютантов.

5. Разработать модель взаимодействия пленок ПАН и кобальт-, медь-, серебросодержащего ПАН с молекулами газов-поллютантов в присутствии молекулы воды или молекулы кислорода.

6. Исследовать зависимость коэффициента газочувствительности кобальт- и медьсодержащего ПАН от параметров технологического процесса методами теории самоорганизации и теории информации.

7. Обосновать технологические режимы изготовления сенсоров газа с улучшенной газочувствительностью к диоксиду азота и хлора.

#### **Научная новизна:**

1. Предложена модель кластера ПАН и кластеров кобальт-, медь-, серебросодержащего ПАН.

2. Обоснованы механизмы взаимодействия поверхности кластера ПАН и кластеров кобальт-, медь-, серебросодержащего ПАН с молекулами газов в присутствии молекулы воды или молекулы кислорода.

3. Установлено, что:

- пленки ПАН обладают селективной чувствительностью к  $\text{Cl}_2$ , а в присутствии молекул кислорода более высокая чувствительность будет обнаруживаться к  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ;

- пленки кобальтсодержащего ПАН обладают чувствительностью к  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , а в присутствии молекул воды селективная чувствительность будет к  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cl}_2$ ;

- пленки медьсодержащего ПАН обладают чувствительностью к  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , а в присутствии молекул кислорода селективная чувствительность будет к  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ .

- пленки серебросодержащего ПАН обладают чувствительностью к  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$ , а в присутствии молекул кислорода более высокая чувствительность должна наблюдаться к  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ .

4. Получены математические зависимости коэффициента газочувствительности пленок кобальт- и медьсодержащих ПАН от параметра СВИ, определяемого морфологией поверхности и параметрами технологического процесса.

5. Экспериментально подтвержден различный характер влияния молекул диоксида азота и хлора на морфологию поверхности пленок кобальтсодержащего ПАН.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Рассчитаны пространственные конфигурации макромолекул ПАН для различных этапов термического отжига формирования пленок ПАН.

2. Рассчитаны пространственные конфигурации кластера ПАН и кластеров кобальт-, медь-, серебросодержащих ПАН.

3. Теоретическими расчетами показано превалирующие механизмы взаимодействия пленок ПАН и пленок кобальт-, медь-, серебросодержащих ПАН с молекулами газов, а также пленок ПАН и пленок кобальт-, медь-, серебросодержащих ПАН с молекулами газов в присутствии молекул воды или молекул кислорода.

4. По результатам моделирования предложены технологические режимы формирования пленок кобальтсодержащих ПАН с высокими значениями коэффициента газочувствительности к диоксиду азота и хлора.

5. Экспериментально установлено влияние концентрации диоксида азота и хлора на величину СВИ поверхности кобальтсодержащего ПАН.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Модели кластеров ПАН, кобальт-, медь-, серебросодержащего ПАН, полученные методами квантовой химии и молекулярного моделирования.

2. Модели взаимодействия кластеров ПАН и кобальт-, медь-, серебросодержащего ПАН с молекулами ряда газов.

3. Модели взаимодействия кластеров ПАН и кобальт-, медь-, серебросодержащего ПАН с молекулами ряда газов в присутствии молекулы воды или молекулы кислорода.

4. Математические зависимости коэффициента газочувствительности пленок кобальт- и медьсодержащего ПАН от параметра СВИ, определяемого морфологией поверхности и параметрами технологического процесса.

**Достоверность научных результатов**, полученных в работе, обусловлена проведением исследований по известным апробированным методам с использованием стандартной измерительной аппаратуры, а также корреляцией результатов теоретических исследований, проведенных в данной работе с экспериментальными и теоретическими результатами других авторов.

**Внедрение результатов работы.** Полученные в диссертационной работе результаты используются в лекционных курсах учебных дисциплин основной образовательной программы бакалавриата по направлению 20.03.01 «Техносферная безопасность» и магистратуры по направлению 20.04.01 «Техносферная безопасность». Основные результаты диссертации были использованы в НИР «Разработка функциональных элементов электроники на основе композиционных металлполимерных наноматериалов» (соглашение № 14.575.21.0103, 2016г. ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» Минобрнауки РФ) и «Разработка научно-технических основ создания функциональных элементов электроники на гибких носителях» (заказчик ЮФУ, 2017-2018 г.г.), а также в проекте Минобрнауки РФ № 14.587.21.0025 (уникальный идентификатор проекта RFMEF158716X0025).

**Апробация работы:** Основные результаты диссертационной работы Авиловой М.М. представлялись на IX Всероссийской научной конференции студентов и аспирантов «Технической кибернетики, радиоэлектроники и системы управления» (Таганрог, 2010); III Всероссийской научно-инновационной молодежной конференции и современной твердофазной технологии теория, практика и инновационный менеджмент (Тамбов, 2011); 14-й и 18-й научных молодежных школах «Физика и технология микро-и наносистем», (Санкт-Петербург, 2011, 2015); 8-й ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН и конкурсе инновационных разработок ТТИ ЮФУ (Таганрог, 2012); международной научно-инновационной конференции (Тамбов, 2012); молодежной научной конференции NanoTech-2015 (Таганрог,

2015); молодежной научной конференции «Сотрудничество стран БРИКС для устойчивого развития» (Ростов-на-Дону, 2015); 3-й и 4-ой Всероссийской научной конференции и школы для молодых ученых «Системы обеспечения техносферной безопасности» (Таганрог, 2016, 2017); Всероссийской конференции молодых ученых «Техносфера XXI века» (Севастополь, 2016); международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (г.Нальчик, 2016; 2017), International conference on “Physics and mechanics of new materials and their applications” (PHENMA 2017; 2018).

**Публикации:** По тематике диссертационного исследования опубликовано 27 работ, в том числе 10 статей, из которых 5 статей опубликованы в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК и 4 работы в изданиях, входящих в базу данных Scopus, 17 тезисов доклада. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016661907 от 25.10.2016 «Программа расчета величины средней взаимной информации поверхностей металлполимерных наноматериалов».

#### **Структура и объем диссертации:**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений, списка используемых источников, приложения. Содержание диссертации изложено на 168 страницах, включающих в себя 101 рисунок, 26 таблиц, список использованных источников, включающий 138 наименования.

#### **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** аргументирована актуальность диссертационной работы, обозначена цель работы, установлены основные задачи исследования, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость работы, показаны сведения об апробации и внедрения результатов диссертационной работы, а также представлена структура диссертации.

**В первой главе** представлен литературный обзор сенсоров газа на основе органических полупроводников, особенности их электропроводности, методов получения и перспективность применения данного типа материалов (простота получения, возможность рециклизации или экологическая безопасность при производстве и обработке данных материалов). Сделан вывод о том, что наиболее востребованными для создания сенсоров резистивного типа, базирующихся на органических полупроводниковых материалах, является ПАН. Это подтверждается возможностью получения сенсоров, обладающих селективной газочувствительностью, изменяя технологический режим получения данного материала. Изучены особенности получения и газочувствительности пленок ПАН и металлосоодержащего ПАН (кобальт, медь, серебро). Проведен обзор известных математических методов исследования указанных материалов, среди которых более подходящими для моделирования структуры органических полупроводниковых материалов являются квантово-химические расчеты и молекулярное моделирование. Сделан вывод о необходимости поэтапного использования квантово-химических расчетов и метода молекулярного моделирования для получения точных кластеров ПАН. Отражена необходимость исследования поверхности ПАН с позиции теории самоорганизации и теории

информации. По итогам первой главы выявлена цель и постановка задачи диссертационного исследования.

**Во второй главе** разработан алгоритм моделирования кластера ПАН и кластеров кобальт-, медь, серебродержащего ПАН методами квантово-химических расчетов и молекулярного моделирования (рис.1). Для этого первоначально в работе получены различные макромолекулы ПАН,



Рис.1 Алгоритм моделирования кластеров ПАН и металлсодержащего ПАН и анализа их газочувствительности

соответственно, развернутая структура, характерная для ПАН до термического воздействия (рис 2, а), циклическая структура макромолекулы ПАН при первом этапе ИК-отжига (рис. 2, б) и сопряженная структура макромолекулы ПАН, образующаяся при втором этапе ИК-отжига в результате дегидрирования основной цепи (рис 2, в).

Для получения структур, представленных на рис. 2 проводили квантово-химические расчеты с осуществлением полуэмпирических вычислений пространственных конфигураций макромолекул в программе NureChem. Для оценки термодинамических показателей использовался программный пакет GAUSSIAN09. Расчеты макромолекул основывались на обменно-корреляционном функционале - B3LYP и с использованием базисного набора 6-31 G\* в рамках теории функционала плотности (DFT).

Далее производился расчет минимальных энергий образования ( $E_{\min}$ ) макромолекул ПАН, а также расстояния (R1) – (R4) между соседними атомами углерода и рассчитывался объем макромолекулы (V).

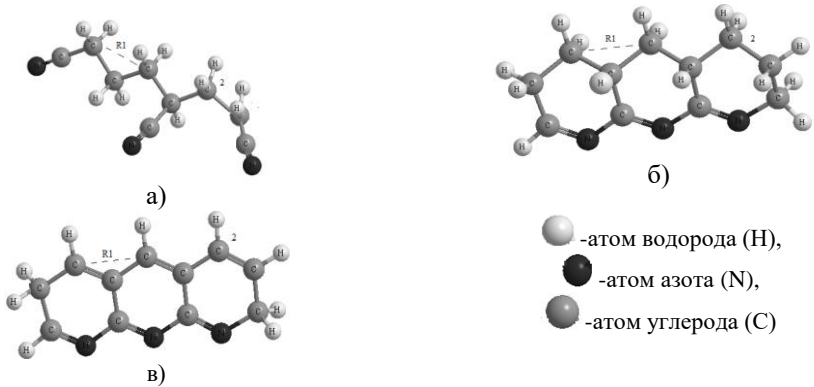


Рис. 2 Модели тримера макромолекул ПАН развернутой (а), циклической (б), сопряженной (в) структуры

Для оценки возможности адсорбции различных газов на поверхность ПАН и металлсодержащего ПАН на следующем этапе исследования методом молекулярного моделирования в программном пакете Chemoffice 2010 были получены кластеры ПАН (рис. 3). Для этого в подпрограмме Chem3D реализовывался метод молекулярного моделирования, а именно молекулярной механики или методом минимизации потенциальной энергии системы в модифицированной версии силового поля (ММ2), разработанного Элинджером (Allinger).

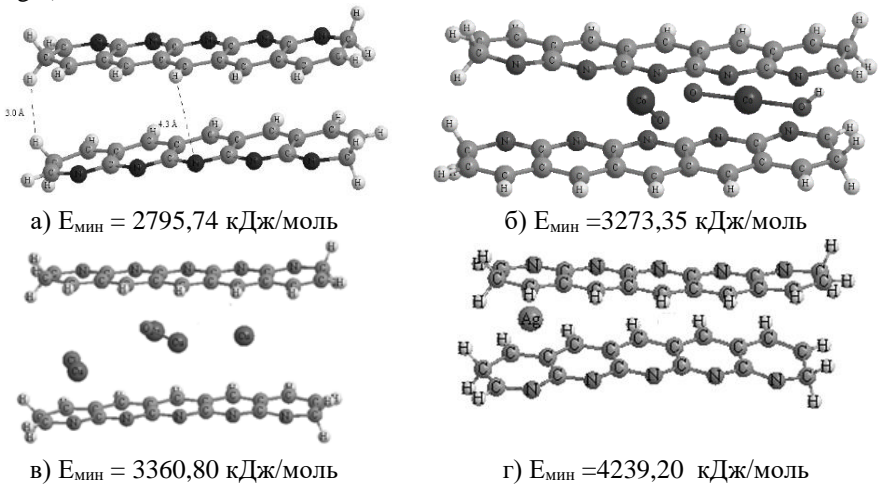


Рис. 3 Внешний вид кластеров: ПАН (а), кобальтсодержащего ПАН (б), медьсодержащего ПАН (в), серебросодержащего ПАН (г) со стерическими энергиями их образования

Затем для оценки возможности адсорбции молекул некоторых газов на поверхность ПАН, исследовались системы «кластер ПАН – молекула газа», «кластер металлсодержащего ПАН – молекула газа». Для этого в систему с



рассматриваемым кластером внедрялась молекула газа-поллютанта ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ) и задавались позиции молекул газа согласно рис. 4. По итогам молекулярного моделирования и анализа величины стерической энергии систем и длине связи установлено, что внедрение молекул газов в межслоевое пространство кластеров маловероятно. Кроме этого, характер связи между молекулами газов и исследуемыми кластерами преимущественно типа Ван-дер-Вальсового взаимодействия.

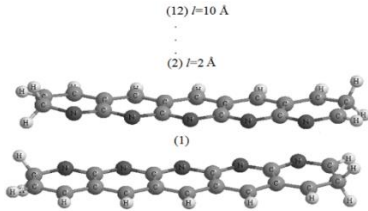


Рис. 4 Расположение молекул газа при взаимодействии с поверхностью кластера ПАН. Позиция (1) – расположение молекулы газа внутри кластера, позиции (2) – (12) находились над поверхностью посередине кластера с расстояниями от  $2 \text{ \AA}$  до  $10 \text{ \AA}$

Пример взаимодействия газов с кластером ПАН и металлосодержащего ПАН на различном расстоянии приведен на рис. 5

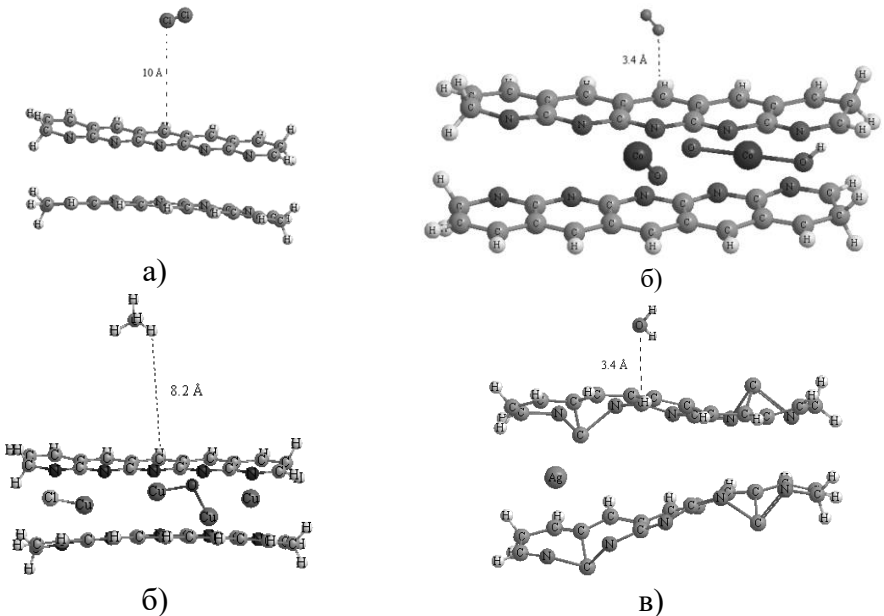


Рис. 5 Взаимодействие молекулы а) хлора с поверхностью кластера ПАН, б) кислорода с поверхностью кобальтсодержащего ПАН, в) аммиака с поверхностью медьсодержащего ПАН, г) молекулы воды с поверхностью серебросодержащего ПАН

Для выявления возможности адсорбции у ПАН и металлосодержащего ПАН к вышеуказанным газам проводились расчеты стерической энергии ( $E$ ) системы «кластер ПАН (или металлосодержащего ПАН) – молекула газа», энергия

образования связи между кластером и молекулой газа ( $\Delta E$ ) и оценивалось расстояние ( $l_{\min}$ ) между молекулой газа и поверхностью кластера (табл.1).

Таблица 1

Термодинамические параметры системы «кластер ПАН – молекула газа»

№ п/п	Молекула газа	$E_{\min}$ , (кДж/моль)	$\Delta E$ , (кДж/моль)	$l_{\min}$ , Å
1.	Cl <sub>2</sub>	<b>2477,12</b>	7,67	4
2.	CO	<b>3091,67</b>	5,49	3,4
3.	O <sub>3</sub>	10155,70	8,04	4
4.	NO <sub>2</sub>	3584,22	10,68	4
5.	H <sub>2</sub> S	<b>3089,74</b>	7,42	3,5
6.	CO <sub>2</sub>	5024,90	<b>34,74</b>	3,7
7.	SO <sub>2</sub>	6868,29	9,85	3,7
8.	NH <sub>3</sub>	4729,16	0,00	10
9.	CH <sub>4</sub>	4120,32	7,04	4

Было установлено, что кластер ПАН обладает селективной чувствительностью к хлору. Учитывая, что в воздухе всегда присутствуют молекулы кислорода и воды, которые влияют на процессы взаимодействия молекул газов с поверхностью ПАН, в работе оценивалось их влияние на процессы взаимодействия молекул газов с кластером ПАН или кластером металлсодержащего ПАН. Для этого в подпрограмме Chem3D моделировались системы: «кластер ПАН (или кластер металлсодержащий ПАН) – молекула кислорода» и «кластер ПАН (или кластер металлсодержащего ПАН) – молекула воды» и были определены наиболее выгодные позиции для молекулы кислорода и молекулы воды.

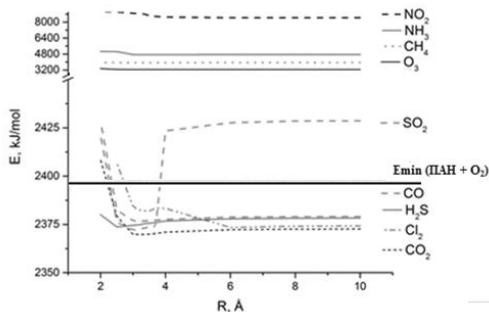


Рис. 6 Зависимость величины энергии системы «кластер ПАН – молекула кислорода – молекула газа» от расстояния между молекулой и поверхностью кластера молекул газов

Затем в систему «кластер ПАН (металлсодержащего ПАН)- молекула воды/молекула кислорода» внедрялись молекулы газов. По итогам проводился анализ полученных результатов моделирования значений ( $E_{\min}$ ,  $\Delta E$ ,  $l_{\min}$ ) в системах «кластер ПАН (металлсодержащего ПАН) - молекула кислорода – молекула газа» и «кластер ПАН (металлсодержащего ПАН)- молекула воды – молекула газа».

Таким образом, во второй главе методами квантово-химических расчетов и молекулярного моделирования получены модели кластеров ПАН, кобальт-, медь-,

серебросодержащего ПАН. Разработаны модели взаимодействия кластеров ПАН и кобальт-, медь-, серебросодержащего ПАН с молекулами ряда газов в присутствии (отсутствии) молекулы воды или молекулы кислорода.

**В третьей главе** проводился анализ морфологии поверхности с использованием теории самоорганизации. Первый этап исследования включал анализ АСМ-изображений поверхности пленок медь- и -кобальтсодержащего ПАН, полученных при различных температурах ИК - отжига и с различной концентрацией модифицирующей добавки, и установление особенностей их морфологии в зависимости от технологического режима их получения. Второй этап – анализ поверхности пленок металлсодержащего ПАН методами теории самоорганизации. Исследования проводились в НОЦ «Нанотехнологии» ЮФУ на оборудовании ЦКП «Нанотехнологии» (АСМ микроскоп Solver P47 Pro (NT-MDT)) и представлены на рис. 7.

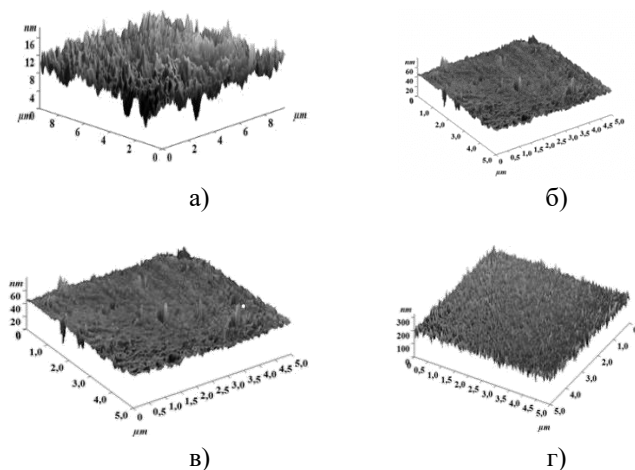


Рис. 7 АСМ-изображение поверхности плёнок медьсодержащего ПАН: а)  $\omega = 0,25$  масс % (Cu),  $T_2 = 800$  °C; б)  $\omega = 0$  масс % (Cu),  $T_2 = 450$  °C; в)  $\omega = 0$  масс % (Co),  $T_2 = 450$  °C; г)  $\omega = 0,25$  масс % (Co),  $T_2 = 450$  °C

Затем с помощью программы Image Analysis (NT-MDT) определены параметры морфологии поверхности плёнок медь- и кобальтсодержащего ПАН, включая величину среднеквадратичной шероховатости:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \left( \sum_{n=1}^N [Z(x_i, y_j)] \right)^2} \quad (1)$$

где  $x$  и  $y$  – геометрические размеры образца, содержащего  $M \times N$  точек,  $i=0,1,\dots, M$ ,  $j=0,1,\dots, N$ ;  $Z$ -расстояния от точек профиля до средних линий в пределах  $L$ ,  $i=0,1,\dots, M$ .

Анализ значений  $R_q$  показывает, что повышение концентрации модифицирующей добавки от 0 масс % до 1 масс % приводит к увеличению значения среднеквадратичной шероховатости от 11 нм до 260 нм. Причем данное явление наблюдается как у медьсодержащего, так и у кобальтсодержащего ПАН. Установлено, что на рост значения величины среднеквадратичной шероховатости оказывает влияние время и температура ИК-отжига. Наибольшие значения величины среднеквадратичной шероховатости обнаружены у пленок, с

концентрацией модифицирующей добавки 1 масс %, со временем ИК-отжига -10 минут и более.

Далее изучалась морфология поверхности плёнок медь- и кобальтсодержащего ПАН методами теории самоорганизации. Для этого морфология поверхности образцов плёнок медь- и кобальтсодержащего ПАН исследовалась методом вложения Такенса. В данном разделе получены графики зависимости корреляционной размерности от фазового пространства для данных плёнок. (рис.8).

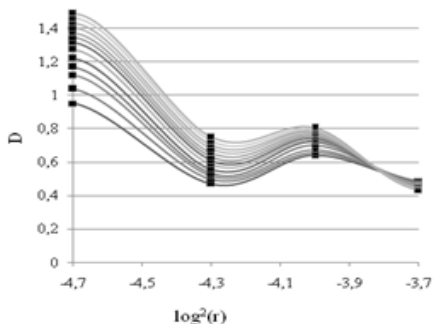


Рис.8 Графики зависимости корреляционной размерности  $D$  от размера фазового пространства, построенные для поверхностей плёнки медьсодержащего ПАН с концентрацией модифицирующей добавки в плёнообразующем растворе:  $\omega = 10$  масс % ( $T_2 = 800$  °C)

В результате анализа плёнок медь- и кобальтсодержащего ПАН методом вложения Такенса установлено, что для указанных плёнок характерны процессы самоорганизации при формировании структуры в момент ИК-отжига. Причем, для наиболее чувствительных плёнок к диоксиду азота обнаруживается более выраженные области плато или детерминированного хаоса.

На следующем этапе в программном пакете Gwyddion рассчитывалась фрактальная размерность ( $D_f$ ) медь- и кобальтсодержащего ПАН, которая для различных образцов медьсодержащего ПАН, находящаяся в пределах  $1,35 \div 2,31$ . Наличие дробной размерности объясняется тем, что поверхности плёнок при  $D_f > 2$  не являются равномерной плоскостью. В результате исследования фрактальной размерности  $D_f$  у кобальтсодержащего ПАН для большинства образцов установлено, что  $D_f$  находятся в пределах  $2 < D_f < 3$  и в среднем равны 2,2. Это означает, что и эти образцы не являются равномерной плоскостью, причиной которой могут быть встроенные в матрицу ПАН оксиды кобальта.

Таким образом, по итогам фрактального анализа установлено, что наибольшее значение коэффициента газочувствительности характерно для плёнок с трехмерной фрактальной размерностью. Кроме этого, выявлено, что наибольшие значение газочувствительности обнаружены у плёнок медьсодержащего ПАН с большей площадью поверхности

**В четвертой главе** проведен анализ поверхностных свойств металлорганических композитов методами теории информации. Данный этап исследований заключался в анализе плёнок металлсодержащего ПАН (медь - и кобальтсодержащего ПАН) с позиции теории информации, включающий расчет величины средней взаимной информации (СВИ) с целью оценки

неупорядоченности поверхностей металлсодержащего ПАН и влияния данного фактора на газочувствительность исследуемого материала. Была оценена газочувствительность пленок металлсодержащего ПАН. По разработанной методике расчета, реализуемой в программном пакете C++, получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2016661907. Программа расчета СВИ позволяет динамически оценить неупорядоченность морфологии поверхностей различных пленок ПАН и исследовать структуру поверхности изучаемого материала с выведенными расчетными значениями. Также проводилось исследование дисперсии поверхности ( $D(X)$ ), которое позволяет оценить упорядоченность ее морфологии.

В результате расчета величины СВИ поверхностей пленок кобальтсодержащего ПАН получены изображения распределения указанной величины по поверхности рис. 9. У пленок с высоким значением величины СВИ поверхности образца обнаруживается низкая величина газочувствительности к диоксиду азота. В связи с этим, оценивается взаимосвязь между величиной СВИ и величиной газочувствительности.

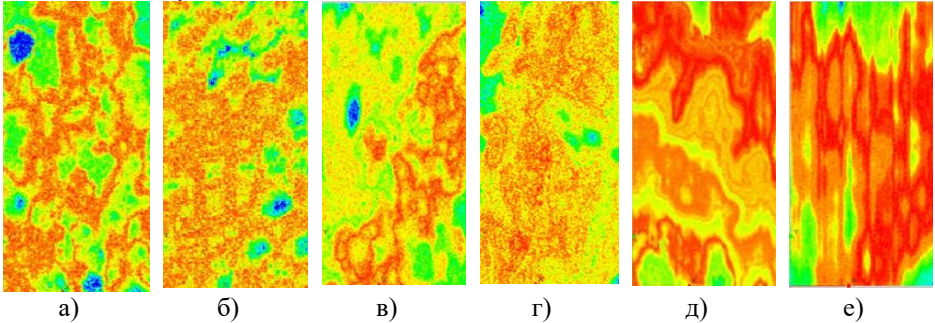


Рис. 9 Распределение величины СВИ по поверхности образцов пленок кобальтсодержащего ПАН а), б)  $I=1,6 \cdot 10^{-5}$  отн. ед. - пленки, не обладающие газочувствительностью к диоксиду азота; в), г)  $I=1,1 \cdot 10^{-5}$  отн. ед., - пленки обладающие газочувствительностью к диоксиду азоту; д), е)  $I=0,2 \cdot 10^{-5}$  отн. ед. - пленки с наибольшим значением коэффициента газочувствительности к диоксиду азоту

Согласно алгоритму, представленному на рис. 10 выявлена обратная линейная зависимость между значениями коэффициента газочувствительности и СВИ (рис. 11). В обоих случаях коэффициенты корреляции составляют величину более 0,70. К уравнениям на рис. 11 применен критерий Фишера (F-тест). Вероятность того, что полученные модели неверные соответствуют значению 0,005, последнее свидетельствует о значимости данных зависимостей и адекватности полученных результатов.

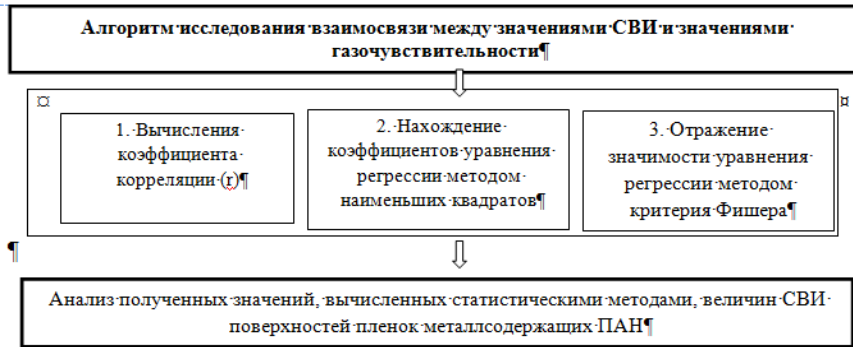
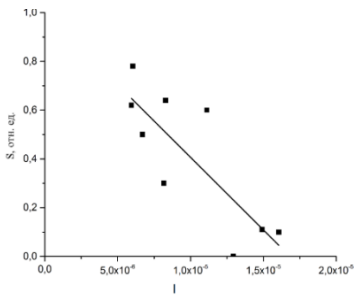
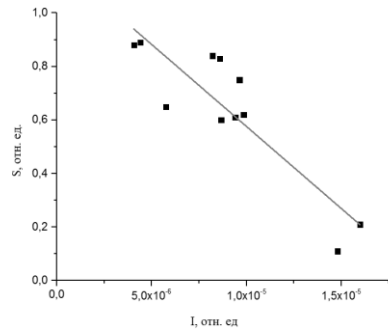


Рис.10 Алгоритм исследования взаимосвязи между значениями СВИ и значениями газочувствительности



а)  $y = 1,0027 - 59535,2x$



б)  $y(x) = -61313.18x + 1.19$

Рис. 11 Корреляция между значениями коэффициента газочувствительности и СВИ для а) Cu-содержащего ПАН, б) Со-содержащего ПАН

В связи с этим был разработан технологический маршрут экспресс-оценки газочувствительности пленок кобальтсодержащего ПАН по изменению величины СВИ в зависимости от величины концентрации газов: хлора и диоксида азота – рис. 12. Согласно данным молекулярного моделирования, а также имеющимся лабораторным сведениям именно пленки кобальтсодержащего ПАН обладают высокой селективной чувствительностью к хлору и сравнительно невысокой чувствительностью к диоксиду азота, поэтому данный материал выбран в качестве объекта исследования.



Рис. 12 Схема технологического маршрута экспресс-оценки изменения величины СВИ поверхности пленок кобальтсодержащего ПАН в зависимости от величины концентрации газов

Согласно отображенному на рис. 12 технологическому маршруту экспресс-оценки изменения величины СВИ поверхности пленок кобальтсодержащего ПАН в зависимости от величины концентрации газов (хлор и диоксид азота) проведен эксперимент. Результаты эксперимента представлены на рис.13.

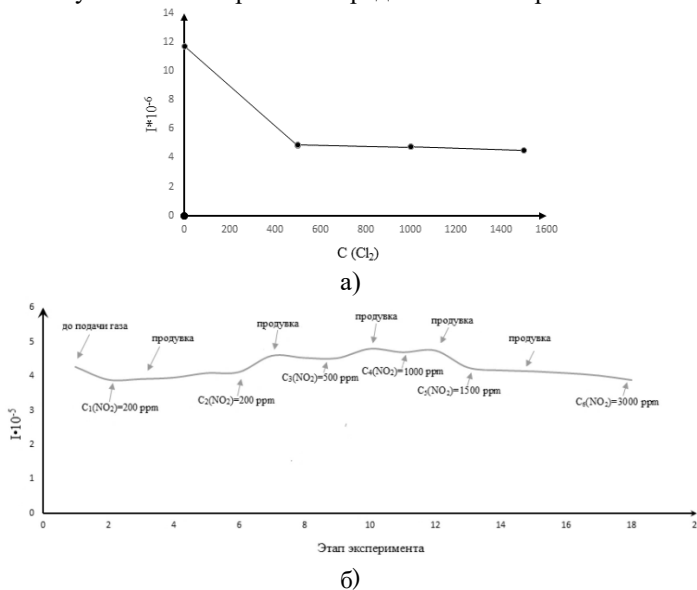


Рис. 13 Изменение величины СВИ поверхности кобальтсодержащего ПАН от воздействия хлора (а) и в зависимости от концентрации диоксида азота (б)

Так как величина СВИ является характеристикой корреляций в нелинейных системах, то при адсорбции и десорбции детектируемых молекул газов происходит изменение морфологии поверхности пленок кобальтсодержащего ПАН, обусловленное изменением общей картины в ее матрице. Причем, по полученным

результатам показано, что чем больше концентрация детектируемого газа, тем более выражена неупорядоченность, наблюдаемая в матрице поверхности (или ее топологии), и также меньше вероятность проявления идентичности среди ячеек в данной матрице. Дополнительно к вышеуказанному, использованный метод экспресс-оценки, исходя из изменения величины СВИ поверхности пленок кобальтсодержащего ПАН в зависимости от величины концентрации газов, позволяет определить величину критической концентрации, при которой газочувствительный материал теряет свою особенность.

**В заключении** сформулированы основные результаты работы:

1. Для подробного изучения полупроводниковых свойств, механизма газочувствительности ПАН и кобальт-, медь, серебросодержащего ПАН проведены квантово-химические расчеты и молекулярное моделирование на основании комплекса математических вычислений.
2. Рассмотрены процессы образования и стабилизации структуры ПАН и кобальт-, медь, серебросодержащего ПАН при отсутствии и наличии молекулы кислорода и воды методами молекулярного моделирования на основе ранее известных теоретических знаний.
3. Теоретическими расчетами показано, что молекулы газов  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$  взаимодействуют с поверхностью ПАН и кобальт-, медь, серебросодержащего ПАН за счет ван-дер-ваальсовых сил, выявлены условия селективной чувствительности ПАН и кобальт-, медь, серебросодержащего ПАН к ряду газов.
4. В результате квантово-химических расчетов и проведенного молекулярного моделирования установлено, что:
  - пленки ПАН обладают селективной чувствительностью к  $\text{Cl}_2$ , а при наличии на их поверхности молекул кислорода более высокая чувствительность обнаруживается к  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ;
  - пленки кобальтсодержащего ПАН обладают чувствительностью к  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , а при наличии на их поверхности молекул воды селективная чувствительность будет к  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cl}_2$ ;
  - пленки медьсодержащего ПАН обладают чувствительностью к  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , а при наличии на их поверхности молекул кислорода селективная чувствительность обнаруживается к  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ .
  - пленки серебросодержащего ПАН обладают чувствительностью к  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$ , а при наличии на их поверхности молекул кислорода более высокая чувствительность должна наблюдаться к  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ .
5. Методами АСМ-анализа показано, что повышение температуры ИК-отжига и концентрации модифицирующей добавки приводят к повышению значений среднеквадратичной шероховатости поверхности.
6. Методом теории самоорганизации (методом Такенса) построены зависимости корреляционной размерности от размера фазового пространства, по которым были установлены наличие процессов самоорганизации при термостабилизации металлосодержащего ПАН в момент ИК-отжига.
7. Фрактальный анализ показал, что наибольшее значение коэффициента газочувствительности характерно для пленок с трехмерной фрактальной



размерностью. Кроме этого, установлено, что наибольшее значение газочувствительности обнаружены у пленок медьсодержащего ПАН с большей площадью поверхности.

8. В работе произведен анализ морфологии поверхности, полученной атомно-силовой микроскопией, методами теории информации. По итогам проведенного расчета СВИ поверхностей образцов пленок медь - и кобальтсодержащего ПАН выявлена зависимость между величинами СВИ и коэффициентами газочувствительности пленок металлсодержащего ПАН и получены математические модели их взаимосвязи.

9. Разработана методика анализа газочувствительности пленок металлсодержащего ПАН без проведения натуральных исследований газочувствительности.

10. Разработана методика экспресс-оценки изменения величины СВИ поверхности пленок кобальтсодержащего ПАН, которая позволяет оперативно определять их газочувствительные свойства, и подбирать, в случае необходимости, технологические параметры процесса изготовления пленок для получения материалов с заданными свойствами без проведения лабораторных исследований газочувствительности.

11. При подаче высокой концентрации диоксида азота (3000 ppm) происходит деградация поверхности пленки кобальтсодержащего ПАН. Данная концентрация для кобальтсодержащих ПАН является критической и при адсорбции газа данной концентрации, материал теряет свойство газочувствительности.

#### **Публикации в журналах, входящих в перечень ВАК:**

1. М.М. Фалчари\*, В.В. Петров, Н.К. Плуготаренко, Т.В. Семенистая, Исследование структуры материалов полимерных органических пленок медьсодержащих ПАН методами теории самоорганизации// Известия ЮФУ. Технические науки. - 2015 №8 с. 169-192;
2. М.М. Фалчари\*, Н.К. Плуготаренко, О.В. Пятилова, Моделирование процесса самосборки электропроводящих полимерных материалов для гибридных сенсорных систем// Инженерный вестник Дона, 2012, № 4, том 23, с.11;
3. М.М. Фалчари\*, Н.К. Плуготаренко, Моделирование процесса формирования наноструктур на примере полипиррола//Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, выпуск, 4, 2012, с 302-308;
4. М.М. Авилова, В.В. Петров Исследование взаимодействия молекул газов с поверхностью полиакрилонитрила в присутствии молекул воды// Известия ЮФУ. Технические науки.- 2018 №2 с.47-54;
5. М.М. Фалчари\*, Т.В. Семенистая, Н.К. Плуготаренко, П. Лу. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло. // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 8. С. 34 – 40;

#### **Публикации, входящие в базу данных Scopus:**

6. M.M Avilova, V.V. Petrov, Molecular modeling and quantum chemical calculations of interaction of gas pollutants with polyacrylonitrile// Russian Journal of Physical Chemistry B, 2018, Vol. 12, No. 2, pp. 281–284;

7. M.M. Avilova , T.V. Semenistaya, N.K. Plugotarenko. Surface morphology study of gas-sensitive cobalt-containing polyacrylonitrile nanocomposite films// Materials Physics and Mechanics, 2018, pp. 118-123;
8. M.M Avilova, V.V. Petrov, A Study of Gas-Sensitive Properties of Cobalt-Modified Polyacrylonitrile Films by the Methods of Molecular Modeling and Quantum Chemistry // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2017. – Vol. 11, No. 4. – P. 618-623;
9. M. M. Falchary\*, N. K. Plugotarenko, V.V. Petrov, Simulation of formation process of conductive organic polymeric materials for gas sensor systems, Advanced Materials Research, Vols. 838-841 (2014), pp. 3273-3276;

**Публикации в других изданиях:**

10. М.М. Авилова, В.В. Петров Исследование взаимодействия неорганических газов с поверхностью кобальтсодержащего полиакрилонитрила в присутствии молекул воды// Химическая безопасность, 2017, т. 1, № 2, с. 108-116;

**Тезисы докладов, опубликованные в трудах научных конференций**

11. М.М. Фалчари\*, Лу Пин, Н.К. Плугогаренко, Семенистая Т.В. Моделирование процесса получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло. // Матер. III межд. науч-иннов. молодеж. конф. - Тамбов. 2011.-С. 352 - 354;
12. М.М. Фалчари\*, Н.К. Плугогаренко, Ю.В. Иванова, Моделирование процессов формирования тонких пленок на основе полипиррола// X юбилейная международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, Нанотехнологии», 2010, Ставрополь, Изд-во СКГТУ, с. 105;
13. М.М. Фалчари\*, Н.К. Плугогаренко, Ю.В. Иванова, Моделирования процесса формирования полимерных материалов на основе полипиррола для сенсоров газа// IX Всероссийская научная конференция студентов и аспирантов «Технической кибернетики, радиоэлектроники и системы управления», Таганрог, 2010, Изд-во ТТИ ЮФУ, с. 140;
14. М.М. Фалчари\*, Н.К. Плугогаренко, Пин Лу, Т.В. Семенистая, Моделирование процессов формирования материалов с применением методов квантовой химии и Монте-Карло на примере полиакрилонитрила и полипиррола//14 научная молодежная школа «Физика и технология микро- и наносистем», 2011, Санкт-Петербург, Изд-во «ЛЭТИ», с. 104;
15. М.М. Фалчари\*, Н.К. Плугогаренко, Моделирование процесса формирования пленок электропроводящих полимерных материалов для сенсоров газов//Восьмая ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН, Таганрог, 2012, Изд-во ТТИ ЮФУ, с. 208;
16. М.М. Фалчари\*, Н.К. Плугогаренко, Создание модели формирования органических проводящих полимерных материалов для прогнозирования их свойств// Материалы конкурса инновационных разработок ТТИ ЮФУ, Таганрог, 2012, Изд-во ТТИ ЮФУ, с. 35;
17. М.М. Фалчари\*, В.В. Петров, Т.В. Семенистая, Н.К. Плугогаренко, Исследование структуры наноматериалов полимерных органических полупроводников на основе медьсодержащего полиакрилонитрила методами теории самоорганизации//Молодежная научная конференция NanoTech-2015, 2015, Таганрог, с.77-78;

18. М.М. Фалчари\*, В.В. Петров, Т.В. Семенистая, Н.К. Плуготаренко, Моделирование поверхности пленки наноматериала органического полупроводника на основе медьсодержащего полиакрилонитрила// Молодежная научная конференция «Сотрудничество стран БРИКС для устойчивого развития», 2015, Ростов-на-Дону, с. 289;
19. М.М. Фалчари\*, В.В. Петров, Т.В. Семенистая, Н.К. Плуготаренко, Исследование процессов самоорганизации полупроводниковых кобальтсодержащих пленок полиакрилонитрила//18 научная молодежной школы «Физика и технология микро- и наносистем», 2015, Санкт-Петербург, с.115-116;
20. М.М. Фалчари\*, В.В. Петров, Т.В. Семенистая, Н.К. Плуготаренко, Самоорганизация в пленках полиакрилонитрила с модифицирующей добавкой меди//22 Всероссийская научная конференция студентов физиков и молодых ученых (ВНКФС-22), Ростов-на-Дону, 2016 с.200-201;
21. М.М. Фалчари\*, В.В. Петров, Т.В. Семенистая, Н.К. Плуготаренко, Процессы самоорганизации в нанокompозитном материале на основе полиакрилонитрила, модифицированного оксидами кобальта// III Всероссийская научная конференция и школа для молодых ученых «Системы обеспечения техносферной безопасности», Таганрог, 2016, с 89;
22. М.М. Фалчари\*, В.В. Петров, Т.В. Семенистая, Н.К. Плуготаренко, Исследование кобальтсодержащих пленок полиакрилонитрилов для использования в сенсорах газа// Всероссийская конференция молодых ученых «Техносфера XXI века», Севастополь, 2016, с 84-85;
23. М.М. Фалчари\*, В.В. Петров, Т.В. Семенистая, Н.К. Плуготаренко, Квантово-химическое моделирование газочувствительных свойств полиакрилонитрила модифицированного соединениями кобальта// Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», г. Нальчик, выпуск 6, том 1, 2016, с. 8-10;
24. М.М. Avilova, V.V. Petrov, T.V. Semenistaya, N.K. Plugotarenko, The study of selective gas-sensitive polyacrylonitrile films modified with compounds of cobalt in dry and wet environment using molecular modeling//2017 International conference on “physics and mechanics of new materials and their applications” (PHENMA 2017), pp. 16;
25. М.М. Фалчари\*, В.В. Петров, Т.В. Семенистая, Н.К. Плуготаренко, Исследование селективной газочувствительности полиакрилонитрила модифицированного соединениями кобальта в сухой и влажной среде методом молекулярного моделирования//4-ой Всероссийской научной конференции и школы для молодых ученых «Системы обеспечения техносферной безопасности» Таганрог, 2017, с 105;
26. М.М. Avilova, V.V Petrov, Investigation of the gas sensitivity of a PAN modified with silver by mathematical modeling//2018 International conference on “physics and mechanics of new materials and their applications” (PHENMA 2018), pp. 56;
27. М.М. Avilova, V.V Petrov, Investigation of the gas sensitivity of copper-containing PAN films by methods of quantum chemical calculations and molecular modeling//5 th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, 2018, Saint Petersburg, pp. 527-528;

**Результат интеллектуальной деятельности:**

28. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016661907 от 25.10.2016 «Программа расчета величины средней взаимной информации поверхностей металлополимерных наноматериалов».

\*Фалчари М.М. (Falchary M.M.) считать Авиловой М.М. (Avilova M.M.) Смена фамилии при вступлении в брак.

**Личный вклад автора.** В работах, написанных в соавторстве, вклад автора в работах [1, 7, 11, 17- 21] заключается в исследовании поверхности металлсодержащего ПАН методами теории самоорганизации и теории информации, в оценке зависимости характеристик газочувствительности от морфологии поверхности пленок ПАН; в работах [12-16] –разработка метода моделирования кластеров ПАН и металлсодержащего ПАН; в работах [2-6, 8-10, 22-27] - проведение квантово-химических расчетов макромолекул ПАН, молекулярное моделирование кластеров ПАН и металлсодержащего ПАН всех систем, выявление механизма селективной газочувствительности ПАН и металлсодержащего ПАН при адсорбции молекул газов – поллютантов, выявление механизма адсорбции; [28] – разработка и тестирование алгоритма расчета величины СВИ, проведение расчётов, анализ полученных результатов.

Тип. ЮФУ Заказ № тир. Экз.