

Сербиновский Михаил Юрьевич – Открытое акционерное общество «ЭнергоМашиностроительный Альянс» (ОАО «ЭМАльянс»), г. Таганрог; e-mail: serb-m@mail.ru, Serbinovskiy_MY@tkz.power-m.ru; 347928, г. Таганрог, ул. Ленина, 220; тел.: 88634371635; ведущий специалист отдела диагностики и стендовых испытаний; профессор кафедры летательных аппаратов Южного федерального университета; д.т.н.

Алтынов Александр Владимирович – Общество с ограниченной ответственностью фирма «Паскаль» г. Новочеркасск; e-mail: altunov@mail.ru; 346411, г. Новочеркасск, ул. Щорса, 178, тел.: +78635245354, 89286084400; главный конструктор.

Алтынова Наталья Евгеньевна – Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)» (ЮРГТУ (НПИ)), г. Новочеркасск; e-mail: altunov@mail.ru; 346400, г. Новочеркасск, Ростовская область, ул. Просвещения, 132; тел.: +78635224641; кафедра тепловых электрических станций; к.т.н.; доцент.

Алтынова Марина Владимировна – e-mail: marinaall976@mail.ru; тел.: +79286061334; кафедра тепловых электрических станций; старший преподаватель.

Serbinovskiy Mikhail Yurevich – Open Joint Stock Company «EnergoMachinostroitelny Alliance» (OJSC «EMAlliance»), Taganrog; e-mail: serb-m@mail.ru, Serbinovskiy_MY@tkz.power-m.ru; 220, Lenina street, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371635; leading specialist of the department of diagnostic and durability test bench engineering centre of OJSC EMAlliance; professor of department of aircraft Southern Federal University; dr. of eng. sc.

Altinov Alexander Vladimirovich – Limited Liability Company "Pascal", NovoCherkassk; e-mail: altunov@mail.ru; 178 Schorsa street, NovoCherkassk, 346411, Russia; phone: +78635245354, +79289048213; chief designer.

Altinova, Nataliya Evgenievna – State Educational Institution of Higher Professional Education «South-Russia State Technical University (NovoCherkassk Polytechnic Institute)» (SRSTU (NPI)), NovoCherkassk; e-mail: altunov@mail.ru; 132 Prosvescheniya street., NovoCherkassk, 346428, Russia; phone: +78635224641; the department of thermal power plants; cand. of eng. sc.; associate professor.

Altinova, Marina Vladimirovna – e-mail: marinaall976@mail.ru; phone: +79286061334; the department of thermal power plants; senior lecturer.

УДК 539.232:546.831

Д.В. Сергиенко, В.В. Петров, Т.Н. Мясоедова, Н.К. Плуготаренко

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ
НА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА
 SiO_2ZrO_x**

Исследованы параметры морфологии поверхности и электрофизические характеристики тонкопленочных образцов состава SiO_2ZrO_x . Показано, что при увеличении доли атомов циркония в исходном растворе величина среднеквадратичной шероховатости, оцененная с помощью программы Image Analysis, увеличивается. Измерены величины поверхностных сопротивлений (R) образцов материала. Установлено, что при увеличении шероховатости поверхности материала происходит уменьшение значений поверхностного сопротивления с 500 до 50 кОм и увеличение коэффициента газовой чувствительности. Разброс значений фрактальной размерности поверхности, оцененной в программе Gwyddion, находится в диапазоне 1,97–2,47. Интерпретация дробной размерности заключается в

том, что исследуемые поверхности пленок хотя и близки к двумерной ($D_f = 2$), но обладают также и некоторыми свойствами трехмерности. Увеличение шероховатости не ведет к увеличению фрактальной размерности.

Атомно-силовая микроскопия; морфология поверхности; газочувствительный материал.

D.V. Sergienko, V.V. Petrov, T.N. Myasoedova, N.K. Plugotarenko

INFLUENCE OF PARAMETERS OF MORPHOLOGY OF THE SURFACE ON GAS-SENSITIVE PROPERTIES OF SiO_2ZrO_x MATERIALS

In this work parameters of morphology of a surface and electrophysical characteristics of thin-film samples of SiO_2ZrO_x are investigated. It is shown that at increase in a share of atoms of zirconium in initial solution the size of the mean square roughness estimated by means of the Image Analysis program increases. Sizes of superficial resistance (R) of samples of a material there is a reduction of values of superficial resistance with 500 to 50 κOm and increase in coefficient of gas sensitivity. The dispersion of values of fractal dimension of the surface estimated in the Gwyddion program, is in range of 1,97–2,47. Interpretation of fractional dimension is that studied surfaces of films though are close to two-dimensional ($D_f = 2$), but possess as well some properties of tridimensionality. The increase in a roughness doesn't conduct to increase in fractal dimension.

Atomic force microscopy; surface morphology; gas-sensitive material.

Полимерные материалы представляют собой дисперсные органические соединения, имеющие весьма высокую поверхность контакта с кислородом воздуха с протеканием реакции окисления, а продукты их окисления даже при комнатной температуре негативно воздействуют на окружающую среду. Все полимерные утеплители являются пожароопасными и основным поражающим фактором при пожарах являются летучие продукты горения вспененных полимеров (углекислый и угарный газы, а также окислы азота). Для контроля летучих продуктов горения полимеров, а также соединений, которые образуются в процессе разложения полимеров необходимо использовать портативные сенсоры, позволяющие своевременно предупредить об опасности. Среди сенсоров газов одна из основных ролей отводится полупроводниковым сенсорам на основе оксидов металлов [1–5]. Существенными недостатками оксидных материалов являются их низкая селективность, слабая чувствительность и нестабильность во времени, вызванная процессами рекристаллизации и отравления поверхности при взаимодействии с газовой средой. Для улучшения указанных характеристик необходимо применение современных технологий создания оксидных материалов и контроль их электрофизических и физико-химических характеристик. При формировании материалов сложной структуры важно контролировать морфологию поверхности: наличие выступов, пор, шероховатость и т.п.

В предыдущих работах [3, 4] нами были получены образцы нанокompозитных материалов состава SiO_2ZrO_x и исследована их газовая чувствительность по отношению к диоксиду азота. Газовая чувствительность характеризовалась коэффициентом чувствительности S_k , который определялся по формуле:

$$S_k = \frac{R_0 - R_{gas}}{R_{gas}}, \quad (1)$$

где R_0 – электрическое сопротивление пленки в воздухе при отсутствии газа; R_{gas} – электрическое сопротивление пленки при воздействии газа заданной концентрации.

В данной работе исследованы параметры морфологии поверхности и электрофизические характеристики, синтезированных по разработанной ранее технологии, тонкопленочных образцов состава SiO_2ZrO_x на основе золь-гель-метода [3]. Исследование морфологии поверхности проводили в НОЦ «Нанотехнологии» Южного федерального университета (г. Таганрог) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Solver P47 Pro в полуконтактном режиме в областях размером 10×10 мкм (рис. 1).

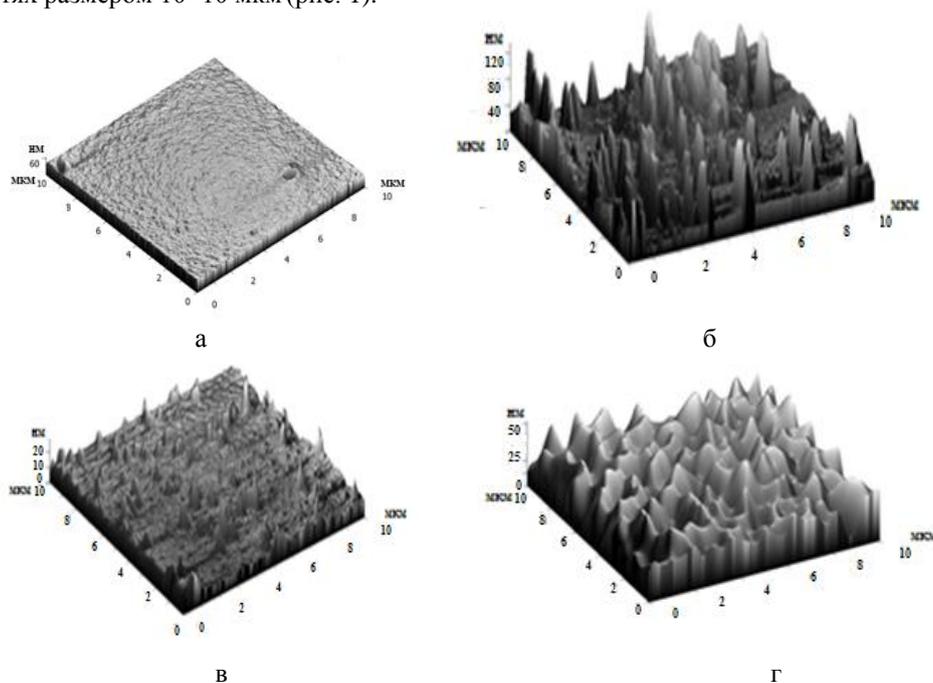


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности образцов, с соотношением Zr/Si в исходном растворе 0,1 (а,в) и 0,4 (б,г) при температуре отжига 500°C (а,б) и 700°C (в,г)

Также, с помощью программы Image Analysis были определены среднеквадратичная шероховатость поверхности (R_q) и с помощью программы Gwyddion фрактальная размерность поверхности (D_f).

Реальная поверхность состоит из беспорядочно расположенных выступов и впадин. Установлено, что при увеличении доли атомов циркония в исходном растворе величина R_q нанокomпозитных материалов увеличивается. Однако, при увеличении температуры отжига образцов величина R_q тонкопленочных материалов на основе циркония уменьшается (табл. 1). Данный факт может быть связан с кристаллизацией SiO_2 при температуре 700°C , который после отжига при 500°C большей частью находится в аморфном состоянии. Кроме того, формирование кристаллической фазы ZrO_2 начинается свыше 480°C , при этом из аморфной модификации образуется кубическая и тетрагональная, а при 700°C – моноклинная модификация [6]. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) подтвердили, что образование кристаллитов диоксида циркония и кремния наблюдается при более высокой температуре отжига – 700°C . Фазовый состав пленок, отожженных при температуре 500°C , характеризуется большей неоднородностью, что связано с существованием переходных состояний соединений кремния и циркония при данных условиях [3].

В ходе экспериментальных исследований были измерены величины поверхностных сопротивлений R образцов материала. Из табл. 1 можно проследить обратную зависимость поверхностного сопротивления материала от шероховатости поверхности, т.е. при увеличении шероховатости поверхности материала происходит уменьшение значений поверхностного сопротивления образцов.

Установлено, что при увеличении шероховатости R_q поверхности образцов возрастает коэффициент чувствительности S_k тонкопленочных материалов на основе оксида циркония (табл. 1). Данная зависимость может быть объяснена увеличением площади удельной поверхности материала, а значит и возрастанием числа активных адсорбционных центров на поверхности материала.

Таблица 1

Параметры нелинейной динамики тонкопленочных материалов на основе SiO_2ZrO_x

Соотношение Zr/Si	Температура отжига, °C	R_q , нм	D_f	λ_r	R , КОм	S_k
0,1	500	90,9	2,47	0,0442	250	1,4
0,1	700	63,5	2,38	0,034	500	0,9
0,4	500	122,3	1,97	0,0208	50	2,1
0,4	700	92,5	2,19	0,0223	100	1,6

Разброс значений фрактальной размерности поверхности находится в диапазоне 1,97–2,47. Интерпретация дробной размерности заключается в том, что исследуемые поверхности пленок хотя и близки к двумерной ($D_f = 2$), но обладают также и некоторыми свойствами трехмерности. Интересным фактом оказалось то, что увеличение шероховатости не ведет к увеличению фрактальной размерности (табл. 1). Наиболее чувствительный к газу образец имеет наименьшую фрактальную размерность и наибольшую шероховатость поверхности. Это можно объяснить тем, что чаще всего поверхности пленок нанокompозитных материалов являются самоафинными, для которых величина фрактальной размерности на разных участках поверхности может быть различна, а в программе происходит усреднение размерности по поверхности всего образца. Присутствие на поверхности пленки структур разной размерности характеризует переходное состояние процесса формирования материала, в данном случае это можно связать с наличием в образце различных кристаллических фаз ZrO_2 [7].

Таким образом, по результатам исследований можно утверждать, что наилучшими газочувствительными свойствами обладает образец с соотношением $\text{Zr/Si}=0,4$, прошедший термическую обработку при температуре 500 °C, шероховатость поверхности составила 122,3 нм, поверхностное сопротивление 50 КОм, фрактальная размерность 1,97.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рембеза С.И., Кошелева Н.Н., Рембеза Е.С., Свистова Т.В., Шматова Ю.В., Gang Xi. Электрофизические и газочувствительные свойства полупроводниковых наноструктурированных плёнок $\text{SnO}_2: \text{ZrO}_2$ // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – Вып. 5. – С. 612-616.
2. Efimenko A., Semenova T. Gas Sensors of the New Type on Basic of Anodic Films Zirconia // American Ceramic Society's 100th Annual Meeting and Exposition, Cincinnati, Ohio, May 3-5: Abstrac Book. – Cincinnati, 1998. – P. 90-97.
3. Сергиенко Д.В., Кравченко Е.И., Назарова Т.Н., Петров В.В. Исследование физико-химических, электрофизических свойств и газочувствительных характеристик нанокompозитных пленок состава SiO_2ZrO_x // Нано- и микросистемная техника. – 2012. – № 2. – С. 38-42.

4. *Сергиенко Д.В., Петров В.В., Мясоедова Т.Н., Коробкова А.И.* Разработка технологии получения высокочувствительных сенсоров газов на основе оксида циркония для гибридных сенсорных систем // Инженерный вестник Дона. – 2012. – № 4/2.
5. *Zhuykov S.* Electrochemistry of zirconia gas sensors. Printed by Taylor & Francis Group, LLC, 2008. – P. 297.
6. *Козик В.В., Борило Л.Н., Чернов Е.Б., Лыскова Е.А.* Синтез и изучение свойств тонких пленок на основе двойных оксидов системы ZrO_2-GeO_2 // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8, № 2. – С. 117-121.
7. *Плуготаренко Н.К., Петров В.В., Гапоненко Н.В., Милешко Л.П.* Поверхностные свойства пленок нанокompозитных материалов. – Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2012. – 100 с.

Статью рекомендовал к опубликованию к.х.н. С.К. Баленко.

Сергиенко Дмитрий Владимирович – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: mother143@yandex.ru; 347922, г. Таганрог, ул. Чехова, 2; комн. 210; тел.: 88634371624; аспирант.

Петров Виктор Владимирович – e-mail: vvp2005@inbox.ru; тел.: 88634371635; проректор по инженерному образованию ЮФУ; д.т.н.

Мясоедова Татьяна Николаевна – e-mail: tmmyasoedova@sfedu.ru; тел.: 88634371624; к.т.н.; доцент.

Плуготаренко Нина Константиновна – e-mail: plugotarenko@mail.ru; к.т.н.; доцент.

Sergienko Dmitry Vladimirovich – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”; e-mail: mother143@yandex.ru; Chekhova 2 – 210, Taganrog, 347922, Russia; phone: +78634371624; postgraduate student.

Petrov Victor Vladimirovich – e-mail: vvp2005@inbox.ru; phone: +78634371635; vice-rector for Engineering Education SFU, dr. of eng. sc.

Myasoedova Tatyana Nikolaevna – e-mail: tmmyasoedova@sfedu.ru; phone: +78634371624; cand. of eng. sc.; associate professor.

Plugotarenko Nina Konstantinovna – e-mail: plugotarenko@mail.ru; cand. of eng. sc.; associate professor.

УДК 539.217.5:546.28

М.Р. Стасенко, Т.В. Семенистая

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ДЛЯ МУЛЬТИСЕНСОРНОГО ГАЗОАНАЛИЗАТОРА

Получены пленки Си-содержащего ПАН в разных температурно-временных режимах термообработки с модифицирующей добавкой $Si(NO_3)_2$ методом пиролиза под действием некогерентного ИК-излучения при неглубоком вакууме по разработанной технологии. Исследовано влияние процентного содержания модифицирующей добавки и технологических режимов формирования пленок Си-содержащего ПАН на их электрофизические и газочувствительные свойства. Проведены АСМ-исследования морфологии поверхности полученных пленок. Определены газочувствительные характеристики полученных образцов пленок. Экспериментально установлены технологические режимы для формирования материала чувствительного слоя полученных сенсоров NO_2 , Cl_2 , NH_3 .

ИК-пиролизированный полиакрилонитрил; ИК-отжиг; электропроводящие органические полимеры; газочувствительные материалы; атомно-силовая микроскопия.