

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СУБМИКРОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЁНОК И РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКОГО НАНОСЕНСОРА НА ИХ ОСНОВЕ

Простые прототипы устройств, использующих особые свойства нанобъектов

Балтин Руслан Рафаэлевич
10 класс.
МОУ СОШ № 58, г. Уфа

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СУБМИКРОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЁНОК И РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКОГО НАНОСЕНСОРА НА ИХ ОСНОВЕ

Развитие электроники идет в направлении создания гибридных технологий сочетающих в себе надежность кремниевых устройств с безопасностью, гибкостью и дешевизной органических материалов. Одним из значимых событий стало открытие электропроводящих полимеров, которое дает безграничные возможности в создании новых устройств и элементов электроники. Использование тонких полимерных пленок позволит перейти к гибкой, дешевой, экономичной и экологически безопасной электронике. В связи с этим, целью данной работы было исследование электрофизических свойств субмикронных полимерных пленок, и создание химического сенсора на их основе. Для осуществления поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: -получение и исследование морфологических особенностей субмикронных полимерных пленок; -исследование электрофизических параметров пленок в структуре полевого транзистора; -создание прототипа химического наносенсора на основе полимерных пленок.

Объектом исследования были пленки полидифениленфталида (ПДФ) - полимера из класса полиариленфталидов. Тонкие пленки ПДФ, благодаря своим электрическим, магнитным и оптическим свойствам, являются «умными». Синтезированный в начале 1980-х годов, этот полимер обладает рядом удивительных свойств: возникновение металлоподобной проводимости, электролюминесценция, сверхпроводимость, двумерная проводимость и т.д. Предметом исследования были сенсорные свойства пленок ПДФ.

В ходе исследования были изучены субмикронные полимерные пленки. Было показано, что пленки получаются однородные, гладкие, без существенных дефектов. На границе двух полимерных пленок формируется слой с особыми физическими свойствами. Продемонстрирована возможность использования транзисторных структур на основе тонких полимерных пленок для детектирования химических соединений (теоретически любых, при использовании специальных добавок). Преимуществами предложенных наносенсоров по сравнению с существующими являются высокая чувствительность, так как относительное изменение тока составляет 10^4 - 10^6 ; быстродействие, время отклика составляет десятые доли секунды; простая технология изготовления. Кроме того, так как сенсор работает по механизму полевого эффекта, он не требует обновления после каждого измерения.

Учитывая размер области двумерной проводимости (1-15нм), результаты работы могут быть использованы при изготовлении устройств типа «искусственный нос» и «искусственный язык».

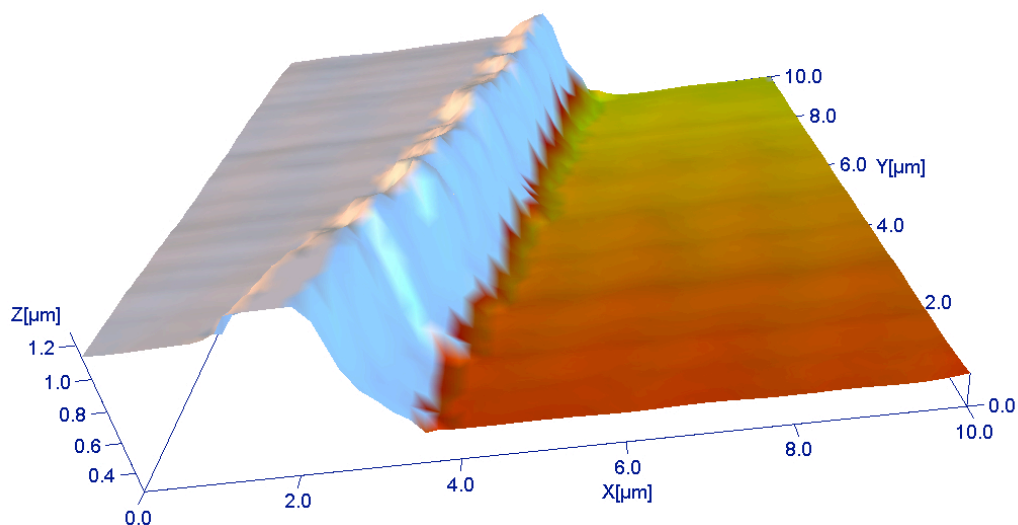


Рис 1. Изображение края царапины полимерной пленки

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ	5
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК.....	7
ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ НАНОСЕНСОРА.....	8
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	10
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	11
ПРИЛОЖЕНИЯ	12

Введение

«Там внизу много места...», так называлась знаменитая лекция Р.Фейнмана, которую он прочел 29 декабря 1959 года. Этот день принято считать днем рождения нанотехнологий [1-2]. Сегодня, спустя 50 лет, нанотехнологии являются самой динамично развивающейся наукой. Уже повсеместно можно встретить товары, изготовленные с применением точнейших технологий. Пользуясь огромным потенциалом таких фундаментальных наук как физика, биология, химия и т.д., нанотехнологии способны решить как специфичные, так и глобальные проблемы современности.

Одной из таких проблем является экологическая безопасность. Вопреки пессимистическим прогнозам и открытым протестам, в связи с таящимися в них опасностью, нанотехнологии смогут решить сразу несколько сторон этой проблемы. Во-первых, это переход к более дешевому и технологически простому производству с многократным снижением вреда для экологии; во-вторых - создание средств диагностики и предупреждения загрязнений даже в очень небольших количествах [3-5].

Одним из направлений нанотехнологий, способствующих решению этих проблем является электроника органических материалов.

В связи с этим, целью данного исследования было исследование электрофизических свойств субмикронных полимерных пленок, и создание химического сенсора на их основе. Для осуществления поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- получение и исследование морфологических особенностей субмикронных полимерных пленок
- исследование электрофизических параметров пленок в структуре полевого транзистора
- создание прототипа химического наносенсора на основе полимерных пленок.

Объектом исследования были пленки полидифениленфталида (ПДФ) - полимера из класса полиарилефталидов. Выбор объекта не случаен. Полидифениленфталид, благодаря своим электрическим, магнитным и оптическим свойствам, является «умным». Этот полимер обладает рядом удивительных свойств. К ним относятся:

- Возникновение металлоподобной проводимости
- Электролюминесценция
- Сверхпроводимость
- Двумерная проводимость
- Полевая эмиссия
- Запись информации
- Размерное квантование

Кроме того, данный полимер обладает высокой химической и температурной стойкостью (температура деструкции 460 С) [5].

Возникновение металлоподобной проводимости

Этот эффект заключается в переходе пленок ПДФ в высокопроводящее состояние возникающую при определенных условиях. Полидифениленфталид в обычном состоянии является диэлектриком. Условия подразделяются на химические и физические. К химическим относятся реакции с различного рода веществами, а к физическим относят одноосное давление, электрическое поле, магнитное поле, облучение частицами, термоионизацию ловушек и другие.

Двумерная проводимость

Эффект двумерной проводимости подразумевает возникновение двумерного электронного газа – системы электронов в которой движение частиц по одному из направлений в пространстве ограничено. Ограничение движения частиц наступает вследствие особого расположения боковых групп на поверхностях плёнки ПДФ, в результате чего возникает транспортный слой (на рис. 1. он изображен синей линией). **Толщина этого слоя всего 1-15 нм!**

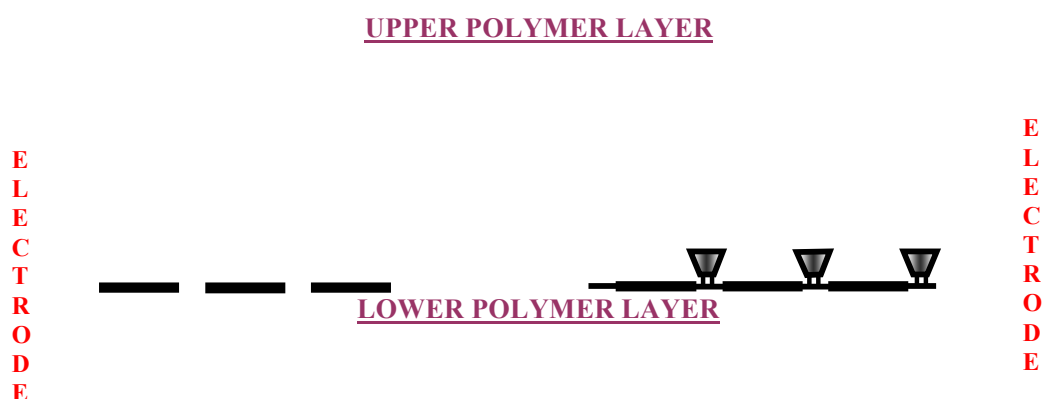


Рис. 1. Иллюстрация двумерной проводимости

Предметом исследования были сенсорные свойства плёнок ПДФ. Для этого были изготовлены структуры в конфигурации полевого транзистора. Пленки изготавливались методом центрифугирования из растворов в циклогексаноне. Экспресс-анализ качества поверхности и измерение толщины пленок ПДФ проводились методами атомно-силовой микроскопии [6]. Исследование сенсорных свойств проводились методом измерения вольтамперных характеристик транзисторных структур в зависимости от изменения влажности окружающей среды.

Результаты данной работы могут быть использованы при создании простых, но сверхчувствительных химических сенсоров на основе тонких полимерных пленок для широкого круга веществ.

Изготовление образцов

Субмикронные пленки ПДФ были изготовлены методом центрифугирования. Скорость вращения центрифуги была 2000 об/мин. Время вращения 20 с. Чтобы подобрать наиболее выгодную для изготовления сенсора толщину плёнки, была исследована зависимость полученной толщины плёнки от концентрации раствора. Для получения пленок с разными толщинами были использованы растворы с 0.01, 0.5, 1, 3, 5, 10 вес. % полимера в растворе циклогексанона. В качестве подложек были использованы предметные стекла для микроскопических исследований с максимальной шероховатостью не более 15 нм.

Изготовление образцов выполнялось по следующему алгоритму:

1. Подготовка подложки
2. Нанесение полимерной пленки
3. Напыление электродов
4. Нанесение второй полимерной пленки

Подготовка подложки состояла в последовательной очистке с помощью этилового спирта и дистиллированной воды в ультразвуковой ванне в течении 5 минут. Нанесение полимерной пленки производилось с помощью мерной пипетки на подложку, установленную на ротор центрифуги. После, образцы высушивались на воздухе в течении 30 минут, и в муфельной печи в течении 40 минут для полного удаления растворителя.

Формирование электродов производилось методом термодиффузионного напыления в вакуумной установке ВУП-5М при помощи специально изготовленных теневак масок из пластинок меди. Расстояние между электродами составляло 30 мкм, что достигалось использованием проволоки от старых радиоламп. Формы масок были подобраны таким образом, чтобы получить большое количество образцов на одной подложке, и получить наглядные образцы для использования в прототипе (см. в приложениях).

Исследование морфологических свойств образцов проводилось методом сканирующей зондовой микроскопии, посредством микроскопа СММ-2000-15Е в режиме контактной АСМ. Результаты измерения толщин представлены в таблице 1.

Концентрация, вес. %	0.01	0.5	1	3	5	10
Толщина пленки, нм	4-7	60	100	250	500	800

Изображение края полимерной пленки представлено на рис. 2.

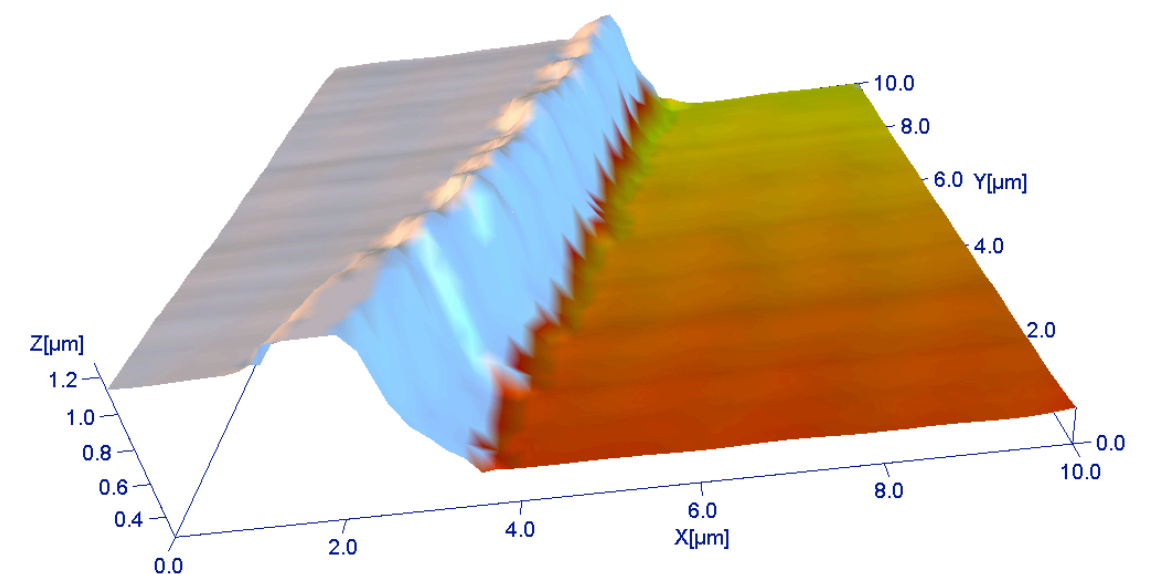


Рис. 2. Изображение края царапины полимерной пленки

Белый участок, слева соответствует полимерной пленке. Красный участок- поверхность подложки. По полученным данным можно сделать вывод о том, что пленки являются достаточно однородными и гладкими.

В последующем, все образцы изготавливались из 3 и 5% растворов полимера. При данной концентрации, толщина пленок наиболее выгодная, так как минимизируется влияние неровностей подложки и краевых эффектов после нанесения электродов толщиной 40-50 нм.

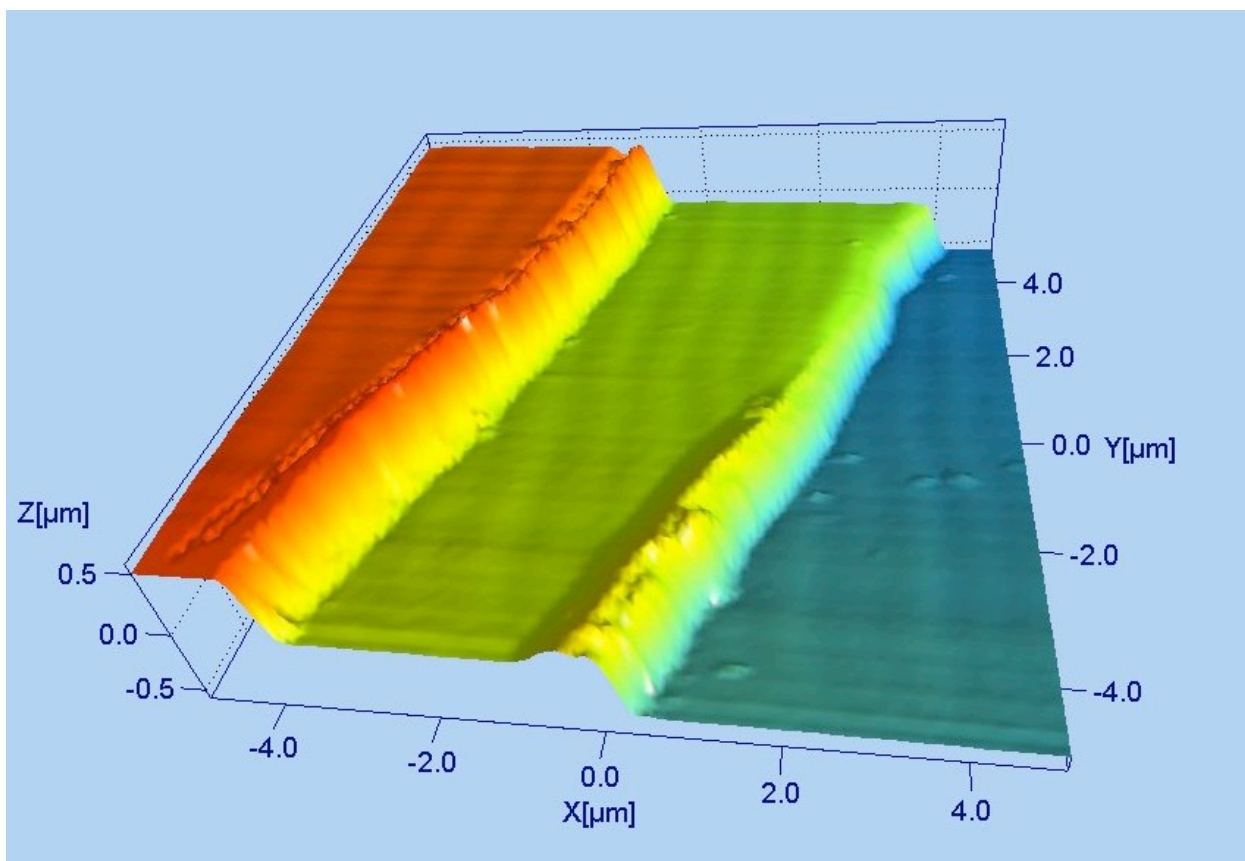


Рис 3. Двухслойная структура.

На рис. 3. представлено изображение края царапины на двухслойной структуре. Как видно, между полимерными пленками существует слой с особыми физическими свойствами, т.к. в противном случае разрыв произошел бы где-то в объемных слоях пленки. Наличие же «плато» свидетельствует об особых свойствах поверхности первой (нижней) полимерной пленки. Таким образом, раствор при нанесении второго слоя не оказывает сильного воздействия на сформированный первый слой.

Исследование электрофизических свойств пленок

Исследование электрофизических свойств проводились на специальном автоматизированном оборудовании, включающем в себя управляемый источник питания, мультиметр и измерительную ячейку, куда помещалась транзисторная структура. Фотография образцов представлена в приложении.

Установка позволяет измерять вольтамперные характеристики (ВАХ). Результаты измерений представлены на рис.4.

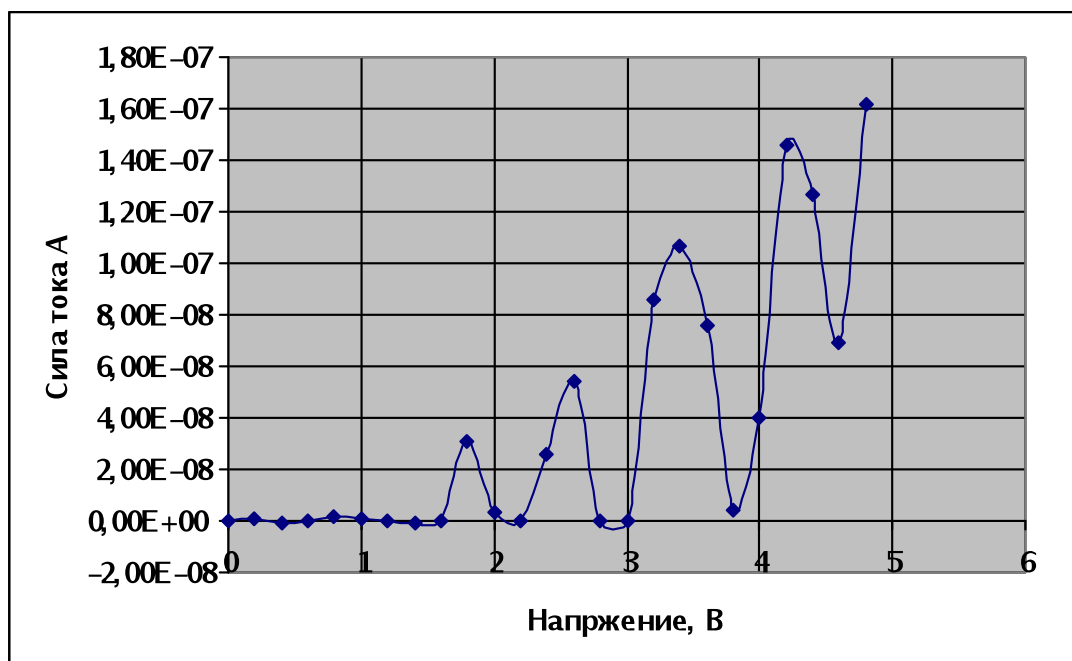


Рис.4. ВАХ транзисторной структуры

Пики соответствуют резкому увеличению и уменьшению влажности воздуха. Задержка измерения точек составляла 0.2 с. Видно, что сенсор возвращается в исходное состояние за десятые доли секунды после прекращения действия детектируемого вещества. Очевидно, что сенсор работает по полевому, а не диффузионному механизму, реагируя на внешнее электрическое поле, создаваемое молекулами воды. Данный факт является одним из его главных преимуществ по сравнению с существующими сенсорами, так как в сенсорах, работающих по диффузионному механизму, приходится использовать нагреватель, чтобы «выгнать» абсорбировавшиеся частицы вещества наружу. Этот процесс занимает определённое время, к тому же нагреватель изготавливается в основном из драгоценных металлов (платина, золото и др.), что невыгодно с экономической точки зрения.

Проектирование и изготовление наносенсора «Лэом 1» (L-1)

Любой сенсор состоит из селектора, выделяющего только те вещества, которые надо детектировать, анализатора детектирующего эти вещества, преобразователя, который выдает информацию в удобном для понимания виде. Химические сенсоры разделяются на следующие виды:

- Оптические сенсоры
- Масс-чувствительные сенсоры
- Электрохимические сенсоры
- Сенсоры с физическими и физико-химическими преобразователями

На основе пленок ПДФ можно изготовить сенсор с физическим преобразователем. Так как увеличение влажности воздуха вызывает обратимое возрастание тока через образец.

Алгоритм изготовления сенсора выглядит следующим образом:

1. Расчет схемы и изготовление монтажной платы
 - расчет принципиальной электрической схемы
 - проверка схемы на монтажной плате
2. Изготовление печатной платы
 - нанесение рисунка на текстолит

- травление
- лужение
- пайка элементов
- 3. Изготовление портативного сенсора
- монтаж сенсора, платы и источника питания в корпус

На рис. 3. приведена схема простого сенсора на резкое возрастание влажности воздуха (до 90-100%) по ключевой схеме.

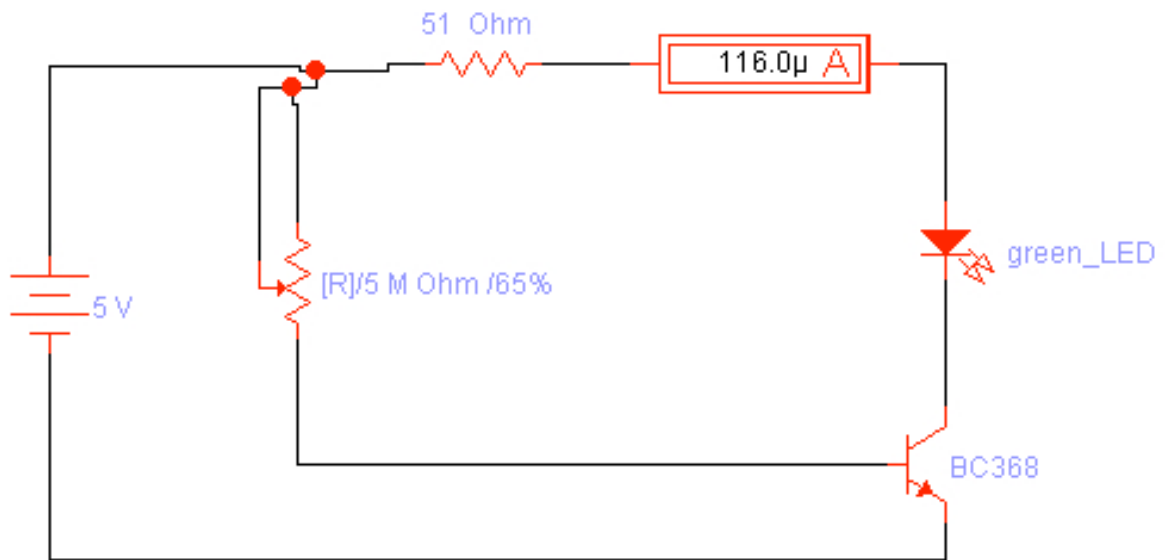


Рис.5. Схема наносенсора L-1

При низкой влажности воздуха, ток через сенсор не превышает десятых долей наноампера, в этом положении транзистор закрыт, светодиод не горит. При увеличении влажности до 90-100%, ток через сенсор возрастает до нескольких микроампер, транзистор открывается и светодиод загорается. (Сенсор обозначен в виде переменного резистора сопротивлением 5 МОм).

Далее, схема тестировалась на монтажной плате. Было установлено, что сенсор начинает работать в том случае, когда токи через полимерный сенсор возрастают до 3-5 мкА при использовании транзистора КТ315. Оптимальное напряжение источника питания 3-5 В. Две батарейки размера АА или, что очень удобно, USB-разъем компьютера.

На рисунке 6 представлен снимок сенсора в рабочем режиме. Данный прибор является лишь демонстрационным. Практически полезным же прибор может стать при использовании вместо транзисторной схемы операционного усилителя с дальнейшей выдачей информации на специально проградуированный стрелочный вольтметр или через аналого-цифровой преобразователь на LED-дисплей.



Рис.6. Демонстрация работы сенсора L-1

Заключение

В ходе исследования были изучены субмикронные полимерные пленки. Было показано, что пленки получаются однородные, гладкие, без существенных дефектов. На границе двух полимерных пленок формируется слой с особыми физическими свойствами. Продемонстрирована возможность использования транзисторных структур на основе тонких полимерных пленок для детектирования химических соединений (теоретически любых, при использовании специальных добавок). Преимуществами предложенных наносенсоров по сравнению с существующими являются высокая чувствительность, так как относительное изменение тока составляет 10^4 - 10^6 ; быстродействие, время отклика составляет десятые доли секунды; простая технология изготовления. Кроме того, так как сенсор работает по механизму полевого эффекта, он не требует обновления после каждого измерения.

Новые задачи

Изготовление чувствительного сенсора на операционном усилителе с последующей обработкой сигнала аналого-цифровым преобразователем для возможности контроля влажности в широком диапазоне с помощью персонального компьютера

Исследование зависимости чувствительности сенсора от толщины полимерных пленок.

Работа с новыми детектируемыми веществами

...

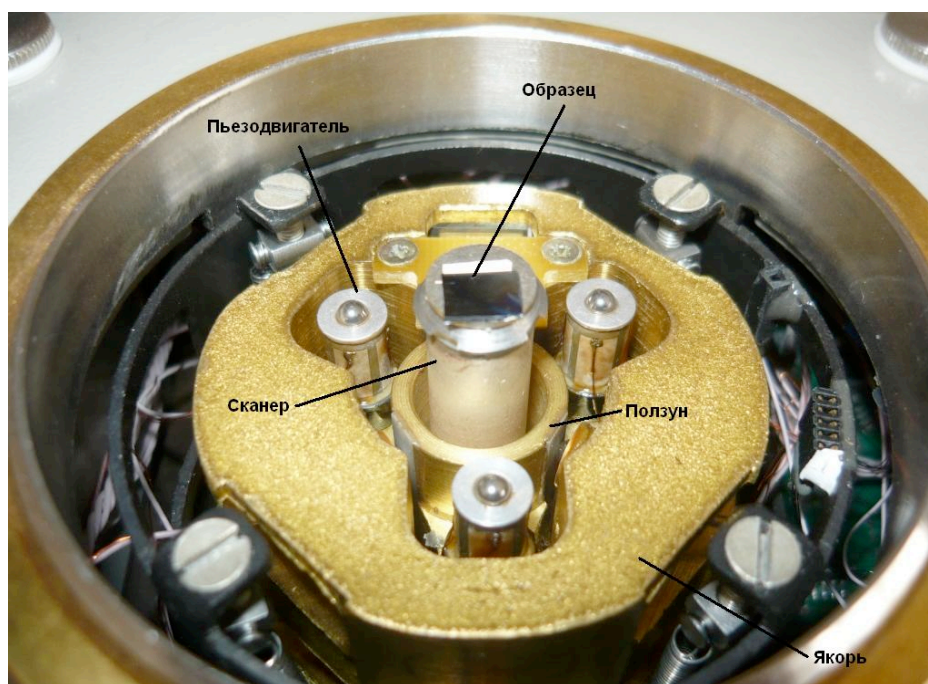
Благодарность

Автор выражает благодарность своим научным руководителям и всему коллективу кафедры прикладной физики и нанотехнологий БГПУ им.М.Акумуллы за интересную тему исследовательской работы и предоставленную возможность работы на уникальном оборудовании.

Список использованной литературы

1. Н. Кобаяси. «Введение в нанотехнологии» //Москва БИНОМ. Лаборатория знаний,2008 г.
2. Нанотехнологическое сообщество www.nanometer.ru
3. С.Н.Штыков, Т.Ю. Русанова «Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения» // Рос.хим.ж. (Ж..Рос.хим.об-ва им. Д.И.Менделеева),2008 г.,m.LII,№2..
4. Wongchoosuk C., Wisitsoraatb A. Portable electronic nose based on carbon nanotube-SnO₂ gas sensors and its application for detection of methanol contamination in whiskeys // Sens. Act. B. vol.147 p. 392-399
5. Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, Р.М. Гадиев, А.Р. Юсупов, С.Н.Салазкин «Химические сенсоры на основе нанополимерных плёнок» // Измерительная техника №4,2009 г.
6. В.И. Панов «Диагностика и методы исследования нанообъектов и наносистем» // МГУ имени М.В. Ломоносова Физический факультет.

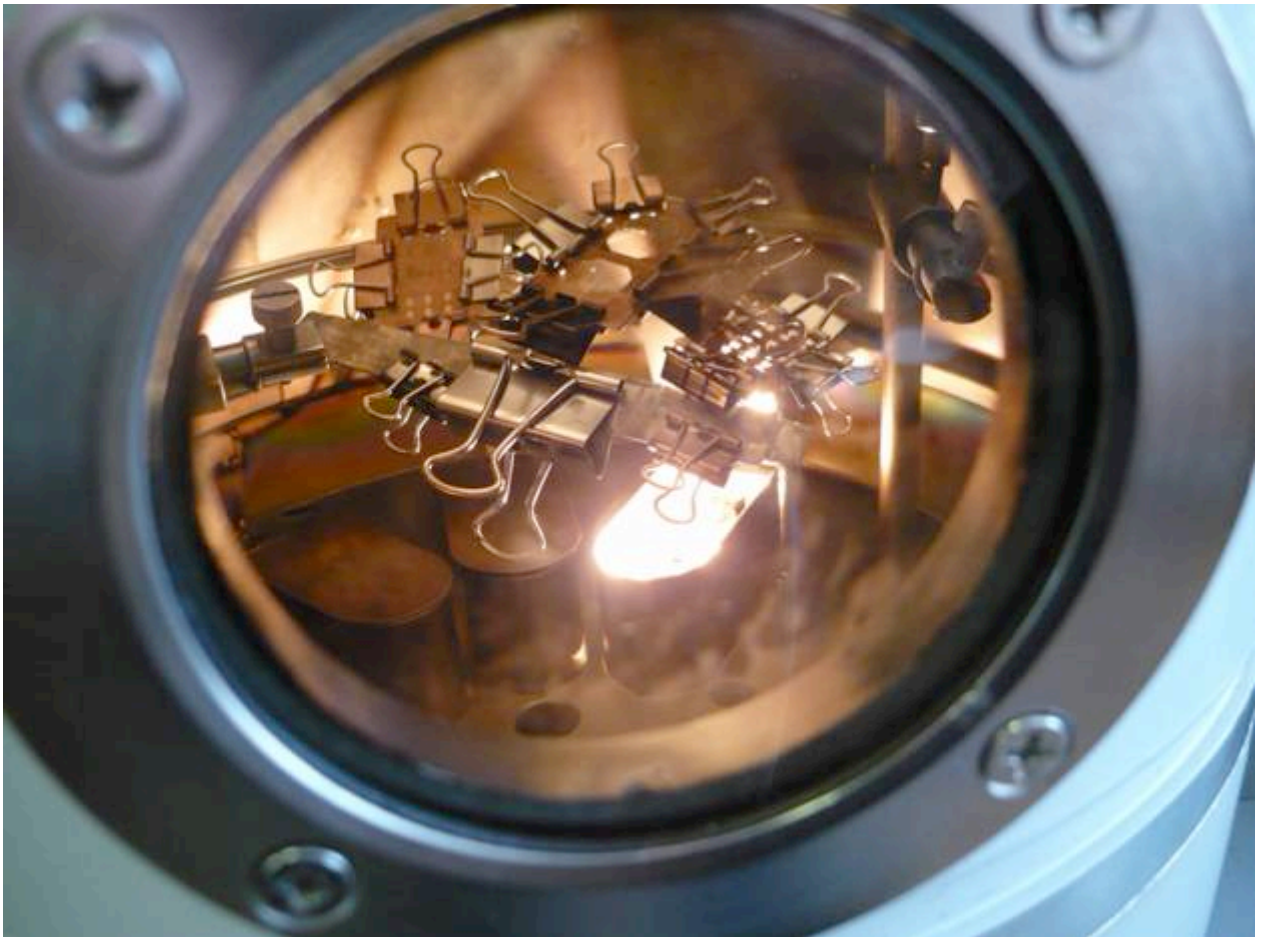
Приложения



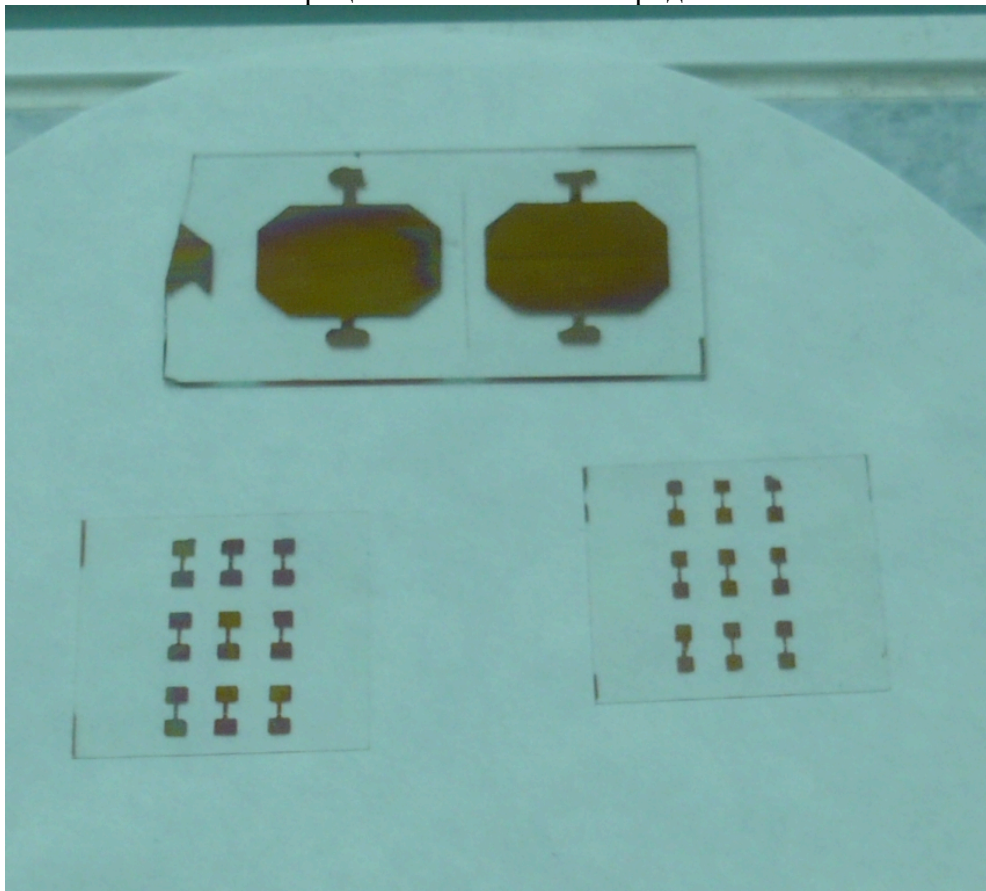
Вид СММ2000-15Е с установленным образцом без столика.



Контроль процесса напыления электродов, ВУП-5М



Процесс напыления электродов



Образцы для исследований и изготовления L-1



Процесс измерения вольтамперных характеристик



Пайка элементов на монтажную плату



Контроль качества поверхности в АСМ режиме