TAIO- & MIKPOCICIEMIAS

№ 8(169) 💠 2014

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук

Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России, в систему Российского индекса научного цитирования и международную базу данных Scopus

Главный редактор

Мальцев П. П., д.т.н, проф.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В., д.т.н, проф. Шур М., д.ф.-м.н., проф. (США)

Редакционный совет:

Аристов В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Гапонов С. В., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Каляев И. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Квардаков В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Климов Д. М., д.т.н., проф., акад. РАН Ковальчук М. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Нарайкин О. С., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Никитов С. А., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Уыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН (Япония) Сауров А. Н., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РА Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН Радахиманов коллогия:

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь) Андреев А., к.ф.-м.н., (Великобритания) Андриевский Р. А., д.х.н., проф. Антонов Б. И. Астахов М. В., д.х.н., проф. Быков В. А., д.т.н., проф. Волчихин В. И., д.т.н., проф. Горнев Е. С., д.т.н., проф. Градецкий В. Г., д.т.н., проф. Кальнов В. А., к.т.н. Карякин А. А., д.х.н., проф. Колобов Ю. Р., д.т.н., проф. Кузин А. Ю., д.т.н., проф. Мокров Е. А., д.т.н. Панич А. Е., д.т.н., проф. Панфилов Ю. В., д.т.н., проф. Петросянц К. О., д.т.н., проф. Петрунин В. Ф., д.ф.-м.н., проф. Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва) Путилов А. В., д.т.н., проф. Пятышев Е. Н., к.ф.-м.н. Стриханов М. Н., д.ф.-м.н., проф. Телец В. А., д.т.н., проф. Тимошенков С. П., д.т.н., проф. Тодуа П. А., д.т.н., проф. Шубарев В. А., д.т.н., проф. Отв. секретарь Лысенко А. В. Релакция: Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В. Учредитель: Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ _____

Издается с 1999 г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Пронин И. А., Аверин И. А., Димитров Д. Ц., Карманов А. А. Особенности структуро- образования и модели синтеза нанокомпозитных материалов состава SiO ₂ —Me _x O _y , полученных с помощью золь—гель-технологии	3
Игнатов И. И., Мосин О. В. Цветной коронный спектральный Кирлиан-анализ в молелировании неравновесных условий с газовым электрическим разрялом, имити-	

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Борисов В. В. Влияние термообработки углеродных пленок на характеристики автоэмиссионных катодов на их основе. . . . 20

Рембеза С. И., Кошелева Н. Н., Рембеза Е. С., Свистова Т. В., Плотникова Е. Ю., Агапов Б. Л., Гречкина М. В. Многокомпонентные наноструктурированные пленки $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ (x = 0,5...1) для газовой сенсорики и прозрачной электроники. 32

нанотехнологии и зондовая микроскопия

Яхьяева Х. Ш., Козлов Г. В., Магомедов Г. М. Зависимость уровня межфазной адгезии от радиуса кольцеобразных структур углеродных нанотрубок (нановолокон). 43

ПРИМЕНЕНИЕ НМСТ

конференции, семинары, выставки

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайте журнала (http://microsystems.ru; http://novtex.ru/nmst/) и научной электронной библиотеки (http://elibrary.ru). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 по 2012 г. в разделе "АРХИВ".

ПОДПИСКА:

по каталогу Роспечати (индекс 79493); по каталогу "Пресса России" (индекс 27849) в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10) Адрес для переписки: 107076 Москва, Стромынский пер., д. 4 e-mail: nmst@novtex.ru

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2014

INTERDISCIPLINARY, SCIENTIFIC, TECHNIQUE AND PRODUCTION JOURNAL

Journal of NANOand MICROSYSTEM TECHNIQUE NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEHNIKA

ISSN 1813-8586

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. – EDITOR IN CHIEF Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. DEPUTY OF EDITOR IN CHIEF Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA) – DEPUTY OF EDITOR IN CHIEF

Editorial council:

Aristov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Gaponov S. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Kaljaev I. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Klimov D. M., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS Kovalchuk M. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Kvardakov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Narajkin O. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Nikitov S. A., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Ryzhii V. I. (Japan), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Saurov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS **Editorial board:** Abramov I. I. (Belorussia), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Andrievskii R. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Antonov B. I. Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Bykov V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Gradetskiy V. G., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kalnov V. A., Cand. Sci. (Tech.) Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Kolobov Ju. R., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kuzin A. U., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Mokrov E. A., Dr. Sci. (Tech.) Panfilov Ju. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrosjants C. O., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrunin V. F., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Piatishev E. N., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Pozhela K.(Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.) Putilov A. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Strikhanov M. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Todua P. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Volchihin V. I., Dr. Sci. (Tech.), Prof. **Executive secretary:**

Lysenko A. V.

Editorial staff:

Chugunova A. V. Grigorin-Ryabova E. V.

Address:

4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia. Tel/Fax: +7(499)269-55-10. Web: www.microsistems.ru/eng; e-mail: nmst@novtex.ru The Journal is included in the list of the Higher Attestation Commission of the Russian Federation, in the Russian system of science citation index and international data base Scopus

Published since November 1999

CONTENTS

Nº 8

(169)

2014

MODELLING AND DESIGNING OF MNST

Pronin I. A., Averin I. A., Dimitrov D. Tz., Karmanov A. A. Peculiarities of Structure and Synthesis Model Nanocomposites Composite Materials Composition $SiO_2 - Me_xO_y$, Obtained with the Sol-Gel Technology . . . 3

SCIENCE OF MATERIALS ANS TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

Galushka V. V., Bilenko D. I., Terin D. V. Controlled Study of Mass Transfer in Nanostructures AgI–Ag by Tunneling Microscope Method . 37

APPLICATION OF MNST

Denisova E. V., Nasibullaeva E. Sh., Nasibullayev I. Sh., Murashkin M. Yu. Application of Nanostructured Materials in the Fuel Automatics. 47

CONFERENCES, SEMINARS, EXHIBITIONS

Моделирование и конструирование MHCT Modelling and designing of MNST

УДК 65.011.56(075.8)

И. А. Пронин¹, аспирант, e-mail: pronin_i90@mail.ru, **И. А. Аверин**¹, д-р техн. наук, проф., проф. каф., **Д. Ц. Димитров**², д-р физ.-мат. наук, доц., **А. А. Карманов**¹, аспирант ¹ ΦΓБОУ ВПО "Пензенский государственный университет"; ² Софийский университет им. Св. Климента Охридского, София, Болгария

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И МОДЕЛИ СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА SiO $_2$ —Me $_x$ O $_y$, полученных с помощью золь-гель-технологии

Поступила в редакцию 29.01.2014

Рассматриваются основные закономерности формирования наноструктурированных материалов состава $SiO_2 - Me_x O_y$, полученных с помощью золь-гель-технологии. С использованием теории фракталов, экспериментальных данных по гидролизу, а также законов коагуляции предложена единая модель, в рамках которой анализируется эволюция агрегатов в золе. Показано, что на первых этапах формирования процессы кластерообразования описываются моделью диффузионно-лимитированной агрегации, продуктом которой являются квазисферические фрактальные агрегаты. При дальнейией агрегации золя возможно образование лабиринтных структур — продукта спинодального распада, а также перколяционного стягивающего кластера.

Ключевые слова: нанокомпозиты, поликонденсация, золь-гель-технология

В настоящее время управляемый синтез наноструктурированных материалов состава SiO₂-Me_xO_y, где Ме — атомы различных металлов с заданными структурой и свойствами, представляет большой научный и прикладной интерес [1-3]. Такие композиты, полученные различными химическими методами, широко используют для изготовления материалов с высокими механическими, теплоизоляционными, акустическими свойствами (например, SiO₂—TiO₂, SiO₂—ZrO₂) [4—6]. Тонкопленочные структуры $SiO_2 - Me_xO_y$ успешно применяются в технологиях нано- и микроэлектроники. Чрезвычайно перспективное направление применения таких пленок — их использование в технологическом цикле изготовления газовых сенсоров (пленки SiO₂—SnO₂, SiO₂—ZnO и др.) [7, 8]. Использование таких материалов позволяет исследователям решать ряд ключевых задач: снижение рабочих температур, повышение чувствительности и селективности [9, 10]. Также достоинством таких газочувствительных нанокомпозитов является возможность получения структур, размеры зерен и ветвей которых соизмеримы с характеристическим размером — длиной экранирования Дебая L_D [11, 12]. Однако при использовании золь-гель-технологии для получения газочувствительных слоев размер сечений ветвей может превосходить дебаевскую длину экранирования при наличии микро- и мезопор, пронизывающих проводящие ветви сетчатого композита [13, 14].

Таким образом, разработка управляемых химических методов синтеза сенсорных нанокомпозитов позволяет получать материалы с улучшенными газочувствительными свойствами. Наиболее перспективными методами синтеза сенсорных структур SiO₂-Me_xO_v являются метод химического осаждения и золь-гель-метод. В этом случае образование наноматериалов происходит путем гидролиза с последующей конденсацией (поликонденсацией). На протекание этих процессов существенно влияют такие факторы, как рН среды, концентрации исходных прекурсоров, функциональность получаемых в результате гидролиза мономеров. Меняя эти параметры синтеза, можно гибко управлять структурой полученных материалов. Цель работы — развитие современных модельных представлений о формировании нанокомпозитов состава SiO_2 —Me_xO_y (на примере SiO_2 —SnO₂,

SiO₂—ZnO), полученных методом золь-гель-технологии, а также разработка модели, позволяющей управлять характеристическими размерами полученных сенсорных структур.

Исследование механизмов гидролиза и поликонденсации тетраэтоксиислана (ТЭОС) в кислой среде актуально при синтезе нанокомпозитов SiO₂—SnO₂, поскольку при pH > 2 гидроксиды Si(OH)₄ и Sn(OH)₄ соосаждаются из раствора в тех же соотношениях, что и в приготовленных для их получения растворах солей. В этом случае при совместной поликонденсации этих двух мономеров велика вероятность образования статистического полимера. Прибавление первых капель водного спирта к тетраэтоксисилану достаточно точно можно описать следующими уравнениями:

Si(OC₂H₅)₄ + H₂O → (C₂H₅O)₃SiOH + C₂H₅OH; 2(C₂H₅O)₃SiOH → (C₂H₅O)₃SiOSi(OC₂H₅)₃ + H₂O; (C₂H₅O)₃SiOSi(OC₂H₅)₃ + H₂O → → (C₂H₅O)₃SiOSi(OC₂H₅)₂OH + C₂H₅OH и т. д.

При совместной поликонденсации с Sn(OH)₄ образование продукта можно изобразить в следующем виде:

$$\begin{array}{c} OH \\ OH-Si-OH + 2 \begin{bmatrix} OH \\ OH-Sn-OH \\ OH \end{bmatrix} \rightarrow \\ OH OH OH OH \\ \rightarrow OH-Si-O-Sn-O-Sn-OH + 2H_2O. \\ OH OH OH \\ OH OH \end{bmatrix}$$

Катализ таких реакций может происходить по двум типам: кислотно-основному и оксислительно-восстановительному. В первом случае происходит переход протона от катализатора к одной из реагирующих молекул:

$$- \begin{array}{c} |\\ -Si - OH + H^+ \rightarrow - \begin{array}{c} |\\ -Si - O^+ - H. \\ |\\ H \end{array}$$

Полученный ион, реагируя с мономером, образует неустойчивое соединение, которое в процессе стабилизации освобождает протон:

$$- \begin{array}{c} \overset{|}{\operatorname{Si}} - \operatorname{O}^{+} - \operatorname{H} + - \begin{array}{c} \overset{|}{\operatorname{Si}} - \operatorname{OH} \rightarrow \\ \overset{|}{\operatorname{H}} \end{array}$$
$$\rightarrow - \begin{array}{c} \overset{|}{\operatorname{Si}} - \operatorname{O} - \begin{array}{c} \overset{|}{\operatorname{Si}} - + \operatorname{H}^{+} + \operatorname{H}_{2} \operatorname{O}. \end{array}$$

Если роль катализатора играет апротонная кислота, то процесс протекает с участием свободной электронной пары реагирующего вещества (окислительно-восстановительный катализ). При получении нанокомпозитов состава SnO_2 —ZnO процесс синтеза происходит в щелочной среде, поскольку только при pH \approx 10 происходит полный одновременный переход прекурсоров в гидроксиды. В этом случае процесс гидролиза предполагает нуклеофильное замещение, про-исходящее по следующей схеме:

$$OR^- + -Si_{\parallel} - OR \rightarrow HO:$$

 $Si_{\parallel} - OR^- \rightarrow HO - Si_{\parallel} - + OR^-,$
 $RO^- + HOH \rightarrow ROH + HO^-.$

Экспериментально установлено, что при использовании соляной кислоты в качестве катализатора реакция гидролиза тетраэтоксисилана является реакцией второго порядка и имеет вид

$$-\frac{dn}{dt} = K \Big(C_{\rm H_2O}^0 - n \Big) \Big(2C_{\rm TEOS}^0 - n \Big), \qquad (1)$$

где *n* — число молей гидролизовавшегося тетраэтоксисилана; $C_{H_2O}^0$ — начальная концентрация воды, [моль/л]; C_{TEOS}^0 — начальная концентрация тетраэтоксисилана, [моль/л]. Константа *K* определяется концентрацией соляной кислоты [HCl]:

$$\lg(K) = \lg[\mathrm{HCl}] + \lg 0.051.$$

В этом случае механизм гидролиза можно описать следующей схемой:

$$-\dot{S_{i}} - OR + H_{3}OC1 \rightarrow \begin{bmatrix} HOH \ HCl \\ -\ddot{S_{i}} - \ddot{OR} \rightarrow -\dot{S_{i}} - OH \end{bmatrix} + ROH + HCl.$$

Поликонденсация образующихся продуктов происходит, по всей видимости, непосредственно вслед за гидролизом, и ее скорость значительно превосходит скорость самого гидролиза. Меняя pH среды, можно в широких пределах варьировать кинетикой процессов образования наноструктур.

Скорость поликонденсации продуктов гидролиза найдем из совместного решения уравнения (1) и уравнения быстрой коагуляции Смолуховского:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2,$$
 (2)

где $-\frac{dc}{dt}$ — скорость убыли концентрации гидролизовавшихся частиц за счет поликонденсации; c — концентрация золя; k — константа коагуляции, равная:

$$k = \frac{4k_BT}{3\eta},$$

где k_B — постоянная Больцмана; T — температура; η — вязкость золя.



Рис. 1. Гидролиз и поликонденсация тетраэтоксисилана в кислой среде: *а* — модель гидролиза и поликонденсации; *б* — зависимости концентрации агрегатов от pH синтеза

Решением уравнения (2) будет являться гиперболическая функция времени:

$$c(t) = \frac{c_0}{ktc_0 + 1},$$
 (3)

где c_0 — начальная концентрация золя.

Найдем концентрацию агрегатов в золе в произвольный момент времени. Объединим для этого уравнения (1) и (3). Анализ этой системы показывает, что в каждый момент времени происходит гидролиз определенного числа молекул тетраэтоксисилана, которое тут же претерпевает поликонденсацию в соответствии с формулой (3). Таким образом, постоянно добавляются новые порции мономеров, которые участвуют в процессе поликонденсации совместно с агрегатами, полученными на предыдущих стадиях процесса. Предположим, что в течение некоторого интервала δt не происходит добавление новых мономеров, а идет только процесс поликонденсации согласно (3). В конце этого интервала добавляется новая порция гидролизовавшихся мономеров Δc (рис. 1, *a*), которые в течение следующего интервала претерпевают поликонденсацию. При условии $\delta t \rightarrow 0$ совместное решение (1) и (3) даст истинную функцию c(t). Решая задачу численными методами, придем к уравнению

$$c_i = \frac{c_{i-1}\delta t}{kc_{i-1}\delta t + 1} + \int_{i\delta t}^{(i+1)\delta t} dn, \qquad (4)$$

где c_i — концентрация агрегатов в *i*-й момент времени. Первое слагаемое в выражении (4) определяет поликонденсацию по Смолуховскому, втрое — добавку новой порции мономеров за период времени δt . На рис. 1, δ показано изменение концентрации агрегатов, рассчитанное численным методом по формулам (1) и (4), для pH синтеза 2 и 2,5.

В случае щелочной среды все представленные выше рассуждения остаются справедливыми, но уравнение (1) будет иметь иной вид.

Агрегаты, формируемые в процессе поликонденсации, являются продуктами броуновского движения частиц золя. Известно, что траектория броуновской частицы — фрактал с размерностью D = 2. Поэтому продукты поликонденсации также будут иметь фрактальную, пористую структуру. Этот факт экспериментально подтверждается при синтезе нанокомпозитов. На рис. 2 представлены сканы поверхности пленки состава SiO₂—SnO₂. Видно, что кластеры композита имеют пористую, иерархическую структуру.

На первом этапе поликонденсации моделирование роста агрегатов проводилось согласно модели диффузионно-лимитирован-

ной агрегации. В этой модели мономеры Si(OH)₄ и Sn(OH)₄ по одному добавляются к растущему кластеру. Первоначальный агрегат состоит из одной неподвижной частицы. Следует отметить, что данная модель имеет ограничение в применении и может использоваться только на начальных этапах созревания золя. При моделировании эволюции полученных кластеров предпочтительно использовать кластер-кластерную модель, которую можно рассматривать как расширение модели диффузионно-лимитированной агрегации. В этом случае кластеры могут двигаться с самими частицами.

Найдем зависимость размеров агрегатов в зависимости от условий синтеза, воспользовавшись приближением модели Виттена—Сендера. В этом случае фрактальная размерность агрегата будет составлять D = 2,5. Примем, что среднее число частиц в одном агрегате $\langle N \rangle$ в заданное время *t* определяется как

$$\langle N \rangle = \frac{c_0}{c(t)} \, .$$

Тогда, зная это значение, можно определить средний диаметр агрегата $\langle d \rangle$ из уравнения

$$d\rangle = d_0 \langle N \rangle^{1/D},\tag{5}$$

где d_0 — диаметр одного мономера.

Решая вместе численными методами (4) и (5), можно найти достаточно достоверное значение



Рис. 2. АСМ-изображение кластера композита SiO₂-SnO₂



Рис. 3. Расчетные значения радиуса агрегата Рис. 4. Изображения агрегатов, полученных при различных условиях синтеза

размеров агрегатов на ранних этапах формирования золя. На рис. 3 представлены временные зависимости роста фрактальных агрегатов золя для различных значений pH. Начальная концентрация тетраэтоксисилана $C_{\text{TEOS}}^0 = 0,05$ моль/л, начальная концентрация воды $C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 2,5$ моль/л.

В некоторых случаях процесс агрегации идет до тех пор, пока все мономеры не закрепятся на одном остове, т. е. возникнет перколяционный стягивающий кластер полимера. Однако чаще всего этого не происходит из-за спинодального распада раствора. Часто при золь-гель-процессах спинодальный распад может происходить до достижения порога перколяции и образования перколяционного кластера. Это связано с таким хорошо известным явлением физики полимеров, как химическое переохлаждение. Иными словами, с ростом полимера уменьшается конфигурационная составляющая энтропии, и свободная энергия Гиббса может стать положительной.

Для проверки закона, представленного на рис. 3, был приготовлен ряд растворов следующих параметров:

раствор	1: ($C_{\rm TEOS}^0$	=	0,05	моль/л,	$C_{\rm H_2O}^0$	=
= 2,5 моль/л	, pH	H = 2, B	рем	я соз	ревания -	– 3,5 ч;	,
раствор	2:	C_{TEOS}^{0}	=	0,05	моль/л,	$C_{\mathrm{H_2O}}^0$	=
= 2,5 моль/л	ı, pl	H = 2,5	, вр	емя с	озревания	я — 9 ч	;
раствор	3:	C_{TEOS}^{0}	=	0,05	моль/л,	$C_{\mathrm{H_2O}}^0$	=
= 2,5 моль/л	ı, pl	H = 3, 1	врем	ия соз	вревания	— 24 ч.	

Мольная доля диоксида олова в конечном продукте была одинакова во всех растворах и составляла $\omega = 0,05$. По истечении времени созревания все растворы методом центрифугирования наносились на стекло и отжигались при 550 °C в течение 90 мин. Результаты сканирования с помощью атомно-силового микроскопа представлены на рис. 4.

Видно, что предложенная модель достаточно точно описывает экспериментальное получение нанокомпозитов. Рост погрешности с увеличением размеров агрегатов, вероятно, связан с переходом "массовый фрактал — поверхностный фрактал" в процессе роста, что вызывает некоторое повышение массовой фрактальной размерности.

Таким образом, рассмотрены структурообразование и модели синтеза нанокомпозитных материалов состава $SiO_2 - Me_xO_y$, полученных с помощью золь-гель-технологии. В рамках единой теории рассмотрена эволюция золь-гель-систем. Отмечено, что на ранних этапах созревания золя применима модель кластер-кластерной агрегации. Агрегаты, полученные на этом этапе, имеют фрактальную структуру и количественно описываются разработанной моделью, погрешность которой составляет не хуже 25 %. На дальнейших этапах созревания золя возможны два явления — спинодальный распад золя, а также образование перколяционного стягивающего кластера.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания № 2014/151 (код проекта 117).

Список литературы

1. Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Maraeva E. V., Karpova S. S., Alexsandrova O. A., Alekseyev N. I., Kuznetsov V. V., Semenov K. N., Startseva A. V., Sitnikov A. V., Olchowik G., Olchowik J. M. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. V. 358, N. 2. P. 433–439.

2. **Pronin I. A., Goryacheva M. V.** Principles of structure formation and synthesis models of produced by the sol-gel method SiO_2 —Me_xO_y nanocomposites // Surface and Coatings Technology. 2013. V. 235. P. 835–840.

3. Аверин И. А., Карпова С. С., Мошников В. А., Никулин А. С., Печерская Р. М., Пронин И. А. Управляемый синтез тонких стекловидных пленок // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 1. С. 23–25.

4. Мошников В. А., Грачёва И. Е., Пронин И. А. Исследование материалов на основе диоксида кремния в условиях кинетики самосборки и спинодального распада двух видов // Нанотехника. 2011. № 2 (9). С. 46—54.

5. Кононова И. Е., Мошников В. А., Криштаб М. Б., Пронин И. А. Фрактально агрегированные микро- и наносистемы, синтезированные из золей // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 2. С. 264—284.

6. Andrade-Espinosa G., Escobar-Barrios V., Rangel-Mendez R. Synthesis and characterization of silica xerogels obtained via fast sol-gel process // Colloid and Polymer Science. 2010. V. 288, N. 18. P. 1697–1704.

7. Bakin A. S., Bestaev M. V., Dimitrov D. Tz., Moshnikov V. A., Tairov Yu. M. SnO_2 based gas sensitive sensor // Thin Solid Films. 1997. V. 296, N. 1–2. P. 168–171.

8. Пронин И. А., Канева Н. В., Божинова А. С., Аверин И.А., Папазова К. И., Димитров Д. Ц., Мошников В. А. Фотокаталитическое окисление фармацевтических препаратов на тонких наноструктурированных пленках оксида цинка // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55, № 2. С. 176—180.

9. Moshnikov V. A., Gracheva I., Lenshin A. S., Spivak Y. M., Anchkov M. G., Kuznetsov V. V., Olchowik J. M. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. V. 358, N. 3. P. 590–595. 10. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Kuznezov V. V., Maxi-

mov A. I., Karpova S. S., Ponomareva A. A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. V. 356, N. 37-40. P. 2020-2025.

11. Пронин И. А. Управляемый синтез газочувствительных пленок диоксида олова, полученных методом золь-гель-технологии // Молодой ученый. 2012. № 5. С. 57-60.

12. Аверин И. А., Пронин И. А. Особенности фазового состояния неравновесных термодинамических систем полимер-растворитель // Изв. вузов Поволжский регион. Физ.мат. науки. 2012. № 2. С. 163— 170.

13. Аверин И. А., Мошников В. А., Пронин И. А. Особенности созревания и спинодального распада самоорганизующихся фрактальных систем // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 5. С. 29—33.

14. Pronin I. A., Dimitrov D. Tz., Krasteva L. K., Papazova K. I., Averin I. A., Chanachev A. S., Bojinova A. S., Georgieva A. Ts., Yakushova N. D., Moshnikov V. A. Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol-gel technology pure and Fe modified nanostructured Zr thin films // Sensors and Actuators A: Physical. 2014. V. 206. P. 88-96.

I. A. Pronin¹, Graduate Student, e-mail: pronin_i90@mail.ru, I. A. Averin¹, Professor,

D. Tz. Dimitrov², Assosiate Professor, **A. A. Karmanov**¹, Graduate Student

¹ Penza State University

² Laboratory of Nanoparticle Science and Technology, Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry and Pharmacy University of Sofia

Peculiarities of Structure and Synthesis Model Nanocomposites Composite Materials Composition SiO_2 —Me_xO_y Obtained with the Sol-Gel Technology

The paper examines the main regularities of the formation of nanostructured materials of $SiO_2 - Me_xO_y$, obtained by sol-gel technology. Using the theory of fractals, the experimental data on the hydrolysis and coagulation laws proposed single model, in which the analysis of the evolution of aggregates in the ash. A formation nanomaterial occurs by hydrolysis and subsequent condensation (polycondensation). In these processes significantly affect factors such as the pH of the medium, the concentration of initial precursor functionality resulting from the hydrolysis of the monomers. By varying these parameters can be flexibly controlled synthesis of the structure obtained materials. It is shown that in the early stages of cluster formation processes are described by a model of diffusion limited aggregation, the product of which are quasi-spherical fractal aggregates. When further aggregation of the sol, the formation of labyrinthine structures – Product spinodal decomposition, as well as the tightening of the percolation cluster. The proposed model is quite accurately describes the experimentally obtained nanocomposites. Height error with increasing aggregate size, probably due to the transition "mass fractal — fractal surface" in the growth process, which causes a slight increase in mass fractal dimension.

Keywords: Nanocomposites, polycondensation, sol-gel technology

References

1. Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Maraeva E. V., Karpova S. S., Alexsandrova O. A., Alekseyev N. I., Kuznetsov V. V., Semenov K. N., Startseva A. V., Sitnikov A. V., Olchowik G., Olchowik J. M. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes. Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. V. 358, N. 2. P. 433–439. 2. Pronin I. A., Goryacheva M. V. Principles of structure

formation and synthesis models of produced by the sol-gel method SiO_2 —Me_xO_y nanocomposites. *Surface and Coatings Technology*. 2013. V. 235. P. 835–840.

3. Averin I. A., Karpova S. S., Moshnikov V. A., Nikulyn A. S., Pecherskaya R. M., Pronin I. A. Upravlyaemyiy sintez tonkih steklovidnyih plenok. Nano- i mikrosistemnaya *tehnika.* 2011. N. 1. P. 23–25. 4. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Pronin I. A. Issle-

dovanie materialov na osnove dioksida kremniya v usloviyah kinetiki samosborki i spinodalnogo raspada dvuh vidov. Nanotehnika. 2011. N. 2 (9). P. 46-54.

5. Kononova I. E., Moshnikov V. A., Krishtab M. B., Pronin I. A. Fraktalno agregirovannyie mikro- i nanosistemyi, sintezirovannyie iz zoley. Fizika i himiya stekla. 2014. V. 40, N. 2. P. 264-281.

6. Andrade-Espinosa G., Escobar-Barrios V., Rangel-Mendez R. Synthesis and characterization of silica xerogels obtained via fast sol-gel process. *Colloid and Polymer Science*. 2010. V. 288, N. 18. P. 1697-1704.

7. Bakin A. S., Bestaev M. V., Dimitrov D. Tz., Moshnikov V. A., Tairov Yu. M. SnO₂ based gas sensitive sensor. *Thin Solid Films*. 1997. V. 296, N. 2. P. 168–171.
8. Pronin I. A., Kanaeva N. V., Bozhinova A. S., Ave-

rin I. A., Papazova K. I., Dimitrov D. Tz., Moshnikov V. A.

Fotokataliticheskoe okislenie farmatsevticheskih preparatov na tonkih nanostrukturirovannyih plenkah oksida tsinka. Kinetika i kataliz. 2014. V. 55, N. 2. P. 176-180.

9. Moshnikov V. A., Gracheva I., Lenshin A. S., Spivak Y. M., Anchkov M. G., Kuznetsov V. V., Olchowik J. M. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications. Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. V. 358, N. 3. P. 590—595.

10. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Kuznezov V. V., Maximov A. I., Karpova S. S., Ponomareva A. A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors. Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. V. 356, N. 37-40. P. 2020-2025.

11. Pronin I. A. Upravlyaemyiy sintez gazochuvstvitelnyih plenok dioksida olova, poluchennyih metodom zol-gel-tehnologii. Molodoy uchenyiy. 2012. N. 8. P. 7-8.

12. Averin I. A., Pronin I. A. Osobennosti fazovogo sostoyaniya neravnovesnyih termodinamicheskih sistem polimerrastvoritel. Izvestiya vuzov. Povolzhskiy region. Fiziko-matematicheskie nauki. 2012. N. 2. P. 163-170.

13. Averin I. A., Moshnikov V. A., Pronin I. A. A Osobennosti sozrevaniya i spinodalnogo raspada samoorganizuyuschihsya fraktalnyih sistem. Nano- i mikrosistemnaya tehnika. 2012. N. 5. P. 29-33.

14. Pronin I. A., Dimitrov D. Tz., Krasteva L. K., Papazova K. I., Averin I. A., Chanachev A. S., Bojinova A. S., Georgieva A. Ts., Yakushova N. D., Moshnikov V. A. Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol-gel technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films. Sensors and Actuators A: Physical. 2014. V. 206. P. 88–96.

УДК 537.523, 612(075)

И. И. Игнатов, д-р наук Европейской академии естественных наук (Ганновер, ФРГ), проф., директор Научно-исследовательского центра медицинской биофизики, София, Болгария, e-mail: mbioph@dir.bg,

О. В. Мосин, канд. хим. наук, науч. сотр., ФГБОУ ВПО "Московский государственный университет прикладной биотехнологии", e-mail: mosin-oleg@yandex.ru

ЦВЕТНОЙ КОРОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ КИРЛИАН-АНАЛИЗ В МОДЕЛИРОВАНИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЙ С ГАЗОВЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ РАЗРЯДОМ, ИМИТИРУЮЩИХ ПЕРВИЧНУЮ АТМОСФЕРУ

Поступила в редакцию 01.02.2014

Приведены данные о возможностях применении эффекта Кирлиан в моделировании неравновесных условий с газовым электрическим разрядом, имитирующих первичную атмосферу. Рассмотрены физические основы и методы визуализации газоразрядного свечения в переменных электрических полях высокой электрической напряженности и частоты. Приведены данные по исследованию методом цветного коронного спектрального Кирлиан-анализа и ИК спектроскопии образцов воды различного происхождения и различной степени водоочистки и водообработки, а также образцов горячей минеральной, морской и горной воды из различных источников Болгарии. Рассчитана средняя энергия водородных связей в процессе формирования кластеров воды, которая составляет $-0,1067 \pm 0,0011$ эВ.

Ключевые слова: цветной спектральный Кирлиан-анализ, ИК-спектрометрия, первичная атмосфера, вода, происхождение жизни

Введение

Эффектом Кирлиан обозначается свечение коронного электрического разряда (лавинное, коронное, стримерное) на поверхности предметов, находящихся в переменном электрическом поле с частотой 10...150 кГц и напряжением 5...30 кВ. В этом процессе в зоне ионизации развивается скользящий по поверхности диэлектрика коронный газовый разряд, возникающий в неоднородном электрическом поле вблизи электродов с малым радиусом кривизны, а между электродом и исследуемым объектом возникает поверхностное напряжение 5...30 кВ [1]. При уменьшении степени неоднородности поля (радиус кривизны электрода 1...3 мм), а также с повышением напряжения электрического поля коронный разряд приобретает не однородную, а стримерную (иногда факельную или кустовую) форму. В этом случае активные электрические процессы выносятся на расстояния 10...20 см от поверхности электрода.

В научной литературе наряду с кирлианографией используются термины биоэлектрография, электрический высокочастотный разряд (ЭВР), селективный высокочастотный разряд (СВЧР) [2, 3].

Эффект Кирлиан нашел научно-практическое применение в биофизике, а также в других отраслях науки [4] и техники [5]. К его преимуществам относятся безопасность, стерильность, наглядность и интерпретируемость получаемых данных, удобство их хранения и последующей компьютерной обработки, возможность слежения за развитием процессов во времени, сопоставления структурных, функциональных и временных процессов и др.

Научно-фундаментальные аспекты эффекта Кирлиан и его научная ценность заключаются в том, что эффект Кирлиан создает в лабораторных условиях газовый селективный электрический разряд, аналогичный электрическим явлениям (молнии) и электростатическому разряду на поверхности биологических, органических объектов, а также на неорганических образцах различного характера, в том числе на каплях воды [6]. За последние десятилетия с использованием энергии электрического поля в лабораторных условиях из неорганических веществ были синтезированы разнообразные органические соединения — аминокислоты, протеины, нуклеозиды и др. [7]. В этих опытах (эксперименты С. Миллера) моделировались условия первичной бескислородной атмосферы, в которой был возможен синтез органических молекул из неорганических за счет энергии электрических разрядов (электросинтез), коротковолнового ультрафиолетового излучения Солнца и других геотермальных источников энергии [8].

Целью данной работы являлось изучение возможностей применения эффекта Кирлиан в моделировании неравновесных условий с газовым электрическим разрядом, имитирующих первичную атмосферу и прогнозирование возможных электрохимических реакций, протекающих при обработке воды электрическим полем высокой напряженности и частоты.

Методика эксперимента

Методом цветного коронного спектрального Кирлиан-анализа с комбинацией метода ИК спектроскопии и метода дифференциально неравновесного энергетического спектрального анализа были проанализированы образцы воды различного происхождения и различной степени водоочистки, а также минеральные воды различных источников Болгарии.

Экспериментальные данные получены методом цветного коронного (Кирлианового) спектрального анализа на приборе с электродом из полиэтилентерефталата (ПЭТФ, хостафан) с электрическим напряжением на электроде 15 кВ, длительностью импульса 10 мкс и частотой электрического тока 15 кГц [9, 10].

Газоразрядное (ГР) свечение регистрировали в темной комнате при красном светофильтре. Для этого на диэлектрическую пластину из хостафана, служащую электродом, генерирующим поле высокого напряжения, помещали лист фотопленки, чувствительной к излучениям. Каплю воды наносили сверху фотопленки. Между ней и диэлектрической пластиной подавали импульсы электрического напряжения 15...24 кВ от генератора электромагнитного поля с частотой электрического тока 15 кГц. При заданных параметрах напряженности и частоты поля в газовой среде пространства между объектом и пластиной развивался газовый коронный разряд в виде характерного свечения вокруг объекта — коронного разряда в диапазоне длин волн 380...490 нм и 560...780 нм, засвечивающего цветную фотобумагу или фотопленку, по которому судили об электрических свойствах изучаемого объекта [11].

ИК спектры образцов воды регистрировали на Фурье-ИК спектрометре Brucker Vertex ("Brucker", ФРГ) (спектральный диапазон: средний ИК — 370...7800 см⁻¹; видимый — 2500...8000 см⁻¹; разрешение — 0,5 см⁻¹; точность волнового числа — 0,1 см⁻¹ на 2000 см⁻¹).

Характеристические параметры оценивали на основании анализа полученных изображений, обработанных стандартным пакетом программ.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы статистического пакета STATISTICA 6, с использованием критерия *t*-Стьюдента (при p < 0,05).

Результаты и их обсуждение

Техника визуализации газоразрядного свечения. Для визуализации ГР свечения используют приборы, генерирующие электромагнитное поле высокой частоты и напряжения. Принципиальная схема типового прибора показана на рис. 1. На один электрод подается переменное электрическое напряжение высокой частоты 15 кГц и напряжением 15 кВ (в других методах эти значения принимаются равными 0,2...15 кГц и 5...30 кВ). Другим электродом является изучаемый объект. Если объектом является человек, то он не заземляется. Если объект представляет собой предмет неживой природы, то



Рис. 1. Принципиальная схема прибора для визуализации "ГР свечения"

его заземляют с помощью проводника. Электрод и изучаемый объект разделены между собой изолятором — диэлектриком и тонким слоем воздуха, молекулы которого подвергаются диссоциации под действием генерируемого электродом электромагнитного поля, возникающего между электродом и исследуемым объектом.

В тонком слое воздуха толщиной 10...100 мкм между объектом и электродом развиваются следующие процессы [12]:

- возбуждение, поляризация и ионизация электрическим полем высокой частоты молекул азота (78 масс. % N₂), кислорода (21 масс. % O₂) и двуокиси углерода (0,046 масс. % CO₂) основных компонентов воздуха. В результате образуется ионизированный газ, т. е. газ с отделенными электронами, обладающими отрицательными зарядами, создающими электропроводящую среду наподобие плазмы;
- образование слабого тока в виде отделившихся от молекул N₂, O₂ и CO₂ свободных электронов — газового разряда между исследуемым объектом и электродом. Форма ГР свечения, плотность, яркость и поверхностное распределение определяются в основном электромагнитными свойствами объекта;
- переход электронов с низших на высшие энергетические уровни и обратно, в процессе которого происходит излучение дискретного кванта света — фотона. Энергия перехода электрона зависит как от напряжения внешнего электрического поля, так и от электронного состояния изучаемого объекта. Поэтому в различных областях, электрического поля, окружающего объект, электроны получают разные импульсы энер-

гии, т. е. "перескакивают" на разные энергетические уровни, что приводит к испусканию квантов света разной длины волны (частоты) и энергии, окрашивающих контур ГР свечения в различные цветовые гаммы.

Обозначенные выше процессы в своей совокупности формируют эффект Кирлиан, позволяющий изучать электрические свойства объекта при взаимодействии с внешним электромагнитным полем. Электропроводность объекта практически не оказывает влияния на формирование ГР свечения. Формирование последнего зависит от диэлектрической проницаемости.

Существует экспериментальная зависимость электрического разряда на единицу площади записывающей среды от следующих параметров:

$$\sigma = [\alpha - U_{\Pi}(d_2 + \delta)/d_2]\varepsilon_0(d_2 + \delta)/\delta d_2, \qquad (1)$$

где $\delta = d_1/\epsilon_1 + d_3/\epsilon_3$; α — крутизна фронта импульса; U_{Π} — пробивное напряжение воздушного промежутка между объектом и записывающей средой; d_1 — ширина объекта; d_2 — ширина зоны воздействия электромагнитного поля; d_3 — ширина записывающей среды; ϵ_1 — диэлектрическая проницаемость объекта; ϵ_3 — диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость воздуха, $\epsilon_0 = 1,00057 \text{ Ф/м.}$

Для расчета пробивного напряжения в воздушном промежутке используется формула

$$U_p = 312 + 6,2d_2. \tag{2}$$

В результате математических преобразований получается квадратное уравнение ширины воздушного промежутка:

$$6.2d_2^2 - (\alpha T - 6.2\delta - 312)d_2 + 312\delta = 0, \quad (3)$$

где Т — длительность импульса.

Данное уравнение имеет два решения:

$$d_2 = [\alpha T - 6, 2\delta - 312] \pm \pm [(\alpha T - 6, 2\delta - 312)^2 - 7738\delta)^{1/2}.$$

Приведенные уравнения позволяют вычислить максимальную и минимальную ширину воздушного промежутка для возникновения ГР разряда, при котором формируется электрическое изображение объекта в цветном коронном спектральном Кирлиан-анализе, спектр которого показан на рис. 2 (см. вторую сторону обложки) в зависимости от энергии испускаемых фотонов.

Как показали наши исследования [9], для различных объектов характеристики ГР свечения различных биологических объектов различаются по характеру и интенсивности свечения, размерам контура свечения и цветовой гамме и зависят как

от его собственного электромагнитного излучения, так и от диэлектрической проницаемости объекта. Интенсивность ГР свечения зависит от приложенного на электрод напряжения электрического тока. При низком напряжении электрического тока ГР свечения не возникает, а при слишком высоком напряжении возникает угроза пробоя диэлектрика, что крайне нежелательно в экспериментальных исследованиях. Малые частоты электрического тока также могут стать причиной пробоя диэлектрика. Оптимальная нижняя граница частоты электрического тока в кирлианографии принимается равной 500 Гц и зависит от разницы электрических потенциалов между электродом и диэлектриком. Так, для стандартного стеклянного электрода (стекло в качестве диэлектрика) при низких напряжениях электрического тока можно получить характерное ГР свечение при нижнем пределе частоты тока 200 Гц. Верхняя частотная граница электрического тока лежит в пределах 15...20 кГц и зависит от материала электрода. Между нижней и верхней границей находятся два характерных интенсивных пика: при 650 и 7000 Гц. В первом случае (при низкой частоте электрического тока) большую роль играет диэлектрическая проницаемость. Во втором случае (при высокой частоте электрического тока) электрическая проводимость объекта не играет существенной роли, а на первый план выступает собственное электромагнитное поле объекта, которое является неоднородным и не находится в прямой зависимости от электрической проводимости. В качестве электрода может быть использована пластина из твердого полимерного материала (эпоксид, ПЭТФ, хостафан, лавсан), покрытая с одной стороны проводящим электрический ток тонким медным слоем. Функции диэлектрика выполняет полимерный материал. Чтобы не возникало пробоя на краях диэлектрика, слой меди на 10 мм от края электрода удаляется. Обработанный таким образом электрод пригоден для работы с высокими напряжениями электрического тока.

Процесс фотографирования объектов проводится в темной комнате или при красном светофильтре. На диэлектрическую пластину, служащую электродом, создающим поле высокого напряжения, помещается лист чувствительной к излучениям фотобумаги или фотопленки. Исследуемый объект (капли воды различного происхождения) помещается на верх фотопленки. Между исследуемым объектом и диэлектрической пластиной подаются импульсы электрического напряжения от генератора электромагнитного поля.

При высокой напряженности поля в газовой среде пространства между объектом и пластиной развивается газовый разряд (лавинный или скользящий) в виде характерного ГР свечения вокруг объ-

екта — коронного разряда в диапазоне длин волн 380...490 нм и 560...780 нм, засвечивающего чернобелую или цветную фотобумагу или фотопленку. После проявки фотобумаги наиболее яркие места становятся темными, что характерно для процесса фотографирования объектов. Поскольку исследуемый объект касался фотобумаги (окружность в центре), эта область остается не засвеченной.

В Болгарском научно-исследовательском центре медицинской биофизики (НИЦМБ) для визуализации ГР свечения разработан и используется на практике метод цветного коронного спектрального (Кирлианового) анализа на электроде из полимерного материала хостафана, характеризующегося большой электрической прочностью (160...200 кВ/мм). Фотографирование ГР свечения в данной методике является одним из физических методов, при которых качество изображения при использовании фотопленки выше, чем при использовании фотокамеры "Полароид" или цифровых методов ЭВМ. Электрическое напряжение, подаваемое на электрод прибора, составляет 15 кВ при частоте электрического тока 15 кГц. Это упрощает получение ГР изображения и его параметрический анализ. Данный метод в комбинации с ИК спектрометрией был применен в моделировании неравновесных условий с газовым электрическим разрядом, имитирующих первичную атмосферу.

Эксперименты по моделированию первичной атмосферы. Первые эксперименты по моделированию неравновесных условий с газовым электрическим разрядом, имитирующих первичную атмосферу, и электросинтеза органических веществ за счет энергии электрического поля в условиях первичной бескислородной атмосферы, были проведены в 1959 г. С. Миллером (США) [8, 13]. Смесь воды и газов — водорода (H_2), метана (CH_4), аммиака (NH₃) и монооксида углерода (CO), находящаяся в замкнутом сообщающемся сосуде, подвергалась воздействию искровых электрических разрядов при температуре кипения воды; кислород в прибор не допускался. В ходе реакции из исходных неорганических веществ синтезировались органические соединения — альдегиды и аминокислоты. Опыты обнаружили, что 10...15 % углерода перешло в органическую форму. При этом около 2 % углерода детектировалось в виде аминокислот, самым распространенным из которых оказался глицин. Первичный анализ показал наличие в реакционной смеси, полученной после обработки электрическим коронным разрядом, пяти аминокислот. Более полный анализ, проведенный в 2008 г. [14], показал формирование за счет электросинтеза в реакционной смеси 22 аминокислот, содержащих от 5 до 20 атомов в молекуле (рис. 3). Наряду с аминокислотами в реакционной смеси также были об-



Рис. 3. Распределение соединений, полученных в экспериментах С. Миллера, по массе и числу атомов углерода в молекуле (диаграммы построены по данным С. Миллера [9, 10])



Рис. 4. Тонкие пленки органических полимеров, образующихся при искровых электрических разрядах в смеси паров воды (H_2O), аммиака (NH_3), сероводорода (H_2S), серы и золы дрожжей [15]

наружены сахара, липиды и предшественники нуклеиновых кислот — нуклеозиды.

Эксперименты С. Миллера воспроизводились в разных вариациях с комбинированием электрических разрядов, УФ излучения и теплоты. В 1960 г. А. Уилсон [15] при обработке искровым электрическим разрядом паров воды (H_2O) , аммиака (NH_3) , сероводорода (H₂S), серы и золы дрожжей получил более крупные молекулы органических полимеров, содержащих 20 и более атомов углерода. Эти полимеры в водной среде формировали тонкие пленки с площадью поверхности около 1 см², представляющие собой поверхностно-активные вещества, сконцентрированные на поверхности раздела вода-воздух (рис. 4). Предполагается, что эти пленки молекул полимеров, синтезировавшихся на границе между разными фазами, играли важную роль на ранних стадиях эволюции первых организованных мембраноподобных микроструктур — так называемых коарцерватов. Катализатором их образования могла служить сера и ее производные, встречающиеся в породах в форме зерен сульфидов в пиритовых песках.

В реализации эффекта Кирлиан там же, как в экспериментах С. Миллера, создаются неравновесные экстремальные условия с газовым электрическим разрядом, в результате в приграничном тонком слое воздуха толщиной 100 мкм образуются реакционноспособные радикалы, взаимодействующие друг с другом с формированием новых соединений (электросинтез). Такие экстремальные условия имели место в бескислородной атмосфере первичной Земли, состоящей из смеси воды и газов — H_2 , CH_4 , NH_3 и CO, подвергающейся воздействию электрических разрядов (молний) в условиях геотермальной активности.

Как показали наши предыдущие эксперименты, первые живые структуры возникли в теплой и горячей минеральной воде с большим содержанием бикарбонат-ионов (НСО3), ионов щелочных металлов (Na, Ca, Mg и др.) и дейтерия в форме HDO [7]. Подобный состав воды и температура моделировали на электроде Кирлиан-прибора, где в граничном с водой слое воздуха формировался коронный электрический разряд, аналогичный молнии и электростатическому разряду на поверхности органических, а также неорганических образцах различного характера. Исследуемая вода перед помешением на электрод была нагрета до температуры кипения, а затем охлаждена. В результате эксперимента в воде в межэлектродном пространстве формируется подобие организованной структуры размерами 1,2...1,4 мм (рис. 5, см. вторую сторону обложки). В контрольной пробе с водой на электроде структура не организовалась. С увеличением продолжительности газового разряда структура увеличивается в размерах. Этот эксперимент показывает, что при определенных внешних воздействиях (газовый разряд, нагрев) действительно возможна структурная организация воды.

Изучение ГР свечения воды в электрическом поле высокой напряженности и частоты. Воздействие на воду высокочастотного электрического разряда возможно детектировать в виде характерного ГР свечения вокруг капли воды. С физической точки зрения этот процесс характеризуется как процесс неравновесного переноса электрического разряда в примыкающем к объекту исследования ионизированном электрическим полем воздухе. Авторы считают, что возникновение ГР свечения вокруг капли воды может быть объяснено (с учетом энергии электрического поля) изменением (за счет воздействия электрического поля) структуры воды, которая в свою очередь может быть обусловлена межмолекулярными перестройками водородных связей внутри ассоциативных элементов воды. Этот факт может свидетельствовать о том, что вода обладает "информационными" свойствами.

Авторам кажется маловероятным, что жизнь возникла в "хаотической неинформационной" воде. Живые организмы и вода являются сложными, самоорганизующимися системами с характерной структурой. Согласно современным данным, вода является ассоциированной жидкостью, состоящей из отдельных ассоциированных элементов - полиэдрических кластеров общей формулы (H₂O)_n, где n = 3...21, в которых молекулы связаны Вандер-Ваальсовыми, диполь-дипольными и другими силами и взаимодействиями с переносом заряда, включая водородную Н...О-связь [16]. Отличительной особенностью водородной связи является сравнительно низкая прочность; она в 5...10 раз слабее химической ковалентной связи [17]. По энергии водородная связь занимает промежуточное положение между химической связью и Вандер-Ваальсовыми взаимодействиями, удерживающими молекулы в твердой или жидкой фазе. Энергия водородной связи составляет 5...10 ккал/моль, в то время как энергия ковалентной О-Н-связи в воде — 109 ккал/моль. В то же время энергия ковалентной О-Н-связи в 200 раз больше тепловой энергии. Поэтому водородные связи в жидком состоянии относительно слабы и неустойчивы: они могут легко возникать и разрушаться в результате тепловых флуктуаций.

Изменение положения одного структурного элемента (молекулы воды) под действием любого внешнего фактора или изменение ориентации окружающих соседних молекул воды обеспечивает высокую чувствительность структурных элементов воды к различным внешним воздействиям (электромагнитным, тепловым, звуковым полям и др.). Молекулы воды в жидком состоянии в нормальных условиях (1 атм., 22 °С) способны совершать колебательные движения, вращения вокруг своей оси, а также хаотические и направленные перемещения, за счет чего отдельные молекулы могут перемещаться из одного места в другое в объеме воды за счет кооперативных взаимодействий. В результате в водных растворах возможен аутопротолиз, т. е. отрыв протона Н⁺ от одной молекулы воды с последующим перемещением и присоединением H^+ к соседней молекуле H_2O , приводящий к делокализации протона в пределах кластера с образованием ионов гидроксония состава: H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+, H_9O_4^+$ и др. Это свойство объясняет чрезвычайно лабильный, подвижный характер взаимодействия ассоциатов друг с другом.

В математической модели воды предполагается, что вода, состоящая из множества ассоциативных элементов — нейтральных кластеров $(H_2O)_n$ и заряженных кластерных ионов $[(H_2O)]_n^+$ и $[(H_2O)]_n^$ различных типов, способна образовать подобие пространственной квазикристаллической структуры, где *n* в математических расчетах может достигать десятков и даже сотен единиц [17]. Это свойство объясняет чрезвычайно лабильный, подвижный характер электростатического взаимодействия ассоциативных элементов воды друг с другом, за счет которого осуществляется построение структурных элементов воды в ячейки (клатраты) размером до 0,5...1 мкм.

В результате того, что молекулы воды являются полярными диполями, они ориентируются упорядоченно при воздействии электрического поля. При исследовании ГР свечения водных капель было обнаружено, что электрическое свечение связано с полярностью водных молекул и их ориентацией под воздействием внешнего электрического поля. Поляризация — явление, связанное с электромагнитными волнами, когда электромагнитное поле осциллирует (колеблется) в одной определенной плоскости, перпендикулярной направлению распространения волны. У воды высокая диэлектрическая проницаемость, и это определяет ее свойства как растворителя. Фотографии ГР свечения капель воды различного происхождения и степени водоочистки указывают на то, что разная вода по-разному взаимодействует с электрическим полем. Кроме этого вода является источником сверхслабого и слабого переменного электромагнитного излучения. В этом случае возможна индукция соответствующего электромагнитного поля и резонансные эффекты совмещения (суперпозиции) электромагнитных полей, способных изменять структурно-функциональные характеристики биологических объектов, на 70...80 % состоящих из воды. Как показали наши исследования (рис. 6, см. вторую сторону обложки), на характер ГР свечения капель воды в переменном электрическом поле высокого напряжения и частоты оказывает влияние вид воды, способ и уровень водообработки и водоочистки, наличие в воде примесей и другие факторы.

Эксперименты с неравновесным электрическим разрядом в водной среде в комбинации с методом ИК спектрометрии дают возможность лучше прогнозировать условия, при которых зародилась жизнь. Эксперименты показали, что самыми благоприятными для зарождения жизни являются карстовые минеральные воды, взаимодействующие с CaCO₃, а затем морские воды [18-25]. Циркулируя в полостях, микротрещинах и каналах, воды карстовых источников обогащаются Ca(HCO₃)₂, активно взаимодействующим с органическим веществом, и могут содержать информацию о жизни в более поздние геологические периоды. Самоорганизация первичных органических соединений в водной среде поддерживалась геотермальными источниками энергии электрическими разрядами и солнечной активностью.

Авторами были проведены эксперименты по исследованию минеральной, морской и горной воды из Болгарии ИК спектроскопией методом дифференциально неравновесного энергетического спектрального анализа (ДНЭС) (см. таблицу). Также методом ДНЭС были исследованы спектры сока кактуса. Кактус был выбран в качестве модельной системы, потому что растение содержит около 90 масс. % воды. Полученные данные продемонстрировали, что наиболее близким к ИК спектру сока кактуса являлся ИК спектр минеральной воды, контактирующей с СаСО₃ (см. таблицу). ДНЭС-спектры сока растений, минеральной воды и воды карстовых источников, взаимодействующих с CaCO₃, имели значения пиков при -0,1112; -0,1187; -0,1262; -0,1287 и -0,1387 эВ. Подобные пики в ДНЭС-спектре между растительным соком, горной и морской водой детектировались при -0,1362 эВ. ДНЭС-спектр контрольного образца деионизированной воды существенно отличается от ДНЭС-спектра морской, минеральной и горной воды. ИК спектры растительного сока и минеральной воды с концентрацией ионов HCO₃ (1320...1488 мг/л), Ca²⁺ (29...36 мг/л) и рН = 6,85...7,19 имеют локальные максимумы при длинах волн $\lambda = 8,95; 9,67; 9,81; 10,47$ и 11,12 мкм. Локальные максимумы в ИК спектрах между растительным соком и морской водой детектируются при 9,10 мкм. Локальные максимумы, полученные методом ИК спектроскопии при 9,81 мкм (1019 см⁻¹) и 8,95 мкм (1117 см⁻¹) расположены на спектральной кривой локального максимума 9,7 мкм (1031 см⁻¹). С помощью метода ДНЭС были получены следующие данные — 8,95; 9,10; 9,64; 9,83; 10,45; 11,15 мкм (длина волны λ) или 897; 957; 1017; 1037; 1099; 1117 см⁻¹ (волновое число *k*) (см. таблицу).

Характеристики спектров (ДНЭС-метод) воды различного происхождения

Энергия	водородных свя	Плица	Волновое	
Сок кактуса	Минераль- ная вода "Рупите"	Морская вода	длина волны λ, мкм	число <i>k</i> , см ⁻¹
0,1112	0,1112	_	11,15	897
0,1187	0,1187	—	10,45	957
0,1262	0,1262	—	9,83	1017
0,1287	0,1287	—	9,64	1037
0,1362	_	0,1362	9,10	1099
0,1387	0,1387	—	8,95	1117

Примечание: функция распределения по энергиям f измеряется в электронвольтах. Показано при каких значениях E (эВ) наблюдаются самые большие локальные максимумы этой функции.



Рис. 7. Дифференциально-неравновесный энергетический спектр (ДНЭС-спектр) воды в различных экспериментальных условиях: деионизированная вода, хим. чистота — 99,99 %, рН — 6,5...7,5, общая минерализация — 400 мг/л, удельная электропроводность — 10 мк · См/см (f — функция распределения по энергиям; k — волновое число; λ — длина волны)

Методом Фурье ИК спектроскопии был измерен другой важный параметр — средняя энергия $(\Delta E_{\text{H...O}})$ водородных Н...О-связей между молекулами H₂O в процессе формирования кластерных ассоциатов формулы (H₂O)_n, составляющие — 0,1067 ± 0,0011 эВ, что совпадает с основным пиком в ДНЭС-спектре воды (рис. 7). При изменении температуры воды средняя энергия водородных Н...О связей в ассоциатах молекул H₂O изменяется. Проведенный ИК спектральный анализ (метод ДНЭС) образцов воды показал процесс ориентации (структурирования) молекул воды в результате поляризации водных кластеров, что видно из ДНЭС-спектра воды в различных экспериментальных условиях.

Согласно полученным экспериментальным данным при изменении температуры воды средняя энергия водородных Н...О связей в ассоциатах молекул Н₂О изменяется. Эти данные свидетельствуют о том, что возникновение жизни зависит как от структуры и свойств воды, так и от внешних факторов — температуры и значения рН. Данным условиям наиболее лучше удовлетворяет взаимодействующая с CaCO₃ минеральная вода. Затем по качеству следует горная вода. В теплых и горячих минеральных водах пики в ДНЭС-спектре более выражены по сравнению с пиками, полученными в той же воде с более низкой температурой. Это показывает на большую энергию для сохранения самоорганизованных структур во времени. Спектральный диапазон находился в среднем ИК диапазоне 8...14 мкм. Предполагается, что существует окно прозрачности земной атмосферы для электромагнитного излучения в среднем ИК диапазоне. В этом интервале энергия излучается от Солнца к Земле и от Земли в окружающее пространство. Исходя из этих данных, можно сделать вывод, что вероятность происхождения жизни является наибольшей в теплой и горячей минеральной воде с определенной структурой.

Заключение

Полученные данные свидетельствуют о возможной применимости эффекта Кирлиан в моделировании неравновесных условий с газовым электрическим разрядом, имитирующих первичную гидросферу. В результате этого процесса в приграничном тонком слое воздуха толщиной 100 мкм происходит образование реакционноспособных радикалов, взаимодействующих друг с другом с формированием новых соединений. Такие экстремальные условия имели место в бескислородной гидросфере первичной Земли, состоящей из смеси воды и газов — H₂, CH₄, NH₃ и CO, подвергающейся воздействию электрических разрядов (молний). В ходе экспериментов показано, что наиболее благоприятными для зарождения жизни являются горячие минеральные воды, взаимодействующие с CaCO₃.

Список литературы

1. Кирлиан С. Д. Метод фотографирования объектов в высокочастотном электрическом разряде. Авт. свид. СССР. 1949. № 106401.

2. Antonov A., Yuskeselieva L. Research of water drops with high-frequency electric discharge (Kirlian) effect // Bulgarian Academy of Science. 1968. V. 21, N. 5. P. 34–36.

Antonov A., Yuskesselieva L. Selective high frequency discharge (Kirlian effect) // Acta Hydrophysica. 1985. P. 29–30.
 Gudakova G. Z. Study of parameters of gas discharge glow

 Gudakova G. Z. Study of parameters of gas discharge glow microbiological cultures // Journal for Applied Spectroscopy.
 1988. V. 49, N. 3. P. 56–59.
 Lapitskiy V. N., Pesotskaya L. A. Estimation of influence

Lapitskiy V. N., Pesotskaya L. A. Estimation of influence of schungite room on the state of human health by the method of Kirlian // Scientific Paper. 2012. N. 11. P. 1–7.
 Skarja M., Berden M., Jerman I. The influence of ionic com-

6. **Skarja M., Berden M., Jerman I.** The influence of ionic composition of water on the corona discharge around water drops // Journal of Applied Physics. 1988. V. 84, N. 5. P. 2436–2442.

7. Игнатов И., Мосин О. В. Изотопный состав воды и ее температура в процессе происхождения жизни и живой материи // Науковедение. 2013. № 1. С. 1—16.

8. Lazcano A., Bada J. L. The 1953 Stanley L. Miller experiment: fifty years of prebiotic organic chemistry // Origin of Life and Evolution of Biospheres. 2004. V. 33 (3). P. 235–242.

9. Игнатов И., Мосин О. В. Эффект Кирлиан в изучении свойств биологических объектов и воды // Биомедицинская радиоэлектроника. 2012. № 12. С. 13—21.

10. **Ignatov I., Tsvetkova V.** "Informationability" of water, Kirlian (electric images) of different types of water. Hanover: Euromedica. 2011. P. 62–65.

11. **Marinov M., Ignatov I.** Color Kirlian spectral analysis. Color observation with visual analyzer. Hanover: Euromedica. 2008. P. 57–59.

12. **Pehek J. O., Kyler H. J., Faust D. L.** Image modulatic corona discharge photography // Science. 1976. V. 194 (4262). P. 263–270.

13. **Miller S. L.** A production of amino acids under possible primitive earth conditions // Science. 1953. V. 117 (3046). P. 528–529.

14. Johnson A. P., Cleaves H. J., Dworkin J. P., Glavin D. P., Lazcano A., Bada J. L. The Miller volcanic spark discharge experiment // Science. 2008. V. 322 (5900). P. 404–412.

15. Wilson A. T. Synthesis of macromolecules // Nature. 1960. V. 188. P. 1007–1009.

16. **Мосин О. В., Игнатов И.** Структура воды // Химия. 2011. № 11. С. 24—27.

17. **Игнатов И., Мосин О. В.** Изотопный состав воды и ее температура в процессе происхождения жизни и живой материи // Научное обозрение. 2013. № 1. С. 17–27.

18. **Ignatov I.** Which water is optimal for the origin (generation) of life? Hanover: Euromedica. 2010. P. 34–37.

19. **Ignatov I.** Origin of life and living matter in hot mineral water. Conference on the Physics, Chemistry and Biology of water. New York: Vermont Photonics. USA. 2012. 115 p.

20. **Ignatov I., Mosin O. V.** Structural mathematical models describing water clusters // Mathematical theory and modeling. 2013. V. 3, N. 11. P. 72–87.

21. **Ignatov I., Mosin O. V.** Modeling of possible processes for origin of life and living matter in hot mineral and seawater with deuterium // Journal of environment and earth science. 2013. V. 3, N. 14. P. 103–118.

22. **Ignatov I., Mosin O. V.** Origin of life and living matter in hot mineral water // Naukovedenie. 2013. N. 2. P. 1–19. URL: http://naukovedenie.ru/PDF/04tvn213.pdf

23. Мосин О. В., Игнатов И. Изотопные эффекты дейтерия в клетках бактерий и микроводорослей при росте на тяжелой воде (D_2O) // Вода: химия и экология. 2012. № 3. С. 83—94.

24. Мосин О. В., Игнатов И. Изучение изотопных эфектов тяжелой воды (D_2O) в биологических системах на примере клеток прокариот и эукариот // Биомедицина. 2012. Т. 1, № 1–3. С. 31–50.

25. **Ignatov I., Mosin O. V.** Possible processes for origin of life and living matter with modeling of physiological processes of bacterium Bacillus subtilis as model system in heavy water // Journal of Natural Sciences Research. 2013. V. 3, N. 9. P. 65–76.

Ignatov I. I., Director, Scientific Research Center of Medical Biophysics, Sofia, Bulgaria, e-mail: mbioph@dir.bg, **Mosin O. V.**, Research Associate, Moscow State university of applied biotechnology, Russia, e-mail: mosin-oleg@yandex.ru

Color Coronal Kirlian Spectral Analysis in Modeling of Non-Equilibrium Conditions with the Gas Electric Discharges, Simulating Primary Atmosphere

Data on the possibility of applying the Kirlian effect in modeling of non-equilibrium conditions with gas electric discharge simulating primary atmosphere are submitted. The physical basis and technique of visualization of gas discharge glow in alternating electric fields of high electrical voltage and frequency (Kirlian effect) are presented. We submitted data on research by colour coronal spectral Kirlian analysis and IR-spectroscopy water samples of various origin and various degree of water purification and water processing, and also samples of hot mineral, sea and mountain water from various sources of Bulgaria. It was measured the average energy of hydrogen bonds between H_2O molecules in the process of cluster formation compiles $-0,1067 \pm 0,0011$ eV.

Keywords: Color coronal Kirlian spectral analysis, IR-spectrometry, primary atmosphere, water, origin of life

References

1. **Kirlian S. D.** Metod fotografirovaniya ob'ektov v vysokochastotnom elektricheskom razrjade. Avt. svid. SSSR. 1949. N. 106401.

 Antonov A., Yuskeselieva L. Research of water drops with high-frequency electric discharge (Kirlian) effect // Bulgarian Academy of Science. 1968. V. 21, N. 5. P. 34–36.
 Antonov A., Yuskesselieva L. Selective high frequency dis-

Antonov A., Yuskesselieva L. Selective high frequency discharge (Kirlian effect). *Acta Hydrophysica*. 1985. P. 29–30.
 Gudakova G. Z. Study of parameters of gas discharge

4. Gudakova G. Z. Study of parameters of gas discharge glow microbiological cultures. *Journal for Applied Spectroscopy.* 1988. V. 49, N. 3. P. 56–59.
5. Lapitskiy V. N., Pesotskaya L. A. Estimation of influ-

5. Lapitskiy V. N., Pesotskaya L. A. Estimation of influence of schungite room on the state of human health by the method of Kirlian. *Scientific Paper*. 2012. N. 11. P. 1–7.

6. Skarja M., Berden M., Jerman I. The influence of ionic composition of water on the corona discharge around water drops. *Journal of Applied Physics*. 1988. V. 84, N. 5. P. 2436–2442.

7. **Ignatov I., Mosin O. V.** Izotopnyj sostav vody i ee temperatura v processe proishozhdenya zhizni i zhivoj materii. *Naukovedenie.* 2013. N. 1. P. 1–16.

8. Lazcano A., Bada J. L. The 1953 Stanley L. Miller experiment: fifty years of prebiotic organic chemistry. *Origin of Life and Evolution of Biospheres.* 2004. V. 33 (3). P. 235–242.

9. Ignatov I., Mosin O. V. Effekt Kirilan v izuchenii svojstv biologicheskih ob'ektov i vody. *Biomedicinskaya radiojele-ktronika*. 2012. N. 12. P. 13–21. 10. Ignatov I., Tsvetkova V. "Informationability" of water,

10. **Ignatov I., Tsvetkova V.** "Informationability" of water, Kirlian (electric images) of different types of water. Hanover: Euromedica. 2011. P. 62–65.

11. **Marinov M., Ignatov I.** Color Kirlian spectral analysis. Color observation with visual analyzer. Hanover: Euromedica. 2008. P. 57–59.

12. Pehek J. O., Kyler H. J., Faust D. L. Image modulatic corona discharge photography. *Science*. 1976. V. 194 (4262). P. 263–270.

13. **Miller S. L.** A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science*. 1953. V. 117 (3046). P. 528–529.

14. Johnson A. P., Cleaves H. J., Dworkin J. P., Glavin D. P., Lazcano A., Bada J. L. The Miller volcanic spark discharge experiment. *Science*. 2008. V. 322 (5900). P. 404-412.

15. **Wilson A. T.** Synthesis of macromolecules. *Nature*. 1960. V. 188. P. 1007–1009.

16. Mosin O. V., Ignatov I. Struktura vody. *Himija*. 2011. N. 11. P. 24–27.

17. **Ignatov I., Mosin O. V.** Izotopnyj sostav vody i ee temperatura v processe proishozhdeniya zhizni i zhivoj materii. *Nauchnoe obozrenie.* 2013. N. 1. P. 17–27.

18. **Ignatov I.** Which water is optimal for the origin (generation) of life? Hanover: Euromedica. 2010. P. 34–37.

19. **Ignatov I.** Origin of life and living matter in hot mineral water. Conference on the Physics, Chemistry and Biology of water. New York: Vermont Photonics. USA. 2012. 115 p.

20. **Ignatov I., Mosin O. V.** Structural mathematical models describing water clusters. *Mathematical theory and modeling.* 2013. V. 3, N. 11. P. 72–87.

21. **Ignatov I., Mosin O. V.** Modeling of possible processes for origin of life and living matter in hot rmneral and seawater with deuterium. *Journal of environment and earth science*. 2013. V. 3, N. 14. P. 103–118.

22. **Ignatov I., Mosin O. V.** Origin of life and living matter in hot mineral water. *Naukovedenie*. 2013. N. 2. P. 1–19, URL: http://naukovedenie.ru/PDF/04tvn213.pdf

23. **Mosin O. V., Ignatov I.** Izotopnye jeffekty dejteriya v kletkah bakterij i mikrovodoroslej pri roste na tyazheloj vode (D2O). *Voda: ximiya i jekologiya.* 2012. N. 3. P. 83–94.

24. **Mosin O. V., Ignatov I.** Izuchenie izotopnyh efektov tyazheloj vody (D2O) v biologicheskih sistemah na primere kletok prokariot i eukariot. *Biomedicina*. 2012. V. 1, N. 1–3. P. 31–50.

25. **Ignatov I., Mosin O. V.** Possible processes for origin of life and living matter with modeling of physiological processes of bacterium *Bacillus subtilis* as model system in heavy water. *Journal of Natural Sciences Research*. 2013. V. 3, N. 9. P. 65–76.

Материаловедческие И TEXHONOL SCIENCE OF MATERIALS и технологические основы МНСТ AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

УДК 544.5

Е. С. Горнев^{1, 2}, д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр., e-mail: egornev@mikron.ru, **С. И. Янович**¹, гл. специалист, e-mail: syanovich@mikron.ru

¹ Научно-исследовательский институт молекулярной электроники

² Московский физико-технический институт (государственный университет)

ПРОЦЕСС РЕАКТИВНО-ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ КОНТАКТНЫХ ОКОН В СМЕСИ НА ОСНОВЕ С $_4$ F $_8$ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ МЕНЕЕ 0,25 мкм

Поступила в редакцию 04.03.2014

Настоящая работа призвана показать, что при реактивно-ионном травлении в классических реакторах с вращающимся магнитным полем и использованием C₄F₈ в качестве основного травящего агента для травления контактных окон в технологических процессах создания интегральных схем с минимальными элементами от 0,25 мкм и менее не только применима, но и демонстрирует улучшение анализируемого процесса в отношении элементов с меньшими размерами. Кроме того, представленные в статье исследования могут быть полезны с методологической точки зрения при описании других процессов травления.

Ключевые слова: реактивно-ионное травление, C_4F_8 , 0,25 мкм, контактные окна, contacts, sub-quarter micron, MERIE

Введение

Конструктивно-технологические аспекты формирования субмикрометровых транзисторных структур накладывают целые комплексы взаимосвязанных требований как к физическим элементам субмикрометровых интегральных схем (ИС), так и к процессам их формирования [1]. Минимальные размеры элементов современных микросхем уже давно шагнули в субмикрометровую область. Чтобы обеспечить надежный перенос изображения на пластину, используют фоторезисты для излучения, лежащего в области глубокого ультрафиолета (ГУФ) [2]. Для воспроизводимого переноса требуется использование специальных антиотражающих покрытий (АОП), чтобы подавить паразитную засветку фоторезистов отраженным светом с одной стороны, а также чтобы защитить ГУФ-фоторезисты от так называемого "отравления" нижележащими слоями структуры ИС. Использование этих дополнительных АОП вынуждает применять специальные дополнительные процессы для удаления этих пленок перед непосредственным травлением функциональных слоев ИС [3]. Однако так как они легко встраиваются в процессы травления как дополнительная стадия в многостадийной последовательности, то в настоящей работе мы не будем касаться проблемы удаления АОП. Проблемы удаления АОП должны быть рассмотрены отдельно. Сейчас же мы хотели бы остановить внимание на процессе формирования контактных окон как единого процесса.

Традиционно реактивно-ионное травление диэлектриков, избирательное по отношению к нижележащим слоям кремния и силицидов металлов, базируется на применении смесей фторуглеродных соединений типа C₂F₆, C₃F₈ [4] или C₄F₈. Однако для технологий с субмикрометровыми размерами предпочтительней использовать последнее соединение, так как при этом образование радикалов фтора, ответственных за травление кремния, оказывается на порядок ниже. Поэтому рассмотрение процессов травления межслойного диэлектрика было ограничено рассмотрением процесса в плазме газовой смеси с использованием C₄F₈ в качестве базового компонента. Целью настоящей работы является демонстрация возможностей процессов травления контактных окон с использованием С₄F₈ в отношении технологий изготовления ИС с минимально допустимыми размерами элементов топологии 0,25 мкм и менее.

Эксперимент

Для экспериментов использовали пластины диаметром 200 мм со структурой, имитирующей межслойный изолирующий диэлектрик, исполь-

зуемый в производстве логических и коммуникационных приборов по технологии с минимально допустимыми размерами элементов топологии 0,25 мкм. Изолирующий диэлектрик состоял из слоя нелегированного оксида кремния толщиной 0,20 мкм, осажденного в реакторе плазмы высокой плотности, поверх которого наносился слой фосфоросиликатного стекла (ФСС) толщиной 0,8 мкм или 0,5 мкм. ФСС осаждался в плоском реакторе осаждения из газовой фазы при пониженном давлении термическим разложением тетраметоксисилана в присутствии паров PCl₃. Концентрация фосфора в пленке составляла 4 %. Разные толщины ФСС симулировали области изолирующего диэлектрика над истоками транзисторов (0,8 мкм) и над затворами (0,5 мкм). Для имитации затворов диэлектрические слои наносились на силицид вольфрама. Для определения скоростей травления использовались слои толщиной 1,8 мкм. Фоторезистивная маска (ФРМ) формировалась из фоторезиста UV6 (Shipley) толщиной 0,74 мкм с подслоем органического АОП AR3 (Shipley) толщиной 60 нм. Экспозиция проводилась слоем контактных окон. Общая площадь экспозиции составляла 0.87 % от общей плошади пластины. Шаблон для ГУФ-фотолитографии с фазоинверторами содержал области, ориентированные на различные размеры контактных окон: 0,40; 0,34; 0,32; 0,30; 0,28; 0,26 и 0,24 мкм. Процесс формирования ФРМ был оптимизирован на наиболее точный перенос размера 0,32 мкм. Следует отметить, что при этом остальные размеры передавались с некоторым искажением размеров: большие увеличивались, меньшие становились еще меньше. Травление пластин проводили в двухэлектродной системе реактивноионного травления с магнитным полем (MERIE). Разряд возбуждался на частоте 13,56 МГц, магнитное поле формировалось кольцом из 32 постоянных магнитов, диполи которых располагались таким образом, чтобы формировать градиент магнитного поля вдоль одного диаметра. Частота вращения магнитного кольца составляла 20 мин $^{-1}$ [5].

Для травления пластин использовали промышленный процесс формирования контактных окон, включающий удаление слоя органического АОП и последующее травление слоя диэлектрика. АОП удалялся с газовой смеси $CF_4/O_2/Ar$ при общем давлении 7,7 Па и мощности, подводимой в разряд, 1100 Вт. Селективное по отношению к кремнию и силициду вольфрама травление слоев оксида кремния проводили в четырехкомпонентной смеси, включающей C_4F_8 , кислород, моноокись углерода и аргон, при общем давлении 6,0 Па и мощности разряда 1500 Вт.

После травления фоторезист удалялся в потоке кислорода, возбужденного УВЧ излучением, при температуре 250 °C, после чего следовала традиционная жидкостная химическая обработка. Все

измерения проводили промышленным оборудованием, используемым для серийного производства ИС. Для оптических измерений толщины слоев использовали OptiProbe 3260i, а для измерения линейных размеров — электронный микроскоп Hitachi S8840. Достоверность измерений была подтверждена с помощью дополнительных исследований изображений сечений структур, полученных на исследовательском электронном микроскопе Hitachi 4500. Он же использовался для исследования профилей структур после травления.

Результаты

Скорость травления оксида кремния. Эксперименты проводили с двумя типами диэлектриков: нелегированным оксидом кремния, полученным пиролитическим разложением тетраэтоксисилана (ТЭОС), и фторированным оксидом. Из рис. 1 видно, что скорости травления обоих оксидов имеют однотипную тенденцию по отношению к размерам вскрываемых окон. На рис. 2 представлены изображения поперечных сечений структур с раз-



Рис. 1. Скорость травления ТЭОС-оксида и фторированного оксида в зависимости от размера окон

Рис. 2. Сравнительный вид глубины травления и наклона боковых стенок окон разного размера, вытравленных в пленке ТЭОСоксида. Время травления — 3 мин

Рис. 3. Селективности травления оксида кремния по отношению к кремнию и силициду вольфрама в зависимости от размера вскрываемых окон

личными размерами окон, которые хорошо иллюстрируют увеличение скоростей травления при переходе к большим размерам вскрываемых окон. Это находится в соответствии с общепринятой характеристикой процессов плазменного травления структур с большим отношением глубины к ширине окна, строящейся на оценке доставки травителя и отвода продуктов реакции. В отношении изменения линейных размеров окон скорость травления меняется практически линейно.

Некоторое искажение от линейности в области малых размеров объясняется недостаточным проявлением окон с размерами меньше номинальных. Об особенностях переноса разных размеров в едином процессе мы уже упоминали ранее.

Селективность. Процесс вскрытия контактных окон отличается от остальных процессов травления прежде всего тем, что вскрываемая область очень мала и составляет от 0,1 до 3,0 % в зависимости от типа изделия и слоя окон. Максимальной площадью, как правило, обладают слои контактных окон первого уровня в регулярных структурах. На рис. 3 представлены зависимости селективности травления оксида по отношению к кремнию и силициду вольфрама. Полученные зависимости очень хорошо согласуются с результатами, опубликованными в работе [4].

Кроме этого следует также отметить, что различий между областями без рисунка и областями с плотным расположением элементов в отношении скорости стравливания фоторезиста зафиксировано не было. Причина, вероятно, кроется в том, что поверхность фоторезиста в одинаковой степени подвержена воздействию как заряженных, так и нейтральных частиц плазмы, независимо от плотности расположения окон. В отличие от фоторезиста селективность к нижележащим слоям заметно возрастает при уменьшении линейных размеров окон. Это объясняется проявлением эффекта глубокой канавки с большим отношением глубины к ширине. Если плотность потока заряженных частиц практически очень мало зависит от размера окон и плотности их расположения, то для нейтральных частиц существенно, из какого телесного угла они достигают дна травящегося окна. Для малых окон этот телесный угол существенно меньше, поэтому число нейтральных частиц, достигающих дна, в случае меньших размеров будет также намного меньше.

Таким образом, в случае, когда нейтральные радикалы, достигающие дна, ответственны либо за рекомбинацию частиц-ингибиторов травления, либо непосредственно за травление материала подложки (в нашем случае это кремний и силицид вольфрама), селективность будет увеличиваться при уменьшении линейных размеров. Следовательно, с точки зрения селективности к материалам подложки рассматриваемый в настоящей статье процесс травления контактных окон проявляет себя даже лучше в отношении следующего поколения технологии.

Контроль размеров. Отдельно следует рассмотреть точность переноса размеров окон с ФРМ на слой изолирующего диэлектрика. Из рис. 4 явственно видно, что процесс вскрытия контактных окон в означенной газовой смеси обладает почти линейной зависимостью изменения линейных размеров контактов от размера контактных окон по маске.

Коэффициент линейности равен примерно -0,4, т. е., при большем размере контактного окна в ФРМ уменьшение размера дна непосредственно в контактном окне будет более существенным. Частично этот эффект объясняется образованием уступа в процессе вскрытия АОП. Изображение разреза маски контактных окон разного размера, приведенное на рис. 5, наглядно это иллюстрирует. Дополнительным фактором может считаться и изменение наклона боковых стенок окон.

Рис. 5. Вид разреза маски контактных окон 0,32 мкм (слева) и 0,40 мкм (справа) после вскрытия слоя АОП

Рис. 6. Зависимость угла наклона боковых стенок контактных окон от размера окон

Тем не менее, улучшение точности переноса размеров окон для меньших размеров снова говорит в пользу процесса на базе газовой смеси $C_4F_8/CO/O_2/Ar$ при переносе его на следующие уровни технологии.

Профиль травления. Профиль боковых стенок формируемых контактных окон также зависит от размера. При уменьшении линейных размеров наклон боковых стенок стремится к нормали, а при увеличении становится более пологим. Наклон боковых стенок определяется равновесием между процессами полимеризации на стенках окон и распылением полимера во время травления. Плотность потока бомбардирующих ионов не зависит от размеров окон, в то время как поток радикалов на стенку контактного окна определяется телесным углом, под которым стенка контактного окна может быть доступна нейтральным частицам. Следует учитывать и еще один эффект, оказывающий влияние на формируемый профиль. Это ступенька остатков АОП, формирующаяся при вскрытии слоя АОП перед началом травления собственно слоя изолирующего диэлектрика (рис. 5). Такая ступенька экранирует периферию контактного окна на начальном этапе травления, но по мере удаления остатков АОП открытая область окна расширяется. Таким образом, появляется фактор, влияющий на наклон боковых стенок формируемого контактного окна, независимый от влияния нейтральных частиц в травящей плазме. Была отмечена зависимость угла наклона боковой стенки окна от линейных размеров элементов: отклонение от вертикали увеличивается с ростом размера окна (рис. 6). Влияние такого эффекта возможно уменьшить с помощью применения иного процесса вскрытия АОП непосредственно перед реактивно-ионным травлением диэлектрика, как, например, представлено в работе [6], но это выходит за рамки рассматриваемой в настоящей работе темы.

Заключение

Процесс травления контактных окон в системах MERIE с использованием газовой смеси $C_4F_8/CO/O_2/Ar$ был охарактеризован в отношении его чувствительности к топологическим размерам вскрываемых контактных окон. Обнаружено, что с уменьшением размера окон скорость травления слоев несколько снижается, однако при этом существенно растет избирательность травления по отношению к вскрываемым слоям кремния и силицида вольфрама. Особенности формирования контактных окон, присущие выбранному процессу в системах MERIE, на основе смеси $C_4F_8/CO/O_2/Ar$ таковы, что размер сформированного светлого элемента (контактного окна) всегда уменьшается по сравнению с размером на фоторезистивной маске. Однако при уменьшении размеров контактных окон такое изменение размеров существенно снижается. Изменение наклона боковых стенок контактных окон зависят от двух факторов: от собственно процесса травления диэлектрика в смеси $C_4F_8/CO/O_2/Ar$ и от процесса вскрытия АОП. В совокупности же обнаруженные особенности демонстрируют перспективы дальнейшего применения рассмотренного процесса для технологий с проектными нормами существенно меньше 0,25 мкм.

Список литературы

1. **Красников Г. Я.** Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП транзисторов. Изд. 2-е, исправленное. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2011.

2. **Waldo W.** Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Nechnology and Applications / Ed. W. B. Glendinning and J. N. Helbert. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U. S. A., 1991. 331 p.

3. Gupta S., Vicente M. US Patent 5910453, 1999.

4. Красников Г. Я., Гущин О. и др. Способ плазменного травления контактных окон в изолирующих и пассивирующих слоях диэлектриков на основе кремния. Патент на изобретение RUS 2024991 11.08.1992.

5. **Ianovitch S.** Extendibility of C_4F_8 based contact etch in MERIE etcher for Subquarter-Micron ULSI Technology // 198th Meeting of The Electrochemical Society, Phoenix, Arizona, USA, October 22–27, 2000. Abstract #826. 2000. V. 2.

6. **Yanovich S.** et al. Overcome the challenge of CD-bias with organic bottom antireflection coating removal process // Proceedings of the society of photo-optical instrumentation engineers (SPIE). 2007. V. 6519. P. 51934.

E. S. Gornev, Chief Researcher, Molecular Electronics Research Institute Joint Company ("MERI", JSC), **S. I. Yanovich**, Chief Spesialist, e-mail: syanovich@mikron.ru, Moscow Institute of Physics and Technology (State University)

Sub-Quarter Micron Process Node Contacts Reactive Ion Etching with C₄F₈ Based Gas Mixtures

The target of this paper is to demonstrate that application of magnetically enhanced reactive ion etching (MERIE) process at classical process reactors with rotating magnetic field and based on C_4F_8 as principal component of etching gas mixture for contact holes etch can be successfully used for process nodes of quarter micron and below. Furthermore the paper demonstrates even improvements of analyzed process in respect of smaller sizes of elements etched. Besides this the research presented might be useful as methodology for some different etching processes characterization.

Keywords: MERIE, C_4F_8 , sub-quarter micron, contacts

References

1. **Krasnikov G. Ya.** Konstruktivno-tekhnologicheskiye osobennosti submikronnykh MOP tranzistorov, Izd. 2-e, ispravlennoye. M.: TEKHNOSFERA, 2011.

2. **Waldo W.** Handbook of VLSI Microlithography / Ed. by W. B. Glendinning and J. N. Helbert, 1991. 331 p.

3. Gupta S., Vicente M. US Patent 5910453, 1999.

4. **Krasnikov G. Ya., Gushchin O.** i dr. Sposob plazmennogo travleniya kontaktnykh okon v isoliruyushchikh i passiviruyushchikh sloyakh dielektrikov na osnove kremniya. Patent na izjbreteniye RUS 2024991 11.08.1992.

5. **Ianovitch S.** Extendibility Of C_4F_8 Based Contact Etch In MERIE Etcher For Subquarter-Micron ULSI Technology. 198th Meeting of The Electrochemical Society, Phoenix, Arizona, USA, October 22–27. 2000. Abstract #826. 2000. V. 2.

6. Yanovich S. et al. Overcome the challenge of CD-bias with organic bottom antireflection coating removal process. *Proceedings of the society of photo-optical instrumentation engineers* (SPIE). 2007. V. 6519. P. 51934.

УДК 537.9

А. Ф. Белянин¹, д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр., **М. И. Самойлович**¹, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. лаб., e-mail: samoylovich@technomash.ru, **В. В. Борисов**², ведущий программист

¹ Центральный научно-исследовательский технологический институт "Техномаш", г. Москва

² Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына

Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АВТОЭМИССИОННЫХ КАТОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Поступила в редакцию 05.03.2014

Рассмотрены особенности формирования углеродных пленок методом тлеющего разряда. Изучены состав и строение углеродных пленок с использованием электронной микроскопии, спектроскопии ИК и комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифрактометрии. Изучено влияние термообработки на строение углеродных пленок и вольт-амперные характеристики автоэмиссионных катодов на их основе.

Ключевые слова: углеродные пленки, автоэмиссионные катоды, спектроскопия комбинационного рассеяния света

Введение

Перспективы использования (в основном в виде пленок) материалов на основе углерода (графит, алмаз, алмазоподобный углерод и др.), связывают с микроэлектроникой: создание радиационно стойких полупроводниковых приборов, высокотемпературной электроники, интегральных схем со сверхвысокой плотностью элементов, сверхбыстродействующих интегральных схем, плоских дисплеев и других устройств [1—4]. Активно ведутся работы в области создания устройств эмиссионной электроники, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками, на основе слоистых ненакаливаемых (автоэмиссионных) катодов, содержащих слои, включающие кристаллические и некристаллические упорядоченные фазы углерода (графен, углеродные нанотрубки и др.) [2—5]. В настоящее время применяют десятки методов формирования пленок углеродных материалов, используемых при изготовлении автоэмиссионных катодов [6—11]. Наиболее перспективными для создания автоэмиссионных катодов считаются углеродные пленки, сформированные, преимущественно, пластинчатыми формами кристаллитов графита, которые в литературе часто называют углеродными наностенками (carbon nanowalls) [2, 8, 12].

Целью настоящей работы является изучение влияния условий получения на состав и строение углеродных пленок, что определяет характеристики автоэмиссионных катодов на их основе.

Получение углеродных пленок

Углеродные пленки получали из газовой фазы методом тлеющего разряда с использованием специально разработанной установки [7]. Применяли подложки из Si{110} марки КДБ-10 толщиной 0,5 мм. Предварительно на подложке создавали затравочные центры. В одном варианте при температуре 750 °С для создания центров нуклеации использовали бомбардировку ионами Н⁺ и С_хН⁺_v (ВЧ-разряд — 13,56 МГц, 40[°]Вт, 20 мин), образующимися в СВЧ плазме (H₂ + (8...10) об. % CH₄, давление 6,6 \cdot 10³ Па). В других вариантах затравочные частицы в виде наноалмазов размером 5...7 нм наносили на подложку из водного (0,1 %) коллоидного раствора распылением в камере ультразвукового аэрозольного генератора. Для увеличения объема углеродной пленки применяли подложки из пористого кремния, на котором пленки формировали без предварительного создания затравочных центров. Пористый кремний получали травлением каналов в глубь поверхности (диаметр каналов составлял ~0,8 мкм, глубина — ~10 мкм, плотность каналов — $\sim 4,5 \cdot 10^5$ мм⁻²). Пленки формировали при следующих параметрах [7]:

- рабочий газ1,5...4 об. % $CH_4 + H_2$; давление газа> $10^4 \ \Pi a$;
- •

Перед началом процесса формирования пленок подложки с нанесенными затравочными частицами обрабатывали в H2-плазме. Подложки размещали на водоохлаждаемом неподвижном подложкодержателе из Мо, который одновременно служил анодом и располагался на расстоянии в 30 мм от катода из Мо. Отжиг полученных образцов проводили на воздухе при температурах до 625 °C в трубчатой печи.

Строение пленок

Строение поверхностей формирования и поперечного сечения углеродных пленок исследовали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Supra 40-30-87. Установле-

Рис. 1. Строение поверхности и поперечного сечения углеродных пленок, сформированных на подложках из Si с гладкой (a) и пористой (б) поверхностью (получен методом РЭМ):

а — сечение подложки (1) и пленки (2); 3 — поверхность углеродной пленки; б сечение массивной (1) и пористой (2) частей подложки

Рис. 2. Строение поверхности и поперечного сечения углеродных пленок (получено методом РЭМ), сформированных на подложках из Si с гладкой (*a—e*; *б* — отдельная пластина) и пористой (г, справа представлен увеличенный выделенный фрагмент) поверхностью

но, что полученные пленки состоят из изогнутых пластинчатых форм кристаллитов графита (или уплощенных по {0001} кристаллитов графита), независимо от наличия или отсутствия затравочных частиц (рис. 1 и 2). Высота пластин графита (толщина пленок) зависит от продолжительности синтеза и составляла 2...10 мкм при скорости осаждения 6 мкм/ч. Пластины, представленные кристаллитами графита пластинчатой морфологии, состоят из слоев графена, число которых уменьшается к краям пластин, не контактирующих с подложкой [9, 12]. Слои в кристаллите располагаются относительно друг друга, образуя гексагональную решетку (укладка ... АВ...) [2, 13]. Декорирование поверхности указанных пластин молибденом (магнетронное распыление) показало ступенчатый характер поверхности пластин с взаимной ориентацией ступеней под углом ~120°, что характерно для послойного роста графитовой фазы [9]. Фазовый состав пленок зависел от параметров процесса формиро-

Рис. 3. ИК спектры поглощения в диапазонах 500...1800 (*a*) и 2700...3400 см⁻¹ (δ) углеродной пленки, сформированной на подложке из Si:

1 — до, 2 — после применения пленки в качестве ненакаливаемого катода в вакуумном диоде при переносе носителей заряда в 1,1 Кл

вания и не зависел от морфологии поверхности подложки. В углеродных пленках, полученных на подложках из пористого Si, наряду с графитовыми изогнутыми пластинами, формировались игольчатые частицы (пластинчатые фазы, свернутые в трубки диаметром 10...50 нм) и равноосные частицы размером 40...50 нм (см. рис. 2, *в*).

Содержание углеводородов и других веществ в углеродных пленках определяли по интенсивности полос ИК спектров поглощения (рис. 3), регистрируемых спектрометром Shimadzu IR Prestige-21 с термостабилизированным детектором DLATGS. ИК спектр неотожженного образца (рис. 3, кривая 1) демонстрирует характерные полосы валентных колебаний С=С, С-Н, С=О, N-Н и С-N групп. Приведенные группы химических связей органических соединений характеризуют состав поверхности пластинчатых форм кристаллитов в пленках, так как после воздействия на пленки нагрева и ионной бомбардировки ИК спектр освобождается от полос (рис. 3, кривая 2), соответствующих указанным соединениям.

Наличие и параметры кристаллических фаз устанавливали с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2500/PC с вращающимся анодом (Си $k\alpha$ -излучение, $\lambda = 0,154178$ нм, шаг 0,01°, непрерывный режим 1°/мин). Рентгеновская дифрактометрия показала, что синтезированные пленки представляют смесь рентгеноаморфных и кристаллических фаз углерода: графит (гексагональная сингония, пространственная группа Р6₃/mmc); алмаз (кубическая сингония, Fd3m); чаоит и карбин (оба гексагональная сингония) (рис. 4). Концентрация графитовой фазы в многофазных углеродных пленках до 95 %, остальных фаз — по 1...5 %. Параметры решетки графита в синтезированных пленках составляют a = 0,2496 нм, c = 0,6725 нм и близки к теоретическим (a = 0,2461 нм, c = 0,6708 нм). Толщина пластин графита (размер кристаллитов или областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения, L_{окр}), рассчитанная по уширению В дифракционных максимумов (0002) на дифрактограммах составляла $L_{\text{окр}} = \lambda/B \cos \theta_{hkl} = 8,9...9,5$ нм (θ_{hkl} — угол дифракции отражения (*hkl*), по которому проводится измерение).

Рентгеновская дифрактометрия не чувствительна к фазам с размерами кристаллитов $L_{\rm okp} < 1$ нм, которые, как известно [4], сохраняют функциональные свойства синтезируемых материалов. Анализ материалов как в кристаллическом, так и в рентгеноаморфном состояниях возможен с использованием спектроскопии комбина-

ционного рассеяния (КР) света, поскольку состав и строение углеродных пленок однозначно отражается в их спектрах КР [14—16]. Спектры КР регистрировали с использованием лазерного (линия 632,8 нм Не-Ne-лазера) микрорамановского спектрометра LabRam HR800 (HORIBA Jobin-Yvon). Типичные спектры КР исследуемых углеродных пленок, состоящих из уплощенных по {0001} кристаллитов графита, представлены на рис. 5, а. На спектрах КР исходных и отожженных углеродных пленок наблюдались интенсивные D- (характеристика дефектности графита), G- (характеристика упорядоченного графита, колебания пар атомов углерода с sp^2 гибридизацией связей) и 2*D*-полосы, расположенные на частотах 1327...1340 см⁻¹ (уширение полосы $\Delta v_{1/2} = 40...50$ см⁻¹); 1576...1592 см⁻¹ ($\Delta v_{1/2} = 30...45$ см⁻¹) и 2652...2672 см⁻¹ ($\Delta v_{1/2} = 60...70$ см⁻¹) соответственно. Также имеются слабые полосы на частотах 233...243, 863...877; 1130...1167; 1612...1627; 2449...2482; 2909...2930 и 3221...3247 см⁻¹. Интенсивность полос на спектрах КР зависела от условий получения, при этом спектры КР пленок характеризуются различным соотношением интенсивностей полос D, G и 2D.

Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма (Си *к*α-излучение) углеродной пленки, сформированной на подложке из Si{110}

Спектры КР углеродных пленок, состоящих как из пластинчатых, так и игольчатых форм кристаллитов, содержат полосы, относящиеся к графиту, которые сравнивали со спектрами КР высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) марки УПВ-1Т. В образцах ВОПГ наблюдаются только две интенсивные полосы — *G* и 2*D* и слабые полосы на частотах 2340, 2465...2486 и 3254 см⁻¹ (рис. 5, *б*-*г*, кривые 1). На спектрах КР слоев графита, отделенных скотчем от ВОПГ, наблюдалось размытие G-полосы, появление слабой Д-полосы (пропорциональной степени разупорядочения графита), а также изменение формы 2*D*-полосы (рис. 5, б-г, кривые 2, 3). Полоса на частотах 2909... 2930 см⁻¹ появляется одновременно с *D*-полосой, и ее интенсивность пропорциональна интенсивности Д-полосы. В зависимости от степени искривления пластин (чешуек) графита полоса 2D меняет форму, отражающую изменения в электронных зонах, соответствующих положениям атомов в решетке [14]. Рис. 5, *б*-*е* показывает значительное изменение формы и интенсивности 2D-полосы для монокристаллического графита по сравнению с углеродными пленками, состоящими из кристаллитов графита пластинчатой морфологии. Отметим, что 2D-полоса графита состоит из двух

2667 D-1338 2D 2D đ 2 OTH. MRTCHCHRINOCTL, OTH. THTCHCHBBOCTI, 62 1167 5 242 239 3 12 83 3 2689 ā 3 100 1000 2000 3000 1000 2000 3000 число, см⁻¹ Bo.T Волн 6) число, см⁻¹ 1530 9690 113 2D1228 INTERCHEMOROCTL, OTH. C.I. Интевсивность, отн. ед 1114 즲 ą 2800 3000 3200 2600 2550 2610 2670273027902400 Волновое число, см⁻¹ 2) Волн 802 MBC/30, CM⁻¹ 6)

а — углеродных пленок, сформированных на подложках из Si (1, 2 — различные условия осаждения); δ — высокоориентированного пиролитического графита ВОПГ (1); пленок графита, отделенных скотчем от ВОПГ (2, 3); углеродной пленки, сформированной на подложке из Si (4); *в*, *г* — участки спектров, приведенных на рис. δ , в области частот 2300...3400 см⁻¹ и 2560...2800 см⁻¹; на рис. *г* представлены функции распределения Лоренца (5, δ), аппроксимирующие в сумме кривую (1)

компонентов — $2D_1$ и $2D_2$ (рис 5, *г*, кривые 5, 6), интенсивность которых пропорциональна интенсивности полосы *G* [14], а также ряда узких полос на частотах ~2631, 2656 и 2713 см⁻¹ (рис. 5, *г*, кривые *1*—3).

Спектры КР, полученные для углеродных пленок, состоящих из пластинчатых форм, можно рассматривать как содержащие такие строительные блоки, как графеноподобные, электронная структура которого присутствует в спектрах КР углеродных материалов, изменяются по мере возрастания искривления пластин (радиус искривления чешуек составляет 590...770 нм).

Известно [17], что минимизация интегральной энергии подобных систем, включая упругие и неупругие релаксации, а также компоненты, связанные с поверхностной (межфазной) энергией, может рассматриваться в рамках использования для их описания минимальных (или с постоянной кривизной) поверхностей. Действительно, наблюдаемое изгибание пластинчатых структур в системы трубчатого типа может быть описано в классе минимальных поверхностей, поскольку (используя представления Вейерштрассе) можно задать однопараметрическое семейство ассоциированных минимальных поверхностей [17]. Для рассматриваемых изометричных структур, наибольший интерес представляют случаи сопряженных поверхностей [18] в вариантах, показанных на рис. 6, когда сопряжение может достигаться как за счет образования (из гексациклов) объединений пента- и гептациклов, так и за счет когерентных объединений кластеров, принадлежащих различным алмазоподобным структурам.

Наличие и соотношение интенсивностей полос на спектрах КР зависят от условий отжига. Нагревание приводит к окислению пленок, при этом различные фазы (графит, алмаз, аморфные

Рис. 6. Трехкоординированное разбиение двухмерной поверхности на 5-, 6- и 7-угольники (*a*); показано отображение разбиения в разбиение трехмерной минимальной периодической поверхности; кристаллическая алмазоподобная структура (δ) (типа γ -Ge), жирными линиями выделено характерное для слоя объединение двух пента- и двух гептациклов; трансляционно-эквивалентные гептациклы выделены штриховыми линиями; модель тетракоординированной наноструктуры с когерентными границами (*a*), собранная из различных кластеров алмазоподобных структур, включая кластеры лонсдейлита (L), алмаза (D), а также γ -Ge, характерные объединения пента- и гептациклов выделены жирными линиями

Рис. 7. Спектры КР углеродных пленок толщиной 5 мкм, сформированных на полированных (*a*) и пористых (δ) подложках из Si, исходных (1) и отожженных последовательно при температурах:

a - 450 °C, 6 ч (2); 500 °C, 3 ч (3); 600 °C, 4,5 ч (4); 615 °C, 4 ч (5); 625 °C, 4,5 ч (6); $\delta - 300$ °C, 3 ч (2); 475 °C, 3,5 ч (3); 570 °C, 3,5 ч (4); 590 °C, 4,5 ч (5)

Рис. 8. Изменение интенсивностей основных полос ($a - I_D/I_G$; $\delta - I_D/I_{2D}$) на спектрах КР углеродных пленок, сформированных на полированных (1) и пористых (2) подложках из Si и отожженных при различных температурах

фазы и др.) окисляются при разных температурах. Температура отжига ≥ 600 °С приводит к интенсивному окислению углеродных пленок, которые теряют сплошность, на что указывает появление полосы Si на частоте 529 см⁻¹ (рис. 7, *a*). Края графитовых пластин толщиной в несколько графеновых слоев выгорают в первую очередь, что приводит к уменьшению интенсивности *G*-полосы. При температурах >600 °С появлялась широкая полоса на частотах 2273...2286 см⁻¹ ($\Delta v_{1/2} = 120...160 \text{ см}^{-1}$) (см. рис. 7).

Пленки характеризуются соотношением интенсивностей Д-, Gи 2*D*-полос $(I_D/I_G$ и $I_D/I_{2D})$, при этом соотношение I_D/I_G изменяется в пределах $I_D/I_G = 0.8...1.3$ и $I_D/I_G = 0.45...0.55$ для пленок, сформированных на подложках из полированного и пористого кремния соответственно. Интенсивность полос на спектрах КР углеродных пленок, сформированных при одинаковых параметрах процесса, зависит от положения участка пленки относительно электродов разрядного устройства [7], поэтому пленки характеризовались неоднородностью строения по поверхности подложки. Для расчетов брали усредненные значения спектров, снятых от 3...5 точек поверхности образца. Изменение интенсивностей основных полос на спектрах КР, полученных от отожженных пленок, показано на рис. 8, где Σ_{Ch} — доза отжига, равная сумме произведений температуры (в °С) на время отжига (в ч). Размер частиц кристаллитов графита в базисной плоскости (толщина пластин), рассчитанный по соотношению интенсивностей I_D/I_G полос на спектрах КР в соответствии с форму-лой $L_a = C(I_D/I_G)^{-1}$, где C — коэффициент, зависящий от длины волны возбуждающего света (для $\lambda = 632,8$ нм C = 4,4), дает значения $L_a = 3, 4...5, 5$ нм для углеродных пленок, полученных на подложках из полированного, и $L_a = 6,0...11,0$ нм — пористого кремния.

Автоэмиссионные характеристики ненакаливаемых катодов

Автоэмиссионные характеристики планарных катодов измеряли при давлении 10^{-5} Па в импульсном режиме (частота f = 50 Гц, длительность $\tau = 100$ мкс) в диодной ячейке. Использовали импульсные источники, работающие в режиме стабилизации напряжения. В качестве анода применяли толстостенную металлическую полированную пластину, перекрывающую всю площадь катода. Зазор между ненакаливаемым катодом и анодом $\Delta = 250$ мкм. Для образцов в начале

Рис. 9. Вольт-амперные характеристики (на вставках даны диаграммы Φ H) катодов на основе неотожженных углеродных пленок (1), и пленок, последовательно отожженных при различных температурах и подложках:

а — подложка из полированного Si: 200 °C, 6 ч (*2*); 475 °C, 3 ч (*3*); 550 °C, 3 ч (*4*); 590 °C, 4,5 ч (*5*); *б* — подложка из пористого Si: 425 °C, 3 ч (*2*); 550 °C, 3 ч (*3*); 590 °C, 5 ч (*4*); 600 °C, 3 ч (*5*)

испытаний и после каждого отжига строили вольтамперные характеристики (ВАХ) в координатах ($E = U/\Delta$, J), а также диаграммы Фаулера—Нордгейма (ФН) [19] в координатах (E^{-1} , ln(I/E^2), где

E — напряженность электрического поля (В/мкм) в зазоре катод—анод, I — ток, U — напряжение, J — плотность тока. Типичные ВАХ и ФН для образцов с различным соотношением I_D/I_G представлены на рис. 9.

Автоэмиссионные испытания проводили на образцах, поверхность которых имела собственную проводимость. Чтобы не вносить изменений в автоэмиссионные характеристики катодов, испытания проводили в течение короткого периода времени (1...2 мин) при незначительных плотностях тока J = 20...40 мА/см² (J = I/S, где I—ток, S— площадь катода).

Известно [19], что поле вокруг острого проводника усиливается и может быть представлено как βE_0 ,

где β — коэффициент усиления, приблизительно равный аспектному числу (высота/поперечный размер) проводника, а *E*₀ — напряженность идеального электрического поля, равная U/A. В предположении о том, что все центры эмиссии имеют одинаковый размер, зависимости на диаграммах ФН представляют собой прямые y = Bx + C, где x = 1/E, $y = \ln(I/E^2)$, B — тангенс угла наклона прямой, пропорциональный β, а S₀ (площадь или число всех автоэмиттеров) пропорциональна $\exp(C)$, где C отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат. Для рассматриваемых пленок кривые на диаграммах ФН представляют собой кусочно-линейные функции, на линейных отрезках которых закон ФН выполняется с большой точностью. Последнее объясняется большим разбросом высот наноэмиттеров в диапазоне (500 нм...5 мкм) при малом разбросе ширины L_a — около 3,4...5,5 и 6,0...11,0 нм. Таким образом, на небольших интервалах Е ток отдают только эмиссионные центры с одинаковыми высотами, а вклад остальных в результирующий ток незначителен.

Поскольку в работе не обсуждается сложная динамика собственно автоэмиссионного процесса, а исследуется только влияние отжига на автоэмиссионные свойства углеродных пленок, при анализе величин β и S₀ принята упрощенная схема формирования данных. Относительное сравнение величин проводили по зависимости на диаграммах ФН, которые аппроксимировались прямыми. Такая схема позволила выявить тенденции в изменении величин β и S_0 на качественном уровне, не прибегая к трудоемким математическим расчетам. При последовательных поэтапных термообработках вплоть до температуры 625 °С наблюдается стабилизация параметра β: 60 — для пленок, сформированных на подложках из полированного Si (рис. 10, а), и 45 — для пленок, сформированных

Рис. 10. Графики параметров S_0 и β в зависимости от дозы отжига Σ_{Ch} (сумма произведений температуры (в °C) на время отжига (в ч)) для пленок (1-4), сформированных на полированных подложках из Si (*a*, *в*) и пленок (5-6), сформированных на подложках из пористого Si (δ , *г*)

Рис. 11. Спектры КР, полученные от углеродных пленок автоэмиссионных катодов: a — исходного (1) и деградировавшего после использования в вакуумном диоде при переносе носителей заряда в 1 Кл ($\Delta = 7,5$ мм, I = 30 мкА, U = 10...15 кВ, длительность 10 ч); б — спектр КР в диапазоне 1000...1800 см⁻¹ (2)

на подложках из пористого Si (рис. 10, δ). Как и следовало ожидать, параметр S₀ при таком длительном отжиге монотонно убывает и стремится к нулю (рис. 10, в, г). Такое поведение наиболее наглядно для пленок, сформированных на подложках из пористого Si, где исходное числе автоэмиссионных центров невелико по сравнению с образцами на полированном Si.

Воздействие температуры и других факторов приводит к изменению морфологии поверхности и фазового (включая рентгеноаморфные фазы) состава углеродных пленок. Использование спектроскопии КР позволяет проводить контроль структурных параметров углеродных пленок и корректировать (на стадии разработки приборов) состав и строение пленок в целях обеспечения заданных эксплуатационных характеристик эмитирующих углеродных слоев автоэмиссионных катодов (рис. 11).

Заключение

Из газовой фазы методом тлеющего разряда с использованием специально разработанной установки на подложках из Si сформированы углеродные пленки. Установлено, что пленки состоят из кристаллических и рентгеноаморфных фаз графита, алмаза, чаоита и карбина. Графитовая фаза в многофазных углеродных пленках имеет концентрацию до 95 % и представлена в основном в виде изогнутых пластинчатых форм или (уплощенных по {0001}) кристаллитов графита. Пленки, образованные кристаллитами больших размеров, по своим свойствам ближе к поликристаллическим системам, тогда как пленки, образованные небольшими кластерами, - к рентгеноаморфным. Отмечено, что доли разных типов кластеров и их объединений, а также кристаллитов в пленке в зависимости от условий получения могут существенно различаться.

Функциональные свойства пленок в значительной степени зависят от состава и морфологии углеродных пленок. Показана взаимосвязь условий формирования (синтез и последующий отжиг) пленок подобных углеродных материалов с характеристиками автоэмиссионных катодов на их основе. Использование спектроскопии КР позволяет проводить неразрушающий контроль углеродных пленок и диагностику деградации эксплуатационных характеристик эмитирующих углеродных слоев таких катодов.

Список литературы

1. Collins J. L. Diamond-like carbon (DLC) — a review // Industrial diamond review. 1998. V. 58, N. 578. P. 90–92.

2. Tzeng Y., Chen C.-L., Chen Y.-Y., Liu C.-Y. Carbon nanowalls on graphite for cold cathode applications // Diamond and Related Materials. 2010. V. 19 (2-3). P. 201-204.

3. Белянин А. Ф., Самойлович М. И. Наноматериалы. IV. Тонкие пленки как наноструктурированные системы. М.: Техномаш. 2008. 254 с.

4. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Житковский В. Д., Пащенко П. В., Тимофеев М. А., Ковальский К. А., Клещева С. М., Борисов В. В., Петухов К. Ю. Слоистые ненакаливаемые катоды // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 8. C. 39-47.

5. Busta H. H., Chen J. M., Shen Z., Jansen K., Rizkowski S., Matey J., Lanzillotto A. Characterization of electron emitters for miniature x-ray sources // J. Vac. Sci. Technol. B. 2003. V. 21. P 344-349

6. Самойлович М. И., Белянин А. Ф. Формирование наноструктурированных пленок алмазоподобных материалов. Часть 1, 2 // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 7. С. 21–34. № 8. С. 14–25.

7. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Пащенко П. В., Борисов В. В., Дзбановский Н. Н., Тимофеев М. А., Дворкин В. В., Пилевский А. А., Евлашин С. А. Получение и строение поликластерных пленок алмаза и алмазоподобных углеродных пленок // Наноинженерия. 2013. № 7. С. 16-26.

8. Wang H.-X., Jiang N., Zhang H., Hiraki A. Growth of a threedimensional complex carbon nanoneedle electron emitter for fabrication of field emission device // Carbon. 2010. V. 48. P. 4483-4488

9. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Борисов В. В., Евлашин С. А. Исследование многофазных углеродных пленок автоэмиссионных катодов методами электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифрактометрии // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 2. C. 20-25.

10. Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Багдасарян А. С. Наноструктурные углеродные материалы в тонкопленочной технологии // Инженерная физика. 2004. № 1. C. 33-39.

11. Белянин А. Ф., Самойлович М. И. Поликластерные пленки алмаза и алмазоподобные углеродные пленки // Наука и технологии в промышленности. 2009. № 1. С. 71-86.

12. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Борисов В. В. Исследование строения алмазоподобных углеродных пленок при ресурсных испытаниях автоэмиссионных катодов / Системы и средства связи, телевидения и радиовещания. 2013. № 1, 2. C. 108–111.

13. Tzeng Y., Chen W. L., Wu C., Lo J.-Y., Li C.-Y. The synthesis of graphene nanowalls on a diamond film on a silicon substrate by direct-current plasma chemical vapor deposition // Carbon. 2013. V. 53. P. 120–129. 14. Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C.,

Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S.,

Roth S., Geim A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers // Physical review letters. 2006. V. 97. 187401.

15. **Ferrari A. C.** Raman spectroscopy of grapheme and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nanodiabatic effects // Solid state communications. 2007. V. 143. P. 47–57.

16. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphitebased systems by Raman spectroscopy // Physical chemistry chemical physics. 2007. V. 9. P. 1276–1291. 17. **Тужилин А. А., Фоменко А. Т.** Элементы геометрии и топологии минимальных поверхностей. М.: Наука, 1991. 175 с.

18. Samoylovich M. I., Talis A. L. Gosset helicoids: II. Second coordination sphere of eight dimensional lattice E_8 and ordered noncrystalline tetravalent structures // Crystallography Reports. 2009. V. 54, N. 7. P. 1117–1127.

19. Fowler R. H., Nordheim L. W. Electron emission in intensive fields // Proc. R. Soc. London. A. 1928. V. 119, N. 781. P. 173–181.

A. F. Belyanin¹, Chief Researcher, M. I. Samoylovich¹, Head of Laboratory, e-mail: samoylovich@technomash.ru,

V. V. Borisov², Programming Supervisor

¹ CNITI "Technomash"

² Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics of MGU

The Effect of Heat Treatment of the Carbon Films on Characteristics of Field Emission Cathodes on Their Base

Carbon films on Si substrates by the chemically vapor-deposition method in a specially designed installation for a glow discharge was formed. The conditions for the formation of carbon films by glow discharge are considered. The composition and structure of the carbon films were studied with electron microscopy, IR spectroscopy, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. It was found, that the films consist of crystalline and X-ray amorphous phases of graphite, diamond, chaoite and carbine. Graphite phase in multiphase carbon films has a concentration up to 95 % and is represented generally in the form of curved plate shapes or (flattened on the $\{0001\}$) of graphite crystallites. The effect of heat treatment on the structure of the carbon films and the current-voltage characteristics of field emission cathodes on their basis were studied. The field emission characteristics of planar cathodes at a pressure of 10^{-5} Pa in the pulsed mode (frequency 50 Hz, duration of 100 ms) in the diode cell were measured. Effects of temperature and other factors leads to change a surface morphology and a phase composition (including X-ray amorphous phases) of the carbon films. Using Raman spectroscopy allows to control the structural parameters of carbon films (under development instruments stage) to adjust the composition and structure of the films in order to ensure the specified performance of carbon-emitting layers field emission cathodes.

Keywords: carbon films, emission cathodes, spectroscopy

References

1. Collins J. L. Diamond-like carbon (DLC) – a review. *Industrial diamond review*. 1998. V. 58, N. 578. P. 90–92.

2. Tzeng Y., Chen C.-L., Chen Y.-Y., Liu C.-Y. Carbon nanowalls on graphite for cold cathode applications. *Diamond and Related Materials*. 2010. V. 19 (2–3). P. 201–204.

3. Belyanin A. F., Samoylovich M. I. Nanomaterialy. IV. Tonkie plenki kak nanostrukturirovannye sistemy. M.: Tehnomash. 2008. 254 p.

4. Belyanin A. F., Samoylovich M. I., Zhitkovskij V. D., Pashchenko P. V., Timofeev M. A., Koval'skij K. A., Klescheva S. M., Borisov V. V., Petukhov K. Yu. Sloistye nenakalivaemye katody. *Nano- i mikrosistemnaya tehnika*. 2005. N. 8. P. 39–47.

5. Busta H. H., Chen J. M., Shen Z., Jansen K., Rizkowski S., Matey J., Lanzillotto A. Characterization of electron emitters for miniature x-ray sources. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2003. V. 21. P. 344–349.

6. Samoylovich M. I., Belyanin A. F. Formirovanie nanostrukturirovannyh plenok almazopodobnyh materialov. Chast' 1, 2. *Nano- i mikrosistemnaya tehnika*. 2006. N. 7. P. 21–34. N. 8. P. 14–25. 7. Belyanin A. F., Samoylovich M. I., Pashchenko P. V.,

7. Belyanin A. F., Samoylovich M. I., Pashchenko P. V., Borisov V. V., Dzbanovskij N. N., Timofeev M. A., Dvorkin V. V., Pilevskij A. A., Evlashin S. A. Poluchenie i stroenie poliklasternyh plenok almaza i almazopodobnyh uglerodnyh plenok. *Nanoinzheneriya*. 2013. N. 7. P. 16–26.

plenok. *Nanoinzheneriya*. 2013. N. 7. P. 16–26.
8. Wang H.-X., Jiang N., Zhang H., Hiraki A. Growth of a threedimensional complex carbon nanoneedle electron emitter for fabrication of field emission device. *Carbon*. 2010. V. 48. P. 4483–4488.

9. Belyanin A. F., Samoylovich M. I., Borisov V. V., Evlashin S. A. Issledovanie mnogofaznyh uglerodnyh plenok avtoemissionnyh katodov metodami elektronnoj mikroskopii, kombinacionnogo rasseyaniya sveta i rentgenovskoj difraktometrii. *Nano- i mikrosistemnaya tehnika*. 2014. N. 2. P. 20–25. 10. Samoylovich M. I., Belyanin A. F., Zhitkovskij V. D., Bagdasaryan A. S. Nanostrukturnye uglerodnye materialy v tonkoplenochnoj tehnologii. *Inzhenernaya fizika*. 2004. N. 1. P. 33–39.

11. **Belyanin A. F., Samoylovich M. I.** Poliklasternye plenki almaza i almazopodobnye uglerodnye plenki. *Nauka i tehnologii v promyshlennosti.* 2009. N. 1. P. 71–86.

12. Belyanin A. F., Samoylovich M. I., Borisov V. V. Issledovanie stroeniya almazopodobnyh uglerodnyh plenok pri resursnyh ispytaniyah avtoemissionnyh katodov. *Sistemy i sredstva svyazi, televideniya i radioveshhaniya.* 2013. N. 1, 2. P. 108–111.

13. **Tzeng Y., Chen W. L., Wu C., Lo J.-Y., Li C.-Y.** The synthesis of graphene nano walls on a diamond film on a silicon substrate by direct-current plasma chemical vapor deposition. *Carbon.* 2013. V. 53. P. 120–129.

14. Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*. 2006. V. 97. 187401.

15. **Ferrari A. C.** Raman spectroscopy of grapheme and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nanodiabatic effects. *Solid state communications*. 2007. V. 143. P. 47–57.

16. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical chemistry chemical physics.* 2007. V. 9. P. 1276–1291.

17. Tuzhilin A. A., Fomenko A. T. Elementy geometrii i topologii minimal'nyh poverhnostej. M.: Nauka, 1991. 175 p.

18. Samoylovich M. I., Talis A. L. Gosset helicoids: II. Second coordination sphere of eight dimensional lattice E_8 and ordered noncrystalline tetravalent structures. *Crystallography Reports.* 2009. V. 54, N. 7. P. 1117–1127.

19. Fowler R. H., Nordheim L. W. Electron emission in intensive fields. *Proc. R. Soc. London.* A. 1928. V. 119, N. 781. P. 173–181. А. Э. Ячменев, науч. сотр., А. С. Бугаев, гл. технолог, Ю. В. Федоров, зам. директора,

Р. А. Хабибуллин, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., Д. С. Пономарев, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., Г. Б. Галиев, д-р физ.-мат. наук, зав. лаб.

Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники Российской академии наук (ИСРИПО РАЦ), – Макетра

(ИСВЧПЭ РАН), г. Москва

e-mail: ponomarev_dmitr@mail.ru

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАМОРФНЫХ InAlAs/InGaAs/InAlAs НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР НА ПОДЛОЖКАХ GaAs ДЛЯ ПРИБОРОВ МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА ДЛИН ВОЛН

Поступила в редакцию 11.03.2014

Экспериментально исследована серия метаморфных наногетероструктур InAlAs/InGaAs/InAlAs с различным содержанием индия в метаморфном буферном слое (0,30...0,55). Разработан полевой транзистор с барьером Шоттки с периферией 2 × 50 мкм, длиной затвора 0,53 мкм и предельной частотой усиления по мощности $f_{max} = 200 \Gamma \Gamma \mu$.

Ключевые слова: наногетероструктура, A3B5, молекулярно-лучевая эпитаксия, полевой транзистор с затвором Шоттки

Введение

Для построения систем беспроводной связи и безопасности, радиолокации с высоким пространственным разрешением двойного назначения, работающих в миллиметровом диапазоне длин волн на частотах 60...90 ГГц, требуются базовые монолитные интегральные схемы (МИС) с высокими характеристиками в рассматриваемом диапазоне частот (в первую очередь, это коэффициент усиления, коэффициент шума, линейная удельная выходная мощность). Указанные МИС строят на основе полевых транзисторов с барьером Шоттки на гетероструктурах с двумерным электронным газом [1, 2].

Рабочий канал наногетероструктур с квазидвумерным высокоподвижным электронным газом формируется в тонком (10...20 нм) слое $In_rGa_{1-r}As$ на границе гетероперехода с более широкозонным материалом. Чем больше мольная доля индия x, тем выше транспортные свойства канала (т. е. способность транзистора работать на более высоких частотах), но меньше максимальные напряжения работы транзистора (напряжение пробоя). При изменении мольной доли индия от нуля до единицы напряжение пробоя уменьшается с 30 В до долей вольта, что приводит к ограничению максимальной удельной выходной мощности транзистора. Кроме того, с ростом мольной доли индия в In_rGa_{1-r}As сильно увеличивается постоянная решетки, которая уже не согласуется с постоянной решетки исходной подложки.

Для мольной доли индия в канале 0 < x < 0,2можно вырастить напряженный (псевдоморфный) монокристаллический бездефектный слой In_xGa_{1-x}As толщиной меньше критической (~10 нм) на подложках GaAs. Широкозонным материалом в данной гетеропаре выступает Al_vGa_{1-v}As с мольной долей алюминия 0,2...0,25. Транзисторы с такой гетеропарой называют псевдоморфными (GaAs PHEMT). Напряжение пробоя в таких транзисторах (типичное для высокочастотного применения) ~12 В. РНЕМТ могут работать до частот ~30...40 ГГц. На более высоких частотах усиление транзистора заметно снижается несмотря на уменьшение длины затвора.

Критическая толщина псевдоморфного слоя $In_xGa_{1-x}As$ на GaAs с мольной долей индия выше 0,2 оказывается недопустимо малой. При этом слой $In_xGa_{1-x}As$ с мольной долей индия ~0,53 по постоянной решетки совпадает с подложкой InP. Широкозонным материалом в такой гетеропаре выступает уже $In_xAl_{1-x}As$ с мольной долей индия ~0,52 с такой же постоянной решетки. Такие транзисторы называют изоморфными InP HEMT (InP HEMT). Напряжение пробоя в данных транзисторах, как правило, не превышает 3 В, что сильно уменьшает удельную выходную мощность.

В диапазоне частот 60...90 ГГц, в зависимости от рабочей частоты МИС, компромиссным решением (напряжение пробоя/частотные свойства) было бы использование наногетероструктур с мольной долей индия в канале 0,30...0,53. Однако на сегодняшний день не существует подходящей по параметру кристаллической решетки подложки для In_xGa_{1-x} As с мольной долей $0,2 \le x \le 0,5$. Выход из этого положения — создание так называемого метаморфного буферного слоя (МБ) с наперед заданной постоянной решетки на подложке GaAs. Такой буферный слой формируется специальным образом методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). В этом слое происходит почти полная релаксация напряжений (за счет образования сетки дислокаций несоответствия), возникающих вследствие рассогласования кристаллических решеток.

При этом практически все дислокации оказываются внутри МБ и не прорастают в активные слои. Использование метаморфных наногетероструктур с каналом $\ln_x Ga_{1-x}$ Аs с содержанием индия 30...55 % позволяет в каждом конкретном случай получать компромиссное решение и по частотным характеристикам, и по мощностным. Данный тип наногетероструктур все больше используется в мире для изготовления МИС в диапазоне частот 60...90 ГГц и выше на основе MHEMT [1, 2].

В геометрии МБ необходимо оптимизировать следующие параметры. Во-первых, изменение состава $In_x Al_{1-x} As$ от толщины во время роста MБ может быть непрерывным или ступенчатым. Вовторых, градиент изменения состава от толщины во время роста может быть постоянным или переменным. При использовании непрерывного изменения состава градиент в подавляющем большинстве случаев постоянный, т. е. происходит линейное увеличение процентного содержания индия в растущем слое $In_xAl_{1-x}As$. Такой МБ называется линейным. При ступенчатом изменении состава средний градиент может быть постоянным либо уменьшается ближе к концу роста МБ. В-третьих, в состав параметров геометрии МБ входит, собственно, и само значение этого градиента (то есть диапазон изменения процентного содержания индия при определенной толщине МБ). В-четвертых, геометрия МБ характеризуется и самой толщиной МБ. В-пятых, МБ может содержать так называемую инверсную ступень, которая характеризуется значением "скачка" уменьшения мольной доли индия на границе МБ и следующего за ним буфера In_xAl_{1-x} Аѕ постоянного состава [3—6].

Экспериментальные данные

Экспериментальные исследования состава, оптимальной геометрии и условий роста МБ проводили последовательно для трех типов метаморфных наногетероструктур, начиная с конечной мольной доли индия в МБ 0,33 (содержание индия x = 33%). При использовании инверсной ступени для МБ конечное содержание индия в $\ln_x Al_{1-x}As$ было больше — до 45%. Самое большое содержание индия в $\ln_x Al_{1-x}As$ было равно 55%.

Метаморфные наногетероструктуры были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии

			Ta	бли	ца
Состав и толщина	эпитаксиальных	слоев в	образце	№	1

Номер слоя	Слой	Название слоя	Толщина слоя, нм
1 2 3 4 5 6 Подложка	$\begin{array}{l} In_xGa_{1-x}As:Si\\ i-In_xAl_{1-x}As\\ \delta-Si\\ i-In_xAl_{1-x}As\\ i-In_xGa_{1-x}As\\ i-In_xAl_{1-x}As\\ GaAs\end{array}$	Контактный слой Барьерный слой Слой δ-легирования "Спейсер" Канал Буфер, <i>x</i> = const Подложка	~10 ~15 δ-функция 5 18 200 + 200

Рис. 1. Фотография поверхности образца № 1

на подложке (100) GaAs на установке Riber 32P в ИСВЧПЭ РАН.

Метаморфный буфер с содержанием индия ~30...35 %

В табл. 1 приведены параметры слоев в транзисторной метаморфной гетероструктуре (образец № 1), выращенной методом МЛЭ в ИСВЧПЭ РАН.

Концентрация δ -легирования кремнием со-ставила ~1 × 10¹³ см⁻², а концентрация доноров кремния в контактном *n*+-слое In_xGa_{1-x}As:Si — 6 × 10¹⁸ см⁻³. В образце № 1 использована точная кусочно-линейная аппроксимация линейного МБ с помощью семи линейных участков. Было принято решение увеличить также толщину МБ до предельно большого значения 1,2 мкм, уменьшить поток мышьяка и уменьшить максимальное содержание индия в МБ на 3 % для уменьшения значения инверсной ступени до 6,7 %. Морфология поверхности образца № 1 (рис. 1) имеет характерный "штрихованный" рельеф ("кросс-хатч"). Решающим параметром МБ наногетероструктур для МНЕМТ с ультракоротким затвором, независимо от подвижности и концентрации носителей в канале, является шероховатость поверхности. RMS (среднее квадратичное отклонение от плоскости) не должно превышать значений 3...3,5 нм по полю образца 10 × 10 мкм. Для более детального исследования морфологии образца № 3 был использован атомно-силовой микроскоп (АСМ), и было определено значение RMS по полю 9,5 × 9,5 мкм, которое оказалось равным 1,5 нм.

Метаморфный буфер с содержанием индия ${\sim}40...45~\%$

Образец № 2 был также выращен с кусочно-линейной аппроксимацией линейного МБ. Уровень δ -легирования в гетероструктуре был понижен на 25 % по сравнению с образцом № 1. Значение *RMS*, определенное по полю 9,5 × 9,5 мкм, оказалось равным 2,9 нм. Изображение поверхности образца № 2, полученное с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ), приведено на рис. 2 (см. третью сторону обложки).

1

Образец № 3 со ступенчатым МБ был выращен без инверсной ступени. После выращивания МБ следует буфер InAlAs постоянного состава с мольной долей индия 0,42. Температура роста активных слоев была уменьшена до 470 °С, а уровень δ -легирования кремнием составил δ -Si = 5 × 10¹² см⁻². Геометрия МБ образца № 3 приведена в табл. 2.

Метаморфный буфер с содержанием индия ~50...55 %

Одним из недостатков тройных соединений с содержанием индия ~50 % является склонность этих соединений к модуляции состава, приводящей к дополнительному рассеянию на этих флуктуациях. Значение такой модуляции чувствительно к условиям эпитаксиального роста, которые, однако, не могут быть оптимальными по всем параметрам. Это справедливо и для МБ. Поскольку МБ необходимо выращивать в любом случае при пониженных температурах, то поток мышьяка остается основным варьируемым параметром роста. Вместе с тем, значение *RMS* поверхности MHEMT

						Таблица	2
Состяв	и топшина	слоев і	в МБ	образна	No	3	

	• • • • • • •	
Номер слоя от подложки	Содержание индия, %	Толщина слоя, нм
5 4 3 2 1	51 40,8 30,6 20,4 10,2	200 200 200 200 200 200

Таблица 3

Состав и толщина слоев в МБ образца № 4

Содержание индия, %	Толщина слоя, нм
52	100
47	100
42	100
36	100
30	100
23	100
15	100
	Содержание индия, % 52 47 42 36 30 23 15

Таблица 4

Электрофизические параметры образцов № 1—4, измеренные при комнатной температуре (300 K) и температуре кипения жидкого азота (77 K)

№ образца	Двум концен n _H • 10	ерная итрация 1 ¹² см ⁻²	Подвижность носителей μ_{H} , см ² /В · с		
	300 K	77 K	300 K	77 K	
1 2 3 4	3,42 2,0 3,8 4,8	3,48 3,03 3,9 4,6	5680 5580 6800 6850	13 100 10 660 15 000 17 200	

Рис. 3. Изображение поверхности образца № 4

должно быть принципиально малым, и если выбор температуры роста позволяет получать малые значения *RMS*, то этот выбор следует считать главным. Геометрия МБ образца № 4 приведена в табл. 3 (уровень δ-легирования кремнием составил δ -Si = 7 × 10¹² см⁻²).

При исследовании морфологии были обнаружены специфические дефекты на поверхности выращенного образца № 4. На рис. 3 приведена фотография с оптического микроскопа, на которой отчетливо видны "кросс-хатчи". Было проведено исследование полученной морфологии с помощью ACM, которая подтвердила наличие "штрихованной" поверхности с неглубоким рельефом и довольно высокими "наростами" на ней. Значение *RMS* вследствие дефектов составило 5,1 нм.

Предположительно образование дефектов на поверхности образца № 4 связано с малым потоком мышьяка, хотя характер дефектов не был похож на результат нехватки мышьяка при росте GaAs.

Данные холловских измерений (концентрации и подвижности двумерных электронов в квантовой яме $In_xGa_{1-x}As$) для всех образцов в геометрии Ван дер Пау приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что концентрация носителей тока в образце № 1 практически одинакова при температурах 300 и 77 К, в то время как подвижность при температуре кипения жидкого азота (77К) увеличивается более чем в 2 раза. Концентрация и подвижность носителей в образце № 3 достаточно велики. Более того, столь высокие значения концентрации носителей получены, несмотря на вдвое меньшее легирование гетероструктуры. Конечно, для таких гетероструктур какая-то часть параллельной проводимости по контактному слою может существовать, но в целом эффективность легирования в образце № 3 высока. Частично этот эффект можно отнести за счет более оптимальной температуры роста активных слоев, но совокупность электрофизических параметров все же подтверждает, в первую очередь, качество МБ буфера. Анализ образцов № 2 и № 3 показывает, что наличие инверсной ступени в определенных случаях оказывается решающим параметром в геометрии MБ. Образец № 4 демонстрирует высокие значения концентрации и подвижности за счет увеличения степени легирования, при этом подвижность также при обеих температурах соизмерима с подвижностью образцов № 1—3, а при T = 77 К она выше.

Разработка приборов миллиметрового диапазона длин волн на основе наногетероструктур с МБ

Нами был изготовлен тестовый полевой *МНЕМТ*транзистор с барьером Шоттки с периферией 2×50 мкм и измеренной длиной затвора 0,53 мкм на основе изготовленной метаморфной наногетероструктуры с содержанием индия в канале ~38 %.

Частотные характеристики изготовленного тестового транзистора измеряли векторным анализатором в диапазоне частот 1...67 ГГц с помощью зондовой станции непосредственно на пластине в схеме с общим истоком. Напряжение на стоке транзистора было 1,5 В, смещение на затворе минус 0,68 В.

В указанном диапазоне частот измеряли частотные зависимости *S*-параметров. На основе измеренных значений *S*-параметров вычисляли по известным формулам частотные зависимости $|h_{21}|$, соотношение *MSG/MAG* (maximum stable gain/maximum available gain), а также коэффициент усиления Мэйсона (Mason's Gain), где $|h_{21}|$ — коэффициент передачи тока в режиме короткого замыкания на выходе. Параметр *h* имеет частотную зависимость с наклоном 20 дБ/декада и определяет при 0 дБ предельную частоту усиления по току f_T .

На рис. 4 (см. третью сторону обложки) приведена частотная зависимость $|h_{21}|$ тестового транзистора, полученная после измерений S-параметров. Для длины затвора 0,53 мкм измеренное значение предельной частоты усиления по току составило 31,7 ГГц. Соответственно, при уменьшении длины затвора в 5 раз, можно ожидать увеличения f_T до ~150 ГГц. На рис. 5 (см. третью сторону обложки) приведена частотная зависимость MSG/MAG тестового транзистора. Значение MSG на частоте 10 ГГц равно 19,5 дБ. Для лучших *РНЕМТ* значение MSG не превышает 15 дБ на частоте 10 ГГц. При уменьшении длины затвора тестового транзистора значение MSG может быть равно 12,3 дБ на частоте 60 ГГц и 6 дБ на частоте 200 ГГц, как указано на рис. 6 (см. третью сторону обложки).

Если на рис. 6 определить значение $f_{\rm max}$ исходя из предположения, что крайней точкой измеренных значений по частоте является точка с частотой ~50 ГГц и из этой точки провести прямую с наклоном 20 дБ/декада, то эта прямая пересечет 0 дБ на частоте больше 100 ГГц. Таким образом, предельная частота усиления по мощности для тестового транзистора с длиной затвора 0,53 мкм будет больше 100 ГГц. На рис. 6 приведена частотная зависимость Mason's Gain, измеренная для тестового транзистора.

Из рис. 5 и 6 видно, что вблизи частоты ~60 ГГц оба параметра демонстрируют особенность частотной зависимости, связанную, скорее всего, с неоптимальной для высоких частот топологией тестового транзистора. Определяемая из рис. 6 предельная частота усиления по мощности оказывается равной 90...100 ГГц для тестового транзистора с длиной затвора 0,53 мкм.

Заключение

В ИСВЧПЭ РАН была разработана и исследована серия метаморфных наногетероструктур с различным содержанием индия в МБ (x = 0,30...0,55). Установлено, что x = 0,4...0,45 является оптимальным для МНЕМТ с компромиссным отношением напряжение пробоя/частотные свойства. Кроме того, введение внутрь МБ двух инверсных ступеней приводит к одновременному увеличению подвижности и концентрации двумерных электронов в активном слое гетероструктуры. Разработанный тестовый МНЕМТ с периферией 2×50 мкм и длиной затвора 0,53 мкм имеет граничную частоту усиления по мощности $f_{max} \ge 100$ ГГц.

Работа выполнена по государственному заданию в рамках тем 40.2 и 43.5 на 2014 год, а также при частичной поддержке гранта РФФИ 14-07-31108\14 от 19.02.2014 г.

Список литературы

1. Song Y., Wang S., Tangring I., Lai Z., Sadeghi M. Effects of doping and grading slope on surface and structure of metamorphic InGaAs buffers on GaAs substrates // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. No. 123. P. 531.

2. Lavrukhin D. V., Yachmenev A. E., Galiev R. R., Khabibullin R. A., Ponomarev D. S., Fedorov Yu. V., Mal'tsev P. P. MHEMT with a power gain cut-off frequency of $f_{max} = 0.63$ THz on the basis of a $In_{0,42}Al_{0,58}As/In_{0,42}Ga_{0,58}As/In_{0,42}Al_{0,58}As/GaAs$ nanoheterostructure // Semiconductors. 2014. Vol. 48, No. 1. P. 69.

3. Galiev G. B., Vasil'evskii I. S., Pushkarev S. S., Klimov E. A., Imamov R. M., Buffat P. A., Dwir B., Suvorova E. I. Metamorphic InAlAs/InGaAs/InAlAs/GaAs HEMT heterostructures containing strained superlattices and inverse steps in the metamorphic buffer // Journal of Crystal Growth. 2013. V. 366. P. 55–60.

4. Галиев Г. Б., Климов Е. А., Клочков А. Н., Лаврухин Д. В., Пушкарев С. С., Мальцев П. П. Фотолюминесцентные исследования метаморфных наногетероструктур In_{0,7}Al_{0,3}As/In_{0,75}Ga_{0,25}As/In_{0,7}Al_{0,3}As на подложках GaAs // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48, В. 5. С. 658-667.

5. Galiev G. B., Vasil'evskii I. S., Klimov E. A., Pushkarev S. S., Klochkov A. N., Maltsev P. P., Presniakov M. Yu., Trunkin I. N., Vasiliev A. L. Effect of (100) GaAs substrate misorientation on electrophysical parameters, structural properties and surface morphology of metamorphic HEMT nanoheterostructures InGaAs/InAlAs // Journal of Crystal Growth. 2014. V. 392. P. 11–19.

6. Рубан О. А., Пушкарев С. С., Галиев Г. Б., Климов Е. А., Пономарев Д. С., Хабибуллин Р. А., Мальцев П. П. Метаморфные наногетероструктуры InGaAs/InAlAs на подложках GaAs для приборов терагерцовой электроники // Нанои микросистемная техника. 2013. № 10 (159). С. 12–15. A. E. Yadmenev, Researcher, A. S. Bugaev, Deputy Director, Yu. V. Fedorov, Deputy Director,
R. A. Khabibullin, Senior Researcher, D. S. Ponomarev, Senior Researcher, G. B. Galiev, Head of MBE lab Institute Ultra High Frequency Semiconductor Electronics RAS, e-mail: ponomarev_dmitr@mail.ru

Fabrication and Investigation of Metamorphic InAlAs/InGaAs/InAlAs Nanoheterostructures based on GaAs Wafers for mm-Wave Band Devices

The metamorphic InAlAs/InGaAs/InAlAs nanoheterostructures with the different indium content (0,30÷0,55) have been experimentally investigated. All specimens showed the root mean square roughness less than 4 nm. It was also fabricated the field-effect transistor with Shottky gate with a length 0,53 μ m and width 2 × 50 μ m that demonstrated power gain cut-off frequency of $f_{max} = 200 \text{ GHz}$.

Keywords: nanoheterostrucure, A3B5 semiconductors, molecular-beam epitaxy, field effect transistor with Shottky gate

References

1. Song Y., Wang S., Tangring I., Lai Z., Sadeghi M. Effects of doping and grading slope on surface and structure of metamorphic InGaAs buffers on GaAs substrates. *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106, No. 123. P. 531.

2. Lavrukhin D. V., Yachmenev A. E., Galiev R. R., Khabibullin R. A., Ponomarev D. S., Fedorov Yu. V., Mal'tsev P. P. MHEMT with a power gain cut-off frequency of $f_{\text{max}} = 0.63$ THz on the basis of a $\text{In}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{As}/\text{GaAs}$ nanoheterostructure. Semiconductors. 2014. Vol. 48, No. 1. P. 69.

3. Galiev G. B., Vasil'evskii I. S., Pushkarev S. S., Klimov E. A., Imamov R. M., Buffat P. A., Dwir B., Suvorova E. I. Metamorphic InAlAs/InGaAs/InAlAs/GaAs HEMT heterostructures containing strained superlattices and inverse steps in the metamorphic buffer. *Journal of Crystal Growth.* 2013. V. 366. P. 55–60. 4. Galiev G. B., Klimov E. A., Klochkov A. N., Lavrukhin D. V., Pushkarev S. S., Maltsev P. P. Fotolyuminestsentnye issledovaniya metamorfnykh nanogeterostruktur $In_{0,7}Al_{0,3}As/In_{0,75}Ga_{0,25}As/In_{0,7}Al_{0,3}As$ na podlozhkakh GaAs. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov.* 2014. T. 48, V. 5. P. 658–667.

5. Galiev G. B., Vasil'evskii I. S., Klimov E. A., Pushkarev S. S., Klochkov A. N., Maltsev P. P., Presniakov M. Yu., Trunkin I. N., Vasiliev A. L. Effect of (100) GaAs substrate misorientation on electrophysical parameters, structural properties and surface morphology of metamorphic HEMT nanoheterostructures InGaAs/InAlAs. *Journal of Crystal Growth*. 2014. V. 392. P. 11–19.

6. Ruban O. A., Pushkarev S. S., Galiev G. B., Klimov E. A., Ponomarev D. S., Khabibullin R. A., Maltsev P. P. Metamorfnye nanogeterostruktury InGaAs/InAlAs na podlozhkakh GaAs dlya priborov teragertsovoj ehlektroniki. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2013. № 10 (159). P. 12–15.

УДК 621.797

С. И. Рембеза^{1*}, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф., **Н. Н. Кошелева**¹, канд. техн. наук, доц. каф., **Е. С. Рембеза**², д-р физ.-мат. наук, проф. каф. общей физики,

Т. В. Свистова¹, канд. техн. наук, проф. каф. общей физики,

I. D. CBUCTOBA, KAHA. ICXH. HAYK, AOU. KA ψ ., **E. IO. HJUTHUKOBA**, ACHUPAHI,

Б. Л. Агапов², канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., **М. В. Гречкина**², науч. сотр.

¹ ФГБОУ ВПО "Воронежский государственный технический университет"

² ФГБОУ ВПО "Воронежский государственный университет"

* E-mail: rembeza@yandex.ru

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ (x = 0,5...1) ДЛЯ ГАЗОВОЙ СЕНСОРИКИ И ПРОЗРАЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Поступила в редакцию 17.03.2014

Тонкие пленки $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$, x = 0,5...1, были получены ионно-лучевым распылением на переменном токе керамических мишеней из чистых порошков SnO_2 (99,97) и ZnO (99,97). Изготовлены пленки SnO_2 с содержанием примеси Zn от 0,2 до 14 % ат. После отжига изучена морфология поверхности пленок, оценен размер зерна поликристаллов, измерена прозрачность и определена ширина запрещенной зоны в зависимости от состава пленок. Определены электрические параметры и состав пленок, пригодных для применения в газовой сенсорике и прозрачной электронике.

Ключевые слова: многокомпонентные пленки, элементный состав, морфология поверхности, прозрачность, электросопротивление, газовая чувствительность

Введение

Тонкие пленки широкозонных металлооксидных полупроводников используются в качестве сенсорных элементов датчиков газов [1, 2], как прозрачные проводящие покрытия солнечных элементов [3], а в последние годы как элементы изделий прозрачной электроники [4]. Как было установлено ранее [5], добавка в один металлооксид небольшого количества другого металлооксида приводит к уменьшению размеров зерен поликристаллов и к улучшению газочувствительных свойств наноструктурированных пленок [6]. Цель данной работы — синтезировать многокомпонентные пленки состава $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$, (x = 0,5...1), изучить элементный состав, морфологию поверхности, оптические и электрические свойства и оценить возможности применения пленок разного состава в прозрачной электронике и в газовой сенсорике.

Образцы и методика эксперимента

Для изготовления тонких пленок состава $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$, (x = 0,5...1) использовали чистые порошки SnO₂ (99,97) и ZnO (99,97), синтезированные гидротермальным методом в Анатолийском университете (г. Эскишехир, Турция) в рамках совместного Российско-Турецкого проекта РФФИ-ТИВІТАК. Из порошков SnO₂ и ZnO методом холодного прессования были изготовлены керамические мишени в виде брусков размером 1 × 8 см. Керамические бруски, собранные в виде наборной мишени, содержали 23 фрагмента $(1 \times 8 \text{ см}) \text{ SnO}_2$ и пять фрагментов ZnO такого же размера, расположенных с переменным шагом, чтобы в одном режиме распыления можно было получить пленки SnO₂ с разным содержанием в них ZnO. Распыление мишеней SnO₂ и ZnO осуществляли ионно-лучевым методом на переменном токе [7] в атмосфере аргона в течение 5 ч. В качестве подложек образцов использовали 10 полосок стекла (ГОСТ 9284—75) размерами 76 × 25 × 1 мм, которые располагали напротив мишеней на расстоянии 1,5 см от ее краев (рис. 1).

Толщину пленок контролировали с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, она составила 3...4 мкм. Элементный состав образцов измеряли на краях всех 10 образцов через каждые 2,5 см вдоль всей подложки с помощью рентгеновского микроанализатора Jeol JXA-840. Атомную долю Sn и Zn определяли из сравнения спектров контролируемых пленок с эталонными образцами, а содержание кислорода рассчитывали.

После напыления на холодную подложку металлооксидные пленки имеют аморфную структуру. Для кристаллизации пленок и использования их в газовой сенсорике осуществляется длительный отжиг (до 10 ч) на воздухе при T = 500 °C. Сте-

Рис. 1. Элементный состав пленки $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ и схема размещения фрагментов $SnO_2 \square$ и $ZnO \blacksquare$ вдоль распыляемой мишени. В верхней части рисунка обозначены номера образцов

пень кристаллизации образцов контролировали рентгеновским методом (Bruker D2 Phaser) и по стабилизации электросопротивления пленок. Морфологию поверхности исследовали с помощью зондового туннельного микроскопа (Solver P47Pro) в полуконтактном режиме атомно-силового микроскопа. Неоднородности поверхности образцов контролировали методом отображения фазы. Использовали кантилеверы HA_NC.

Четырехзондовым методом (ЦИУС-1) и методом Ван-дер-Пау контролировали электросопротивление пленок. Газовую чувствительность *S* образцов измеряли как отношение сопротивления пленки на воздухе ($R_{\rm B}$) к сопротивлению пленки в атмосфере с контролируемым содержанием газа ($R_{\rm r}$) в интервале температур 20...400 °C: $S = R_{\rm B}/R_{\rm r}$ [8].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано размещение вставок ZnO в мишени SnO_2 и распределение элементов Sn, Zn и O, измеренное на 10 образцах. Как видно из рис. 1 и табл. 1, содержание Zn изменяется вдоль мишени

Таблица 1

№ обр.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sn	42,61	39,66	38,15	46,94	43,38	35,39	22,73	20,85	18,16	11,34
Zn	13,58	10,9	8,16	7,79	6,36	3,68	1,27	0,7	0,55	0,2

Элементный состав пленок $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ (x = 0,5...1), % ат

от 13,58 % ат. в образце № 1 до 0,2 % ат. в образце № 10 почти монотонно, т. е. от 28 до 0,4 % оксида Zn, если считать его состав стехиометрическим. Все образцы после напыления имеют темно-оранжевый цвет, а после термообработки светлеют и становятся прозрачными в видимой области оптического спектра. Наибольший интерес для газовой сенсорики представляют образцы SnO₂ с наименьшим содержанием Zn — это образцы N \mathbb{N} 8, 9, 10 с 0,7; 0,55; 0,2 % ат. Zn, соответственно. Эти же образцы имеет наибольшее электросопротивление.

Для кристаллизации аморфных металлооксидных пленок образцы отжигали на воздухе при 500 °С. Длительность процесса отжига определялась стабилизацией электросопротивления образцов и достижением ими прозрачности в видимом диапазоне. На рис. 2, а (см. четвертую сторону обложки) приведена рентгеновская дифрактограмма образца № 8 после 10 ч отжига на воздухе, подтверждающая высокую степень кристалличности пленки SnO₂, содержащей 0,7 % ат. Zn. Кроме основных рефлексов SnO₂ видны слабые рефлексы фазы ZnO. Оценка среднего размера зерен поликристалла по формуле Шерера дает значение 20...25 нм. В то же время образец SnO₂ № 1 (рис. 2, б, см. четвертую сторону обложки), содержащий около 14 % ат. цинка (примерно в 20 раз больше, чем у образца № 8) и отожженный совместно с образцом № 10, кристаллизовался неполностью, о чем свидетельствует увеличение фона дифракции и уширение основных дифракционных рефлексов. В дифрактограмме образца № 1 присутствуют слабые рефлексы монооксида олова, что указывает на нестехиометричность состава образцов SnO₂ и избыток атомов олова в составе пленки.

Морфологию поверхности образца после отжига исследовали на образцах № 3 (8,15 % ат. Zn) и № 8 (0,7 % ат. Zn). На рис. 3, *а* (см. четвертую сторону обложки) приведено трехмерное изображение поверхности образца № 8, а на рис. 3, б (см. четвертую сторону обложки) — изображение поверхности в режиме отображения фазы. Ранее авторами [5, 6] было показано, что шероховатость поверхности коррелирует с размерами зерен поликристалла. И в данном случае можно заключить, что поликристаллическая пленка характеризуется размером зерен около 20 нм. Следует иметь в виду, что кристаллы на поверхности пленки могут образовывать агломераты и увеличивать визуальные размеры зерен. Оценка размеров неоднородностей поверхности образца методом отображения фазы дает размеры неоднородностей около 30... 40 нм, что сопоставимо с оценками размеров зерен из значений шероховатости поверхности и из полуширины линий на рентгеновских дифрактограммах.

Рис. 4. Спектры оптического поглощения $\alpha = f(hv)$ образцов, содержащих разные концентрации цинка № 1 (13,58), № 3 (8,16), № 8 (0,7), № 10 (0,2)

Спектры оптического пропускания T (прозрачности) отожженных образцов показали, что в основном образцы характеризуются высокой степенью прозрачности (70...80 %) в видимом диапазоне. Зная толщину образцов (3...4 мкм), из спектров оптического пропускания T можно построить спектры оптического поглощения α и определить ширину запрещенной зоны металлооксидной пленки. На рис. 4 приведены спектры оптического поглощения четырех образцов SnO₂ с разным содержанием Zn.

Для правильного определения ширины запрещенной зоны любого полупроводника необходимо знать характер межзонных переходов в нем. Для прямых вертикальных переходов коэффициент поглощения пропорционален корню квадратному от энергии светового кванта (hv), для непрямозонных переходов $\alpha \approx (hv)^2$ [7]. Если структура зон неизвестна, то ее можно определить из вида спектров поглощения. В нашем случае оказалось, что спектры поглощения лучше спрямляются в координатах $\alpha^2 = f(hv)$, т. е. основной вклад в спектр поглощения (SnO₂)_x(ZnO)_{1-x} дают прямые межзонные переходы.

Зависимость ширины запрещенной зоны от состава пленок приведена в табл. 2. Наибольшую ширину запрещенной зоны, близкую к литературным данным [8], имеет образец № 3, у которого содержание олова в наибольшей степени соответствует стехиометрически равновесному составу. Уменьшение ширины запрещенной зоны у остальных образцов может быть следствием отклонения состава металлооксидов от стехиометрического равновесия.

Удельное электросопротивление образцов $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$, содержащих от 2 до приблизи-

тельно 14 % ат. примеси Zn (№ № 1—7), изменяется мало и составляет 0,5...0,7 Ом · см. И только у образцов № № 8—10 с содержанием примеси Zn 0,7...0,2 % ат. сопротивление пленок возрастает от десятков до тысяч ом-сантиметров. Этот результат может быть обусловлен тем, что в кристаллической решетке SnO₂ при малых количествах примеси Zn возможно частичное замещение атомов четырехвалентного олова атомами двухвалентного цинка, выступающего в качестве акцептора, компенсирующего донорные уровни SnO₂.

При концентрациях Zn, превышающих предел растворимости в решетке SnO₂, образуется отдельная фаза оксида цинка ZnO, а по мере увеличения содержания цинка в пленке может появиться соединение Zn₂SnO₄, что подтверждается данными рентгенофазного анализа. Электропроводность пленок с фазами ZnO, SnO₂ и Zn₂SnO₄ определяется одновременным вкладом всех этих фаз и будет выше, чем электропроводность SnO₂ с примесью Zn как примесью замещения. Таким образом, нами синтезированы прозрачные, высокопроводящие пленки $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ с содержанием Zn 1...13,58 % ат., пригодные для использования в изделиях прозрачной электроники. В то же время, высокоомные образцы № № 8, 9, 10 с содержанием цинка менее 0,7 % ат, могут представлять интерес как материалы для газовой сенсорики.

Газовую чувствительность $S = R_B/R_{\Gamma}$ образцов №№ 8, 9, 10 исследовали в интервале температур 20...400 °С в присутствии паров этилового спирта с концентрацией 3000 ррт в воздухе. Измерения показали (рис. 5), что значение газовой чувствительности у образца № 10 с наименьшим количеством примеси Zn 0,2 % ат. составляет 1,57 при температуре 270 °С, в образце № 9 с содержанием Zn 0,55 % ат. — 2,5 при температуре 200 °С, а в образце № 8 с содержанием Zn 0,7 % ат. максимальная чувствительность достигается при температуре 230 °С.

Известно [9], что в чистых пленках SnO₂ без примеси Zn максимальная газовая чувствительность к парам этилового спирта в воздухе наблю-

Таблица 2 Оптическая ширина запрещенной зоны многокомпонентных пленок (SnO₂)_x(ZnO)_{1-x} в зависимости от их состава

№ обр.	$\Delta Eg, \exists B$	Zn, % at	Sn, % ат
1	2,65	13,58	42,61
3	3,60	8,16	38,15
8	3,43	0,7	20,85
10	3,40	0,2	11,34

Рис. 5. Температурная зависимость газовой чувствительности (S) образцов $\mathbb{N}_{2}\mathbb{N}_{2}$ 8, 9 и 10 к парам этилового спирта в воздухе (3000 ppm)

дается при температуре около 330 °С и имеет значение 1,2...1,3 отн. ед.

Таким образом, многокомпонентные пленки $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ с содержанием Zn 0,2...0,7 % ат. являются перспективными материалами для газовой сенсорики, они позволяют снизить рабочие температуры сенсорных элементов и увеличить их чувствительность до 2,5 отн. ед. Оптимальный состав пленок $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$, перспективных для газовой сенсорики, содержит 0,55 % ат. цинка, что соответствует 1 % оксида цинка.

Заключение

Из высокочистых порошков SnO₂ (99,97) и ZnO (99,97), синтезированных гидротермальным методом, были выполнены керамические мишени, распылением которых ионно-лучевым методом на переменном токе изготовлены аморфные пленки $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ (x = 0,5...1) переменного состава.

Методом рентгеновского микроанализа определен элементный состав в 10 образцах полученных пленок и установлено, что содержание примеси Zn в разных образцах вдоль подложки изменяется от 0,2 до почти 14 % ат, а соответствующее стехиометрическое содержание оксида цинка — от 0,4 до 28 % ат.

В результате высокотемпературной (500 °C) кристаллизации пленок на воздухе получены наностуктурированные поликристаллические образцы, размер зерна в которых (20...30 нм) зависит от элементного состава образцов. Увеличение концентрации Zn в образцах приводит к значительному увеличению времени или температуры кристаллизации.

Из спектров оптического пропускания и поглощения определена высокая (порядка 70...80 %) прозрачность образцов в видимом диапазоне и зависимость ширины запрещенной зоны от элементного состава пленок.

Исследованы электрические параметры пленок $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ (x = 0,5...1) и установлено, что составы с x = 0,7...0,96 имеют высокую прозрачность и электропроводность, равную 0,5...0,7 Ом · см, и могут быть использованы в изделиях прозрачной электроники.

Пленки $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ с содержанием ZnO в количестве 0,4...1,5 % ат. имеют высокое электросопротивление и являются перспективными материалами для газовой сенсорики.

Работа выполнена при финансовой поддержке международного Российско-Турецкого гранта РФФИ-TUBITAK № 12-02-91373-СТ_а и Государственного задания Министерства науки и образования № 2.1288.2011.

Список литературы

1. Каттралл Р. В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. 144 с.

2. Moshnikov V. A., Grocheva I. E., Kuznetzov V. V., Maximov A. I., Karpova S. S., Ponomareva A. A. Hierarhical nanostructured semiconductor porous material for gas sensors // J. of Non-Crystalline Solids. 2010. N 356. P. 2020–2025.

3. Jarzebski Z. M. Preparation and physical properties of transparent conducting oxide films // Phys. St. Sol. (a). 1982. V. 71. P. 13–41.

4. Wager J. F. Transparent electronics // Science. 2003. V. 300. P. 1245–1246.

5. Рембеза Е. С., Рембеза С. И., Тарасова Е. А., Гречкина М. В. Структура и электрофизические свойства нанокомпозитов Sn—Y—O // Нано-и микросистемная техника. 2008. № 6. С. 19—22.

6. Рембеза С. И., Рембеза Е. С., Кошелева Н. Н., Шматова Ю. В., Хи Gang. Электрофизические и газочувствительные свойства наноструктурированных пленок SnO₂--ZrO₂ // ФТП. 2011. Т. 45, № 5. С. 612--616.

7. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Стогней О. В. Новые направления физического материаловедения. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. 360 с.

8. Watson J., Ihokura K., Coles G. S. V. The tin dioxide gas sensor // Meas. Sci. Technol. 1993. № 4. P. 711–719.

9. **Физико-химические** свойства окислов: справочник под ред. Самсонова Т. В. М.: Металлургия, 1969. 456 с. 10. **Виглеб Г.** Датчики. М.: Мир, 1989. 196 с.

S. I. Rembeza¹, Professor, Head of the Chair, N. N. Kosheleva¹, Assistant Professor, E. S. Rembeza², Professor, T. V. Svistova¹, Assistant Professor, E. Yu. Plotnikova¹, Graduate Student, B. L. Agapov², Senior Researcher,

M. V. Grechkina², Researcher

¹ Voronezh State Technical University

² Voronrzh State University

Multicomponent Nanostructured Films $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ (x = 0,5...1) for Gas Sensors and Transparent Electronic

Thin films $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ of various composition (x = 0, 5...1) were prepared by AC ion-beam sputtering of ceramic targets made from pure powders $SnO_2(99,97)$ and ZnO(99,97) by special disposition of targets along magnetron. Thin films SnO_2 with Zn content from 0,2 to 14 at. % (according to data of microanalysis) were prepared. After annealing of samples on the air at 500 °C during several hours the surface morphology of the films were studied by atomic-force microscope, grain size were estimated, resistivity, films transparency and gap width in dependence on film composition was measured. The influence of films composition on their electrical resistivity and sensitivity to ethanol vapor in the air was investigated. Films composition suitable for gas sensors and transparent electronics applications was determined.

Keywords: multicomponent metal oxide films, element composition, surface morphology, transparence, electroresistivity, gas sensitivity

References

1. Kattrall R. B. Himicheskie sensoryi. M.: Nauchnyiy mir, 2000. 144 p.

2. Moshnikov V. A., Grocheva I. E., Kuznetzov V. V., Maximov A. I., Karpova S. S., Ponomareva A. A. Hierarhical nano structured semiconductor porous material for gas sensors. J. of Non-Crystalline Solids. V. 356. 2010. P. 2020–2025.

3. Jarzebski Z. M. Preparation and physical properties of transparent conducting oxide films. *Phys. St. Sol. (a).* 1982. V. 71. P. 13–41.

4. Wager J. F. Transparent electronics. *Science*. V. 300. 2003. P. 1245–1246.

5. Rembeza E. S., Rembeza S. I., Tarasova E. A., Grechkina M. V. Struktura i elektrofizicheskie svoystva na-

nokompozitov Sn-Y-O. Nano-i mikrosistemnaya tehnika. 2008. T. 6. P. 19-22.

6. Rembeza S. I., Rembeza E. S., Kosheleva N. N., Shmatova Yu. V., Xu Gang. Elektrofizicheskie i gazochuvstvitelnyie svoystva nanostrukturirovannyih plenok SnO_2 -Zr O_2 . *FTP*. 2011. V. 45. N 5. P. 612-616.

7. **Zolotuhin I. V., Kalinin Yu. E., Stogney O. N.** Novyie napravleniya fizicheskogo materialovedeniya. Voronezh: VGU, 2000. 360 p.

8. Watson J., Ihokura K., Coles G. S. V. The tin dioxide gas sensor. *Meas. Sci. Technol.* 1993. № 4. P. 711–719.

9. **Fiziko-himicheskie** svoystva okislov: spravochnik pod red. Samsonova T. V. M.: Metallurgiya, 1969. 456 p.

10. Vigleb G. Datchiki. M.: Mir, 1989. 196 p.

Фланотехнологии и зондовая микроскопия Папотесноооду AND Scanning Probe Microscopy

УДК 544.6

В. В. Галушка, мл. науч. сотр., e-mail: gwiktor@mail.ru, **Д. И. Биленко**, кан. физ.-мат. наук, проф., **Д. В. Терин**, канд. физ.-мат. наук, доц. Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРАВЛЯЕМОГО МАССОПЕРЕНОСА В НАНОСТРУКТУРАХ Agl—Ag МЕТОДОМ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

Поступила в редакцию 18.02.2014

Приведены результаты исследования методом туннельной микроскопии массопереноса в структуре, содержащей нанометровый слой AgI. Показана возможность использования интерфейса Ag—AgI—диэлектрик—металл в качестве резистивной памяти с зарядом переключения $Q \approx 5$ nKл и кратностью сопротивления HRS/LRS > 10^4 .

Ключевые слова: массоперенос, ионная проводимость, туннельная структура, AgI—Ag, резистивная память

Введение

В последнее время все больший интерес проявляется к материалам и структурам с ионной проводимостью [1]. В качестве активного электрода туннельных структур с памятью сопротивления в работе [2] использованы слои Ag_2S —Ag. Однако Ag_2S , известный как электролит со смешанной электронно-ионной составляющей проводимости [3, 4], требует по причине модификации сернистыми соединениями атмосферы особых мер защиты. Также известно, что уменьшение размеров частиц ионных проводников и/или применение их в составе композитов позволяет реализовать высокую ионную проводимость при температуре, близкой к комнатной [5].

В данной работе на примере структуры AgI—Ag показана возможность исследования электрических свойств материалов с ионной проводимостью и структур на их основе с использованием средств туннельной зондовой микроскопии. Нанометровые пленки AgI, получаемые взаимодействием металлического серебра с парами йода, обладают способностью к транспорту ионов серебра, что наблюдается при электронном воздействии как в туннельной, так и электронной микроскопии.

Метод туннельной микроскопии, основанный на квантовом явлении преодоления электронами потенциального барьера, образованного зазором между электродами [6], позволяет с высоким разрешением бесконтактно исследовать поверхность проводящих материалов.

Туннельный ток $I_{\text{тун}}$ имеет экспоненциальную зависимость от зазора ΔZ :

$$I_{\text{TVH}} \approx \mathbf{e}^{-k \cdot \Delta Z},$$
 (1)

где k — коэффициент затухания, который зависит от работы выхода электронов φ^* для материалов зонда и образца как $k = \frac{\sqrt{2m\varphi^*}}{\hbar}$ и для металлов $k \approx 20 \text{ нм}^{-1}$; m — масса электрона; \hbar — постоянная Планка.

Система обратной связи сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) стремится удержать постоянным заданный туннельный ток ($I_{\text{тун}} = \text{const}$) за счет изменения пьезоэлектрическим сканером туннельного барьера (зазора между иглой сканера и поверхностью образца) при перемещении зонда над поверхностью образца.

Образцы и методика измерений

Одной из задач исследований было получение однородных субмикрометровых слоев металла и нанометровых пленок твердого электролита, имеющих катионную проводимость.

Классическим суперионным твердым электролитом является AgI. Подложкой структуры служила стеклянная пластина с проводящим покрытием оксида индий—олово (ITO). Методом термического резистивного испарения в вакууме наносилась пленка Ад толщиной 0,2...0,3 мкм. Слой AgI получали прямым взаимодействием серебра в парах йода. Толщину и оптические свойства (рис. 1) слоя AgI контролировали в ходе модификации методом спектральной эллипсометрии и спектрофотометрии частично прозрачной пленки Ag, нанесенной на подложку слюды. Пик поглощения на длине волны 420 нм указывает на формирование слоя AgI уже после первой минуты взаимодействия [7, 8]. Результирующая толщина полученного слоя после 10 мин взаимодействия серебра с насыщенными парами йода при температуре 20 °С составила ~15 нм.

Полученную структуру AgI—Ag помещали в туннельный микроскоп [9], в качестве зонда была использована вольфрамовая проволока, подготовленная электрохимическим травлением в 5 %-ном растворе КОН. Подвод зонда к поверхности с рабочим туннельным током $I_{\text{тун}} = 0.2 \cdot 10^{-9}$ A выполняли при положительном потенциале зонда $U_{\text{тун}} = 0.2$ В. Следует учитывать, что туннельный

Рис. 1. Оптические свойства AgI-Ag:

a — спектральная зависимость показателей преломления n и поглощения k нанослоя AgI на серебре; δ — спектры пропускания T структуры AgI—Ag на слюде при различных значениях времени модификации в парах йода: 1 — исходный; 2 - 1 мин; 3 - 5 мин; 4 - 15 мин; 5 - 30 мин; 6 - 60 мин

Рис. 2. Туннельные зависимости *I*—*U*структуры W— ΔZ —AgI/Ag: *1*— с начальным туннельным зазором ΔZ ; *2*— в состоянии замкнутого туннельного зазора $\Delta Z = 0$

зазор, поддерживаемый системой обратной связи микроскопа, зависит не только от значений туннельного тока $I_{\text{тун}}$ и напряжения $U_{\text{тун}}$, но также от локальной работы выхода электронов φ^* из материалов зонда и подложки, и адсорбированных на них веществ. Значения туннельного тока и напряжения определяют проводимость туннельного барьера и, как следствие, размер туннельного зазора.

Экспериментально установлено, что при исследовании структуры AgI—Ag отрицательный потенциал зонда более 0,5 В приводит к резкому увеличению туннельного тока и перемещению (отводу) зонда по направлению от поверхности. Ограничения дальнейшего перемещения сканера зонда приводят к замыканию туннельного зазора, что проявляется как завышенное значение тока в системе. Уменьшение напряжения приводит к обратимому восстановлению туннельного тока и положения зонда в исходное состояние. Подобное поведение системы многократно воспроизводимо на разных участках образца.

Встроенные в туннельный микроскоп средства измерения зависимостей I-U позволяют проводить необходимое число измерений значения тока и напряжения в заданном диапазоне напряжений, однако такие параметры как скорость изменения напряжения и параметры процесса измерения в описании оборудования отсутствовали, что потребовало специальных исследований. Получаемые характеристики I-U туннельной структуры $W-\Delta Z$ —AgI/Ag указывают на динамический характер исследуемой системы. Однако среди многообразия полученных зависимостей можно выделить две характерные (рис. 2), показывающие различные состояния системы и ее развитие.

Процедура измерения характеристик I-U подразумевает отключение сканера перемещения зонда на время измерения зависимости. Тестовые измерения характеристик I-U средствами туннельного микроскопа проводили с помощью эталонного резистора 10⁶ Ом (погрешностью менее 0,5 %), закрепленного между держателем иглы и столиком, удерживающим образец. Результаты измерений указывают, что нелинейность и погрешность измерения не превышают 3 %. Предел измерения тока в СТМ составляет не более 25 нА. Процесс измерения в используемом режиме при числе измерений 300 и параметрах напряжений начального $U_{\rm hav} = -0,1$ В и конечного $U_{\rm KOH} = 0,8$ В отображен на рис. 3.

Из рис. З видно, что предварительно в течение 0,2 с происходит стабилизация туннельного тока $I_{\text{тун}}$ при напряжении $U_{\text{нач}}$ (в данном случае $I_{\text{тун}} = 0,2$ нА при $U_{\text{нач}} = -0,1$ В) путем изменения туннельного зазора ΔZ . Далее при неизменном положении зонда (обратная связь, поддерживающая постоянным туннельный ток, временно отключается) проводится измерение 300 значений тока и напряжения, что занимает ~35 мс. После достижения конечного значения $U_{\text{кон}}$ напряжение возвращается в исходное состояние $U_{\text{тун}}$. Регистрация процесса измерения осуществлялась программноаппаратным комплексом на базе системы сбора данных L-Card [10].

Результаты и их обсуждения

Исследование структуры $W - \Delta Z - AgI/Ag$ в режиме измерения характеристик I - U показало, что вид зависимости определяется предысторией воздействия на образец (рис. 4). Так например, после подачи отрицательного импульса (относительно

подложки) амплитудой более 0,5 В и последующего измерения характеристики I-U получается практически линейный характер зависимости (рис. 5), указывающий на омический контакт. Из графика экспериментальной зависимости следует, что контактная разность потенциалов структуры вольфрамовый зонд—серебряный мостик — ионный проводник—серебро составляет ~0,25 В при последовательном сопротивлении структуры ~1,4 · 10⁸ Ом. В случае, если измерениям характеристик I-Uпредшествовало положительное напряжение, характеристика I-U имеет вид, представленный на рис. 6.

Из полученной зависимости следует, что в диапазоне -0,1...0,4 В сопротивление структуры остается неизменным и определяется значением начального туннельного зазора Z_0 . При разности потенциалов >0,4 В наблюдается экспоненциальный рост тока, что свидетельствует об уменьшении туннельного зазора. Объяснением может служить об-

Рис. 4. Схема туннельной структуры с твердым электролитом на основе Ag/AgI

Рис. 5. Экспериментальная зависимость *I*—*U* структуры W—Ag—AgI/Ag в состоянии замкнутого туннельного зазора

разование в туннельном зазоре на поверхности Agl металлического серебра в виде кластера за счет переноса серебра через пленку твердого электролита. Рост усика серебра приводит к замыканию туннельного зазора, что соответствует дальнейшему линейному росту тока при напряжении больше 0,5 В. Анализ линейных участков зависимости показывает, что сопротивление структуры с туннельным зазором на участке до 0,4 В составляет около $1,5 \cdot 10^9$ Ом, а контактная разность потенциалов ~0,04 В, в то время как на участке от 0,6 до 0,7 В сопротивление структуры равно ~ $8 \cdot 10^4$ Ом, что

Рис. 6. Экспериментальная зависимость I-U туннельной структуры $W-\Delta Z$ -AgI/Ag на участках:

a-b — серебро в туннельном зазоре отсутствует; b-c — процесс роста серебра в туннельном зазоре; c-d — туннельный зазор замкнут кластером серебра

Рис. 7. Зависимость сопротивления туннельной структуры от протекшего заряда электронов

составляет кратность переключения ~ $2 \cdot 10^4$. Смещение графика относительно начала координат на 0,4 В свидетельствует о внутренней электродвижущей силе (ЭДС) за счет разности работ выхода материалов зонда W и Ag, что при замыкании туннельного зазора приводит к падению тока в цепи. Сопротивление структуры на участке 0,4...0,6 В определяется изменением туннельного барьера за счет восстановления серебра в зазоре. По полученным в эксперименте данным построена зависимость сопротивления структуры от перенесенного электронами заряда (рис. 7), откуда следует, что для изменения сопротивления в ~ $2 \cdot 10^4$ раз затрачен заряд около $5 \cdot 10^{-12}$ Кл.

Для модельного описания наблюдаемой зависимости I-U учитывались такие параметры как: скорость изменения напряжения $\Delta U/\Delta t = 25,7$ В/с; диапазон напряжений в процессе переключения 0,4...0,57 В. Начальный туннельный ток $I_{\text{тун}} = 0,2$ нА при разности потенциалов U = 0,4 В позволяет по проводимости туннельного барьера $G_{\text{тун}} = 5 \cdot 10^{-10}$ Ом⁻¹ оценить значение начального зазора между иглой зонда и поверхностью $Z_0 \approx 5,3 \cdot 10^{-10}$ м. Последовательное сопротивление структуры исходя из данных, полученных при замыкании туннельного промежутка на участке U > 0,6 В экспериментальной зависимости I-U, оценивается как $R_{\text{посл}} = 83,3 \cdot 10^6$ Ом. Проводимость туннельного контакта $G_{\text{тун}}$ определяется по формуле

$$G_{\rm TVH} = G_0 e^{-k \cdot \Delta Z},\tag{2}$$

где $G_0 = 2e^2/\hbar$ — квант проводимости контакта двух атомов [11—13]; e — элементарный электрический заряд; \hbar — постоянная Планка; k — коэффициент затухания ($k = 22,5 \cdot \text{нм}^{-1}$ [14]); ΔZ — туннельный зазор.

Туннельный зазор ΔZ по мере восстановления на поверхности структуры AgI—Ag серебра уменьшается с увеличением заряда Q, прошедшего через туннельный зазор $\Delta Z = Z_0 - f(Q)$, в свою очередь, $\Delta Q = \int I_{\text{тун}} \cdot dt$. В первом приближении можно считать, что $f(Q) = \eta \cdot \Delta Q$, при этом физический смысл коэффициента $1/\eta$ есть значение заряда электронов ΔQ , прошедшего туннельный барьер, необходимое для изменения туннельного зазора на 0,1 нм. В результате получим следующую формулу для расчета характеристики туннельной структуры, управляемой за счет переноса вещества в туннельный зазор:

$$I_{\rm TYH} = \frac{U}{R_{\rm посл} + 1/G_0 e^{-k \cdot (Z_0 - \eta \int I_{\rm TYH} \cdot dt)}}.$$
 (3)

В связи с тем, что в качестве параметра для расчета туннельного тока входит заряд, а следовательно, и само значение протекающего тока

Рис. 9 Экспериментальная зависимость изменения проводимости туннельной структуры $W-\Delta Z$ —AgI/Ag от напряжения в процессе переключения G(U)

a — в состоянии с низким сопротивлением *LRS*; δ — в состоянии с высоким сопротивлением *HRS*; ϵ — топология пленочного переключателя

 $\Delta Q = \int I_{\text{тун}} \cdot dt$ при расчетах ΔQ интеграл заменен суммой при малом разбиении шага по времени, и для определения следующего значения туннельного тока используется значение $I_{\text{тун}}$, полученное ранее, на предыдущем этапе расчетов. Согласование расчетной и экспериментальных зависимостей достигается при значении параметра $1/\eta \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-1}$. Сопоставление расчетных зависимостей на основе формулы (3) с экспериментальными данными позволило установить, что (3) хорошо описывает эксперимент и позволяет определить минимальное значение заряда, достаточное для переключения сопротивления исследуемой структуры.

Значение прошедшего через структуру заряда на участке зависимости I-U0,4...0,6 В составляет менее $5 \cdot 10^{-12}$ Кл, что согласуется с экспериментом. Предположение о линейной зависимости $\Delta Z(Q)$ позволяет получить теоретическую характеристику I-U, согласующуюся с экспериментом (рис. 8). Коэффициент $1/\eta < 4 \cdot 10^{-2}$ Кл · м⁻¹ может служить в качестве функционального параметра свойств структур или материалов, имеющих подобный механизм переключения проводимости.

Совпадение результатов моделирования с экспериментальными значениями удается получить на участке 0,48...0,58 В характеристики I-U, где экспериментальная зависимость G(U) в логарифмическом масштабе принимает линейный характер (рис. 9). При этом значение туннельного зазора ΔZ с 0,5 нм уменьшается до значения 0,354 нм, что составляет 1,5*a* (где *a* — межплоскостное расстояние для кубической решетки серебра) и, как показано в работе [14], приводит к деформации атомной решетки и замыканию контакта.

В ходе работы нами была реализована структура (рис. 10) металл—Ag—AgI—диэлектрик—металл, где диэлектриком служила пористая пленка полистирола толщиной ~5 нм, а пассивным электродом — слой хрома.

В пористом диэлектрическом слое за счет переноса серебра через слой AgI осуществлялось обратимое формирование проводящих каналов, что приво-

> дило к изменению сопротивления структуры. Импульсами напряжения амплитудой 1 В через последовательное сопротивление 10^3 Ом за время не более 1 с сопротивление структуры изменялось в 10^3 раз. В состоянии с низким сопротивлением (*LRS*) R < 70 Ом, а в состоянии с высоким сопротивлением (*HRS*) — $R > 2 \cdot 10^5$ Ом.

> Подобные устройства [15, 16] с управляемым переносом вещества могут служить основой для ячеек резистивной памяти ReRAM нового поколения и мемристорных систем.

Заключение

Предложена и реализована методика контролируемого in situ получения нанометровых слоев AgI на серебре и структур с нанометровым органическим диэлектриком в качестве туннельнопрозрачного перестраиваемого зазора в структурах Ag—AgI—диэлектрик—металл. Структуры с нанослоями AgI демонстрируют управляемый обратимый массоперенос. Наблюдаемые зависимости тока в структурах Ag-AgI-туннельный зазор-металл описываются на основе линейной зависимости туннельного зазора от заряда, перенесенного в области переключения. Управляемое изменение проводимости наноструктур, содержащих слои AgI и туннельный зазор, на несколько порядков сохраняемое после переключения, указывает на возможности создания энергонезависимых устройств резистивной памяти ReRAM, а также функциональных элементов, управляемых переносом заряда.

Список литературы

1. **Kharton V. V.** (ed.) Solid State Electrochemistry II. Electrodes, Interfaces and Ceramic Membranes Wiley-VCH Weinheim 2011. P. 1–30.

2. Hasegawa T., Nayak A., Ohno T., et al. Memristive operations demonstrated by gap-type atomic switches Appl. Phys A, 2011 V. 102, N. 4. P. 811–815.

3. Кобеко П., Курчатов П. Ионная и смешанная проводимость твердых тел // Успехи физических наук. 1928. Т. 8, Вып. 3. С. 361—393. 4. Зейт В. Ионная проводимость в твердых солях // Успехи физических наук. 1937. Т. 8, Вып. 4. С. 542—582.

5. Yamasaki S., Yamada T., Kobayashi H., et al. Preparation of Sub-10 nm AgI Nanoparticles and a Study on their Phase Transition Temperature // Chem. Asian J. 2013. V. 8, N. 1. P. 73–75.

6. **Simmons J. G.** Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film // Journal of Applied Physics. 1963. V. 34, N. 6. P. 1793—1803.

7. **Berry C.** Structure and Optical Absorption of AgI Microcrystals // Physical Review. 1967. V. 161, N. 3. P. 848–851.

8. Mohan D. B., Sreejith K., Sunandana C. S. Surface plasmon–exciton transition in ultra-thin silver and silver iodide films // Applied Physics B. 2007. V. 89, N. 1. P. 59–63.

9. http://www.nanotech.ru.

10. http://www.lcard.ru.

11. **Krans J. M., Rultenbeek J. M., Fisun V. V.** et al. The signature of conductance quantization in metallic point contacts // Nature. 1995. V. 375. P. 767–769.

12. **Pascual J. I., Mendez J., Gomez-Herrero J.,** et al. Properties of Metallic Nanowires: From Conductance Quantization to Localization // Science. 1995. V. 267. P. 1793–1795.

13. **Büttiker M., Imry Y., Landauer R.** et al. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings // Physical Review B. 1985. V. 31, N. 10. P. 6207–6215.

14. **Trouwborst M. L., Huisman E. H., Bakker F. L.** et al. Single atom adhesion in optimized gold nanojunctions // Physical Review Letter. 2008. V. 100, N. 17. P. 175502(4).

15. Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R. et al. The missing memristor found // Nature. 2008. V. 453. P. 80–83.

16. **Смолин В. К.** Мемристоры — перспективная элементная база микро- и наноэлектроники // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 10. С. 27—30.

V. V. Galushka, Junior Researcher, D. I. Bilenko, Professor, D. V. Terin, Assistant Professor, Saratov State University

Controlled Study of Mass Transfer in Nanostructures AgI—Ag by Tunneling Microscope Method

The paper presents the method of tunneling microscopy studies of mass transfer in the structure containing nanometer layer AgI. The linear dependence of the tunneling barrier structure "Ag/AgI-tunneling gap -metal" from the past through her charge was installed. A quantitative assessment of the electrons involved in the redox processes at the Ag/AgI, using the experimental dependence I—U. The possibility of using the interface Ag/AgI-insulator-metal resistive memory as ReRAM with charge switch $Q \approx 5 \cdot 10^{-12}$ C and the multiplicity of resistance HRS/LRS > 10^4 .

Keywords: mass transfer, ionic conductivity, tunnel structure, AgI-Ag, resistive memory

References

 Kharton V. V. (ed.) Solid State Electrochemistry II. Electrodes, Interfaces and Ceramic Membranes. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. P. 1–30.
 Hasegawa T., Nayak A., Ohno T., et al. Memristive op-

2. Hasegawa T., Nayak A., Ohno T., et al. Memristive operations demonstrated by gap-type atomic switches. *Appl. Phys.* A. 2011. V. 102, N. 4. P. 811–815.

3. **Kobeko P., Kurchatov P.** Ionnaya i smeshannaya provodimost' tverdykh tel. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 1928. V. 8, Iss. 3. P. 361–393.

4. Zejt V. Ionnaya provodimost' v tverdykh solyakh. Uspekhi fizicheskikh nauk. 1937. V. 8. Iss. 4. P. 542–582.
5. Yamasaki S., Yamada T., Kobayashi H., et al. Prepara-

5. Yamasaki S., Yamada T., Kobayashi H., et al. Preparation of Sub-10 nm AgI Nanoparticles and a Study on their Phase Transition Temperature. *Chem. Asian J.* 2013. V. 8, N. 1. P. 73–75.

6. **Simmons J. G.** Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Filnv. *Journal of Applied Physics*. 1963. V. 34, N. 6. P. 1793–1803.

7. Berry C. Structure and Optical Absorption of AgI Microcrystals. *Physical Review*. 1967. V. 161, N. 3. P. 848–851. 8. Mohan D. B., Sreejith K., Sunandana C. S. Surface plasmonexciton transition in ultra-thin silver and silver iodide films. *Applied Physics B.* 2007. V. 89, N. 1. P. 59–63.

- 9. http://www.nanotech.ru.
- 10. http://www.lcard.ru.

11. Krans J. M., Rultenbeek J. M., Fisun V. V., et al. The signature of conductance quantization in metallic point contacts. *Nature*, 1995. V. 375. P. 767–769.

12. **Pascual J. I., Mendez J., Gomez-Herrero J.,** et al. Properties of Metallic Nanowires: From Conductance Quantization to Localization. *Science*. 1995. V. 267. P. 1793–1795.

13. Büttiker M., Imry Y., Landauer R., et al. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Physical Review B*. 1985. V. 31, N. 10. P. 6207–6215.

14. Trouwborst M. L., Huisman E. H., Bakker F. L., et al. Single atom adhesion in optimized gold nanojunctions. *Physical Review Letters*. 2008. V. 100, N. 17. P. 175502(4).

15. Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R., et al. The missing memristor found. *Nature*. 2008. V. 453. P. 80–83.

16. **Smolin V. K.** Memristory — perspektivnaya ehlementnaya baza mikro- i nanoehlektroniki. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2012. N. 10. P. 27–30.

УДК 669.017

Х. Ш. Яхьяева¹, канд. физ.-мат. наук, доц., **Г. В. Козлов**², ст. науч. сотрудник, e-mail: i_dolbin@mail.ru, **Г. М. Магомедов**³, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф.

¹ ФГБОУ ВПО "Дагестанский государственный аграрный университет им. М. М. Джамбулатова", г. Махачкала, Россия

² ФГБОУ ВПО "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова",

г. Нальчик, Россия

³ ФГБОУ ВПО "Дагестанский государственный педагогический университет", г. Махачкала, Россия

ЗАВИСИМОСТЬ УРОВНЯ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ ОТ РАДИУСА КОЛЬЦЕОБРАЗНЫХ СТРУКТУР УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (НАНОВОЛОКОН)

Поступила в редакцию 14.02.2014

Получено аналитическое соотношение между уровнем межфазной адгезии и структурой кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерных нанокомпозитах. Сильное снижение уровня межфазной адгезии по мере роста содержания нанонаполнителя обусловлено компактизацией этих формирований, что является типичным фрактальным эффектом.

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки (нановолокна), межфазная адгезия, структура, фрактальный эффект

Введение

Уровень межфазной адгезии между полимерной матрицей и наполнителем (нанонаполнителем) играет определяющую роль в формировании свойств полимерных композитов (нанокомпозитов). Как показано в работе [1], высокий уровень межфазной адгезии дает сильное усиление (повышение модуля упругости) нанокомпозитов, а ее отсутствие приводит к тому, что модуль упругости нанокомпозита может стать меньше соответствующего параметра для матричного полимера. В настоящее время углеродные нанотрубки (нановолокна) считаются одним из наиболее перспективных нанонаполнителей для полимеров [2]. Как известно [3, 4], указанные нанонаполнители формируют в полимерной матрице кольцеобразные структуры, внешне напоминающие макромолекулярные клубки в силу своей высокой степени анизотропии и низкой поперечной жесткости. Авторы [4] показали, что характеристики указанных кольцеобразных структур оказывают сильное влияние как на уровень межфазной адгезии, так и на свойства полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами). Целью настоящей работы является получение аналитического соотношения между уровнем межфазной адгезии, геометрическими характеристиками углеродных нанотрубок (нановолокон) и степенью наполнения соответствующих полимерных нанокомпозитов.

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) "Каплен" промышленного производства марки 01030, имеющий молекулярную массу (2...3) $\times 10^5$ ед. ат. мас. и индекс полидисперсности 4,5. В качестве нанонаполнителя ис-

пользованы два типа углеродных нанотрубок: нанотрубки марки "Таунит" (УНТ), имеющие наружный диаметр 20...70 нм, внутренний диаметр 5...10 нм и длину более 2 мкм; и многослойные нановолокна (УНВ), имеющие число слоев 20...30, диаметр 20...30 нм и длину более 2 мкм. Массовое содержание обоих типов нанотрубок варьировалось в пределах 0,15...3,0 масс. %.

Нанокомпозиты ПП/УНТ и ПП/УНВ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake, модель Reomex RTW 25/42, производство ФРГ. Смешивание выполнено при температуре 463...503 К и частоте вращения шнека 50 об/мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Тайвань) при температуре 483 К и давлении 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62—80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство ФРГ, при температуре 293 К и скорости деформации ~ $2 \cdot 10^{-3} c^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Авторы работы [1] предложили характеризовать уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах с помощью безразмерного параметра b_{α} , который позволяет выполнить не только количественную, но и качественную градацию указанного уровня. Так, условие $b_{\alpha} = 0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_{\alpha} = 1,0$ — совершенную (по Кернеру) адгезию, а условие $b_{\alpha} > 1,0$ служит критерием реализации эффекта наноадге-

зии. Как отмечалось ранее, в случае нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна) указанные нанонаполнители формируют кольцеобразные структуры [2] и было показано [3], что уменьшение радиуса $R_{\rm YHT}$ этих структур приводит к снижению b_{α} согласно следующей эмпирической формуле:

$$b_{\alpha} = 4,80 \left(\frac{R_{\rm YHT}^2}{L_{\rm YHT} D_{\rm YHT}} \right),\tag{1}$$

где L_{YHT} и D_{YHT} — длина и диаметр углеродных нанотрубок (нановолокон), соответственно.

В работе [1] получена следующая формула для расчета степени усиления $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ полимерных нанокомпозитов:

$$\frac{E_{\rm H}}{E_{\rm M}} = 1 + 11(c\varphi_{\rm H}b_{\alpha})^{t},$$
 (2)

где $E_{\rm H}$ и $E_{\rm M}$ — модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно; *с* — постоянный коэффициент, равный для углеродных нанотрубок ~0,286 [1]; $\varphi_{\rm H}$ — объемное содержание нанонаполнителя, которое можно определить согласно хорошо известному уравнению [1]:

$$\varphi_{\rm H} = \frac{W_{\rm H}}{\rho_{\rm YHT}},\tag{3}$$

где $W_{\rm H}$ — массовое содержание нанонаполнителя; $\rho_{\rm YHT}$ — плотность углеродных нанотрубок (нановолокон), оцениваемая в случае наночастиц следующим образом [1]:

$$\rho_{\rm YHT} = 188 (D_{\rm YHT})^{1/3}, \, {\rm kr/m^3},$$
(4)

где диаметр углеродных нанотрубок (нановолокон) $D_{\rm YHT}$ дается в нанометрах.

В уравнении (2) показатель *t* представляет собой перколяционный индекс, равный 1,7 [5].

Другой вариант оценки степени усиления $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ предложен в работе [6]:

$$\frac{E_{\rm H}}{E_{\rm M}} = 1 + m\varphi_{\rm H},\tag{5}$$

где m — коэффициент, который связан с удельной поверхностью нанонаполнителя $S_{\rm H}$ следующим образом [4]:

$$m = 0,428\rho_{\rm YHT}S_{\rm H},\tag{6}$$

где $\rho_{\rm YHT}$ дается в граммах на кубический сантиметр (г/см³), $S_{\rm H}$ — в квадратных метрах на грамм (м²/г).

И, наконец, для рассматриваемых нанонаполнителей получено следующее соотношение между S_{μ} и R_{YHT} [4]:

$$S_{\rm M} = K R_{\rm YHT}^2 \,, \tag{7}$$

где постоянная K равна 805 для УНТ и 1350 для УНВ, если $S_{\rm u}$ дается в м²/г, а $R_{\rm YHT}$ — в микрометрах.

Сочетание уравнений (3)—(7) позволяет получить следующее соотношение для определения параметра b_{α} :

$$b_{\alpha} = 6,14 D_{\rm YHT}^{1/3t} R_{\rm YHT}^{2/t} \varphi_{\rm H}^{(1-t)/t}, \qquad (8)$$

где $R_{\text{УНТ}}$ может быть рассчитано с помощью следующего уравнения [7]:

$$\varphi_{\rm H} = \frac{\pi L_{\rm VHT} r_{\rm VHT}^2}{\left(2R_{\rm VHT}\right)^3},\tag{9}$$

где *r*_{УНТ} — радиус углеродной нанотрубки (нановолокна).

Из уравнений (3), (4) и (9) однозначно следует, что уровень межфазной адгезии в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна), характеризуемый параметром b_{α} , определяется геометрией нанонаполнителя ($L_{\rm YHT}$ и $D_{\rm YHT}$) и его массовым содержанием $W_{\rm H}$. Кроме того, из соотношения (7) следует физическая причина уменьшения параметра b_{α} по мере снижения $R_{\rm YHT}$: указанное снижение \tilde{R}_{yHT} означает уменьшение эффективной удельной поверхности УНТ (УНВ) S_и или снижение числа мест на этой поверхности, способных формировать адгезионные контакты полимерная матрица-нанонаполнитель. Компактизация кольцеобразных структур УНТ (УНВ) или снижение R_{VHT} приводит к переходу возможных мест контакта во внутренние области указанных структур, недоступные для проникновения полимера, что является типичным эффектом для фрактальных структур, каковыми являются кольцеобразные формирования УНТ (УНВ) [3].

На рис. 1 приведено сравнение значений параметра b_{α} , рассчитанных согласно уравнениям (1) и (8). Как можно видеть, получено хорошее соответствие уровня межфазной адгезии, определенного двумя указанными методами. Обращает на себя

Рис. 1. Зависимости параметра b_{α} , рассчитанного согласно уравнениям (8) (кривые 1, 2) и (1) (3, 4), от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_{\rm H}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ (1, 3) и ПП/УНВ (2, 4)

Рис. 2. Зависимости параметра $c_{\phi_{\rm H}}b_{\alpha}$ от объемного содержания нанонаполнителя $\phi_{\rm H}$, полученные при расчете b_{α} согласно уравнению (8) (кривая 1) и при условии $b_{\alpha} = 1,0$ (кривая 2) в логарифмических координатах для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки

внимание сильный спад параметра b_{α} при малых $\phi_{\rm H}$ ($\leq 0,01$) с последующим выходом на асимптотическую ветвь.

Уравнение (8) позволяет объяснить ряд экспериментальных наблюдений, полученных в последнее время, но не нашедших должной теоретической трактовки [8-10]. Так, в указанных работах были получены аномально высокие значения степени усиления $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ при ультрамалых концентрациях углеродных нанотрубок (при $\phi_{\rm H}$ порядка 10^{-4} ... 10^{-5}). При этом отмечалось, что толщина слоя полимерной матрицы, структурно видоизмененного воздействием нанонаполнителя, т. е. межфазного слоя [1], на порядок и более превышает размер собственно нанонаполнителя. Из уравнения (8) следует, что повышение содержания УНТ от 10^{-5} до 10^{-1} приводит к снижению параметра $\varphi_{\rm H}^{(1-t)/t}$ от 114,8 до 2,6, т. е. в 44 раза, что соответ-ствующим образом сказывается на значении b_{α} . Одновременно указанное увеличение $\phi_{\rm H}$ приводит к снижению R_{VHT} от 3155 до 146 нм согласно уравнению (9). Совместное снижение $\phi_{\rm H}$ и повышение $R_{\rm YHT}$ при условии $D_{\rm YHT}$ = const в уравнении (8) приводит к резкому росту b_{α} и соответствующему повышению степени усиления $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ согласно уравнению (2). На рис. 2 приведены зависимости параметра $c\phi_{\rm H}b_{\alpha}$, определяющего степень усиления нанокомпозитов, от объемного содержания нанонаполнителя $\phi_{\rm H}$ в логарифмических координатах для двух случаев: использовании параметра b_{α} , рассчитанного согласно уравнению (9), и $b_{\alpha} = 1, 0,$ соответствующего совершенной адгезии по Кернеру. Как можно видеть, в первом случае получены достаточно высокие значения $c\phi_{\rm H}b_{\alpha}$, соответствующие $E_{\rm H}/E_{\rm M} \approx 1,07...$ 1,94, т. е., реальным значениям степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки при ультрамалых содержаниях УНТ [8—10], тогда как во втором случае сколько-нибудь заметное усиление этих нанокомпозитов реализуется только при $\phi_{\rm H} \ge 0,01$. Данные рис. 2 наглядно демонстрируют, что при ультрамалых концентрациях УНТ ($\phi_{\rm H} < 0,01$) усиление нанокомпозитов происходит за счет межфазных областей, сформированных благодаря высокому уровню межфазной адгезии [1, 10], а при $\phi_{\rm H} \ge 0,1$ — за счет собственно наполнителя.

Кроме того, графики рис. 2 позволяют выделить три класса полимерных композитов, наполненных неорганическим наполнителем: при $\phi_{\rm H} < 0.01$ это истинные нанокомпозиты, которые усиливаются только межфазными областями за счет существования в этих наноматериалах многочисленных поверхностей раздела [11], в интервале $\varphi_{\rm H} = 0,01...0,10$ получены промежуточные нанокомпозиты, в которых усиление реализуется одновременно и за счет нанонаполнителя, и за счет межфазных областей, и при $\phi_{\rm H} > 0,1$ — микрокомпозиты, которые усиливаются только наполнителем. Для этих классов полимерных композитов можно записать следующие перколяционные соотношения, определяющие их степень усиления, соответственно [1, 5]:

$$\frac{E_{\rm H}}{E_{\rm M}} = 1 + 11(\varphi_{\rm M}\phi)^{t};$$
(10)

$$\frac{E_{\rm H}}{E_{\rm M}} = 1 + 11(\varphi_{\rm H} + \varphi_{\rm M}\phi)^{t};$$
(11)

$$\frac{E_{\rm H}}{E_{\rm M}} = 1 + 11(\varphi_{\rm H})^t, \tag{12}$$

где $\phi_{M\Phi}$ — относительная доля межфазных областей.

Другим примером анализа с использованием уравнения (8) является применение ультразвука [9, 10] или функционализации углеродных нанотрубок [8] для снижения их степени агрегации. Авторы работы [10] получили значение $E_{\rm H}/E_{\rm M}=2,19$ для нанокомпозитов полиуретан/УНТ при $\phi_{\rm H}=$ $= 3 \cdot 10^{-4}$. Согласно уравнению (2) это дает значение $b_{\alpha} = 315$, а согласно формуле (9) значение $R_{\rm VHT} = 806$ нм. В то же время согласно уравнению (8) значение $R_{\rm YHT} = 2835$ нм. Уравнение (9) не учитывает реальные условия получения образцов, в том числе и обработку ультразвуком, тогда как уравнение (8) определяет значение $R_{\rm VHT}$ по конечным характеристикам нанокомпозита. Таким образом, сравнение цитированных выше значений $R_{\rm VHT}$ показывает, что обработка ультразвуком увеличивает радиус кольцеобразных структур УНТ от 806 до 2835 нм, что приводит к повышению степени усиления $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ от 1,10 до 2,19.

Такой же эффект дает функционализация углеродных нанотрубок. Так, подобные цитированным выше оценки показали, что для нанокомпозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки с содержанием нанонаполнителя $\varphi_{\rm H} = 7.5 \cdot 10^{-4}$ [8]

функционализация УНТ приводит к увеличению $R_{\rm YHT}$ от 351 до 1906 нм и к повышению $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ от 1,03 до 2,0.

Заключение

Таким образом, получено аналитическое соотношение между уровнем межфазной адгезии и структурой кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерных нанокомпозитах. Сильное снижение уровня межфазной адгезии по мере роста содержания нанонаполнителя обусловлено компактизацией кольцеобразных формирований, что резко снижает число возможных мест адгезионного контакта. Этот эффект типичен для фрактальных объектов.

Список литературы

1. **Микитаев А. К., Козлов Г. В., Заиков Г. Е.** Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.

2. Елецкий А. В. Механические свойства углеродных нанотрубок // Успехи физических наук. 2007. Т. 177, № 3. С. 223—274.

 Schaefer D. W., Justice R. S. How nano are nanocomposites? // Macromole-cules. 2007. V. 40, N 24. P. 8501-8517.
 Козлов Г. В., Яновский Ю. Г., Жирикова З. М.,

4. Козлов Г. В., Яновский Ю. Г., Жирикова З. М., Алоев В. З., Карнет Ю. Н. Геометрия углеродных нанотрубок в среде полимерных композитных матриц // Механика

Kh. Sh. Yakh'yaeva¹, Associated Professor, **G. V. Kozlov**², Senior Researcher,

G. M. Magomedov³, Professor, Head of the Chair

¹ The Dagestan State Agrarian University of M. M. Dzhambulatov

² Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, Russian Federation

³ Dagestan State Pedagogical University, Makhachkala, Russian Federation

The Dependence of Interfacial Adhesion Level on Carbon Nanotubes (Nanofibers) Ring-Like Structures Radius

The analytical relationship between interfacial adhesion level and carbon nanotubes (nanofibers) ring-like formations structure in polymer nanocomposites was obtained. The strong reduction of interfacial adhesion level at nanofiller contents growth is due to these formations compactization, that is a typical fractal effect.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes (nanofibers), interfacial adhesion, structure, fractal effect

References

1. **Mikitaev A. K., Kozlov G. V., Zaikov G. E.** Polymer Nanocomposites: Varietly of Structural Forms and Applications. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008. 319 p.

2. **Eletskiy A. V.** Mekhanicheskie svoistva uglerodnykh nanotrubok. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* 2007. V. 177, N. 3. P. 223–274.

3. Schaefer D. W., Justice R. S. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*. 2007. V. 40, N. 24. P. 8501–8517.

4. Yanovsky Yu. G., Kozlov G. V., Zhirikova Z. M., Aloev V. Z., Karnet Yu. N. Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media. Int. J. Nanomechanics Science and Technology. 2012. V. 3, N. 2, P. 99–124.

mechanics Science and Technology. 2012. V. 3, N. 2, P. 99–124. 5. **Bobryshev A. N., Kozomazov V. N., Babin L. O., Solomatov V. I.** Sinergetika Kompozitnykh Materialov. Lipetsk: NPO ORIUS, 1994. 154 p.

6. Cadek M., Coleman J. N., Ryan K. P., Nicolosi V., Bister G., Fonseca A., Nady J. B., Szostak K., Beguin F., Blau W. J. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area. *Nano Lett.* 2004. V. 4, N. 2. P. 353–356.

7. **Bridge B.** Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conduc-

композиционных материалов и конструкций. 2012. Т. 18, № 1. С. 131—152.

5. Бобрышев А. Н., Козомазов В. Н., Бабин Л. О., Соломатов В. И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.

6. Cadek M., Coleman J. N., Ryan K. P., Nicolosi V., Bister G., Fonseca A., Nady J. B., Szostak K., Beguin F., Blau W. J. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area // Nano Lett. 2004. V. 4, N. 2. P. 353–356.

7. **Bridge B.** Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites // J. Mater. Sci. Lett. 1989. V. 8, N 2. P. 102–103.

8. Blond P., Barron V., Ruether M., Ryan K. P., Nicolosi V., Blau W. J., Coleman J. N. Enhancement of modulus, strength and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl meth-acrylate)-functionalized nanotubes // Advanced Funct. Mater. 2006. V. 16, N. 12. P. 1608–1614.

9. Комаров Б. А., Джавадян Э. А., Иржак В. И., Рябенко А. Г., Лесничая В. А., Зверева Г. И., Крестинин А. В. Эпоксиаминные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок // Высокомолекулярные соединения А. 2011. Т. 53, № 6. С. 897—905.

10. Эстрин Я. И., Бадамшина Э. Р., Грищук А. А., Кулагина Г. С., Лесничая В. А., Ольхов Ю. А., Рябенко А. Г., Сульянов С. Н. Свойства нанокомпозитов на основе сшитого эластомерного полиуретана и ультрамалых добавок однослойных углеродных нанотрубок // Высокомолекулярные соединения А. 2012. Т. 54, № 4. С. 568—577.

11. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал. 2002. Т. 46, № 5. С. 50—56.

tive polymer composites. *J. Mater. Sci. Lett.* 1989. V. 8, N. 2. P. 102–103.

8. Blond P., Barron V., Ruether M., Ryan K. P., Nicolosi V., Blau W. J., Coleman J. N. Enhancement of modulus, strength and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl meth-acrylate)-functionalized nanotubes. *Advanced Funct. Mater.* 2006. V. 16, N. 12. P. 1608–1614.

9. Komarov B. A., Dzhavadyan E. A., Irzhak V. I., Ryabenko A. G., Lesnichaya V. A., Zvereva G. I., Krestinin A. V. Epoksiaminnye komposity so cverkhmalymi kontsentratsiyami odnosloinykh uglerodnykh nanotrubok. *Vysokomoleculyarnye Soedineniya A*. 2011. V. 53, N. 6. P. 897–905.

10. Estrin Ya. I., Badamshina E. R., Grishchuk A. A., Kulagina G. S., Lesnichaya V. A., Ol'khov Yu. A., Ryabenko A. G., Sul'yanov S. N. Svoistva nanokompositov na osnove sshitogo elastomernogo poliuretana i ul'tramalykh dobavok odnosloinykh uglerodnykh nanotrubok. *Vysokomoleculyarnye Soedineniya A*. 2012. V. 54, N. 4. P. 568–577.

11. Andrievsky R. A. Nanomaterialy: kontseptsiya i sovremennye problemy. *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal*. 2002. V. 46, N. 5. P. 50–56.

Применение MHCT *Application of MNST*

УДК 620.17, 62-242

Е. В. Денисова¹, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., denisova@anrb.ru,
Э. Ш. Насибуллаева¹, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., elvira@anrb.ru,
И. Ш. Насибуллаев¹, канд. физ.-мат. наук, науч. сотр., sp.ishn@gmail.com,
М. Ю. Мурашкин², канд. техн. наук, ст. науч. сотр., maxmur@mail.rb.ru
¹ Институт механики им. Р. Р. Мавлютова Уфимского научного центра РАН
² Уфимский государственный авиационный технический университет

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТОПЛИВНОЙ АВТОМАТИКЕ

Поступила в редакцию 21.02.2014

Исследуется возможность получения наноструктурного алюминиевого сплава и изготовления из него одного из элементов топливного агрегата — устройства дозирования топлива. Проведен анализ различных условий работы топливного агрегата. Сформулированы требования к материалу, из которого необходимо изготавливать элементы топливной автоматики. Исследовано влияние сил трения на работу элементов. Показана возможность их разрушения в процессе эксплуатации, а также обоснована необходимость изготовления элементов из наноструктурного сплава. Приведено описание технологического процесса получения наноструктурного сплава за счет интенсивной пластической деформации. Исследованы свойства полученного материала. Показано, что элемент имеет повышенную прочность и у него снижена сила трения, что существенно меняет динамические свойства элемента.

Ключевые слова: устройство дозирования топлива, система автоматического управления, интенсивная пластическая деформация, наноструктурные материалы, ультрамелкозернистое состояние.

Введение

Одним из важнейших направлений развития нанотехнологий является возможность создания разнообразных материалов с принципиально новыми свойствами. Применение нанотехнологий дает дополнительные преимущества, связанные как просто со снижением общей массы технического устройства, так и с переходом к более совершенным конструкциям различных устройств, например топливных агрегатов.

Согласно мировой статистике основные аварии в авиации происходят по вине топливной автоматики (TA) — 73 % по данным Японии. Основная причина — разрушение подвижных элементов (золотников, пружин, сервопоршней, дроссельных пакетов и т. п.), попадание в регулировочные отверстия металлических микрочастиц. Это приводит к изменению режима работы двигателя и может вызвать аварийную ситуацию, вплоть до отказа топливной системы. Разрушение элементов может происходить вследствие как чисто механических воздействий, так и появления кавитационных режимов.

В настоящее время ведутся интенсивные разработки авиационных двигателей нового поколе-

ния для летательных аппаратов различного назначения, в том числе и для беспилотных, которые должны иметь повышенный эксплуатационный ресурс. В этой связи возникла необходимость разработки новых конструкционных материалов, имеющих повышенную механическую прочность при той же пластичности, высокую износостойкость, малые коэффициенты трения, термостабильность, а также кавитационную стойкость. Именно эти компоненты в совокупности обеспечат функционирование летательных аппаратов на предельно допустимых режимах.

Основной целью данной работы является исследование возможности получения наноструктурированного (HC) алюминиевого сплава и изготовления из него одного из элементов топливного агрегата — устройства дозирования топлива.

Условия работы основного элемента ТА

Рассмотрим условия, при которых работают элементы топливопитания, на примере основного элемента, функционирующего в составе системы автоматического управления частотой вращения газотурбинного двигателя, — сервопоршня (принцип его работы можно посмотреть, например, в работе [1]). Элемент является основным, так как

Рис. 1. Зависимость пороговой скорости v_c от температуры T

именно с его помощью выполняется стыковка электронной и гидромеханической частей системы управления. Конструктивно поршень входит во все элементы ТА, при этом число поршней может достигать от 10 до 15 штук.

1. Рабочая среда — топливо, температура которого изменяется в пределах от -50 °C до +160 °C. Поскольку в топливе может быть растворено воздуха до 13 % от его объема, то данный переход может привести к возникновению кавитации и, как следствие, к разрушению подвижного элемента. Рассмотрим такую возможность. Пороговое значение числа Рейнольдса для стационарного течения в круглой трубе равно Re = 2300; диаметр трубы $d = 10^{-2}$ м; кинематическая вязкость v ~ Re и плотность керосина с ростом температуры согласно формуле Роландса-Бароса [2] значительно уменьшается. На рис. 1 показана зависимость пороговой скорости от температуры, которая с ростом температуры уменьшается. При достижении температуры T = 160 °C вязкость керосина составляет $v \approx 0,25 \cdot 10^{-6}$ м² · с и ламинарный режим течения сохраняется для скоростей $v_c < 0.07$ м/с.

Авторами данной работы при проведении численных исследований по модели, представленной в работе [3], было получено, что при некоторых значениях параметров системы максимальные значения скорости сервопоршня, например, для температуры T = 25 °C, могут кратковременно подниматься до значений 0,35 м/с, в то время как пороговое значение $v_c \approx 0,29$ м/с. Таким образом, существуют режимы, при которых течение в полости сервопоршня может стать неустойчивым, а это может привести к возникновению кавитации.

Отметим, что течение Пуазейля в трубе с круглым сечением устойчиво относительно бесконечно малых возмущений, но становится неустойчивым при конечных возмущениях, которые возникают вследствие неровностей поверхности трубы или поршня [4]. Причем с возрастанием амплитуды возмущений неустойчивость возникает при меньших числах Рейнольдса, т. е. для того чтобы увеличить диапазон скоростей, при которых течение остается ламинарным, необходима специальная обработка поверхностей или использование новых материалов, в том числе HC.

2. Режим работы — широтно-импульсная модуляция, иногда применяют частотно-импульсную модуляцию. Другими словами, элемент перемещается от одной рабочей кромки до другой с заданной частотой, что приводит к повышенному износу рабочих поверхностей. Поскольку регулировочные дроссельные пакеты (или жиклеры) состоят из тонких пластин с малыми диаметрами отверстий (до 0,1...0,3 мм), то любое попадание металлической микрочастицы приводит к нарушению работы устройства вплоть до его заклинивания. Для демонстрации этого факта на рис. 2 представлено отклонение сервопоршня от начального положения $\Delta x/x_0$ в зависимости от управляющего сигнала *и* при фиксированных значениях жиклеров *s*_ж (кривая 1) и при их одновременном уменьшении в 2,5 (кривая 2) и 4 (кривая 3) раза, а также экспериментальные зависимости, полученные при исследовании элемента на полунатурном стенде (кружки) [5]. Видно, что имеет место расслоение перемещения (так называемая "метелка") от управляющего сигнала. Подобное расслоение недопустимо при функционировании системы управления, так как может привести к появлению автоколебательных режимов.

3. Материал, из которого обычно изготовлены элементы ТА, — термически упрочняемый сплав AK4-1 системы Al—Cu—Mg [6]. Качество материала сильно влияет на значение силы трения, возникающей при движении поршня в трубе.

Авторами данной работы было исследовано влияние силы сухого трения на движение поршня в цилиндрической трубе с учетом дополнительного воздействия технологической пружины при периодическом по времени изменении давления $\Delta pg(t)$, $g(t) = \cos(\omega t)$, где $\Delta p = p_1 - p_2$ (p_1 и p_2 — значения давления слева и справа от поршня, соответственно); $\omega = 2\pi f, f$ — частота осцилляций давления [7].

Рис. 2. Отклонение сервопоршня от начального положения $\Delta x/x_0$ в зависимости от управляющего сигнала *и* для различных значений жиклеров s_{x}/α :

кривая $1 - \alpha = 1$; кривая $2 - \alpha = 2,5$; кривая $3 - \alpha = 4$, полученные при численных расчетах (линии) и экспериментально (кружки)

Рис. 3. Зависимость координаты поршня от времени (*a*) и силы трения (δ). Значения сил трения (*a*):

 $F_0 = 1$ H (сплошная линия), $F_0 = 7$ H (штриховая линия), $F_0 = 7,5$ H (пунктирная линия)

Расчеты проводили для диаметра трубы 10^{-2} м, длины поршня 10^{-2} м, амплитуды перепада давления $\Delta p = 10^3$ Па. Параметры для материала поршня (алюминий) и жидкости (авиационный керосин TC-1) были взяты при температуре T = 20 °C: плотность поршня 2700 кг/м³; плотность жидкости 780 кг/м³; вязкость жидкости $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па · с; упругость пружины 1 кН/м.

На рис. 3, а показана зависимость координаты положения поршня от времени для различных значений силы сухого трения F_0 ; на рис. 3, δ — зависимость установившейся амплитуды колебаний поршня от силы сухого трения. С ростом силы трения F_0 амплитуда колебаний поршня уменьшается, а число периодов колебаний установления периодического движения увеличивается. При силе трения F_c (равный амплитуде внешней силы) выше порогового значения поршень покоится. С ростом жесткости пружины амплитуда колебаний поршня уменьшается, а значение пороговой силы F_c не меняется. При малом значении силы трения частота колебаний совпадает с собственной частотой колебания пружины, с ростом силы трения частота колебаний совпадает с частотой внешней силы.

При специальной обработке поверхностей или использовании новых материалов, в том числе наноструктурированных, сила трения может значительно уменьшиться. Поскольку динамика движения поршня сильно зависит от силы сухого трения, элементы гидроавтоматики целесообразно изготавливать из наноструктурированных алюминиевых сплавов для повышения их прочности, износостойкости, термостабильности и кавитационной стойкости.

Использование конструкционных наноструктурированных материалов для элементов ТА

В качестве конструкционного материала при производстве элементов ТА, например корпуса топливного насоса, используется термически упроч-

няемый сплав АК4-1 системы Al—Cu—Mg [6]. Для придания элементам автоматики повышенной механической прочности их подвергают специальной термической обработке Т1, включающей закалку и последующее искусственное старение (ИС) [8]. В результате ИС в алюминиевой матрице формируются дисперсные выделения частиц в фазы CuAl₂, которые, в основном, обеспечивают увеличение прочности и устойчивости сплава АК4-1 к воздействию повышенных температур (до 170 °C). Однако наряду с очевидными преимуществами, сплав АК4-1 имеет и существенные недостатки. В частности, после Т1 данный материал обладает повышенной чувствительностью к межкристаллитной коррозии (МКК) и коррозии под напряжением. Именно по этой причине элементы ТА, выполненные из данного сплава, находящиеся в процессе работы в постоянном контакте с авиационным топливом, имеют ограничения по ресурсу эксплуатации.

В последние годы все больший интерес проявляется к такому подходу, как достижение высокого уровня физико-механических свойств в алюминиевых сплавах за счет формирования в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, с использованием методов интенсивной пластической деформации (ИПД) [9, 10]. Методы ИПД, в отличие от обычных способов деформационной обработки (экструзии, осадки, прокатки и т. д.), широко применяемых в производстве, позволяют измельчить структуру материалов до наноразмеров за счет реализации больших, преимущественно сдвиговых, пластических деформаций ($e \approx 4$) при относительно низких гомологических температурах $(0,2...0,4T_{пл})$ и высоких приложенных давлениях (до 6 ГПа).

Обработка с использованием методов ИПД обеспечивает формирование в объемных заготовках структуры с размером зерен/субзерен менее одного микрометра — в диапазоне размеров 1000...100 нм. Такие УМЗ структурные состояния позволяют повысить прочность большинства алюминиевых сплавов от 30 % до 2 раз по сравнению с крупнозернистыми аналогами, подвергнутыми серийной упрочняющей термообработке [9, 11]. В ряде работ, наряду с повышением прочности в УМЗ сплавах, было отмечено улучшение таких характеристик, как пластичность [8, 12] и трещиностойкость [13].

В этой связи авторами были начаты исследования, направленные на установление потенциала использования УМЗ алюминиевых сплавов в качестве конструкционных материалов для элементов ТА. В качестве материала исследования был выбран жаропрочный термически упрочняемый алюминиевый сплав AK4-1 системы Al—Cu—Mg.

Для формирования УМЗ структуры в материале исследования был использован наиболее распро-

страненный метод ИПД — равноканальное угловое прессование (РКУП).

Выбор оптимального режима ИПД в целях получения заготовок сплавов АК4-1 с УМЗ структурой и повышенным комплексом механических свойств проводили, исходя из следующих предпосылок:

- обработка с использованием ИПД исходных заготовок должна осуществляться в условиях (температуре и степени деформации), гарантирующих их целостность, т. е. отсутствие внутренних и поверхностных дефектов (трещин, зажимов и т. д.);
- предварительная термическая обработка исходных заготовок и их последующая обработка методами ИПД должны обеспечить сохранение в твердом растворе сплава концентрации легирующих элементов, необходимой для проведения последующей упрочняющей и стабилизирующей термической обработки;
- обработка ИПД должна обеспечить достижение в заготовках сплава УМЗ структурного состояния, обеспечивающего максимальный прирост механических свойств (прочностных и пластических) как при комнатной температуре, так и при температуре эксплуатации изделия (≥160 °C);
- размеры обработанных ИПД заготовок должны быть достаточными для последующего изготовления из них "пилотных" изделий — элементов ТА.

Для проведения обработки РКУП исходные заготовки диаметром 20 мм и длиной 140 мм из алюминиевого сплава АК4-1 изготовляли из серийного горячепрессованного прутка диаметром 180 мм. Выбранный размер заготовки является достаточным как для изготовления подвижного элемента в золотниковой паре — поршня, так и самой обечайки, в которой он осуществляет возвратно-поступательные движения в процессе эксплуатации.

Перед деформационной обработкой исходные заготовки сплава AK4-1 подвергали отжигу при температуре 530 ± 5 °C с временем выдержки 2 ч и последующей закалке в воде. Для обеспечения со-хранения эффекта упрочнения при ИС после обработки ИПД закаленные заготовки сплава AK4-1 подвергали двум циклам РКУП, которые осуществляли при температуре 100 °C. После обработки ИПД были получены бездефектные заготовки сплава AK4-1 (рис. 4).

Рис. 4. Заготовка сплава АК4-1 после обработки РКУП

Рис. 5. Типичная микроструктура (*a*) и распределение частиц избыточных фаз (б) в заготовке сплава АК4-1 перед обработкой РКУП

После обработки ИПД заготовки сплава были подвергнуты термической обработке — ИС. Она проводилась в целях установления возможности дальнейшего повышения прочностных характеристик исследуемых материалов после ИПД, а также для изучения стабильности механических свойств при длительном температурном воздействии, близком к условиям эксплуатации (температура 160 °С). ИС заготовок сплава AK4-1 после ИПД осуществляли при температуре 190 °С, 10 ч.

Исследования микроструктуры сплава AK4-1 перед обработкой РКУП показали, что в исходном состоянии после закалки он имел крупнозернистую структуру, типичную для горячепрессованных полуфабрикатов. В поперечном направлении волокна имеют размер ~30...50 мкм, а в продольном направлении — более 200 мкм (рис. 5, *a*). Распределение интерметаллидных частиц избыточных фаз, обеспечивающих повышенное сопротивление сплава износу, в поперечном сечении заготовки имеет хаотичный характер. В продольном же направлении частицы расположены в виде строчек, ориентированных вдоль оси исходной заготовки (рис. 5, *б*).

Электронно-микроскопический анализ заготовок сплава после обработки РКУП показал, что в результате деформационной обработки исходная крупнозернистая структура исходного горячепрессованного полуфабриката трансформировалась в структуру смешанного типа. Она состоит из вытянутых субзерен длиной ~4 мкм, шириной 300...500 нм (рис. 6, *a*), ориентированных в направлении сдвиговой деформации, и равноосных УМЗ зерен размером около 400 нм (рис. 6, *б*). Их объемная доля в материале составляет ~20 %. Также нужно отметить, что после обработки ИПД размер и распределение интерметаллидных частиц избыточных фаз в алюминиевой матрице не претерпели существенных изменений. После обработки РКУП заготовки сплава подвергли искусственному старению, выполненному по стандартному режиму при температуре 190 °С, 12 ч. Было установлено, что в результате ИС в деформированной структуре сплава сформировались выделения дисперсных частиц упрочняющих фаз. Они имеют преимущественно вытянутую форму (рис. 6, δ), и продольный размер 10...60 нм.

Механические свойства сплава были определены после следующих обработок: два цикла РКУП при 100 °C; РКУП и последующее ИС при 190 °C, 10 ч и серийная упрочняющая обработка Т1 (закалка и последующее ИС при 190 °C, 10 ч). Результаты механических испытаний на растяжение при комнатной температуре представлены в таблице.

Из полученных данных следует, что при комнатной температуре после обработки РКУП, заготовки сплава АК4-1 демонстрируют повышение предела прочности $\sigma_{\rm B}$ на 34 %, а условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ более, чем в 1,65 раза, по сравнению с состоянием после стандартной упрочняющей обработки Т1 (см. таблицу). После дополнительного ИС сплава, обработанного РКУП, отмечается некоторое его разупрочнение, однако прочностные характеристики сохраняются на уровне, сущест-

a) 0)

Рис. 6. Микроструктура сплава АК4-1 после обработки РКУП и последующего ИС:

a — субзеренная структура; δ — участок структуры, содержащий ультрамелкие зерна и частицы вторичной упрочняющей *S*-фазы (выделенный участок) (метод ПЭМ)

Рис. 7. Изменение коэффициента трения *f* в зависимости от вида обработки образцов сплава АК4-1: *1* — после ИПЛ метолом РКУП: 2 — после серийной упроч-

1 — после ИПД методом РКУП; 2 — после серийной упрочняющей обработки Т1

Механические свойства при комнатной температуре алюминиевого сплава АК4-1

Обработка	σ _{0,2} , МПа	σ _в , МПа	$\Delta\sigma_{0,2}/\Delta\sigma_{\rm B},~\%$	δ, %	ψ, %	Источ- ник
РКУП	540	560	+68/+34	6	_	
РКУП + ИС	490	510	+53/+24	7	15	—
T1	320	410		15	30	
	270 400		13	25	[14]	

венно превышающем свойства материала после T1 (см. таблицу). Наряду со значительным повышением прочности сплав, подвергнутый обработке ИПД, демонстрирует меньшую пластичность. Однако уровень пластических характеристик удовлетворяет требованиям, предъявляемым ГОСТ 21488—97. Кроме того, как показывают ранее проведенные исследования, выполненные для УМЗ алюминиевых сплавов других систем легирования, существуют хорошие перспективы дальнейшего улучшения комплекса механических свойств сплавов типа АК4-1, что требует выполнения дополнительного комплексного исследования.

Увеличенная прочность сплава АК4-1 за счет обработки ИПД должна была обеспечить его меньшие износ и коэффициент трения f. Ha puc. 7 представлены кривые, отражающие изменения интегрального значения коэффициента трения во времени. При проведении трибологических испытаний фрикционной пары "алюминиевый сплав АК4-1-инструментальная сталь" по схеме "блокдиск" установлен различный характер изменения коэффициента трения во времени (рис. 7). Из полученных графиков видно, что наименьшие значения коэффициента f в рассмотренных контактных парах имеет материал после обработки методом РКУП. Можно утверждать, что более благоприятные условия трения достигаются за счет повышения прочности исследуемого материала (см. таблицу).

Заключение

В данной работе доказана возможность получения наноструктурированного алюминиевого сплава и изготовления из него одного из элементов топливной автоматики — устройства дозирования топлива. В дальнейшем предполагается исследовать сплав 6061 как менее легированный и невосприимчивый к коррозии. Также предполагается изготовить элемент ТА — сервопоршень с вложенной обечайкой и исследовать его свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-01-97019-р_поволжье_а, 14-08-97027-р_поволжье_а) и Программы № 1 фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН "Научные основы робототехники и мехатроники".

Список литературы

1. Денисова Е. В., Насибуллаева Э. Ш. Расчет статических характеристик гидромеханического элемента дозирования топлива // Материалы Международной научно-технической конференции "Мехатроника, автоматизация, управление". Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2007. С. 208—211.

2. Paleu \bar{V} ., Nelias D. On kerosine lubrication of hybrid ball bearings // Proceedings of International Conference on Diagnosis and Prediction in Mechanical Engineering Systems (DIPRE'07). 2007. Р. 50-56. 3. Насибуллаева Э. Ш., Денисова Е. В. Динамическая

модель агрегата дозирования топлива в силовую установку беспилотного летательного аппарата // Вестник РФФИ. 2012. № 2-3 (74-75). C. 60-68.

4. Дразин Ф. Введение в теорию гидродинамической устойчивости. М.: Физматлит, 2005. 288 с.

5. Белкин Ю. С., Шаров А. Д., Денисова Е. В. и др. Исследование насоса-регулятора на полунатурном стенде. Texнический отчет. М.: Изд. ЦИАМ, 1986.

6. Альтман М. Б., Арбузов Ю. П., Бабичев Б. И. Алюминиевые сплавы. Применение алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1978. 408 с.

7. Насибуллаев И. Ш., Насибуллаева Э. Ш. Влияние различных видов силы трения на движение поршня в трубе // Труды Института механики УНЦ РАН. Вып. 8 / Под ред.

С. Ф. Урманчеева. Уфа: Нефтегазовое дело, 2011. С. 257-265. 8. Estrin Y., Murashkin M., Valiev R. Ultrafine grained aluminium alloys: processes, structural features and properties //

Fundamentals of aluminium metallurgy production, processing and applications. Part II. Metallurgical properties of aluminium and its alloys / Ed. by Roger Lumley. Woodhead Publishing Limited, 2010. P. 468-503.

9. Маркушев М. В., Мурашкин М. Ю. Механические свойства субмикрокристаллических алюминиевых сплавов после интенсивной пластической деформации угловым прессованием // ФММ. 2000. Т. 90, № 5. С. 92-101.

10. Валиев Р. З., Александров И. В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: Академкнига, 2007. 398 с.

11. Roven H. J., Nesboe H., Werenskiold J. C., et al. Mechanical properties of aluminium allovs processed by SPD: Comparison of different alloy systems and possible product areas // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 410-411. P. 426-429.

12. Sabirov I., Murashkin M. Yu., Valiev R. Z. Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 560. P. 1–24.

13. Маркушев М. В., Мурашкин М. Ю. Прочность и трещиностойкость промышленных алюминиевых сплавов 1560 и 5083 системы Al-Mg-Mn после интенсивной пластической деформации угловым прессованием // ФММ. 2004. T. 98, № 2. C. 116–128.

14. Алиева С. Г., Альтман М. Б., Амбарцумян С. М. и др. Промышленные алюминиевые сплавы: справ. изд. М.: Металлургия, 1984. 528 с.

E. V. Denisova¹, Leading Researcher, denisova@anrb.ru, E. Sh. Nasibullaeva¹, Senior Researcher, elvira@anrb.ru,

I. Sh. Nasibullavev¹, Researcher, sp.ishn@gmail.com, M. Yu. Murashkin², Senior Researcher, maxmur@mail.rb.ru

¹ Mavlutov Institute of Mechanics, Ufa

² Ufa State Aviation Technical University, Ufa

Application of Nanostructured Materials in the Fuel Automatics

The possibility of obtaining nanostructured aluminum alloy and construction from it one of the fuel unit elements (the fuel metering device) are investigated in this paper. The analysis of different working conditions of the fuel assembly is made. The requirements to the material, from which the fuel automation elements have to manufactured, are formulated. The effect of friction forces to work of elements is studied. The possibility of their destruction during the operation, as well as the necessity of manufacturing elements of nanostructured alloy, is shown. The description of technological process of producing the nanostructured alloy by severe plastic deformation is presented. The properties of the obtained material are investigated. It is shown that the element has higher strength and a lowered force of friction that has substantially changed the dynamic properties of the element.

Keywords: fuel metering device, automatic control system, severe plastic deformation, nanostructured materials, ultrafine state

References

1. Denisova E. V., Nasibullaeva E. Sh. Raschet staticheskih harakteristik gidromehanicheskogo jelementa dozirovanija topliva. Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoj konferencii "Mehatronika, avtomatizacija, upravlenie". Taganrog: Izd-vo TTI JuFU, 2007. P. 208-211.

Paleu V., Nelias D. On kerosine lubrication of hybrid ball bearings. Proceedings of International Conference on Diag-nosis and Prediction in Mechanical Engineering Systems (DIPRE'07). 2007. P. 50–56.
 Nasibullaeva E. Sh., Denisova E. V. Dinamicheskaja model' agregata dozirovanija topliva v silovuju ustanovku bes-ili trive ale ottivere engineering Net (M. D. Ed. 2012).

pilotnogo letatel'nogo apparata. Vestnik RFFI. 2012. N. 2-3 (74–75). P. 60–68.
4. Drazin F. Vvedenie v teoriju gidrodinamicheskoj ustoj-

chivosti. M.: Fizmatlit, 2005. 288 p. 5. Belkin Yu. S., Sharov A. D., Denisova E. V. et al. Issle-

dovanie nasosa-reguljatora na polunaturnom stende. Teh-nicheskij otchet. – M.: CIAM, 1986.

6. Altman M. B., Arbuzoy Yu. P., Babichev B. I. Aljuminievye splavy. Primenenie aljuminievyh splavov. M.: Met-allurgija, 1978. 408 p.

7. Nasibullayev I. Sh., Nasibullaeva E. Sh. Vlijanie razlichnyh vidov sily trenija na dvizhenie porshnja v trube // Trudy Instituta mehaniki UNC RAN. V. 8. Ed. S. F. Urmancheeva. Ufa: Neftegazovoe delo, 2011. P. 257–265. 8. Estrin Y., Murashkin M., Valiev R. Ultrafine grained

aluminium alloys: processes, structural features and proper-

ties // Fundamentals of aluminium metallurgy production, processing and applications. Part II. Metallurgical properties of aluminium and its alloys / Ed. by Roger Lumley. Woodhead Publishing Limited, 2010. P. 468–503.

9. Markushev M. V., Murashkin M. Yu. Mehanicheskie svojstva submikrokristallicheskih aljuminievyh splavov posle intensivnoj plasticheskoj deformacii uglovym pressovaniem. FMM. 2000. V. 90, N. 5. P. 92-101.

10. Valiev R. Z., Aleksandrov I. V. Obyemnye nanostrukturnye metallicheskie materialy: poluchenie, struktura i svojstva. M.: Akademkniga, 2007. 398 p.

11. Roven H. J., Nesboe H., Werenskiold J. C., et al. Mechanical properties of aluminium alloys processed by SPD: Comparison of different alloy systems and possible product areas. Mater. Sci. Eng. A. 2005. Vol. 410-411. P. 426-429.

12. Sabirov I., Murashkin M. Yu., Valiev R. Z. Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deforma-tion: New horizons in development. *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. Vol. 560. P. 1–24.

13. Murashkin M. V., Murashkin M. Yu. Prochnost' i treshhinostojkosť promyshlennyh aljuminievyh splavov 1560 i 5083 sistemy Al-Mg-Mn posle intensivnoj plasticheskoj deformacii uglovym pressovaniem. *FMM*. 2004. V. 98, N. 2. P. 116-128.

14. Alieva S. G., Altman M. B., Ambarcumjan S. M. et al. Promyshlennye aljuminievye splavy: sprav. izd. M.: Metallurgija, 1984. 528 p.

Конференции, семинары, выставки Conferences, seminars, exhibitions

УДК 621.93

Г. И. Сигейкин¹, д-р хим. наук, ст. науч. сотр., науч. советник, **В. А. Барачевский**^{1, 2}, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., зав. лаб., **Н. В. Прудников**¹, д-р техн. наук, проф., директор

¹ ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, mzairan@ipiran.ru

² ФГБУН Центр фотохимии Российской академии наук, barachevcky@mail.ru

ФОТОНИКА И НАНОФОТОНИКА: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Поступила в редакцию 15.01.2014

Приведен анализ результатов исследований российских ученых в области фотоники и нанофотоники органических и неорганических систем, представляющих интерес для разработки технологий и материалов двойного назначения. Значительное внимание уделено разработке светочувствительных материалов для информационной техники, а также оптических устройств различного типа. Особо отмечены методы получения квантовых точек и супрамолекулярных систем, которые обеспечивают развитие нанофотоники.

Ключевые слова: фотоника, нанофотоника, сенсоры, фотохромизм, оледы, регистрирующие среды, электрохромизм, квантовые точки, супрамолекулярные системы

На 8-й Всероссийской научной конференции "Технологии и материалы для экстремальных условий (Фотоника и нанофотоника)", проходившей с 2 по 6 декабря 2013 года в г. Звенигороде Московской обл., обсуждены состояние и перспективы дальнейшего развития фундаментальных и прикладных исследований в области фотоники и нанофотоники в целях создания новых технологий и материалов для использования в экстремальных условиях на основе имеющихся послелних лостижений. Организатором проведения научной конференции являлся ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук (МЦАИ РАН). В ее работе приняли участие 88 ученых (от академиков до аспирантов) из различных регионов страны. Заслушано 14 пленарных и 18 устных докладов. Проведен Круглый стол "Фотоника для экстремальных условий" под председательством д-ра техн. наук Ю. Г. Паршикова (МЦАИ РАН) для рассмотрения проблем разработки адаптивных материалов с оптическими управляемыми свойствами на основе фото-, термо- и электрохромных систем.

Фотоника — раздел науки и техники, связанный с использованием светового излучения в различных устройствах и системах. Развитию этого направления послужило то, что по сравнению с электроникой, фотоника является менее энергоемкой, более экономичной и экологичной. В настоящее время область применения фотоники распространяется от передачи информации через оптические волокна до создания новых сенсоров, которые модулируют световые сигналы в соответствии с малейшими изменениями окружающей среды. Сформировались различные направления фотоники, в частности, оптоинформатика, компьютерная фотоника, микроволновая фотоника, фотоника лазеров и др. В последние годы интенсивно развивается новое направление фотоники — нанофотоника, имеющая своей целью изучение физических и химических явлений при взаимодействии фотонов с нанометровыми объектами и их применение для разработки наноструктурированных материалов и устройств размером до 100 нм. Такие устройства решают проблемы миниатюризации многих оптических систем.

Фотоника уже нашла конкретные применения и имеет самые широкие перспективы использования в различных областях. В целях придания работе конференции не только научной, но и прикладной направленности, одним из первых был заслушан пленарный доклад с рассмотрением проблемных вопросов практической реализации достижений нанофотоники при создании образцов, функционирующих в экстремальных условиях (канд. техн. наук А. А. Слепнева). На примерах рассмотрения результатов отечественных и зарубежных разработок в области создания интеллектуальных адаптивных материалов и покрытий были сформулированы основные технические требования к перспективным образцам техники.

В докладах были представлены результаты разработки органических материалов и систем для оптических информационных технологий. В частности, в докладе академика С. М. Алдошина (ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук — ИПХФ РАН) были изложены результаты развития методов синтеза, изучения строения и свойств синтетических моделей активных центров негемовых [Fe-S], нитрозильных комплексов железа (НКЖ) с тиолсодержащими лигандами, выполняющих в организме функции биорезервуара для эндогенных молекул NO — важнейших регуляторов клеточного метаболизма. В докладе обсуждались результаты прецизионного рентгеноструктурного анализа, квантово-химических расчетов, магнето-химических и спектральных исследований синтетических моделей существующих в природе четырех структурных типов активных центров негемовых протеинов: диамагнитных четырехядерных НКЖ, диамагнитных биядерных динитрозильных НКЖ (ДНКЖ) µ-S-типа, парамагнитных биядерных ДНКЖ µ-S-C-N-типа и парамагнитных моноядерных ДНКЖ.

Биядерные парамагнитные ДНКЖ µ-S-C-N-типа со структурой димеров Гейденберга и антиферромагнитным внутримолекулярным обменом оказались перспективными соединениями, обладающими при низкой температуре квантово-информационными корреляциями в форме квантовой запутанности двухкубитовой модели.

Полученные результаты открывают перспективы исследования по магнитным данным квантово-информационных корреляций в магнитных материалах для разработки элементной базы молекулярной электроники.

Академик М. В. Алфимов доложил результаты многолетних исследований ФГБУН Центра фотохимии РАН по разработке хемосенсорных материалов, основанных на регистрации изменения флуоресценции индикаторов-флуорофоров в присутствии паров летучих химических соединений. Показано, что такие материалы перспективны для создания сенсорных устройств, обеспечивающих обнаружение и идентификацию летучих аналитов, присутствующих в воздухе в виде примесей в малых концентрациях. Малогабаритные флуоресцентные хемосенсоры могут быть использованы для мониторинга в реальном времени состава окружающей воздушной среды и неинвазивной диагностики состояния организма человека.

Направление, связанное с разработкой полифункциональных молекулярных систем для материалов фотоники изложено в докладе д-ра хим. наук А. В. Метелицы и академика В. И. Минкина. Разработанные материалы могут быть использованы для регистрации, хранения и обработки оптической информации, способны функционировать в качестве молекулярных переключателей, фотодинамических хемосенсоров, эффективных флуорофоров, в том числе и для органических светоизлучающих устройств. Используемые для этих целей полифункциональные молекулы включают фотохромное ядро, в качестве которого выступают бистабильные молекулярные системы, разработанные и полученные в НИИ физической и органической химии Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону).

Доклад чл.-корр. РАН В. П. Шибаева и д-ра хим. наук А. Ю. Бобровского (Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова) посвящен рассмотрению нескольких типов многофункциональных гребнеобразных жидкокристаллических (ЖК) полимеров, боковые цепи которых содержат разнообразные группы, несущие определенную "функциональную нагрузку". Многофункциональные ЖК полимеры и ЖК композиты являются ярким примером самоорганизованных термо-, фото- и электроуправляемых "умных" материалов, которые могут быть использованы в самых разнообразных областях оптоэлектроники, фотоники, дисплейной технологии, в устройствах с оптической памятью и информационной технике.

Результаты исследований в области органических светоизлучающих устройств, связанных с разработкой многослойных структур органических светоизлучающих диодов (ОСИД), излучающих лля лиапазона от 400 ло 1100 нм с любым заланным цветом электролюминесценции, включая белый, доложены д-ром техн. наук А. В. Ванниковым — ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН). По сравнению с неорганическими СИД полимерные ОСИД характеризуются более простой технологией изготовления и возможностью получения источников с большой площадью свечения на гибкой основе. Работа носит прорывный характер в области энергосбережения. Особое место в разработках ИФХЭ РАН отводится светоизлучающим структурам на основе наноразмерных токопроводящих и одновременно светоизлучающих нитей, известных как J-агрегаты. Эти материалы позволяют получить наноразмерные органические светодиоды, излучающие как белый свет, так и близкий к монохроматическому. ОСИЛы перспективны для создания нашлемных прозрачных экранов для получения дополнительной видимой оптической информации.

В ИФХЭ РАН также проводятся исследования по созданию супрамолекулярных систем для фотопреобразователей солнечного излучения. Особым свойством полимерных фотовольтаических устройств является возможность их изготовления на гибких подложках большой площади. Это позволяет изготавливать источники электричества практически любой формы, например, в виде складного зонтика, и получать электроэнергию для питания различных электронных устройств в экстремальных условиях, когда другие источники электричества недоступны. Расчеты показывают, что для получения мощности в 10 Вт требуется площадь источника 0,25 м² при средней дневной интенсивности солнечного света.

В связи с этим важным обстоятельством становится тот факт, что в настоящее время активно применяются методы печатной технологии при изготовлении различных электронных систем, гибких солнечных батарей, интегральных схем, светоизлучающих пленок и т. д. Печатная технология, как ожидают, в ближайшее время заменит все нынешние методы изготовления элементов тонкопленочной электроники. В докладе д-ра физ.-мат. наук А. Р. Тамеева показана применимость метода струйной печати для приготовления функциональных слоев из полимерных композиций, содержащих супрамолекулярные структуры. Изучена электрическая проводимость тонких слоев, сформированных из стеков супрамолекул фталоцианината церия, и предложен механизм электронной проводимости.

Доклад Н. Н. Ковыневой (Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина — СГТУ) о создании тонкопленочных гибких аккумуляторов был направлен на расширение возможностей миниатюрных технических средств, в том числе основанных на принципах фотоники. На сегодня несколько зарубежных фирм объявили о начале промышленного выпуска или о готовности к промышленному выпуску тонкопленочных литиевых и литий-ионных аккумуляторов. В докладе отмечено, что в России ученые СГТУ в течение ряда лет под руководством д-ра хим. наук А. М. Михайловой проводили исследования по созданию твердотельных, высокоэнергетичных источников энергии, функционирующих в низкотемпературном диапазоне. На основании результатов исследования физико-химических свойств полупроводников *p*-типа органической и неорганической природы, легированных натрием и литием (структура, ионный обмен, ионная и электронная составляющие проводимости и т. д.), установлено возникновение переходного слоя — электронного диэлектрика с ионной проводимостью.

Созданные образцы тонкопленочных аккумуляторов (в зависимости от конструкции) имеют следующие технические характеристики: ЭДС 2,3... 4,0 В; токи разряда 10...1000 мкА; токи подзаряда 10...100 мкА; разрядное напряжение 2....3 В; емкость 30...80 мА · ч; теоретическая удельная энергия 500...1000 Вт · ч/кг; практическая удельная энергия 100...300 Вт · ч/кг; температурный диапазон — минус 40 °С ... плюс 300 °С.

Важное практическое значение имеют представленные результаты разработки материалов для лазерной техники. Лазер является неотъемлемой частью некоторых информационных систем — начиная от производства отдельных компонентов информационных систем — микросхем, процессоров, ПЗС-матриц, сварки и гравировки отдельных компонентов, изготовления корпусов и т. п., до его непосредственного применения в информационных системах, таких как устройства памяти, проекционные системы, коммуникации, дальномеры и т. п.

Канд. физ.-мат. наук В. В. Кийко (ФГБУН Институт общей физики РАН) остановился на двух основных направлениях применения лазеров в информационных технологиях. Первое направление — использование лазеров в устройствах хранения информации, в частности для записи и считывания информации на оптических дисках. При этом использование уже разработанных методов и подходов с применением передовых технических и научных достижений может кардинально обновить существующую отрасль. Второе направление, практически только зарождающееся, делающее первые шаги лазерное направление, - системы отображения информации. На настоящий момент практически не существует готовых технических решений на основе лазеров, получивших массовое распространение для таких систем. Однако очевидно, что будущее этих систем связано с дальнейшим совершенствованием лазеров. В настоящее время активно ведутся исследования, направленные на создание голографических проекционных систем, создающих, в отличие от существующих устройств, реальные 3D-изображения.

С практической точки зрения интересно было услышать о применении фемтосекундного лазерного излучения для модификации поверхности материалов и его использование в нанохирургии. Микро- и наноструктурирование материалов в интенсивном световом поле остросфокусированного фемтосекундного лазерного излучения ближнего ИК-диапазона представляет интерес для различных технических и биомедицинских приложений. В их основе лежит использование нелинейного поглошения материалом интенсивного излучения сфокусированных сверхкоротких лазерных импульсов, которые обеспечивают структурирование материалов, прозрачных в оптическом диапазоне. В докладе д-ра хим. наук В. А. Надточенко и др. сообщалось о разработанных в ФГБУН Институте химической физики им. Н. Н. Семенова РАН (ИХФ РАН) фемтосекундных лазерных манипуляторах — скальпелях для проведения нанохирургических операций с клетками и эмбрионами.

Потенциальные возможности оптико-электронного устройства (ОЭУ) для своевременного обнаружения очагов возникновения пожаров, построенных на базе нового поколения специальных панорамных объективов кругового обзора, продемонстрированы в докладе канд. техн. наук В. Н. Бодрова (Национальный исследовательский университет "Московский энергетический институт" - НИУ "МЭИ"). Такие объективы позволяют одновременно наблюдать картину по азимуту в угловом поле 360° и по углу места до 30-40°. При этом нижняя граница угла места может иметь отрицательные значения, т. е. обзор "ниже" горизонтальной плоскости нахождения объектива. Последнее обстоятельство является весьма важным, поскольку предполагается, что при эксплуатации устройство будет поднято над поверхностью земли. Применение панорамных объективов кругового обзора исключает необходимость использования элементов механического пространственного сканирования, что существенно повышает надежность, снижает энергопотребление и упрощает их эксплуатацию.

Система из нескольких панорамных датчиков, построенная по определенной схеме, позволяет не только определять координаты самого очага пожара и оценивать площадь возгорания, но и получать информацию в реальном масштабе времени о динамике и векторе распространения процесса.

Предлагаемые пути и схемы построения систем круглосуточного постоянного мониторинга могут найти применение как при анализе оперативной обстановки в окрестностях крупных населенных пунктов, так и вблизи критически значимых объектов.

Фотохимия органических соединений является одним из актуальных направлений науки, стимулирующих развитие различных прикладных исследований. Анализ результатов этих исследований, выполненный канд. физ.-мат. наук В. А. Барачевским, показал, что к числу основных направлений исследований в области фотохимических органических систем для информационных технологий и оптических устройств следует отнести:

 фотохромизм органических соединений и систем (полимерные и полимолекулярные слои, агрегаты, комплексы с ионами металлов, наночастицы на основе неорганических и органических веществ), включая их синтез, а также молекулярное моделирование органических соединений;

 функциональные свойства фотохромных систем (фотоиндуцированные явления флуоресценции, изменения показателя преломления, анизотропии, реакционной способности, полимеризации, линейного и нелинейно-оптического преобразования излучения и др.);

фотонику светочувствительных органических систем, используемых для применения в модуляторах света, частотных преобразователях излучения, оптической памяти, фотопереключателях различного типа, хемосенсорах и др.

По мнению докладчика, результаты фундаментальных исследований позволили предпринять успешный целенаправленный синтез светочувствительных соединений с характеристиками, которые обеспечили их применение для разработки научных основ создания трехмерной оперативной и архивной оптической памяти, ряда высокосветочувствительных бессеребряных фотоматериалов, реверсивных хемосенсоров, а также светомодулирующих оптических устройств, автоматически изменяющих свое светопропускание в зависимости от освещенности.

Значительное внимание уделено синтезу фотохромных веществ из классов диарилэтенов, нашедших применение в разработках по созданию трехмерной оперативной и архивной оптической памяти. О выполненном дизайне данного класса органических соединений доложил в своем пленарном докладе д-р хим. наук М. М. Краюшкин (ФГБУН Институт органического синтеза им. Н. Д. Зелинского РАН) и разработанных методах синтеза дигетарилэтенов I симметричного и несимметричного строения с четырех-, пяти- и шестичленными мостиками (рис. 1, 2).

В качестве заместителей в фотохромах 1—14 использовались низкоароматичные тиофены, оксазолы, имидазолы, пиразолы, тиазолы, а также тиенотиофены, тиенопирролы и бензотиофены.

Подавляющее большинство дигетарилэтенов является термически необратимыми фотохромами, цикличность соединений 1—3 достигает 10⁴ единиц, что позволяет рекомендовать их для использования в устройствах оптической памяти.

Циклизация дигетарилэтенов с R=H приводит к их конденсированным производным II — перспективным элементам фотовольтаики.

Синтезу фотохромных веществ, относящихся к металлокомплексам на основе формазанов и гидразонов, был посвящен доклад д-ра хим. наук И. Г. Первовой (Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург). Полученные комплексные соединения РЗЭ(Ш) на основе некоторых гидразонов обладают флуоресцентными свойствами и могут быть предложены в качестве излучающих слоев для электролюминесцентных устройств.

При создании фото- и электрохромных материалов наблюдается повышенный интерес к аморфным пленкам целого ряда оксидов переходных металлов: вольфрама, ванадия, молибдена, ниобия, никеля, что объясняется легкостью образования в них центров окраски путем инжекции одновалентных катионов металлов первой группы и водорода. В докладе д-ра хим. наук А. М. Михайловой (СГТУ) дана оценка фотохромных свойств пленок оксидов переходных металлов и предложен механизм электрохромного эффекта в аморфных пленках WO₃.

Последние достижения в области нанофотоники отражены в докладах, посвященных методам и свойствам коллоидных квантовых точек (КТ); получению супрамолекулярных систем на основе макроциклических и непредельных соединений; созданию фотоуправляемых гибридных наноструктур; разработке фотопереключателя проводимости на основе гибридных наночастиц Аg и фотохромных диарилэтенов, а также СВЧ-фотодиодов на гетероструктурах фосфида индия. Рассмотрены вопросы практической реализации достижений нанофотоники при создании образцов, функционирующих в экстремальных условиях

В настоящее время широкое распространение нашли химические коллоидные методы получения КТ. Они достаточно просты, позволяют с высокой точностью контролировать фор-

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 8, 2014 –

му, размер и дисперсию распределения по размерам. Эти методы основаны на создании пересыщения с последующими процессами зарождения и роста. Исходные реагенты или прекурсоры выбираются так, чтобы при их химическом взаимодействии образовывалось то вещество, из которого потом образуются наночастицы. Относительная простота получения КТ, их фотостабильность, высокие квантовые выходы люминесценции, узкие (25...35 нм) симметричные полосы излучения, возможность перестройки длины волны излучаемой ими флуоресценции на десятки нанометров путем изменения их размера открывают широкие возможности применения КТ в оптоэлектрических и фотовольтаических приборах, оптических квантовых генераторах, усиливающих средах для телекоммуникационных сетей, системах высокой плотности записи информации. По мнению докладчика чл.-корр. РАН В. Ф. Разумова (ИПХФ РАН) одним из перспективных и активно развивающихся направлений применения КТ являются солнечные батареи. Солнечные батареи на основе КТ относят к так называемому третьему поколению солнечных батарей, которое, как ожидается, может достичь достаточно высоких эффективностей при меньшей стоимости, чем технологии первого и второго поколений. В настоящее время исследуются различные конструкции солнечных батарей с КТ, из которых наиболее широко исследованными являются гибридные полимерные солнечные батареи. Наибольший прогресс достигнут в устройствах с гетеропереходом, образованным двумя полупроводниками. Именно в таких солнечных батареях получена максимальная на сегодняшний день эффективность преобразования энергии — $\eta = 6$ %, что близко к наилучшему результату для полимерфуллереновых солнечных батарей. Таким образом, несмотря на сравнительно недолгую историю исследований солнечных батарей на КТ, в этой области уже достигнуты значительные успехи.

В докладе чл.-корр. РАН С. П. Громова (ФГБУН Центр фотохимии РАН), посвященному получению супрамолекулярных систем на основе макроциклических и непредельных соединений, отмечалось, что супрамолекулярные системы возникают в результате самопроизвольной сборки молекул в супермолекулы или супрамолекулярные ансамбли за счет образования межмолекулярных нековалентных связей. К основным типам межмолекулярных связей относятся координационные связи, ионионные взаимодействия, ион-дипольные взаимодействия, водородные связи, диполь-дипольные взаимодействия, стэкингвзаимодействия, гидрофобные взаимодействия. В настоящее время формируется новое научно-техническое направление молекулярная инженерия, призванная создавать молекулярные устройства и машины различного назначения с помощью супрамолекулярной самосборки. Наиболее удобным способом управления молекулярными устройствами и машинами является свет, который можно легко регулировать как по длине волны, так и по количеству. В качестве фотоантенн непредельные соединения имеют ряд преимуществ, главное из которых — это способность вступать не только в реакцию фотоизомеризации, но и в такую реакцию как, например, реакция [2 + 2]-фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана. В качестве функционального блока в светочувствительных системах перспективны макроциклические соединения (краун-соединения и кавитанды).

Прототипами фотоуправляемых молекулярных машин, в которых компоненты способны к механическому перемещению относительно друг друга, могут стать псевдоротаксановые комплексы непредельных соединений и кукурбитурилов. Этим условиям удовлетворяют новые типы светочувствительных супрамолекулярных систем на основе неописанных ранее содержащих и не содержащих краун-эфирный фрагмент стириловых, бисстириловых и бутадиенильных красителей, гетарилфенилэтенов, дигетарилэтенов, стильбенов, содержащих фотопереключаемую двойную углерод-углеродную связь и их комплексов с кукурбитурилами.

Одной из актуальных задач современного материаловедения является создание нового поколения функциональных материалов ("умных" материалов) широкого применения, в частности, пригодных для создания покрытий типа "хамелеон" с регулируемыми в широком диапазоне характеристиками поглощения, рассеяния и излучения, обеспечивающих адаптацию оптических характеристик объекта под окружающую среду и подстилающую поверхность в реальном масштабе времени.

Докладчик Н. О. Порошин (Центральный научно-исследовательский технологический институт "Техномаш") предложил варианты решения ланной залачи с применением фотоуправляемых гибридных наноструктур, представляющих собой трехкомпонентные системы на основе функциональных фотохромных и флуорофорных молекул и наночастиц, связанных друг с другом посредством сшивающих молекул — спейсеров с различными линейными размерами и соответствующими функциональными группами. В выступлении были приведены данные сравнения поведения фотоактивных компонентов в чистом виде и в составе гибридных наноструктур (наночастицы серебра-ПОД-1000бактериородопсин и квантовые точки CdSe/ZnS-ПОД-1000бактериородопсин, где ПОД-1000 — полимер-спейсер, содержащий в своей структуре аминогруппы). Изменение поведения фотоактивных компонентов в составе гибридных наноструктур связано с изменением времени жизни спектральных интермедиатов бактериородопсина.

* * *

Продемонстрированные на конференции результаты работ, выполненных в области фотоники и нанофотоники, свидетельствуют о достигнутом прогрессе в получении знаний, которые носят инновационный характер и представляют несомненный интерес для создания устройств отображения информации, оптических запоминающих и логических устройств, систем нейросетевой обработки оптической информации, устройств преобразования световой энергии в электрическую и наоборот, фотои электроуправляемых модуляторов света, адаптивных элементов интегральной оптики и оптоэлектроники, интегрированных сенсорно-диагностических систем для контроля окружающей среды и состояния человека.

Следующая 9-я Всероссийская научная конференция "Технологии и материалы для экстремальных условий" запланирована в сентябре 2014 года в г. Туапсе и будет посвящена рассмотрению современного состояния исследований российских ученых в области полимерных композиционных материалов на основе термопластов.

G. I. Sigeikin, Senior Researcher, V. A. Barachevskiy, Senior Researcher, Head of Lab., N. V. Prudnikov, Prof., Director Photonics and Nanophotonics: State and Prospects

The analysis of research results of the Russian scientists in the field of photonics and nanophotonics of the organic and inorganic systems which are of interest to epydevelopment of technologies and materials of a dual purpose is presented in this article. The considerable attention is paid to the development of reversible light-sensitive materials for information technique, and also optical devices of the different type. Methods for making quantum dots and supramolecular systems providing nanophotonics progress are especially noted.

Keywords: photonics, nanophotonics, sensors, photochromism, OLEDs, recording media, electrochromism, quantum dots, supramolecular systems

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Дизайнер Т. Н. Погорелова. Технический редактор Т. А. Шацкая. Корректор Т. В. Пчелкина

Сдано в набор 20.06.2014. Подписано в печать 16.07.2014. Формат 60×88 1/8. Заказ МС814. Цена договорная

Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1.