

**Михайличенко Александр Валерьевич**

E-mail: alexandrVM.sfu@gmail.com.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

**Чередниченко Дмитрий Иванович**

E-mail: cheredni@fep.tti.sfedu.ru

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; профессор.

**Dzhuplin Vladimir Nikolaevich**

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: dzhuplin@mail.ru.

2, Shevchenko Street, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Associate Professor.

**Mikhailichenko Alexandr Valer'evich**

E-mail: alexandrVM.sfu@gmail.com.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

**Cherdnichenko Dmitry Ivanovich**

E-mail: cheredni@fep.tti.sfedu.ru.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Professor.

УДК 621.315.592:539.213:539.217.5:541.64

**Н.А. Макеева, Лу Пин, В.А. Иванец, Т.В. Семенистая, Н.К. Плуготаренко,  
А.Н. Королев**

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ОТКЛИКА НА ДИОКСИД АЗОТА  
ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ  
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ТЕОРИИ  
САМООРГАНИЗАЦИИ\***

*Исследовано влияние морфологии поверхности материала на газочувствительные характеристики Си-содержащих пленок полиакрилонитрила (ПАН) с применением теории самоорганизации.*

*Получены электропроводящие нанокompозитные пленки на основе Си-содержащего ПАН. Исследована морфология поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Определено влияние морфологии поверхности пленок на их газочувствительные характеристики с позиций теории самоорганизации.*

*Металлорганические функциональные полимеры; сенсорный элемент; газочувствительные тонкопленочные материалы.*

**N.A. Makeeva, Lu Ping, V.A. Ivanets, T.V. Semenistaya, N.K. Plugotarenko,  
A.N. Korolev**

**FORECASTING THE RESPONSE TO NITROGEN DIOXIDE  
OF GAS-SENSING MATERIAL BASED ON POLYACRYLONITRILE WITH  
THE METHODS OF THE THEORY OF SELF-ORGANIZATION**

*The aim of this work was the study of the morphology of the surface of the material on the gas-sensitive characteristics of Cu-containing films of polyacrylonitrile (PAN) with application of the theory of self-organization.*

---

\* Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.», государственный контракт № 02.740.11.0122).

*Conducting nanocomposite films based on Cu-containing PAN were received. The surface morphology of the samples by the method of atomic-force microscopy (AFM). The influence of the surface morphology of the films on their gas-sensitive characteristics from the standpoint of the theory of self-organization was determined.*

*Organometallic functional polymers; sensor element; gas-sensitive thin-film materials.*

**Введение.** В последнее время развитие науки и техники требует создания новых материалов, обладающих специфическими физико-химическими свойствами. Исследуются пленки электропроводящих полисопряженных полимеров, свойства которых могут быть изменены в широких пределах путем изменения структуры и состава полимерной матрицы.

В области исследований свойств тонких пленок недостаточно изучено влияние их состава, морфологии поверхности и структуры на газочувствительные характеристики тонкопленочных материалов.

Знание механизмов образования пленок материала позволяет прогнозировать появление его различных структур, а также управлять его свойствами.

Целью данной работы явилось исследование влияния морфологии поверхности материала на газочувствительные характеристики медьсодержащих пленок ПАН с применением теории самоорганизации.

В работах [1–4] рассматриваются процессы формирования пленок материалов с позиций теории самоорганизации, аппарат которой позволяет оценить степень хаотичности системы, не прибегая к полному ее описанию. Такой подход дает возможность управлять процессами формирования материала и прогнозировать его свойства.

Поскольку морфология поверхности пленок отражает процессы, протекающие при формировании структуры материала, в качестве характеристики поверхности была выбрана функция распределения по высоте профиля пленок, так как в распределении вещества по поверхности содержится информация о пространственно-временной динамике формирования пленки [1, 5, 6].

Основным способом анализа динамики сложных систем является метод вложения Такенса. Его суть состоит в том, что поведение системы может быть расшифровано по любой динамической или пространственной характеристике, так как любой сигнал от системы содержит в себе информацию обо всех процессах внутри нее, поскольку все части динамической системы взаимосвязаны и могут быть рассмотрены как единое целое. Таким образом, исследовать динамику системы можно, измеряя любую из динамических переменных в одной точке через равные промежутки времени. Полученная последовательность данных обрабатывалась по алгоритму Грассбергера–Прокаччия.

**Экспериментальная часть.** По технологии [7] были получены образцы пленок ПАН с различным содержанием меди. Измерения сопротивления у полученных образцов пленок проводили с использованием тераомметра Е6 – 13А и мультиметра.

Определение газочувствительных характеристик полученных образцов осуществляли в измерительной камере при плотно закрытой крышке, оснащенной штуцерами для ввода и вывода газа. Газ подавали микропорциями в измерительную камеру, где находился испытуемый образец. После взаимодействия газа с поверхностью образца производилась продувка камеры потоком воздуха. Чувствительность образца к диоксиду азота оценивали с помощью коэффициента чувствительности  $S$ , который рассчитывали как отношение разности сопротивления образца в воздухе и в атмосфере детектируемого газа к сопротивлению его в воздухе.

Для выявления порядка в структуре поверхности пленки и анализа динамики ее формирования использовали экспериментальные данные, полученные с помощью АСМ (микроскоп Solver P47 Pro в полуконтактном режиме). Морфология

поверхности исследуемых образцов плёнок в областях размером  $5 \times 5 \text{ мкм}^2$  была обработана по методу вложения Такенса. Функция распределения по высоте профиля поверхности  $r=f(h)$  изучаемых плёнок отсчитывалась от некоторого уровня  $h$ , принятого за нулевой.

С использованием программы Image Analysis обработали 65 536 точек изображения поверхности каждого образца для построения данной функции. Полученную последовательность значений функции обработали по алгоритму Грассбергера–Прокачиа, построили зависимости  $D = f(\ln r)$ , где  $D$  – корреляционная размерность,  $r$  – длина грани куба в  $n$ -мерном пространстве [8] и использовали для нахождения первого показателя Ляпунова.

Фрактальная размерность ( $D_f$ ) была рассчитана с использованием программы Gwyddion по методу триангуляции.

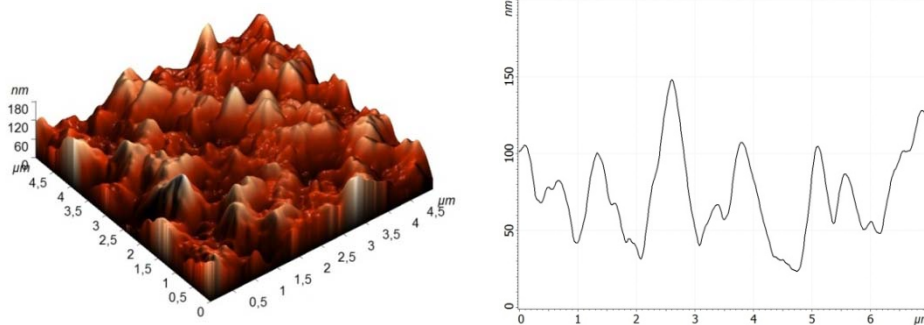


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности плёнки ПАН/Си, 1 масс.% Си, термоотжиг при 200 °С в течение 840 мин

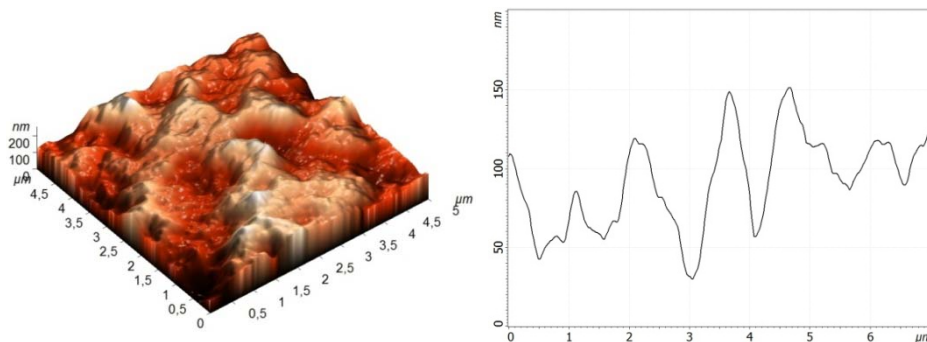


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности плёнки ПАН/Си, 2 масс.% Си, термоотжиг при 200 °С в течение 840 мин

**Результаты и их обсуждение.** Исходя из результатов измерений величины поверхностного сопротивления и рассчитанных коэффициентов газочувствительности полученных образцов, были выбраны образцы для анализа морфологии поверхности и обработки по методу вложения Такенса. Это было сделано с целью рассмотрения процесса формирования структуры материала с позиций теории самоорганизации и прогнозирования величины его отклика на  $\text{NO}_2$ .

АСМ-изображения поверхности выбранных образцов представлены на (см. рис. 1–4).

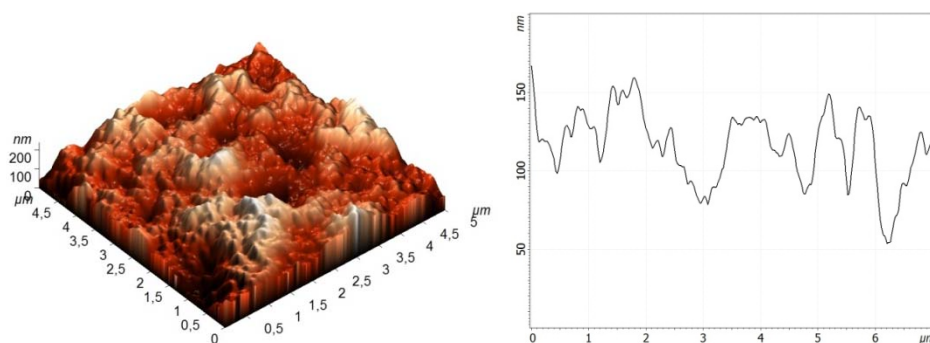


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности плёнки ПАН/Си, 3 масс.% Си, термоотжиг при 200 °С в течение 840 мин

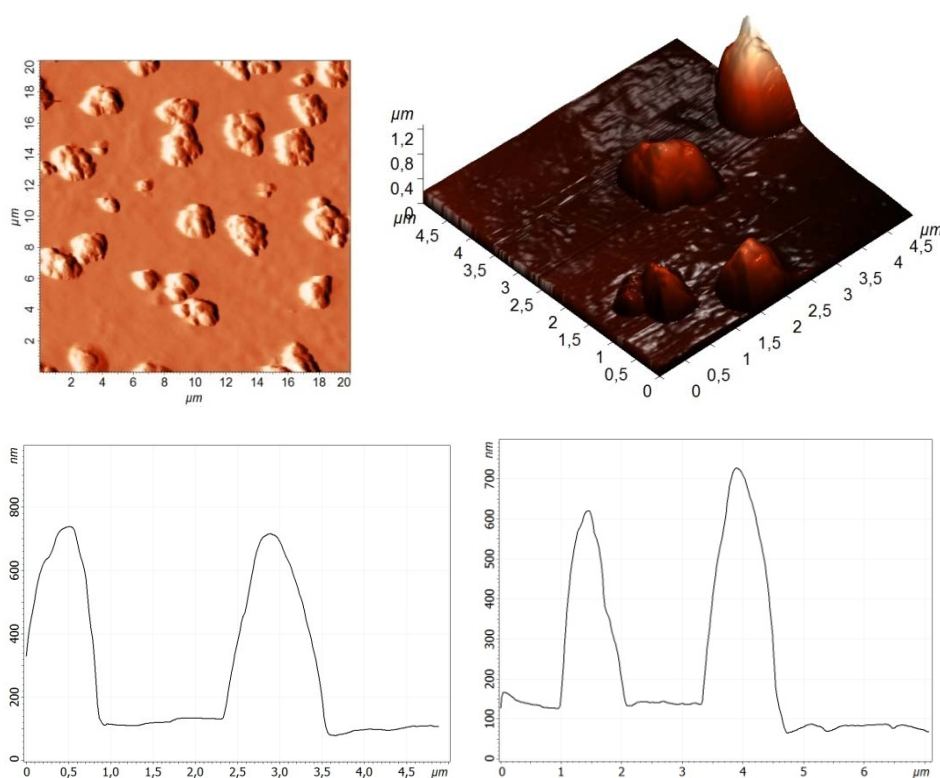


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности плёнки ПАН/Си, 1 масс.% Си, ИК-отжиг в два этапа: при 200 °С в течение 10 мин., при 500 °С в течение 10 мин

Была проведена оценка степени организации поверхности образцов пленок: произведен расчет корреляционной и фрактальной размерности поверхности образцов, а также первого показателя Ляпунова, построены зависимости корреляционной размерности от длины грани куба в  $n$ -мерном пространстве (рис. 5).

Величина фрактальной размерности  $D_f$  отражает развитость поверхности пленок, а корреляционная размерность  $D$  – степень упорядоченности и самоорганизации поверхности пленки.

Первый показатель Ляпунова использовали в качестве количественной меры устойчивости структуры материала пленок.

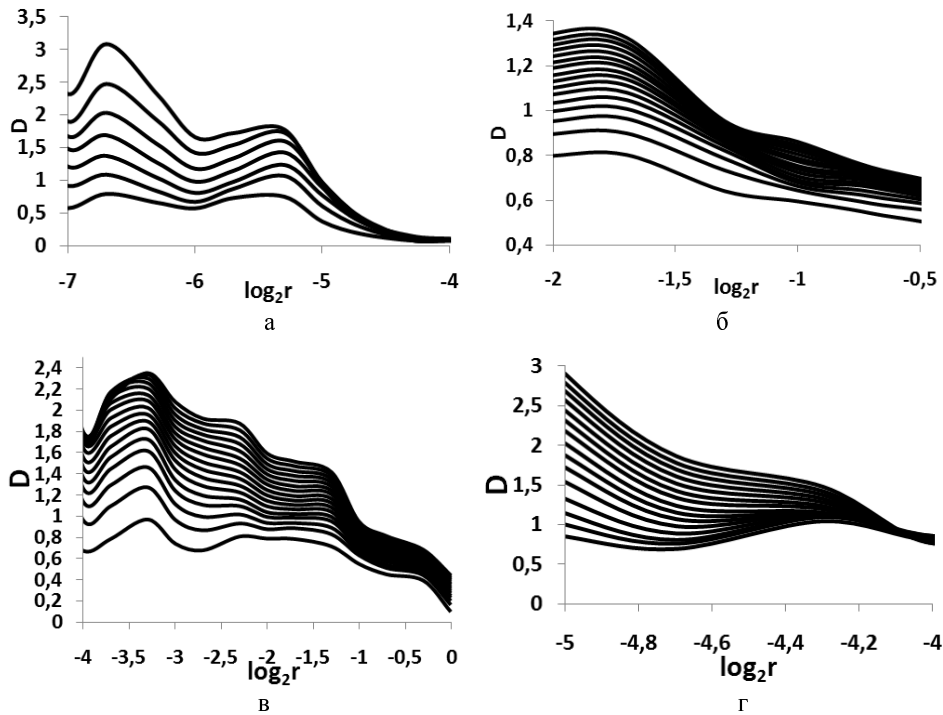


Рис. 5. Зависимость  $D=f(\log_2 r)$ : а – ПАН/Си, 1 масс.% Си, ИК-отжиг 200 °С 10 мин., 500 °С 10 мин.; б – ПАН/Си, 1 масс.% Си, термоотжиг 200 °С 840 мин.; в – ПАН/Си, 2 масс.% Си, термоотжиг 200 °С 840 мин.; г – ПАН/Си, 3 масс.% Си, термоотжиг 200 °С 840 мин

В табл. 1 представлены результаты расчётов размерности образцов и значения коэффициента газочувствительности выбранных медьсодержащих пленок ПАН.

По виду зависимостей, приведенных на рис. 5, и по положительному значению первого показателя Ляпунова можно судить о наличии самоорганизующихся структур во всех исследуемых образцах. Увеличение значения величины корреляционной размерности указывает на усложнение типа структурной организованности.

Величина фрактальной размерности и значение первого показателя Ляпунова образцов, полученных в одних и тех же технологических режимах, находятся в пределах погрешности.

Из приведенных характеристик видно, что образец № 1 является наименее устойчивым и обладает наименьшими значениями коэффициента газочувствительности.

Оказалось, что поверхность образца № 3 характеризуется тремя типами структур с различной корреляционной размерностью. Этот образец обладает самыми высокими значениями коэффициента газочувствительности.

Таблица 1

## Характеристика медьсодержащих пленок ПАН

| № п/п | Образец   | Чувствительность при 20 °С, отн. ед. |      |      |     | Величина корреляционной размерности D | Величина фрактальной размерности D <sub>f</sub> | Первый показатель Ляпунова |
|-------|---|--------------------------------------|------|------|-----|---------------------------------------|---|----------------------------|
|       |   | Концентрация NO <sub>2</sub> , ppm   |      |      |     |                                       |   |                            |
|       |   | 73                                   | 146  | 219  | 292 |                                       |   |                            |
| 1     | ПАН/Cu, 1 масс.% Cu, ИК-отжиг 200 °С 10 мин., 500 °С в 10 мин | 0,1                                  | 0,15 | 0,13 | 0,1 | 1,7                                   | 2,13  | 0,064                      |
| 2     | ПАН/Cu, 1 масс.% Cu, термоотжиг 200 °С 840 мин                | 0,33                                 | 0,35 | 0,27 | 0,2 | 0,9                                   | 2,29  | 0,043                      |
| 3     | ПАН/Cu, 2 масс.% Cu, термоотжиг 200 °С 840 мин                | 0,45                                 | 0,49 | 0,7  | 0,4 | 2<br>1,5<br>0,8                       | 2,25  | 0,045                      |
| 4     | ПАН/Cu, 3 масс.% Cu, термоотжиг 200 °С 840 мин                | 0,39                                 | 0,18 | 0,1  | -   | 1,5                                   | 2,27  | 0,042                      |

**Выводы.** Таким образом, выбор технологических параметров определяет развитость, упорядоченность и устойчивость поверхности пленок материалов, что позволяет прогнозировать их газочувствительные свойства: упорядоченность и развитость поверхности пленок материалов обуславливает их высокие газочувствительные характеристики.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НОЦ «Нанотехнологии» ЮФУ: профессору О.А. Агееву, магистранту Н.И. Сербу за помощь в проведении исследований методом АСМ.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вихров С.П., Бодягин Н.В., Ларина Т.Г., Мурсалов С.М. Процессы роста неупорядоченных полупроводников с позиции теории самоорганизации // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, № 8. – С. 953-959.
2. Авачева Т.Г., Бодягин Н.В., Вихров С.П., Мурсалов С.М. Исследования самоорганизация неупорядоченных материалов с применением теории информации // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, № 5. – С. 513-518.
3. Торхов Н.А., Божков В.Г., Ивонин И.В., Новиков В.А. Определение фрактальной размерности поверхности эпитаксиального *n*-GaAs в локальном пределе // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 38-47.
4. Елюхина О.В., Соколовский Г.С., Кучинский В.И. Самоорганизация изоэлектронных примесей Mg и O в ZnSe // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, № 2. – С. 129-133.
5. Петров В.В., Королев А.Н., Назарова Т.Н., Плуготаренко Н.К., Адамокова М.Н., Кушхов Х.Б. Получение нанокристаллических оксидных пленок сложного состава // Труды II межд. семинара «Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы, наносистемы)». – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2006. – С. 156-158.

6. *Plugotarenko N.K., Nazarova T.N., Korolev A.N., Petrov V.V., Semenistaya T.V.* Influence of processing methods on the surface morphology of the SiO<sub>x</sub>(SnO<sub>y</sub>) films for gas sensors applications // *Sensor electronics and microsystem technologies*. – 2006. – № 2. – P. 30-34.
7. *Макеева Н.А., Иванец В.А., Семенистая Т.В., Плуготаренко Н.К.* Исследование особенностей формирования наноразмерных газочувствительных материалов на основе медь-содержащего полиакрилонитрила // *Труды IV Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур»*. – Харьков: НФТЦ МОН и НАН Украины, 2010. – Т. 2. – С. 464-468.
8. *Андриевский Р.А., Рагуля А.В.* Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005. – 190 с.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор В.Э. Бурлакова

**Макеева Наталья Андреевна**

Технологический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: nat-2009.87@mail.ru.

347928, г. Таганрог, ул. Чехова, 2

Тел.: 88634371624.

Кафедра химии и экологии; аспирант.

**Лу Пин**

E-mail: sweet200183@mail.ru.

Кафедра химии и экологии; аспирант.

**Иванец Виктория Анатольевна**

E-mail: ivanec\_viktoriya@mail.ru.

Кафедра химии и экологии; магистрант.

**Семенистая Татьяна Валерьевна**

E-mail: semenistaya@yandex.ru.

Кафедра химии и экологии; к.х.н.

**Плуготаренко Нина Константиновна**

E-mail: plugotarenko@mail.ru.

Кафедра химии и экологии; к.т.н.; доцент.

**Королев Алексей Николаевич**

E-mail: korolev@tsure.ru.

Кафедра химии и экологии; заведующий кафедрой; д.т.н.; профессор.

**Makeeva Natalia Andreevna**

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: nat-2009.87@mail.ru.

2, Shevchenko Street, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: +78634371624.

The Department of Chemistry and Ecology; Postgraduate Student.

**Lu Ping**

E-mail: sweet200183@mail.ru.

The Department of Chemistry and Ecology; Postgraduate Student.

**Ivanets Victoria Anatoljevna**

E-mail: ivanec\_viktoriya@mail.ru.

The Department of Chemistry and Ecology; Undergraduate Student.

**Semenistaya Tatiana Valerjevna**

E-mail: semenistaya@yandex.ru.

The Department of Chemistry and Ecology; Cand. of Ch. Sc.

**Plugotarenko Nina Konstantinovna**

E-mail: plugotarenko@mail.ru.

The Department of Chemistry and Ecology; Cand. of Eng. Sc.; Associate Professor.

**Korolev Alexey Nikolaevich**

E-mail: korolev@tsure.ru.

The Department of Chemistry and Ecology;

Head of Department; Dr. of Eng. Sc., Professor.

УДК 681.586.72:543.27.08

**А.Г. Захаров, С.А. Богданов, А.А. Лытюк**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИОННОЙ Чувствительности  
ТОНКОПленочных СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОКОМПозитных  
ПОЛУПрОВОДНИКОВ\***

*Представлена модель расчета адсорбционной чувствительности тонкопленочных структур на основе нанокompозитных полупроводников. Результаты моделирования свидетельствуют, что разработанная модель является физически адекватной и может быть в первом приближении использована для расчета адсорбционной чувствительности тонкопленочных структур на основе нанокompозитных полупроводников и прогнозирования оптимальных режимов функционирования сенсорных элементов.*

*Адсорбционная чувствительность; нанокompозитный полупроводник; уровень Ферми; уравнение Пуассона; электростатический потенциал; сопротивление чувствительного слоя.*

**A.G. Zaxarov, S.A. Bogdanov, A.A. Ly'tyuk**

**MODELLING OF ADSORPTION SENSITIVITY OF NANOCOMPOSITE  
SEMICONDUCTORS BASED THIN FILM STRUCTURES**

*Model for calculation of adsorption sensitivity of nanocomposite semiconductors based thin film structures is presented in the article. Results of modeling indicate that the model is physically adequate and can be exploited for approximate calculation of adsorption sensitivity of nanocomposite semiconductors based thin layer structures and prognostication of sensors optimal operation regimes.*

*Adsorption sensitivity; nanocomposite semiconductor; Fermi level; Poisson equation; electrostatic potential; sensitive layer resistivity.*

Развитие систем автоматического управления и контроля производства, повышение требований охраны труда и экологической безопасности стимулируют повышенный интерес к разработке сенсоров различных физических и химических величин, в том числе, сенсоров газов. Одними из наиболее перспективных среди них являются полупроводниковые сенсоры, принцип действия которых основан на изменении электрофизических свойств и характеристик чувствительного слоя (ЧС) сенсора в результате физико-химических процессов на границе раздела ЧС – газовая среда.

В настоящее время актуальной проблемой является изучение влияния газовой среды на физические свойства тонких пленок на основе нанокompозитных по-

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.», гос. контракт № 02.740.11.0122.)