

УДК 62-405.8

А.И. Бахмацкая, Н.К. Плуготаренко**МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР
НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СЕНСОРОВ ГАЗОВ***

Обнаружение взрывоопасных и токсичных газов производится датчиками газов, в качестве сенсорных элементов которых могут применяться металлооксидные пленочные наноконпозиты. Целью исследования является развитие модельных представлений об образовании полупроводниковых наноструктурированных слоев в золь-гель процессах и разработка технологических решений получения газочувствительных слоев с более высокой газочувствительностью и селективностью, которые являются основой сенсоров газов. В программной среде MatLab разработаны программные продукты и проведено компьютерное моделирование роста фрактальных структур в различных условиях. Сравнение результатов моделирования с РЭМ-изображениями поверхностей медьсодержащих пленок, полученных цитратным золь-гель методом, показало совпадение со структурами, образованными в виде классического стохастического фрактала и фрактала, образованного по модели Эдена. Результаты моделирования объяснили результаты экспериментальных исследований в области газочувствительности исследуемых материалов. По результатам моделирования предложены рекомендации по температурному режиму и по количественному составу исходного раствора.

Золь-гель технология; наноконпозитные материалы; газочувствительные материалы; моделирование; фракталы; перколяция.

A.I. Bahmatskaya, N.K. Plugotarenko**SIMULATION OF THE FORMATION FRACTAL STRUCTURES
OF NANOCOMPOSITE MATERIALS FOR GAS SENSORS**

Detection of explosive and toxic gases is made by sensors of gases. Metal-oxide film can be used as touch elements for sensors. Research objective is development of model representation about semiconductor nanostructured layers formation in sol-gel processes and the technological solutions development of receiving gas-sensitive layers with higher gas-sensitivity and selectivity which are basis of gases sensors. In the software environment MatLab software products were developed and a computer simulation of the fractal growth structures was carried out in different conditions. The comparison of modeling results with REM-images of cupriferous films surfaces, obtained by citrate zol-gel method, has showed the coincidence with the structures that are formed in the form of the classical stochastic fractal and a fractal formed on the Eden's model The simulation results explained the experimental researches results in the field of gas sensitivity of the materials. Recommendations on the temperature regime and quantitative composition of the original solution were proposed according to the simulation results.

Sol-gel technology; nanocomposite materials; gas sensing materials; modeling; fractals; percolation.

Введение. Обнаружение взрывоопасных и токсичных газов производится датчиками газов, в качестве сенсорных элементов которых могут применяться пленочные металлооксидные наноконпозиты. Наноконпозиты являются перспективными газочувствительными материалами, благодаря их высокой селективности и чувствительности к различным газам [1]. В частности, наноконпозитные материалы на основе полимерной матрице с распределенными в ней оксидами меди. Такие материалы могут быть получены золь-гель методом, в том числе цитратным.

* Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки РФ (тема № 213.01-11/2014-14).

Нахождение эффективных технологических приёмов управления фрактальной размерностью и изучение фрактальных свойств материала позволяет исследовать природу материала и справиться с задачей прогнозирования свойств соединений на начальном этапе синтеза. Развитие нанотехнологий привело к изготовлению CuO наноструктур с различной морфологией, при использовании различных способов синтеза. Однако механизмы роста, ответственные за формирование медьсодержащих структур различной морфологии, до сих пор до конца не изучены [2].

Наноконпозиты, полученные золь-гель методом, содержат проводящие и непроводящие частицы. Наноконпозитные материалы привлекают внимание, прежде всего, проводящими свойствами входящих в их состав кластеров, которые образованы различным количеством атомов металлов, поэтому моделирование перколяционных кластеров и фрактальных структур является важным для создания сенсоров газов [3]. Изменяя параметры синтеза, возможно управление распределением вещества по поверхности от случайного до высокоорганизованного в виде фрактальных структур различного типа [4].

Тесно примыкающей к теории фракталов является теория перколяции, которая направлена на изучение механических и электрических свойств разнообразных систем. Термин перколяция означает протекание. Теория перколяции направлена на изучение образования связанных объектов в неупорядоченных средах. Выявлено, что для структурной организации перколяционных систем характерны дробные размерности, т.е. она является фрактальной. Фактически фрактальная теория и теория перколяции – это взаимно дополняющие подходы к описанию структурной организации неупорядоченных систем [5].

Перколяционная теория представляет большой интерес как с математической, так и прикладных точек зрения. Данная теория оказалась удобной для описания эффектов, которые возникают в широком спектре явлений. В физике теория перколяции используется для исследования явлений переноса. Элементам математической модели соответствуют активные, проводящие, горящие и т.д. области физической среды. Эта теория позволяет предсказать возможность или невозможность протекания сквозь пористые среды фазовых переходов, горения аэрозолей и многие другие явления, в том числе свойства областей переноса [6].

В перколяционной теории получен ряд строгих математических результатов, но основной прогресс достигнут на пути использования компьютерных методов. Основным интерес представляют алгоритмы, основанные на параллельных вычислениях и алгоритмы для подструктур перколяционного кластера.

Целью данного исследования является развитие модельных представлений об образовании полупроводниковых наноструктурированных слоев в золь-гель процессах и разработке технологических решений получения газочувствительных слоев с более высокой газочувствительностью и селективностью, которые служат основой сенсоров газов.

Методика исследования. Объектом исследования были выбраны тонкие пленки на основе полиэтиленгликоля оксидов меди, полученные цитратным золь-гель методом. Применение этого метода предусматривает ряд технологических этапов, таких как формирование исходного раствора, нанесение его на подложку, сушка и отжиг. На этих этапах происходят структурные преобразования материала, от результатов которых зависят их дальнейшие свойства [7, 8, 9]. Изготовление сенсорных элементов на основе медьсодержащих композитов и исследование их газочувствительных свойств проводилось в ЦКП «Микросистемная техника и интегральная сенсорика» Южного федерального университета.

В ходе работы было реализовано моделирование перколяционного кластера методом случайного распределения и методом Хошена–Копельмана или алгоритмом Многократной Маркировки Кластеров, которое позволило определить зависимость образования перколяционного кластера от количества вещества. Важной

особенность данного алгоритма является его однопроходность. За один проход алгоритм даёт возможность выяснить, к какому из кластеров можно отнести тот или иной узел решетки. Идея алгоритма заключена в том, что всем занятым узлам решетки назначаются разнообразные кластерные метки [10].

Процедура построения перколяционного кластера – это динамический процесс, который полностью определяется локальными свойствами перколяционной решетки. В то же время выделение структурных элементов построенного кластера оказалось невозможным без использования дополнительной информации, определяемой в свою очередь глобальными свойствами данной решетки. С этой точки зрения применение принципа оптимальности Беллмана даёт возможность получить необходимую глобальную информацию при сравнительно небольших дополнительных затратах [4]. Моделирование образования перколяционного кластера даёт возможность определить порог протекания, т.е. минимальную концентрацию, при которой наступает протекание. Данные моделирования позволяют скорректировать параметры технологических режимов формирования нанокompозитных материалов для сенсоров газов.

Расчет вероятности образования перколяционного кластера при различном процентном заполнении подложки относительно площади поверхности позволил сделать вывод, что порог перколяции устанавливается при заполнении подложки на 85 %.

Моделирование образования фрактальных структур было проведено различными методами: методом Снежинки Коха, по алгоритму «Дракона Хартера–Хатвея» и другими методами. Кроме того, произведено моделирование образования фрактальных структур при различном числе частиц. В зависимости от числа частиц, возникают агрегаты различной формы, что представлено на примере «Дракона Хартера–Хатвея» на рис. 1.

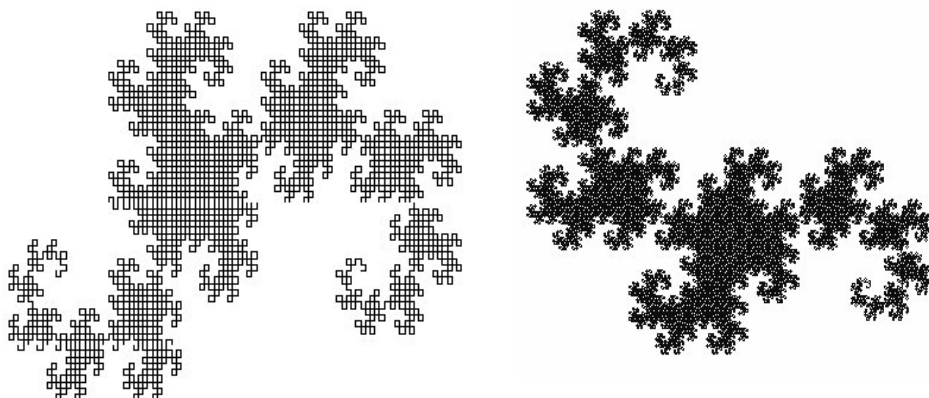


Рис. 1. Изменение формы фрактала «Дракона Хартера–Хатвея» с ростом числа частиц

Для понимания происходящих на стадии формирования пленки процессов был проведен компьютерный эксперимент в программной среде MatLab. По модели диффузионно-лимитирующей агрегации и модели кластер-кластерной агрегации в двух модификациях были реализованы процессы роста в различных условиях. В первом случае рост обуславливался реакциями этерификации и поликонденсации на стадии сушки и отжиге при 150 °С. В этом случае реализуется механизм диффузионно-лимитирующей агрегации. Образуется фрактальная структура случайной природы. Во втором случае преобладает механизм кластер-кластерной агрегации. При температуре свыше 170 °С начинает разлагаться органическая составляющая пленки. Играет роль высокое содержание в исходном растворе CuCl_2

по сравнению с лимонной кислотой. Не все ионы меди имеют возможность встраиваться в хелатные комплексы с лимонной кислотой. Отсюда на фоне диффузионно-лимитируемой агрегации происходит рост агрегатов по кластер-кластерному механизму, т.е. реализуется смешанная модель.

Результаты и обсуждение. Исследования структуры образцов пленок состава CuO_x проводились методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). На рис. 2 представлена полученная эволюция фрактальных структур в зависимости от температуры отжига. Сформированная при начальной температуре структура претерпевает изменения в связи с тем, что полимерная матрица разлагается и при 550 °C остаются лишь кристаллы меди, которые образуют фракталы другого уровня организации.

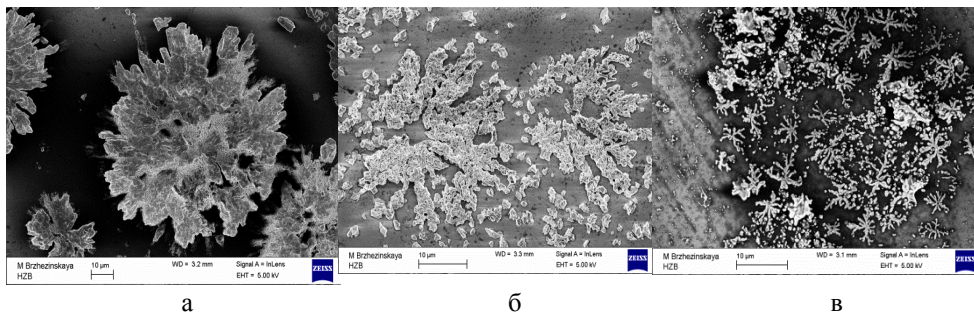
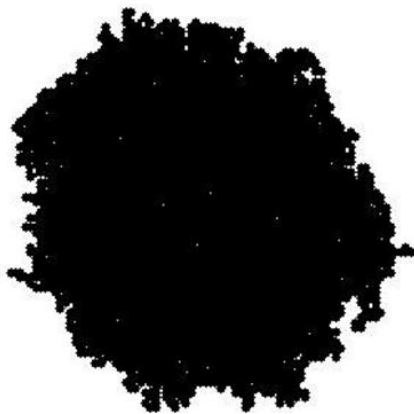


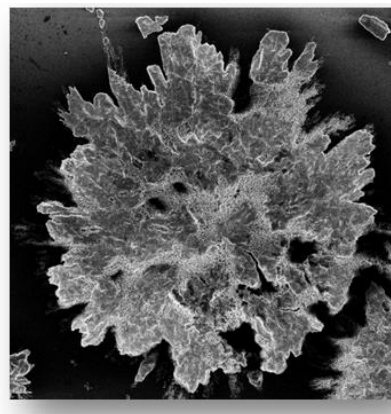
Рис. 2. РЭМ изображения поверхности пленок состава CuO_x : а – 250 °C; б – 350 °C; в – 500 °C

Сравнительный анализ РЭМ-изображений медьсодержащих структур газочувствительных материалов с результатами моделирования показал наибольшее совпадение с фракталами, образованными по алгоритму модели Эдена и стохастического фрактала, примеры которых представлены на рис. 3.

Результат проведенных исследований объясняет газочувствительные свойства пленок медьсодержащих композитных материалов, показанные на рис. 4. Для образцов с температурой отжига 250 °C наблюдается наибольшее значение газочувствительности. Это объясняется тем, что на этом этапе рост фрактальных структур приводит к образованию перколяционных кластеров, которые при более высокой температуре разрушаются.



а



б

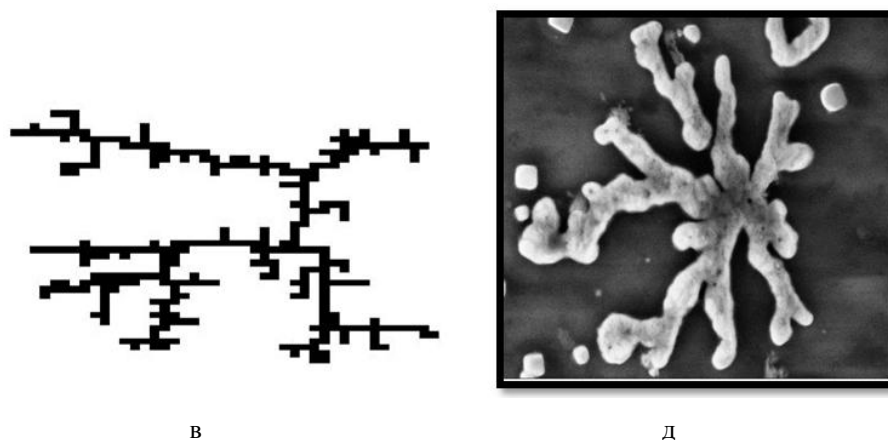


Рис. 3. Сравнение результатов моделирования с практическими результатами: а – модель Эдена; б – РЭМ-изображение медьсодержащей структуры при $T=250$ °С; в – модель стохастического фрактала; д – РЭМ-изображение медьсодержащая структура при $T=550$ °С

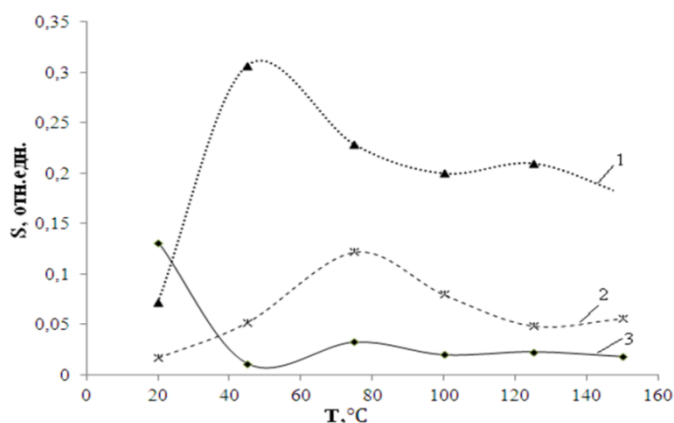


Рис. 4. Зависимость коэффициента чувствительности от рабочей температуры для пленок SiO_x температурой отжига 1 – 250 °С; 2 – 350 °С и 3 – 500 °С

Заключение. Таким образом, в ходе проделанной работы были получен ряд результатов. Разработаны программные продукты и проведено компьютерное моделирование роста фрактальных структур; выявлено, что при температуре $T=550$ °С наибольшее совпадение с реальными структурами имеет классический стохастический фрактал, а при температуре $T=250$ °С наибольшее совпадение с реальными структурами имеет модель Эдена.

При реализации моделирования перколяционных кластеров по методу алгоритма «Хошена–Копельмана» проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что порог протекания устанавливается при заполнении подложки на 85 %. Анализ результатов моделирования показал, что при фрактальной организации структуры для образования перколяционного кластера требуется на 30 % меньше вещества, чем при распределении вещества случайным образом.

Результаты моделирования объяснили результаты экспериментальных исследований, полученные в области газочувствительности медьсодержащих нанокompозитных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса: Пер. с англ. А. В. Хачояна / Под ред. Р.А. Андриевского. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
2. Zhang Q., Zhang K., Xu D. and al. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications // *Progress in Materials Science*. – 2014. – Vol. 60. – P. 208-337.
3. Москалев П.В. Анализ структуры перколяционного кластера // *Журнал технической физики*. – 2009. – Т. 79. – Вып. 6. – С. 1-7.
4. Назаров А.В. Многокомпонентное 3D-проектирование наносистем: учебное пособие. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. – 392 с.
5. Гуньков В.В. Моделирование перколяционного кластера: методические указания к лабораторному практикуму. – Оренбург: ГОУОГУ, 2005. – 9 с.
6. Аверин И.А., Никулин А.С., Мошников В.А., Печерская Р.М., Пронин И.А. Чувствительный элемент газового сенсора с наноструктурированным поверхностным рельефом // *Датчики и системы*. – 2011. – № 2. – С. 24-27.
7. 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.
8. Петров В.В., Плуготаренко Н.К., Королев А.Н., Назарова Т.Н. Технология формирования нанокompозитных материалов золь-гель методом. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2011. – 156 с.
9. Петров В.В., Плуготаренко Н.К., Назарова Т.Н., Агеев О.А. Исследование тонких пленок состава $\text{SiO}_x(\text{SnO}_y)\text{Ag}$ сканирующим зондовым микроскопом // *Известия ТРТУ*. – 2004. – № 8 (43). – С. 247.
10. Малютин В.М., СклярOVA Е.А. Компьютерное моделирование физических явлений: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 156 с.

REFERENCES

1. Roco M K, Williams R S, Alivisatos P (Eds). Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report: Vision for Nanotechnology in the Next Decade, Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2000; Translated into Russian Moscow: Mir, 2002. [Russ. ed.: Roko M.K., Uil'jamsa R.S., Alivisatosa P. Nanotekhnologiya v blizhayshe desyatiletii. Prognoz napravleniya issledovaniy. Moscow: Mir, 2002, 292 p.].
2. Zhang Q., Zhang K., Xu D. and al. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications, *Progress in Materials Science*, 2014, Vol. 60, pp. 208-337.
3. Moskalev P.V. Analiz struktury perkolyatsionnogo klastera [Analysis of the structure of percolation cluster], *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of technical physics], 2009, Vol. 79, Issue 6, pp. 1-7.
4. Nazarov A.V. Mnogokomponentnoe 3D-proektirovanie nanosistem [Multicomponent 3D design of nanosystems]: *Uchebnoe posobie* [Study book]. Moscow: Izd-vo MGTU im. N.Je. Baumana, 2011, 392 p.
5. Gun'kov V.V. Modelirovanie perkolyatsionnogo klastera [Modeling percolation cluster]: *Metodicheskie ukazaniya k laboratornomu praktikumu* [Methodical instructions for laboratory workshop]. Orenburg: GOUOGU, 2005, 9 p.
6. Averin I.A., Nikulin A.S., Moshnikov V.A., Pecherskaja R.M., Pronin I.A. Chuvstvitel'nyy element gazovogo sensora s nanostrukturirovannym poverkhnostnym rel'efom [The sensing element of the gas sensor with nanostructured surface relief], *Datchiki i sistemy* [Sensors and Systems], 2011, No. 2, pp. 24-27.

7. 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 theory of self-organization of information theory and atomic force microscopy], *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano- and Microsystem Technology], 2012, No. 5, pp. 21-28.
8. Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Korolev A.N., Nazarova T.N. Tekhnologiya formirovaniya nanokompozitnykh materialov zol'-gel' metodom [The technology of forming the nanocomposite sol-gel method. Taganrog: Izd-vo TTI YuFU, 2011, 156 p.
9. Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Nazarova T.N., Ageev O.A. Issledovanie tonkikh plenok sostava $\text{SiO}_x(\text{SnO}_y)\text{Ag}$ skaniruyushchim zondovym mikroskopom [The study of thin films of the composition of $\text{SiOX}(\text{SnOY})\text{Ag}$ scanning probe microscope], *Izvestiya TRTU* [Izvestiya TSURE], 2004, No. 8 (43), pp. 247.
10. Malyutin V.M., Sklyarova E.A. Komp'yuternoe modelirovanie fizicheskikh yavleniy [Computer modeling of physical phenomena]: *Uchebnoe posobie* [Study book]. Tomsk: Izd-vo TPU, 2004, 156 p.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор Н.И. Витиска.

Бахмацкая Александра Игоревна – Южный федеральный университет; e-mail: a.bachmackaja@gmail.com; 347922, г. Таганрог, ул. Петровская 17, к. 307; тел.: +79281887518; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; магистрант.

Плуготаренко Нина Константиновна – e-mail: plugotarenkonk@sfedu.ru; 347900, г. Таганрог, ул. Петровская, 52-Б, кв. 16; тел.: 88634371635, 89054592199; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; к.т.н.; доцент.

Bahmatskaya Alexandra Igorevna – Southern Federal University; e-mail: a.bachmackaja@gmail.com; 17, Pertovskaya street, room 307, Taganrog, 347900, Russia; phone: +79281887518; the department of technosphere safety, ecology and chemistry; student.

Plugotarenko Nina Konstantinovna – e-mail: plugotarenkonk@sfedu.ru; 52-B, Pertovskaya street, room 16, Taganrog, 347900, Russia; phones: +78634371635, +79054592199; the department of technosphere safety, ecology and chemistry; cand. of eng. sc.; associate professor.

УДК 53.043

Д.А. Коваленко, В.В. Петров, В.Г. Клиндухов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА
СВИНЦА НА ИХ СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА***

Описана технология формирования тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) на окисленных кремниевых подложках методом высокочастотного реактивного распыления. Варьируемыми параметрами технологического процесса были: парциальное давление газа в камере, приложенная к электродам электрическая мощность и время формирования пленок. Методом рентгенофазового анализа определено количественное содержание кристаллической фазы в пленках ЦТС, а также влияние на это параметров технологического процесса. Наибольший вклад в количественное содержание кристаллов ЦТС в пленке вносит приложенная к электродам мощность. Методом растровой электронной микроскопии

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