

УДК 539.217.5:546.28

**Т.В. Семенистая, А.А. Воронова, З.Х. Калажоков, Л.Б. Мисакова,
Х.Х. Калажоков**

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СЕНСОР МОНООКСИДА УГЛЕРОДА
НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК КОБАЛЬТ-
СОДЕРЖАЩЕГО ПАН ДЛЯ СИСТЕМ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ***

Методом пиролиза под воздействием некогерентного ИК-излучения в разных температурно-временных режимах ИК-отжига получены нанокomпозитные пленки Со-содержащего полиакрилонитрила (ПАН). Проведен литературный обзор статей, посвященных созданию и исследованию материалов, чувствительных к монооксиду углерода. Рассмотрены результаты исследований сенсоров монооксида углерода разных типов с чувствительным слоем, как на основе органических полимерных материалов, так и неорганических. Представлены основные технические характеристики рассмотренных сенсоров. По результатам проведенного литературного обзора сделаны заключения по целесообразности выбранного материала и технологии его изготовления. Изучены электрические и сенсорные свойства полученных образцов пленок и определены химические состояния атомов, составляющих пленки. В результате проведенных исследований установлено, что материалы на основе плёнок Со-содержащего ПАН с достаточно высокой степенью сопротивления ($10^9 - 10^{11}$ Ом) обладают чувствительностью к СО ($S = 1,0 \div 2,4$) при рабочих низких температурах ($16 \div 32$ °С) и концентрациях детектируемого газа, находящихся в интервале $15 \div 300$ ppm. Определены основные условия эксплуатации предлагаемого сенсора СО и его основные технические характеристики.

Нанокomпозитные материалы; ПАН; металлоорганические пленки; ИК-отжиг; газо-чувствительные материалы; СО.

**T.V. Semenistaya, A.A. Voronova, Z.Kh. Kalazhokov, L.B. Misakova,
Kh.Kh. Kalazhokov**

**LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE SENSOR ON THE BASE
OF CO-CONTAINING PAN NANOCOMPOSITE FILMS APPLICATION
FOR FIRE-FIGHTING SYSTEMS**

Nanocomposite Co-containing polyacrylonitrile (PAN) films are obtained using incoherent infrared pyrolysis in different temperature-time IR-annealing modes. The literature on creation and research of materials sensitive to carbon monoxide is reviewed. The results obtained in experimental studies of different carbon monoxide sensors with an organic and inorganic polymer-based sensitive layer are described. The main technical sensor characteristics are presented. Subsequent to the literature review results, some conclusions on the appropriateness and processing of the chosen material can be made. Electric and sensing properties of the obtained film samples are examined; and chemical atomic film states are defined. The research undertaken shows that Co-containing PAN film-based materials with considerably high resistance ($10^9 - 10^{11}$ Ohm) are sensitive to CO ($S = 1,0 \div 2,4$) at operational low temperatures ($16 \div 32$ °C) and detectable gas concentration within $15 \div 300$ ppm. The principle application conditions of the suggested CO sensor and its general technical characteristics are defined.

Nanocomposite materials; PAN; organometallic films; IR-annealing; gas-sensing materials; CO.

Введение. Монооксид углерода СО является одной из основных малых газовых составляющих тропосферы с отчетливо выраженным антропогенным источником, токсичность которого обуславливает необходимость контроля концентрации в населенных пунктах: в гаражных паркингах и складских помещениях, где по

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Госзадания Минобрнауки РФ № 213.01-11/2014-14.

измерениям CO можно судить о концентрации выхлопных газов от работающих двигателей автомобилей в помещениях, а также котельные и предприятия, где происходит сгорание углеводородов. Угарный газ (монооксид углерода) ядовит, поэтому даже невысокая концентрация угарного газа в воздухе опасна для человека и со временем может привести к летальному исходу.

Разработка и исследование сенсорных структур на основе композитов и функциональных органических полимерных наноматериалов для создания сенсоров угарного газа является актуальной задачей микроэлектроники.

В работах [1–16] представлены результаты исследований сенсоров монооксида углерода разных типов с чувствительным слоем как на основе органических полимерных материалов, так и неорганических.

Известен сенсор CO на основе нанокристаллических пленок полианилина, допированных в стехеометрическом соотношении Fe–Al (80:20) и полученных методом вакуумного распыления, который работает при комнатной температуре, время отклика 10 с, в 400–600 раз ($S = I_e/I_0$) изменяется сила измеряемого тока, минимальная концентрация детектирования 0,2–0,4 ppm [1]. В работе описан сенсор резистивного типа на основе пленок полипиррола и сополимера йодида ферроцентриметиламмония, полученных электрополимеризацией, с откликом 12 % ($S = (\Delta R/R_0) \cdot 100\%$) при 300 ppm CO, комнатной рабочей температурой и временем отклика $t_{50} = 0,43$ с. Сенсор на основе тонких пленок $\text{SnO}_2 + 1\% \text{Sb}_2\text{O}_5 + 3\% \text{La}_2\text{O}_3$ имеет высокую рабочую температуру 450 °C и детектирует газ в диапазоне 0,5–98 ppm [3]. Исследованы пленки различного стехеометрического состава V/Sn (SnO_2 , допированные VO_x), для состава V/Sn = 0,1 показано при 50, 250 и 500 ppm CO в воздухе чувствительность 1,8; 3,6 и 4,4 отн. ед. соответственно ($S = R_{\text{возд}}/R_{\text{газ}}$) при температуре 175 °C [4].

В работе [5] представлены исследования сенсорных свойств пленок полипиррола, модифицированных хлоридом 5,10,15,20-тетрафенил-21H,23H-порфирина железа(III) (FeTPPCl) разной концентрации, установлено, что пленки при оптимальном содержании добавки (1 мол.% FeTPPCl) имеют самый высокий коэффициент газочувствительности (ГЧ) 12 % ($S = (\Delta R/R_0) \cdot 100\%$) с минимальным временем отклика $t_{50} = 169$ с при концентрации CO 100 ppm при комнатной температуре.

Известен сенсор с чувствительным слоем в виде пленки титана толщиной ~ 240 нм с кристаллитами 20 нм, который работает при температуре 550 °C и имеет коэффициент ГЧ около 11,7 отн. ед. ($S = R_0/R$) при концентрации CO 250 ppm [6].

В [7] газочувствительный материал (ГЧМ) – нановолокно на основе полианилина (диаметром 30–40 нм и длиной 100–200 нм) детектирует CO в диапазоне концентраций 1 ÷ 100 ppm в атмосфере водорода с изменением в значениях сопротивления полианилина, допированного HCl, 24 % ($S = (\Delta R/R_0) \cdot 100\%$).

Диод Шоттки ГТО/n-GaAs детектирует высокие концентрации CO (1000 ppm) при комнатной температуре с коэффициентом чувствительности 10 отн. ед. ($S = I_{\text{газ}}/I_{\text{возд}}$) [8].

Пленки сложного состава Pd/SnO₂ с добавлением 15 % гидроскипропил целлюлозы при 60 °C с откликом ($\Delta R/R_0$) 0,45 отн. ед. при 18 ppm CO могут быть использованы в сенсорах резистивного типа [9]. 3 масс.% (AuPdPt)/CoO и AuPdPt/Co₃O₄ катализаторы в термоэлектрических газовых сенсорах при рабочей температуре 200 °C регистрируют монооксид углерода от 1 ppm до 10000 ppm (3,8 мВ) [10]. Амперометрический сенсор на основе многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных пленкой полидифениламина, детектирует CO в концентрациях 0,01–200 ppm [11].

Au/V-SnO₂ порошки в атмосфере азота и воздуха при температуре 125–175 °С чувствительны к СО в концентрации 250 ppm и при 175 °С в диапазоне концентраций СО 50-1000 ppm: $S = R_{\text{возд}}/R_{\text{газ}} = 6,3$ отн. ед. для 1000 ppm в азоте и $S \approx 10$ отн. ед. в воздухе [12].

Разработан [13] электрический сенсор резистивного типа на основе тонких пленок поли(3,4-этилендиокси)тиофен-поли(стиринсульфоната), модифицированных соединениями Fe, Al и морфолином (HN(CH₂CH₂)₂O), который функционирует при комнатной температуре и имеет наибольшее значение коэффициента ГЧ 3 % ($S = (\Delta R/R_0) \cdot 100$ %).

В работе [14] исследованы ГЧ пленки полипиррола, модифицированные ферроценом, которые могут быть использованы в сенсорах резистивного типа с рабочей температурой 25 °С: коэффициент ГЧ 28 % при 300 ppm СО ($S = (\Delta R/R_0) \cdot 100$ %). Термоэлектрические сенсоры на основе катализаторов оксидов Со-Се имеют следующие ГЧ характеристики: время отклика 72 с, время восстановления 68 с, изменение сопротивления составляет 42 мВ при 3 об.% СО, рабочая температура 92 °С [15].

Нанотрубки кобальт оксигидроксида (СоООН) толщиной 250–450 нм, содержащие от 0,05 % до 0,5 % Au, которые могут быть чувствительным слоем электрических сенсоров резистивного типа со следующими ГЧ характеристиками: время отклика (t_{90}) 40 с, время восстановления 60 с, при 1000 ppm СО в воздухе $S \approx 8$ отн. ед. ($S = R_g/R_a$), рабочая температура 80 °С [16].

Таким образом, из приведенного литературного обзора можно сделать следующие заключения:

- ◆ кобальт может быть использован в качестве модифицирующей добавки для повышения селективности ГЧМ;
- ◆ использование органического полимера в качестве матрицы чувствительного слоя, обеспечивает низкотемпературные сенсорные свойства и является связующим материалом при формировании нанокompозитных пленок Со-содержащего полиакрилонитрила (ПАН);
- ◆ пленкообразующий раствор Со-содержащего ПАН в диметилформамиде (ДМФА) после охлаждения образует гель, решая проблему равномерного распределения наночастиц модифицирующей добавки в пленкообразующей матрице и сохранения их размеров в нанометровом диапазоне, что обуславливает эффективность использования золь-гель-технологии при изготовлении чувствительного слоя в виде пленок содержащих наночастицы металлов.

ГЧМ формировали в виде нанокompозитных пленок, полученных из плёнокообразующих растворов ПАН (Aldrich 181315) и модифицирующей добавки в виде соли хлорида кобальта (II) (СоCl₂) в ДМФА. Полученные пленки сформированы на диэлектрической подложке из поликора методом пиролиза под действием некогерентного ИК-излучения при неглубоком вакууме ((5-10)·10⁻² мм рт. ст.) в разных температурно-временных режимах. ИК-отжиг пленок Со-содержащего ПАН 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 мкм – 1,2 мкм. Температурно-временные режимы ИК-отжига были подобраны экспериментальным путем, поскольку интенсивность и продолжительность воздействия ИК-излучением дает возможность управлять свойствами материала пленок изменяя молекулярную структуру полимера. Интенсивность излучения на первом этапе ИК-отжига соответствовала температуре 250–350 °С в течение 5–20 мин, а интенсивность излучения на втором этапе ИК-отжига – температуре 350–500 °С в течение 2–10 мин [17–22].

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 величиной относительной погрешности 10 %.

Повышение рабочей температуры осуществляли при помощи резистивного нагревателя, а контроль за температурой осуществлялся при помощи программного обеспечения RealLab с тонкопленочным платиновым термосопротивлением с точностью $\pm 0,4$ °С.

Исследование чувствительности пленок Со-содержащего ПАН к детектируемым газам определяли при температуре 16–25 °С. Измеряемым параметром являлось электрическое сопротивление материала пленки, величина которого изменялась в зависимости от концентрации детектируемого газа в измерительной камере.

ГМ определяли, как относительное изменение значений сопротивления материала пленки на воздухе и при экспозиции детектируемого газа (S , отн. ед.). Для определения времени отклика и времени восстановления сенсор помещали в камеру для испытаний калибровочного стенда. На вход в течение 1 минуты подавали чистый воздух, а затем воздух с примесями различных концентраций контролируемого газа. Время отклика ($t_{\text{откл}}$) определяли как время, необходимое для изменения сопротивления плёнки на величину, составляющую 90 % максимального изменения. Время восстановления ($t_{\text{восст}}$) определяли как время, необходимое для 90 % восстановления сопротивления плёнки по сравнению с исходным до подачи газа.

Получено более 100 образцов плёнок Со-содержащего ПАН в разных температурно-временных режимах ИК-отжига. Измеренные значения сопротивлений полученных образцов находятся в интервале 10^8 – 10^{11} Ом. Такой диапазон изменения значений сопротивления исследуемых пленочных материалов достигается благодаря уникальной структуре ПАН, которая изменяется под воздействием высоких температур отжига [17–25]. Таким образом, использование различных температурных режимов ИК-отжига при формировании материала пленок приводит к образованию пленок ПАН с различной химической структурой полимерной цепи [23–25].

Характер химических связей в структуре органической матрицы пленки, концентрация и химическое состояние кобальта в приповерхностной области тонких пленок хорошо определяется методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [26]. В нашем случае РФЭС-исследования полученных образцов пленок проводили в Кабардино-Балкарском государственном университете. Во время проведения экспериментов, вакуум в измерительной камере был не хуже $4,5 \cdot 10^{-9}$ мбар. Ошибка определения энергии связи $\pm 0,1$ эВ, а количественного содержания компонентов – меньше 1 ат. %. Учет зарядки поверхности проводился по положению линии $C1s$ с энергией связи 284,7 эВ. В ходе РФЭС-исследований пленок были сняты спектры высокого разрешения основных составляющих компонентов, полученных в обзорном спектре: С, О, N и Со. В табл. 1 приведены атомные концентрации элементов в различных фазовых состояниях на поверхности пленки (ат. %), обнаруженных и вычисленных при обработке спектров.

Таблица 1

Энергии связи фотоэлектронных линий C1s, N1s, O1s и Co 2p и атомные концентрации отдельных элементов Co-содержащих плёнок ПАН

Фотоэлектронная линия	$E_{св}$, эВ	Содержание, ат.%	Химическое состояние
C 1s	284,68	74,41	в составе ароматического и алифатического углерода C=C и C-H
	285,6	18,21	C(sp ²)-N
	288,2	7,39	C(sp ³)-N
N 1s	398,37	33,34	N-C (sp ³)
	399,8	52,14	N-C (sp ²)
	402,45	14,52	(=N ⁺ H)
O 1s	529,65	20,85	Co ₃ O ₄
	531,2	47,12	адсорбированные O ⁻ и/или OH-подобные гидроксильным группам
	532,12	32,04	в составе карбонильной группы
Co 2p _{3/2}	779,94	38,78	Co ₂ O ₃ (или Co(III)) и Co ₃ O ₄ (или смешанный Co(II, III))
	781,76	36,81	CoO (или Co(II))
	785,84	18,87	
	788,44	5,54	

Проведены исследования газочувствительности полученных пленок по отношению к различным газам (25 наименований) и установлено, что плёнки Co-содержащего ПАН проявляют ГЧ к газам-окислителям NO₂, Cl₂, CHCl₃ и к газу-восстановителю CO. ГЧ пленок к другим газам не обнаружена. По результатам проведенных исследований выбраны образцы для дальнейших испытаний, коэффициент ГЧ к CO которых не менее 1,0 отн. ед.

При проведении лабораторных испытаний учитывали рабочий диапазон концентраций детектируемого газа сенсоров, их рабочие температуры, устойчивость к изменению атмосферных факторов (влажность). Измерения проводили при различных концентрациях анализируемого газа. Также при проведении лабораторных испытаний экспериментальных образцов сенсоров CO оценивали следующие их характеристики: время отклика и восстановления (t_{90}) сенсора; зависимость сопротивления от концентрации газа.

Результаты и обсуждение. Для определения рабочей температуры сенсоров CO исследовали влияния температуры нагрева сенсора на ГЧ материала пленок Co-содержащего ПАН в диапазоне температуры 16–47 °C. Установлено, что значение сопротивления пленок и коэффициент их ГЧ остается постоянным в диапазоне температур 16–32 °C, а затем, при T>32 °C, происходит снижение значений сопротивления и резкое уменьшение коэффициента ГЧ (рис. 1). При температурах выше 45 °C образцы пленок перестают чувствовать газ. Данная особенность ГЧМ на основе пленок Co-содержащего ПАН позволяет создавать неподогреваемые сенсоры газов в диапазоне температур 16–32 °C.

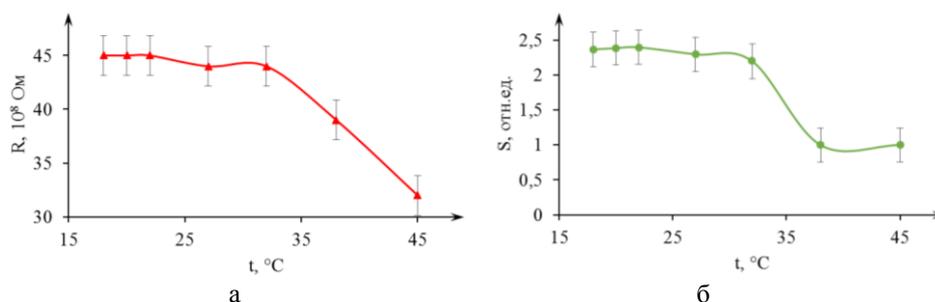


Рис. 1. Зависимости сопротивления (а) и коэффициента газочувствительности (б) пленок Со-содержащего ПАН от температуры ($c_{\text{газа}} = 50 \text{ ppm}$)

Проведены исследования влияния влажности воздуха на чувствительность сенсора: в пределах значений относительной влажности воздуха от 45 % до 85 %. Значения коэффициента ГЧ изменяются не более, чем на 1 %.

По экспериментальным данным установлено, что от величины сопротивления пленок зависит их максимальная чувствительность к тому или иному газу. Так, максимальный коэффициент ГЧ у образцов пленок Со-содержащего ПАН к NO_2 наблюдается при их сопротивлении $(1-9) \cdot 10^9 \text{ Ом}$ [17], к Cl_2 при сопротивлении $(1-10) \cdot 10^7 \text{ Ом}$ [17], к CO при их сопротивлении $4 \cdot 10^9 - 5 \cdot 10^{11} \text{ Ом}$ (рис. 2).

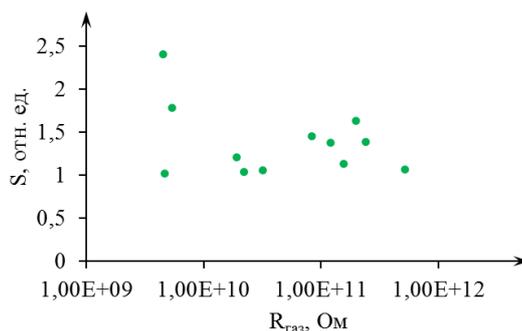


Рис. 2. Зависимость коэффициента газочувствительности пленок Со-содержащего ПАН от их сопротивления при напуске монооксида углерода ($c_{\text{газа}} = 50 \text{ ppm}$)

Исследованы зависимости коэффициента ГЧ сенсоров от концентрации анализируемого газа при температуре 22°C (рис. 3) в области изменений концентрации определяемого компонента монооксида углерода в воздухе 15–300 ppm. Кривая концентрационной зависимости чувствительности сенсора CO аппроксимируется экспонентой при величине достоверности аппроксимации $R^2 = 0,97$.

Измерены время отклика ($t_{\text{откл}}$) и время восстановления ($t_{\text{восст}}$) полученных образцов, которые составили 0,7 и 12 минут при детектировании 100 ppm монооксида углерода соответственно. При повышении концентрации газа в воздухе $t_{\text{откл}}$ и $t_{\text{восст}}$ увеличивается на 7–20 % от среднего значения.

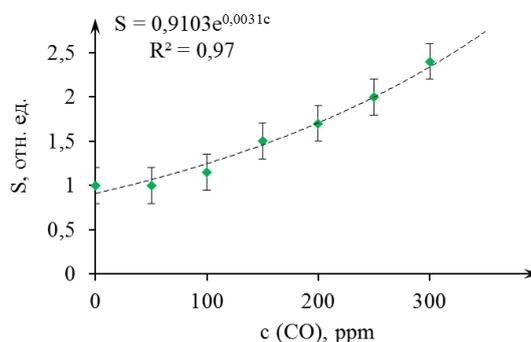


Рис. 3. Зависимость коэффициента газочувствительности сенсора при температуре 22 °С от концентрации CO

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований изготовлен сенсор монооксида углерода с чувствительным слоем на основе плёнок Со-содержащего ПАН, предназначенный для эксплуатации в следующих условиях:

- а) температура окружающей и контролируемой среды от +16 °С до +45 °С;
- б) влажность окружающей и контролируемой среды от 45 % до 85 %;
- в) атмосферное давление от 84 кПа до 107 кПа (от 630 до 800 мм.рт.ст.).

Основные технические характеристики представленного сенсора следующие:

- ◆ пределы измерений концентрации определяемого компонента монооксида углерода (CO) в воздухе: 15÷300 ppm;
- ◆ время установления показаний по уровню 0,9 не более 2 минут.

Важным преимуществом пленок кобальтсодержащего ПАН является то, что плёнки Со-содержащего ПАН реагируют на газ-восстановитель CO при комнатной температуре, что позволяет создавать неподогреваемые сенсоры монооксида углерода. Кроме того, сенсоры на основе ПАН(Со) являются температурно-независимыми в диапазоне температур 16–32 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Misra S.C.K., Mathur P., Srivastava B.K. Vacuum-deposited nanocrystalline polyaniline thin film sensors for detection of carbon monoxide // *Sensors and Actuators, A.* – 2004. – Vol. 114. – P. 30-35.
2. Paul S., Chavan N.N., Radhakrishnan S. Polypyrrole functionalized with ferrocenyl derivative as a rapid carbon monoxide sensor // *Synthetic Metals.* – 2009. – № 159. – P. 415-418.
3. Malyshev V.V., Pislyakov A.V. Investigation of gas-sensitivity of sensor structures to carbon monoxide in a wide range of temperature, concentration and humidity of gas medium // *Sensors and Actuators, B.* – 2007. – Vol. 123. – P. 71-81.
4. Wang C.-T., Chen M.-T. Vanadium-promoted tin oxide semiconductor carbon monoxide gas sensors // *Sensors and Actuators, B.* – 2010. – Vol. 150. – P. 360-366.
5. Paul S., Amalraj F., Radhakrishnan S. CO sensor based on polypyrrole functionalized with iron porphyrin // *Synthetic Metals.* – 2009. – № 159. – P. 1019-1023.
6. Dutta P.K., Frank M., Hunter G.W., George M. Reactively sputtered titania films as high temperature carbon monoxide sensors // *Sensors and Actuators, B.* – 2005. – Vol. 106. – P. 810-815.
7. Liu C., Noda Z., Sasaki K., Hayashi K. Development of a polyaniline nanofiber-based carbon monoxide sensor for hydrogen fuel cell application // *International Journal of hydrogen energy.* – 2012. – Vol. 37. – P. 13529-13535.
8. Salehi A., Nikfarjam A. Room temperature carbon monoxide sensor using ITO/n-GaAs Schottky contact // *Sensors and Actuators, B.* – 2004. – Vol. 101. – P. 394-400.
9. Kim B., Lu Y., Hannon A., Meyyappan M., Li J. Low temperature Pd/SnO₂ sensor for carbon monoxide detection // *Sensors and Actuators, B.* – 2013. – Vol. 177. – P. 770-775.

10. Nagai D., Nakashima T., Nishibori M., Itoh T., Izu N., Shin W. Thermoelectric gas sensor with CO combustion catalyst for ppm level carbon monoxide detection // *Sensors and Actuators, B.* – 2013. – Vol. 182. – P. 789-794.
11. Santhosh P., Manesh K.M., Gopalan A., Lee K.-P. Novel amperometric carbon monoxide sensor based on multi-wall carbon nanotubes grafted with polydiphenylamine–Fabrication and performance // *Sensors and Actuators, B.* – 2007. – Vol. 125. – P. 92-99.
12. Wang C.-T., Chen H.-Y., Chen Y.-C. Gold/vanadium–tin oxide nanocomposites prepared by co-precipitation method for carbon monoxide gas sensors // *Sensors and Actuators, B.* – 2013. – Vol. 176. – P. 945-951.
13. Javadpour S., Gharavi A., Feizpour A., Khanehzar A., Panahi F. Morpholine doped poly (3,4-ethylenedioxy)thiophene–poly (styrenesulfonate) as a low temperature and quick carbon monoxide sensor // *Sensors and Actuators, B.* – 2009. – Vol. 142. – P. 152-158.
14. Radhakrishnan S., Paul S. Conducting polypyrrole modified with ferrocene for applications in carbon monoxide sensors // *Sensors and Actuators, B.* – 2007. – Vol. 125. – P. 60-65.
15. Xu T., Luan W., Qi Y., Tu S. Thermoelectric carbon monoxide sensor using Co-Ce catalyst // *Sensors and Actuators, B.* – 2008. – Vol. 133. – P. 70-77.
16. Zhuiykov S. Carbon monoxide detection at low temperatures by semiconductor sensor with nanostructured Au-doped CoOOH films // *Sensors and Actuators, B.* – 2008. – Vol. 129. – P. 431-441.
17. Семенистая Т.В., Петров В.В., Бедная Т.А. Энергоэффективные сенсоры газов на основе нанокompозитных органических полупроводников. – Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2013. – 120 с.
18. Semenistaya T.V., Petrov V.V., Lu P. Nanocomposite of Ag-polyacrylonitrile as a selective chlorine sensor // *Advanced Materials Research.* – 2013. – Vol. 804. – P. 135-140.
19. Фалчару М.М., Семенистая Т.В., Плуготаренко Н.К., Лу П. 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.
20. Лу П., Иванец В.А., Семенистая Т.В., Плуготаренко Н.К. Исследование влияния структуры пленок серебросодержащего ПАН на их газочувствительность с применением теории самоорганизации, теории информации и атомно-силовой микроскопии // *Нано- и микросистемная техника.* – 2012. – № 5. – С. 21-28.
21. Бедная Т.А., Коноваленко С.П., Семенистая Т.В., Петров В.В., Королев А.Н. Газочувствительные элементы сенсора диоксида азота и хлора на основе кобальтсодержащего полиакрилонитрила // *Известия высших учебных заведений. Электроника.* – 2012. – № 4 (96). – С. 66-71.
22. Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Semenistaya T.V. Self-organization in the thin gas-sensitive Ag-containing polyacrylonitrile films // *Chaotic Modeling and Simulation.* – 2013. – № 4. – P. 609-614.
23. Nandini C., Sudhapada B., Palit S., Mrinal M. An XRD characterization of the thermal degradation of polyacrylonitrile // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* – 1995. – Vol. 33, Issue 12. – P. 1705-1712.
24. Jing M., Wang Ch., Wang Q., Bai Y., Zhu B. Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350-600 °C // *Polymer Degradation and Stability.* – 2007. – Vol. 92. – P. 1737-1742.
25. Nataraj S.K., Yang K.S., Aminabhavi T.M. Polyacrylonitrile-based nanofibers – A state-of-the-art review // *Progress in Polymer Science.* – 2012. – Vol. 37. – P. 487-513.
26. Яловега Г.Э., Шматко В.А., Назарова Т.Н., Петров В.В., Заблуда О.В. Исследование фазового состава нанокompозитных материалов SiO₂CuO_x, методами рентгеновской спектроскопии поглощения и фотоэлектронной спектроскопии // *Известия вузов. Материалы электронной техники.* – 2010. – № 4. – С. 31-35.

REFERENCES

1. Misra S.C.K., Mathur P., Srivastava B.K. Vacuum-deposited nanocrystalline polyaniline thin film sensors for detection of carbon monoxide, *Sensors and Actuators, A*, 2004, Vol. 114, pp. 30-35.

2. Paul S., Chavan N.N., Radhakrishnan S. Polypyrrole functionalized with ferrocenyl derivative as a rapid carbon monoxide sensor, *Synthetic Metals*, 2009, No. 159, pp. 415-418.
3. Malyshev V.V., Pislyakov A.V. Investigation of gas-sensitivity of sensor structures to carbon monoxide in a wide range of temperature, concentration and humidity of gas medium, *Sensors and Actuators, B*, 2007, Vol. 123, pp. 71-81.
4. Wang C.-T., Chen M.-T. Vanadium-promoted tin oxide semiconductor carbon monoxide gas sensors, *Sensors and Actuators, B*, 2010, Vol. 150, pp. 360-366.
5. Paul S., Amalraj F., Radhakrishnan S. CO sensor based on polypyrrole functionalized with iron porphyrin, *Synthetic Metals*, 2009, No. 159, pp. 1019-1023.
6. Dutta P.K., Frank M., Hunter G.W., George M. Reactively sputtered titania films as high temperature carbon monoxide sensors, *Sensors and Actuators, B*, 2005, Vol. 106, pp. 810-815.
7. Liu C., Noda Z., Sasaki K., Hayashi K. Development of a polyaniline nanofiber-based carbon monoxide sensor for hydrogen fuel cell application, *International Journal of hydrogen energy*, 2012, Vol. 37, pp. 13529-13535.
8. Salehi A., Nikfarjam A. Room temperature carbon monoxide sensor using ITO/n-GaAs Schottky contact, *Sensors and Actuators, B*, 2004, Vol. 101, pp. 394-400.
9. Kim B., Lu Y., Hannon A., Meyyappan M., Li J. Low temperature Pd/SnO₂ sensor for carbon monoxide detection, *Sensors and Actuators, B*, 2013, Vol. 177, pp. 770-775.
10. Nagai D., Nakashima T., Nishibori M., Itoh T., Izu N., Shin W. Thermoelectric gas sensor with CO combustion catalyst for ppm level carbon monoxide detection, *Sensors and Actuators, B*, 2013, Vol. 182, pp. 789-794.
11. Santhosh P., Manesh K.M., Gopalan A., Lee K.-P. Novel amperometric carbon monoxide sensor based on multi-wall carbon nanotubes grafted with polydiphenylamine—Fabrication and performance, *Sensors and Actuators, B*, 2007, Vol. 125, pp. 92-99.
12. Wang C.-T., Chen H.-Y., Chen Y.-C. Gold/vanadium–tin oxide nanocomposites prepared by co-precipitation method for carbon monoxide gas sensors, *Sensors and Actuators, B*, 2013, Vol. 176, P. 945-951.
13. Javadpour S., Gharavi A., Feizpour A., Khanehzar A., Panahi F. Morpholine doped poly (3,4-ethylenedioxy)thiophene–poly (styrenesulfonate) as a low temperature and quick carbon monoxide sensor, *Sensors and Actuators, B*, 2009, Vol. 142, pp. 152-158.
14. Radhakrishnan S., Paul S. Conducting polypyrrole modified with ferrocene for applications in carbon monoxide sensors, *Sensors and Actuators, B*, 2007, Vol. 125, pp. 60-65.
15. Xu T., Luan W., Qi Y., Tu S. Thermoelectric carbon monoxide sensor using Co-Ce catalyst, *Sensors and Actuators, B*, 2008, Vol. 133, pp. 70-77.
16. Zhuiykov S. Carbon monoxide detection at low temperatures by semiconductor sensor with nanostructured Au-doped CoOOH films, *Sensors and Actuators, B*, 2008, Vol. 129, pp. 431-441.
17. Semenistaya T.V., Petrov V.V., Bednaya T.A. Energoeffektivnye sensory gazov na osnove nanokompozitnykh organicheskikh poluprovodnikov [Energy efficient gas sensors based on nano-composite organic semiconductors]. Taganrog: Izd-vo YuFU, 2013, 120 p.
18. Semenistaya T.V., Petrov V.V., Lu P. Nanocomposite of Ag-polyacrylonitrile as a selective chlorine sensor, *Advanced Materials Research*, 2013, Vol. 804, pp. 135-140.
19. Falchari M.M., Semenistaya T.V., Plugotarenko N.K., Lu P. Razrabotka tekhnologii po-lucheniya gazochuvstvitelnogo materiala na osnove PAN s primeneniem kvantovo-khimicheskikh raschetov i metoda Monte-Karlo [The development of technology for gas sensitive material based PAN with the application of quantum-chemical calculations and Monte Carlo], *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano- and Microsystem technology], 2013, No. 8, pp. 34-40.
20. Lu P., Ivanets V.A., Semenistaya T.V., Plugotarenko N.K. Issledovanie vliyaniya struk-tury plenok serebrosoderzhashchego PAN na ikh gazochuvstvitel'nost' s primeneniem teorii samoorganizatsii, teorii informatsii i atomno-silovoy mikroskopii [Study of the influence of the structure of films of silver PAN on their getcustomername using the self-organization theory, information theory and atomic force microscopy], *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano- and Microsystem technology], 2012, No. 5, pp. 21-28.
21. Bednaya T.A., Konovalenko S.P., Semenistaya T.V., Petrov V.V., Korolev A.N. Gazochuvstvitel'nye elementy sensora dioksida azota i khloro na osnove kobalt'soderzhashchego poliakrilonitrila [Gas sensitive elements of the sensor nitrogen dioxide and chlorine-based cobalt containing polyacrylonitrile], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Elektronika* [News of Higher Educational Institutions. Electronics], 2012, No. 4 (96), pp. 66-71.

22. Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Semenistaya T.V. Self-organization in the thin gas-sensitive Ag-containing polyacrylonitrile films, *Chaotic Modeling and Simulation*, 2013, No. 4, pp. 609-614.
23. Nandini C., Sudhapada B., Palit S., Mrinal M. An XRD characterization of the thermal degradation of polyacrylonitrile, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1995, Vol. 33, Issue 12, pp. 1705-1712.
24. Jing M., Wang Ch., Wang Q., Bai Y., Zhu B. Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350-600 °C, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, Vol. 92, pp. 1737-1742.
25. Nataraj S.K., Yang K.S., Aminabhavi T.M. Polyacrylonitrile-based nanofibers – A state-of-the-art review, *Progress in Polymer Science*, 2012, Vol. 37, pp. 487-513.
26. Yalovega G.E., Shmatko V.A., Nazarova T.N., Petrov V.V., Zabluda O.V. Issledovanie fazovogo sostava nanokompozitnykh materialov SiO₂CuO_x, metodami rentgenovskoy spektroskopii pogloshcheniya i fotoelektronnoy spektroskopii [The study of the phase composition of nanocomposite materials SiO₂CuO_x, by x-ray absorption spectroscopy and photoelectron spectroscopy], *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki [Izvestiya vuzov. Materials of Electronic Engineering]*, 2010, No. 4, pp. 31-35.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор В.А. Созаев.

Семенистая Татьяна Валерьевна – Южный федеральный университет; e-mail: semenistaya@sfedu.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44, тел.: 89185804422; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; к.х.н.; доцент.

Воронова Анастасия Александровна – кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; студентка.

Калажиков Замир Хамидбиевич – ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»; e-mail: z-kalazh@yandex.ru; 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173; тел.: +79054373739; кафедра компьютерных технологий и интегральных микросхем; доцент.

Калажиков Хамидби Хажисмелович – e-mail: khh49@mail.ru; тел.: +79287073163; кафедра физики конденсированного состояния; профессор.

Мисакова Ляна Борисовна – кафедра физики наносистем; аспирант.

Semenistaya Tatiana Valerievna – Southern Federal University; e-mail: semenistaya@sfedu.ru; 44, Nekrasovsky, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371635; the department of technosphere safety, ecology and chemistry; cand. of chem. sc.; associate professor.

Voronova Anastasia Alexandrovna – the department of technosphere safety, ecology and chemistry; student.

Kalazhikov Zamir Khamidbievich – Kabardino-Balkarian State University; e-mail: z-kalazh@yandex.ru; 173, Chernishevskogo street, Nalchik, Kabardino-Balkar Republic, Russia; phone: +79054373739; the department of physics; cand. of phys.-math. sci.; associate professor.

Kalazhikov Khamidbi Khazhismelovich – e-mail: khh49@mail.ru; phone: +79287073163; the department of physics; dr. of phys.-math. sci.; professor.

Misakova Lyana Borisovna – the department of physics; postgraduate student.