

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 12(185) ✧ 2015

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 реферировается в базе данных INSPEC

Издается с 1999 г.

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

Рыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

(Япония)

Сауров А. Н., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь)

Агеев О. А., д.т.н., проф.

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.

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.

Панич А. Е., 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.

Телец В. А., д.т.н., проф.

Тимошенко 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.

Редакция:

Григорин-Рябова Е. В.

Чугунова А. В.

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Лучинин В. В., Хмельницкий И. К. Правовая и нормативно-методическая база обеспечения безопасности в сфере nanoиндустрии 3

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Зубков В. И., Панов М. Ф., Афанасьев А. В., Ильин В. А., Зубкова А. В., Ламкин И. А., Butler J. E., Вихарев А. Л., Богданов С. А. На пути к дельта-легированному полупроводниковому алмазу 22

Голоудина С. И., Лучинин В. В., Пасюта В. М., Панов М. Ф., Севостьянов Е. Н., Коноплев Г. А., Гофман И. В., Склизкова В. П., Светличный В. М., Кудрявцев В. В. Получение высокопроводящих и оптически прозрачных наноразмерных слоев углерода на основе пленок Ленгмюра—Блоджетт полиимида 32

Гареев К. Г., Ионин С. А., Пермьяков Н. В. Синтез и исследование коллоидных наночастиц на основе оксида железа и диоксида кремния с управляемыми магнитными свойствами 40

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Афанасьев А. В., Голубков В. А., Ильин В. А., Лучинин В. В., Пронин В. П., Серков А. В. Матричные автоэмиссионные катоды на основе карбида кремния с наноструктурированной поверхностью 49

Корляков А. В., Бройко А. П., Хмельницкий И. К., Каленов В. Е., Крот А. И., Лагош А. В. Разработка и исследование термомеханического биморфного микроактюатора 56

Указатель статей, опубликованных в журнале "Нано- и микросистемная техника" в 2015 году 62

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 2013 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,
Стромьинский пер., д. 4
e-mail: nmst@novtex.ru

Journal of NANO- and MICROSYSTEM TECHNIQUE

NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEHNIKA

ISSN 1813-8586

№ 12

(185)

2015

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. — **CHIEF EDITOR**

Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA) —

DEPUTY CHIEF EDITOR

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.
 Ageev O. A., Dr. Sci. (Tech.), 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.
 Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Petrosjants C. O., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Petrunin V. F., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
 Pozhela K. (Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.)
 Putilov A. V., Dr. Sci. (Tech.), 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.

Executive secretary:

Lysenko A. V.

Editorial staff:

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

Our:

Web: www.microsystems.ru/eng;
 e-mail: nmst@novtex.ru

To subscribe, please contact with:

JSC "MK-Periodica":
 Tel: +7 (495) 672-7012
 Fax: +7 (495) 306-3757
 E-mail: import@periodicals.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 INSPEC data base

Published since November 1999

CONTENT

GENERAL QUESTIONS

Luchinin V. V., Khmelniitskiy I. K. Legal, Regulatory and
 Methodological Standards of Safety in Nanoindustry 13

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

**Zubkov V. I., Panov M. F., Afanasyev A. V., Ilyin V. A., Zubko-
 va A. V., Lamkin I. A., Butler J., Vikharev A. L., Bogdanov S. A.**
 On the Way to Semiconductor Diamond Delta-Doping 28

**Goloudina S. I., Luchinin V. V., Pasyuta V. M., Panov M. F.,
 Sevostyanov E. N., Konoplev G. A., Gofman I. V., Sklizko-
 va V. P., Svetlichny V. M., Kudryavsev V. V.** Obtaining of
 Highly Conductive and Optically Transparent Carbon Nanolayers
 by Carbonization of Polyimide Langmuir—Blodgett Films 37

Gareev K. G., Ionin S. A., Permyakov N. V. Synthesis and
 Study of the Colloidal Nanoparticles Based on Iron Oxide and
 Silica with Controlled Magnetic Properties 46

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

**Afanasiev A. V., Golubkov V. A., Ilyin V. A., Luchinin V. V.,
 Pronin V. P., Serkov A. V.** Array Field Emission Cathodes
 Based on Silicon Carbide with a Nanostructured Surface 53

**Korlyakov A. V., Broyko A. P., Khmelniitskiy I. K., Kalyo-
 nov V. E., Krot A. I., Lagosh A. V.** Development and Analysis
 of a Thermomechanical Bimorph Microactuator 60

УДК 504.75

В. В. Лучинин, д-р техн. наук, директор НОЦ ЦМИД, e-mail: cmid_leti@mail.ru,
И. К. Хмельницкий, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., e-mail: khmelnitskiy@gmail.com
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"
имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

ПРАВОВАЯ И НОРМАТИВНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ БАЗА ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ В СФЕРЕ НАНОИНДУСТРИИ

Поступила в редакцию 02.09.2015

Рассмотрено современное состояние в области правового и методического обеспечения безопасности процессов и продукции наноиндустрии. Особое внимание обращено на причины возникновения угроз, определяемых развитием нанотехнологий и особенностями использования наноматериалов. Подробно рассмотрены вопросы, связанные с формированием правовой и нормативно-методической базы обеспечения безопасности в сфере наноиндустрии в Российской Федерации и за рубежом.

Ключевые слова: безопасность наноиндустрии, нанобезопасность, стандартизация наноиндустрии, нормативно-правовая база, международные стандарты ISO, ГОСТ, Роснано, Госстандарт, Роспотребнадзор

Введение

В настоящее время во всем мире все возрастающее внимание уделяется перспективам развития нанотехнологий, т. е. технологий направленного получения и применения веществ и материалов с характеристиками, определяемыми характеристическими размерами базовых элементов в единицы-десятки нанометров.

Объемы производства и рынок наноматериалов во всем мире стремительно растут. Имеет место развитие производства некоторых видов наноматериалов и в Российской Федерации. В ходе полного цикла их оборота, включающего производство, применение и утилизацию, наноматериалы, даже не предназначенные непосредственно для использования в медицине, питании и быту, будут с неизбежностью поступать в среду обитания и попадать в организм человека. Вследствие всего этого степень влияния на человека различных наноматериалов в ближайшее время будет неизбежно увеличиваться [1, 2].

Основные причины возникновения угроз, связанных с развитием наноиндустрии

В основе продукции наноиндустрии лежит использование новых, ранее неизвестных свойств и функциональных возможностей материальных систем при переходе к наномасштабам, определяе-

мых особенностями процессов переноса и распределения зарядов, энергии, массы и информации при наноструктурировании.

Как отмечалось в работе [3], наиболее характерными проявлениями "наномира", даже по сравнению с традиционными объектами с микроскопическими характеристическими размерами, следует признать:

- высокую "полевую" (электрическую, магнитную) активность и "каталитическую" (химическую) избирательность поверхности ансамблей на основе наночастиц;

- появление нетрадиционных видов симметрии, особых видов сопряжения границ раздела и конформаций, в том числе с динамически перестраиваемой структурой;

- особый характер протекания процессов передачи энергии, заряда и конформационных изменений, отличающихся низким энергопотреблением, высокой скоростью и носящих признаки кооперативного синергетического процесса;

- доминирование над процессами искусственного упорядочения явлений самоупорядочения и самоорганизации, отражающих проявление эффектов матричного копирования и особенностей синтеза в условиях, далеких от равновесных.

Развитие наноиндустрии инициирует два направления, связанных с понятием безопасности как "состояния защищенности жизненно важных

интересов личности, общества и государства от внутренних и внешних угроз":

- анализ причин возникновения наноугроз;
- использование наноматериалов и нанотехнологий для создания систем обеспечения безопасности.

В качестве возможных причин возникновения наноугроз следует особо выделить [4] следующие:

- малые геометрические размеры наночастиц и, как следствие, их высокая проникающая способность, реакционная и адсорбционная активность при отсутствии у человека, животных и растений эволюционно выработанных защитных механизмов противодействия;
- многообразии структуры и состава наночастиц и наноконпозиций и, как следствие, сложность их идентификации и количественной характеристики;
- развитие междисциплинарных исследований, стимулирующих создание конвергентных систем, основанных на искусственной интеграции объектов органической (в том числе живой) и неорганической природы, в отсутствие надежной информации о механизмах их взаимодействия и патогенных проявлениях, в том числе при длительной аккумуляции;
- экономически стимулированное резкое искусственное ускорение технологической эволюции в области процессов нанотехнологии, наноматериалов и производства продукции на их основе в отсутствие необходимой нанотехнологической культуры у разработчиков, производителей, органов сертификации и санитарно-эпидемиологического контроля;
- новизна продукции наноиндустрии при возможной высокой экономической эффективности финансовых вложений, что создает у определенной группы, как правило, у "молодых" небольших компаний, соблазн достижения быстрого результата без оценки риска и последствий;
- малые массогабаритные и энергетические показатели ряда нанотехнологических процессов и возможность их "скрытной" реализации, что стимулирует возникновение тенденций к использованию нанотехнологий и наноматериалов для реализации преднамеренных террористических проявлений.

Поскольку вещество в виде наночастиц и наноматериалов обладает свойствами, часто радикально отличными от их аналогов в форме макроскопических дисперсий или сплошных фаз, наноматериалы представляют собой принципиально новый фактор, воздействующий на организм и среду его обитания. Это ставит на повестку дня разработку методов оценки риска возможного негативного воздействия наноматериалов на здоровье человека и организацию контроля за их оборотом [5].

Международная нормативно-методическая база обеспечения безопасности в области нанотехнологии

Технические комитеты по стандартизации в странах с активно развивающимися нанотехнологиями стали создаваться в 2004—2005 гг.

В США в настоящее время стандартизацией в области нанотехнологий занимаются три организации: Американское общество тестирования и материалов (*American Society for Testing and Materials, ASTM*), Американский национальный институт стандартов (*American national standards institute, ANSI*) и Институт инженеров по электротехнике и электронике (*Institute of Electrical and Electronics Engineers, IEEE*).

Комитет E56 по нанотехнологиям сформирован ASTM в 2005 г. Проблемы, рассматриваемые комитетом, связаны со стандартами и руководящими документами в области нанотехнологий и наноматериалов, а также координацией текущей деятельности ASTM по стандартизации в соответствии с потребностями нанотехнологий. Подкомитеты комитета E56 включают:

- комитет E56.01 — терминология и номенклатура;
- комитет E56.02 — определение физических, химических и токсикологических характеристик;
- комитет E56.03 — охрана окружающей среды, здоровья и безопасность труда.

Американский национальный институт стандартов в 2004 г. сформировал Комиссию по нанотехнологическим стандартам ANSI в целях координации вопросов разработки добровольных и разработанных совместными усилиями стандартов для применения в области нанотехнологий [6].

Особо следует отметить создание Технического комитета Международной организации по стандартизации ISO 229 "Нанотехнологии". В состав активных членов ТК ISO 229 входят 29 стран, включая РФ, 10 стран являются наблюдателями на заседаниях технического комитета по стандартизации. Первоочередные задачи ТК ISO 229 состоят в стандартизации по следующим направлениям [7]:

- термины и определения;
- метрология и методы испытаний и измерений;
- стандартные образцы состава и свойств;
- моделирование процессов;
- медицина и безопасность;
- воздействие на окружающую среду.

В 2009 г. ТК ISO 229 разработал бизнес-план стандартизации нанотехнологий, направленный в том числе на поддержку продвижения качества, безопасности, защиты приобретателя и окружающей среды, рациональное использование ресурсов в приложении к нанотехнологиям.

ТК ISO 229 выпустила документ, описывающий воздействие нанотехнологий на здоровье и безопасность ISO/TR 12885:2008, *Nanotechnologies — Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies* (Нанотехнологии. Методы здравоохранения и безопасности в профессиональном окружении в связи с нанотехнологиями). Он обобщает мировой опыт и делает его доступным уже сейчас, пока национальные стандарты большинства стран по нанотехнологиям находятся в стадии разработки. На страницах приведены советы исследователям и производителям по безопасности персонала и потребителя при производстве, хранении, использовании и ликвидации промышленных наноматериалов [8].

В настоящее время принят еще ряд стандартов ISO, касающихся обеспечения безопасности нанотехнологий и наноматериалов [9] (табл. 1).

Страны, входящие в Евросоюз и другие международные сообщества, используют национальное законодательство, основанное на стандартах ISO или полностью их повторяющее [10].

Кроме того, вопросами нормативного регулирования в области безопасности нанотехнологий занимаются следующие международные и национальные организации:

- Международная электротехническая комиссия, МЭК (International Electrotechnical Commission, IEC);
- Международный Совет управления рисками (International Risk Governance Council, IRGC);
- Агентство защиты окружающей среды США (Environmental Protection Agency, EPA);
- Агентство контроля и регулирования пищевых продуктов и лекарств США (Food and Drug Administration, FDA);
- Агентство по контролю за химической продукцией (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical Substances (REACH));
- Агентство безопасности труда Австралии (Safe Work Australia);
- Европейское агентство по безопасности продуктов питания (European Food Safety Authority, EFSA) и т. д.

Таблица 1

Стандарты ISO в области безопасности нанотехнологий

№	Название на английском	Название на русском
ISO/TR 12885:2008	Nanotechnologies. Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies	Нанотехнологии. Методы здравоохранения и безопасности в профессиональном окружении в связи с нанотехнологиями
ISO/TR 27628:2007	Workplace atmospheres. Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols — Inhalation exposure characterization and assessment	Атмосферы на рабочем месте. Очень мелкие аэрозоли, аэрозоли с наночастицами и наноструктурой. Определение характеристик и оценка воздействия при вдыхании
ISO 10808:2010	Nanotechnologies. Characterization of nanoparticles inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing	Нанотехнологии. Характеризация (оценка свойств) наночастиц в камере для ингаляционного экспонирования в целях тестирования ингаляционной токсичности
ISO 29701:2010	Nanotechnologies. Endotoxin test on nanomaterial samples for in vitro systems — Limulus amoebocyte lysate (LAL) test	Нанотехнологии. Эндотоксикологический тест на образцах наноматериалов в условиях in vitro — тест на лизате амёб Limulus
ISO/TR 11360:2010	Nanotechnologies. Methodology for the classification and categorization of nanomaterials	Нанотехнологии. Методология для классификации и систематизации наноматериалов
ISO/TR 13121:2011	Nanotechnologies. Nanomaterial risk evaluation	Нанотехнологии. Оценка рисков применения наноматериалов
ISO/TR 13014:2012	Nanotechnologies. Guidance on physico-chemical characterization of engineered nanoscale materials for toxicologic assessment	Нанотехнологии. Руководство по физико-химическому описанию материалов с заданной nanoшкалой для токсикологической оценки
ISO/TR 13329:2012	Nanomaterials. Preparation of material safety data sheet (MSDS)	Наноматериалы. Подготовка формы для записи данных по безопасности материала
ISO/TS 12901-1:2012	Nanotechnologies. Occupational risk management applied to engineered nanomaterials — Part 1: Principles and approaches	Нанотехнологии. Менеджмент профессиональных рисков, связанных с разработанными наноматериалами. Часть 1. Принципы и подходы
ISO/TS 12901-2:2014	Nanotechnologies. Occupational risk management applied to engineered nanomaterials — Part 2: Use of the control banding approach	Нанотехнологии. Менеджмент профессиональных рисков, связанных с разработанными наноматериалами. Часть 2. Использование комплексного подхода к контролю за уровнем воздействия
ISO/TR 16197:2014	Nanotechnologies. Compilation and description of toxicological screening methods for manufactured nanomaterials	Нанотехнологии. Сбор и описание токсикологических методов скрининга для искусственных наноматериалов

Этими организациями, в свою очередь, разработан ряд документов в области обеспечения безопасности наноиндустрии и ее продукции:

- *Recommendations for a global, coordinated approach to the governance of potential risks* (Рекомендации по глобальному, скоординированному подходу к управлению потенциальными рисками) [11];
- *Regulatory Aspects of nanomaterials* (Регулирование в области производства и потребления наноматериалов) [12];
- *Nanotechnology White Paper* (Белая книга нанотехнологий) [13];
- *Nanotechnology Task Force Report* (Отчет целевой группы Агентства контроля и регулирования пищевых продуктов и лекарств по нанотехнологиям) [14];
- *Engineered Nanomaterials: Investigating substitution and modification options to reduce potential hazards* (Наноматериалы: исследование способов замещения и модификации для сокращения потенциальных опасностей) [15];
- *Guidance on risk assessment concerning potential risks arising from applications of nanoscience and nanotechnologies to food and feed* (Руководство по оценке риска в отношении потенциальных рисков, связанных с приложениями нанонауки и нанотехнологии в пищевых продуктах и кормах [16]) и другие документы.

Межправительственным органом Содружества независимых государств (СНГ) по формированию и проведению согласованной политики по стандартизации, метрологии и сертификации является Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС) СНГ. В 2013 г. в рамках МГС на базе ТК 441 "Нанотехнологии" Госстандарта был создан Межгосударственный технический комитет (МТК) 441 "Нанотехнологии". В область деятельности МТК 441 входит стандартизация в области нанотехнологий, включая разработку, изготовление, оборот, утилизацию, безопасность наноматериалов, метрологическое обеспечение наноиндустрии, классификацию и определение терминов в сфере нанотехнологий. Полноправными членами МТК 441 являются Российская Федерация, Республика Беларусь, Республика Казахстан и Украина. В состав технического комитета входит подкомитет (ПК 3) "Безопасность нанотехнологий и нанопродукции" [17].

Правовое и нормативно-методическое регулирование в области стандартизации и безопасности нанотехнологий в Российской Федерации

Вопросы необходимости создания нормативной базы в области безопасности наноиндустрии отражены в ряде правительственных документов:

- Инициатива Президента Российской Федерации "Стратегия развития наноиндустрии" [18];

- Федеральный закон от 27.12.2002 № 184-ФЗ "О техническом регулировании" [19];
- Федеральный закон от 19.07.2007 № 139-ФЗ "О Российской корпорации нанотехнологий" [20];
- Федеральная целевая программа "Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008—2011 годы" [21];
- Поручение Правительства Российской Федерации "Об обеспечении реализации программы развития наноиндустрии в Российской Федерации до 2015 года" [22];
- Поручение Правительства Российской Федерации "О выполнении плана мероприятий по разработке нормативно-правовых актов в области наноиндустрии на 2009—2010 годы" [23];
- Концепция обеспечения единства измерений, стандартизации, оценки соответствия и безопасности использования нанотехнологий и наноматериалов и продукции наноиндустрии в РФ до 2015 года [24].

Деятельность ОАО "Роснано" в области обеспечения безопасности в наноиндустрии

Для выработки и реализации государственной политики в области нанотехнологий, обеспечения организационной и финансовой поддержки нанотехнологической деятельности, отбора, координации и финансирования перспективных проектов в 2007 г. в РФ была создана Государственная корпорация "Российская корпорация нанотехнологий" (с 2011 г. ОАО "Роснано").

Для минимизации рисков Роснано предлагает развитие целого комплекса направлений:

- введение тщательной экспертизы продукции, которая заявляется на инвестирование, еще до ее производства;
- нормирование требований как к нанотехнологиям, так и к нанопродукции;
- введение стандартов для всех характеристик нового продукта, включая терминологию и понятия;
- метрологическое обеспечение;
- оценка систем менеджмента в отрасли;
- подтверждение соответствия конечной продукции стандартам и др. [25].

Вопросами стандартизации в Роснано ведает Дирекция стандартизации, в частности, она обеспечивает разработку нормативных документов для наноиндустрии в соответствии с предложениями производителей нанотехнологической продукции [26].

В частности, совместно с предприятиями наноиндустрии необходимо вести работы по следующим направлениям:

- актуализация программы стандартизации в наноиндустрии;

Стандарты ОАО "Роснано" в области безопасности нанотехнологий

№	Название
СТО РОСНАНО 02.01-2011	Оценка и обеспечение безопасности продукции и технологий проектов с участием ОАО "Роснано" для здоровья человека и окружающей среды. Организация и порядок проведения
СТО РОСНАНО 02.02-2011	Нанотехнологии. Правила профессиональной безопасности
СТО РОСНАНО 10.01-2011	Менеджмент риска в наноиндустрии. Общие принципы
СТО РОСНАНО 10.02-2011	Менеджмент риска в наноиндустрии. Идентификация источников опасности

- разработка национальных и предварительных национальных стандартов, сводов правил, стандартов организации, в том числе на основе гармонизации с международными и зарубежными стандартами;
- пересмотр действующих нормативных документов (СНиП, СанПин, ГОСТ);
- внесение изменений в перечни стандартов, необходимых для применения и исполнения технических регламентов.

Разработано и введено в действие 46 стандартов Роснано (в том числе 26 с учетом требований международных стандартов), рекомендованных для применения предприятиям наноиндустрии, часть из которых касается безопасности (табл. 2).

В 2013 г. в рамках реализации Соглашения о взаимодействии в сфере стандартизации инновационной продукции ОАО "Роснано", Фонда "Сколково" и Госстандарта создан "Центр стандартизации в инновационной сфере" в целях формирования нормативной базы, обеспечивающей выход инновационной продукции и технологий на рынок. Центр осуществляет свою деятельность на базе ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации и сертификации в машиностроении" (ВНИИНМАШ) и оказывает содействие в решении вопросов, относящихся к нормативно-техническому обеспечению разработки и производства инновационной продукции, в том числе и в области безопасности [27].

Система сертификации продукции наноиндустрии "Наносертифика"

В мае 2008 г. по инициативе и при поддержке ОАО "Роснано" начала работу первая в РФ система сертификации продукции наноиндустрии "Наносертифика" [28].

Одной из задач центра "Наносертифика" является применение стандартов в области нанотехнологий, которые позволят четко отделить нанопродукцию от подделок и обеспечить качество и безопасность создаваемых продуктов с новыми свойствами.

Задачами центра "Наносертифика" являются:

- оценка и подтверждение качества продукции наноиндустрии, производимой и распространяемой в РФ;

- предупреждение действий, вводящих в заблуждение пользователей нанопродукции;
- недопущение на рынок продукции, которая может причинить вред потребителю или содержит потенциальную угрозу здоровью пользователя и окружающей среде;
- развитие рынка качественной нанопродукции в России;
- содействие производству и экспорту отечественной конкурентоспособной продукции наноиндустрии.

Испытательной базой для центра "Наносертифика" являются ведущие российские научные центры и лаборатории, специализирующиеся на исследованиях и экспериментах в области нанотехнологий и наноматериалов.

В настоящий момент центром "Наносертифика" разработаны:

- перечень (номенклатура) продукции наноиндустрии, подлежащей сертификации;
- перечень методов испытаний;
- перечень методик исследования наноматериалов и наноструктур.

Сертификация, проводимая центром "Наносертифика", включает в себя сертификацию продукции, технологии, системы менеджмента качества, системы экологического менеджмента, системы охраны труда [28].

Технический комитет 441 "Нанотехнологии" Росстандарта

Функции государственной метрологической службы возложены в РФ на Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) и подведомственные ему организации. Для решения этих задач в области нанотехнологий в Росстандарте создан Технический комитет по стандартизации ТК 441 "Нанотехнологии" (ранее ТК 441 "Научно-технические технологии"). ТК 441 создан и функционирует на базе ОАО "Роснано", которое осуществляет финансирование, а также материальное и организационное обеспечение его работы. Функции организаторской деятельности секретариата возложены на ФГУП "ВНИИНМАШ". На ТК 441 возложены функции постоянно действующего национального рабочего органа ИСО/ТК 229 "Нанотехнологии" и МЭК/ТК 113 "Стандартиза-

ция нанотехнологий для электротехнической, электронной продукции и систем".

В составе ТК 441 был создан подкомитет "Безопасность нанотехнологий и нанопродукции". Наряду с ним разработкой национальных стандартов в области безопасности нанотехнологий занимаются другие профильные технический комитеты Росстандарта: в области безопасности производства нанопродукции — ТК 184 "Обеспечение промышленной чистоты", ТК 457 "Качество воздуха", ТК 320 "Средства индивидуальной защиты"; в области менеджмента риска — ТК 10 "Перспективные производственные технологии, менеджмент и оценка рисков" [29].

Разработка системы стандартов безопасности в наноиндустрии

С 2010 г. на базе ТК 441 реализуется "Программа разработки стандартов для наноиндустрии на 2010—2014 годы", разработанная по поручению Правительственной комиссии по высоким технологиям и инновациям [30]. Программа является открытой и ежегодно актуализируется. Стратегической целью разработки и реализации программы является формирование нормативного обеспечения наноиндустрии. Основные мероприятия программы сосредоточены на приоритетном применении международных стандартов в целях интеграции отечественной наноиндустрии в глобальную экономику, устранения технических барьеров в торговле, обеспечения конкурентоспособности выпускаемой продукции, экономии материальных ресурсов.

Стандарты безопасности в наноиндустрии, разработанные в рамках программы, обеспечат основу для снижения рисков для разработчиков, производителей, потребителей нанопродукции, окружающей среды и населения. С использованием разработанных стандартов безопасности сформированы системы оценки безопасности и подтверждения соответствия продукции наноиндустрии установленным требованиям.

Приоритетными аспектами в рамках "Программы разработки стандартов для наноиндустрии на 2010—2014 годы" являются:

- безопасность разработки, производства и использования нанопродуктов;
- охрана окружающей среды;
- методология оценки риска разработки и применения продукции наноиндустрии;
- утилизация продукции и отходов производства наноиндустрии.

Программа предусматривает разработку более 250 проектов общетехнических и прикладных стандартов, из них более 40 по направлениям "Безопасность нанотехнологий" и "Нанотехнологии для систем безопасности".

В табл. 3 представлены разработанные и введенные Росстандартом и подведомственными ему организациями государственные стандарты в области безопасности нанотехнологий.

Деятельность Роспотребнадзора в области обеспечения безопасности нанотехнологий

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (Роспотребнадзор) уделяет серьезное внимание вопросу регламентации безопасности нанотехнологий и нанопродуктов в России. Исследования по проблеме нанобезопасности проводятся по инициативе Роспотребнадзора с конца 2006 г. В России необходимость развертывания работ по проблеме оценки безопасности наноматериалов обосновывается в Постановлении Главного государственного санитарного врача Российской Федерации № 54 от 23.07.2007 "О надзоре за продукцией, полученной с использованием нанотехнологий и содержащей наноматериалы" [31] и информационном письме Роспотребнадзора "О надзоре за производством и оборотом продукции, содержащей наноматериалы" [32].

По заданию Роспотребнадзора была разработана "Концепция токсикологических исследований, методологии оценки риска, методов иденти-

Таблица 3

Государственные стандарты в области безопасности нанотехнологий

№	Название
ГОСТ Р 54597—2011	Воздух рабочей зоны. Ультрадисперсные аэрозоли, аэрозоли наночастиц и наноструктурированных частиц. Определение характеристик и оценка воздействия при вдыхании
ГОСТ Р 54337—2011	Системы менеджмента охраны труда в организациях, выпускающих нанопродукцию. Требования
ГОСТ Р 54336—2011	Системы экологического менеджмента в организациях, выпускающих нанопродукцию. Требования
ГОСТ Р 54617.1—2011	Менеджмент риска в наноиндустрии. Общие принципы
ГОСТ Р 54617.2—2011	Менеджмент риска в наноиндустрии. Идентификация опасностей
ГОСТ Р 55723—2013	Нанотехнологии. Руководство по определению характеристик промышленных нанобъектов
Р 50.1.071-2010	Нанотехнологии. Принципы, объекты стандартизации и виды документов в области стандартизации нанотехнологий, наноматериалов и продукции наноиндустрии

фикации и количественного определения наноматериалов", которая была утверждена Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 31 октября 2007 г. В Концепции отражена необходимость изучения в полной мере каждого индивидуального наноматериала в токсикологическом аспекте с определением допустимой суточной дозы или условно переносимого недельного (месячного) поступления для оценки риска при производстве для работающих лиц и при использовании наноматериалов. Большое внимание уделяется необходимости создания информационных ресурсов по биобезопасности наноматериалов. Даны определения, классификация и область применения наноматериалов, наночастиц и нанотехнологий [1].

Также были разработаны Методические рекомендации "Оценка безопасности наноматериалов", предназначенные для использования в органах санитарно-эпидемиологического контроля для определения безопасности наноматериалов и продуктов нанотехнологий для здоровья человека [33].

Система нормативно-методических документов обеспечения безопасности в области нанотехнологии

В рамках Федеральной целевой программы "Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации на 2008—2011 годы" по заданию Роспотребнадзора было разработано 50 нормативно-методических документов по обеспечению безопасности наноматериалов и нанотехнологий. Созданная система документов включает в себя несколько функциональных блоков, охватывающих все аспекты контроля нанотехнологий и наноматериалов [34]:

- определение приоритетов в санитарно-гигиеническом нормировании, контроле и надзоре за наноматериалами (табл. 4);
- количественный анализ и нормирование наноматериалов в продукции и объектах окружающей среды (табл. 5);
- отбор проб (табл. 6);
- оценка безопасности на биологических моделях (табл. 7);

Таблица 4

Методические рекомендации, регламентирующие приоритеты в санитарно-гигиеническом нормировании, контроле и надзоре за наноматериалами

№	Название
MP 1.2.2522-09	Методические рекомендации по выявлению наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека
MP 1.2.0016-10	Методика классифицирования продукции и технологий nanoиндустрии по степени их потенциальной опасности

Таблица 5

Методические рекомендации и указания, регламентирующие количественный анализ и нормирование наноматериалов в продукции и объектах окружающей среды

№	Название
МУ 1.2.2873-11	Порядок выявления и идентификации наноматериалов в водных беспозвоночных
МУ 1.2.2874-11	Порядок выявления и идентификации наноматериалов в лабораторных животных
МУ 1.2.2875-11	Порядок выявления и идентификации наноматериалов в водоемах
МУ 1.2.2876-11	Порядок выявления и идентификации наноматериалов в растениях
МУ 1.2.2877-11	Порядок выявления и идентификации наноматериалов в рыбах
MP 1.2.2639-10	Использование методов количественного определения наноматериалов на предприятиях nanoиндустрии и в контролирующих организациях
MP 1.2.2640-10	Методы отбора проб, выявления и определения содержания наночастиц и наноматериалов в составе сельскохозяйственной, пищевой продукции и упаковочных материалов
MP 1.2.2641-10	Определение приоритетных видов наноматериалов в объектах окружающей среды, живых организмах и пищевых продуктах
MP 1.2.0018-10	Порядок отбора проб и методы определения содержания наночастиц в составе продукции бытовой химии, дезинфекционных и парфюмерно-косметических средств
MP 1.2.0044-11	Порядок выявления и идентификации агрегатов фуллеренов C60 в срезах тканей животных и растений методами аналитической электронной микроскопии
MP 1.2.0045-11	Порядок выявления и идентификации многостенных углеродных нанотрубок в срезах тканей животных и растений методами аналитической электронной микроскопии
MP 1.2.0046-11	Применение метода энергодисперсионной микроспектроскопии для анализа наночастиц серебра, оксидов цинка, алюминия и церия в тканях животных и растений
MP 1.2.0047-11	Выявление методами электронной микроскопии структурных изменений, вызываемых искусственными наночастицами в клетках животных и растений

- порядок контроля и надзора (табл. 8);
- оценка рисков и управление рисками (табл. 9).

Необходимость определения приоритетов в области наноиндустрии диктуется широким ассортиментом выпускаемых наноматериалов, детальные токсиколого-гигиенические и экотоксикологические характеристики которых должны потребовать неприемлемо больших затрат труда и времени. Разработанные в целях предварительной оценки потенциальной опасности новых видов нанотехнологий и наноматериалов методические рекомендации (МР 1.2.2522-09) предусматривают определение степени потенциальной опасности наноматериалов на основе массива научной информации [35]. В основу алгоритма выявления наноматериалов, представляющих опасность для организма человека, положена операционная модель "Генеральных определительных таблиц" (ГОТ). ГОТ учитывают все известные на настоящее время свойства, влияющие на потенциальную опасность наноматериалов, такие как геометрические характеристики, физико-химические свойства, взаимодействие с биомолекулами, воздействие на клетки, организм, экологические характеристики [36].

Методике классифицирования продукции наноиндустрии по степени потенциальной опасно-

сти для здоровья населения и среды обитания посвящены МР 1.2.0016-10, в соответствии с которыми наноматериалы подразделяют на низко, средние и высоко опасные [37].

Выявление, идентификация и количественный анализ наноматериалов в пищевых продуктах и в объектах окружающей среды осуществляют с использованием комплекса современных, стандартизованных, унифицированных методов, таких как просвечивающая электронная микроскопия, масс-спектрометрия, атомно-силовая микроскопия, динамическое лазерное светорассеяние, радиоизотопные методы и высокоэффективная жидкостная хроматография, порядок применения которых установлен рядом документов (см. табл. 5).

Особые свойства наноматериалов, являющихся объектами исследования, обуславливают специфику применяемых методов отбора проб, которые изложены в методических рекомендациях и указаниях, представленных в табл. 6.

Ключевым моментом в определении критериев безопасности наноматериалов является выявление отличий их биологических эффектов от аналогичных по химическому составу веществ в макродисперсной форме. К этому блоку относятся методические документы, устанавливающие методы ток-

Таблица 6

Методические рекомендации и указания, регламентирующие порядок отбора проб для контроля за наноматериалами

№	Название
МР 1.2.0022-11	Порядок отбора проб для контроля за наноматериалами
МУ 1.2.2740-10	Порядок отбора проб для выявления, идентификации и характеристики действия наноматериалов в водных беспозвоночных
МУ 1.2.2741-10	Порядок отбора проб для выявления и идентификации наноматериалов в лабораторных животных
МУ 1.2.2742-10	Порядок отбора проб для выявления и идентификации наноматериалов в растениях
МУ 1.2.2743-10	Порядок отбора проб для выявления и идентификации наноматериалов в водных объектах
МУ 1.2.2744-10	Порядок отбора проб для выявления, идентификации и характеристики действия наноматериалов в рыбах
МУ 1.2.2745-10	Порядок отбора проб для характеристики действия наноматериалов на лабораторных животных

Таблица 7

Методические рекомендации и указания, регламентирующие оценку безопасности наноматериалов на биологических моделях

№	Название
МУ 1.2.2520-09	Токсиколого-гигиеническая оценка безопасности наноматериалов
МР 1.2.2566-09	Оценка безопасности наноматериалов in vitro и в модельных системах in vivo
МУ 1.2.2634-10	Микробиологическая и молекулярно-генетическая оценка воздействия наноматериалов на представителей микробиоценоза
МУ 1.2.2635-10	Медико-биологическая оценка безопасности наноматериалов
МУ 1.2.2869-11	Порядок оценки токсического действия наноматериалов на лабораторных животных
МУ 1.2.2967-11	Порядок оценки действия наноматериалов на рыб по морфологическим и генетическим признакам
МУ 1.2.2968-11	Порядок биологической оценки наноматериалов на растения по морфологическим признакам
МУ 1.2.2965-11	Порядок медико-биологической оценки действия наноматериалов на лабораторных животных по морфологическим признакам и метаболическим параметрам
МР 1.2.0048-11	Порядок и методы определения органотропности и токсикокинетических параметров искусственных наноматериалов в тестах на лабораторных животных
МР 1.2.0052-11	Оценка воздействия наноматериалов на функцию иммунитета
МР 1.2.0053-11	Оценка воздействия наноматериалов на протеомный профиль и биосинтетические процессы в тестах на лабораторных животных
МР 1.2.0054-11	Порядок и методы оценки воздействия искусственных наночастиц и наноматериалов на токсическое действие химических веществ

Методические рекомендации и указания, регламентирующие порядок контроля и надзора наноматериалов

№	Название
MP 1.2.0023-11	Контроль наноматериалов в пищевой продукции
MP 1.2.0024-11	Контроль наноматериалов, применяемых в химической промышленности
MP 1.2.0036-11	Контроль наноматериалов в дезинфицирующих средствах и продукции бытовой химии
MP 1.2.0037-11	Контроль наноматериалов в воздухе
MP 1.2.0039-11	Контроль наноматериалов в упаковочных материалах
MP 1.2.0040-11	Контроль наноматериалов в парфюмерно-косметической промышленности
MP 1.2.0042-11	Контроль наноматериалов, применяемых в сельском хозяйстве
MP 1.2.0043-11	Контроль наноматериалов в объектах окружающей среды
МУ 1.2.2636-10	Проведение санитарно-эпидемиологической экспертизы продукции, полученной с использованием нанотехнологий и наноматериалов
МУ 1.2.2637-10	Порядок и методы проведения контроля миграции наночастиц из упаковочных материалов
МУ 1.2.2638-10	Оценка безопасности контактирующих с пищевыми продуктами упаковочных материалов, полученных с использованием нанотехнологий

сиколого-гигиенической и медико-биологической оценки безопасности наноматериалов с использованием многоуровневой программы тестирования:

- на моделях культур микроорганизмов;
- на модельных системах *in vivo*;
- на лабораторных животных;
- проведение специальных исследований на наличие отдаленных неблагоприятных эффектов.

В настоящее время именно в соответствии с данной программой в аккредитованных научно-исследовательских организациях проводится токсиколого-гигиеническая и медико-биологическая оценка опасности наноматериалов [34, 36]. Порядок проведения исследований регламентируется рядом нормативно-методических документов (см. табл. 7).

Данные методические документы устанавливают методы оценки опасности наноматериалов с использованием многоуровневой программы тестирования: на моделях культур микроорганизмов (мутагенное действие, способность влиять на рост и гибель клеток, изменение ультраструктуры и т. д.); на модельных системах *in vivo* (семена высших растений и гидробионты); на лабораторных животных (определение острой, подострой, субхронической и хронической токсичности); проведение специальных исследований на наличие отдаленных неблагоприятных эффектов (тератогенность, канцерогенность, мутагенность и т. д.) [36].

Порядок и процедуры экспертизы продукции наноиндустрии, контроля наночастиц и наноматериалов в составе основных видов пищевой продукции, промышленного и сельскохозяйственного промышленного сырья, в производственных процессах и объектах окружающей среды устанавливает ряд нормативно-методических документов (см. табл. 8).

Эти нормативно-методические документы нашли отражение в Технических регламентах Таможенного Союза ТР ТС 009/2011 "О безопасности парфюмерно-косметической продукции" и ТР ТС 0021/2011 "О безопасности пищевой продук-

ции" в части обязательной регистрации продукции, произведенной с использованием нанотехнологий и наноматериалов [38, 39].

В 2010 г. впервые были утверждены гигиенические нормативы приоритетных наноматериалов в объектах окружающей среды (ГН 1.2.2633-10). Установлены ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) в воздухе рабочей зоны (среднесменная) для наночастиц титана диоксида — 0,1 мг/м³ и одностенных углеродных нанотрубок — 0,01 волокно в 1 см³ при длине волокна >5 мкм. Ориентировочный допустимый уровень (ОДУ) для наночастиц серебра в питьевой воде и воде водоемов составляет 0,05 мг/дм³ [40].

Оценке и управлению риском наночастиц и наноматериалов посвящены MP 1.2.0038-11 (см. табл. 9), определяющие методы оценки риска в условиях реального воздействия наночастиц и наноматериалов на население, и MP 1.2.0041-11, устанавливающие порядок принятия решений в целях минимизации неблагоприятного воздействия наночастиц и наноматериалов [41, 42].

Кроме создания нормативно-методической базы, проводится работа по регистрации и классификации нанопродукции. Для этого на базе ФГБУ НИИ питания РАН был создан информационно-аналитический центр по проблеме безопасности нанотехнологий и наноматериалов (Приказ Роспотребнадзора от 30.11.2007 № 340) и разработана еди-

Таблица 9

Методические рекомендации по оценке и управлению рисками

№	Название
MP 1.2.0038-11	Оценка риска воздействия наноматериалов и наночастиц на организм человека
MP 1.2.0041-11	Система принятия решений по контролю нанобезопасности на базе оценки рисков производства, использования и утилизации наноматериалов на основе мониторинга данных процессов на предприятиях наноиндустрии

ная компьютерная база данных по наноматериалам и нанотехнологиям, используемым в Российской Федерации [43].

Заключение

В настоящее время в Российской Федерации рядом ведомств и организаций реализуется программа разработки стандартов для nanoиндустрии, направленная на применение международных стандартов в области нанотехнологий, а также актуализации действующих национальных и межгосударственных стандартов. В рамках создания совершенствования законодательной, нормативной и методической базы в сфере nanoиндустрии особое внимание уделяется направлениям "Безопасность нанотехнологий" и "Нанотехнологии для систем безопасности".

По заданию Роспотребнадзора разработана единая система нормативно-методических документов, регламентирующих процедуры оценки безопасности и контроля нанотехнологий и наноматериалов на всех уровнях и на всех стадиях жизненного цикла наноматериалов. Начала работу первая в РФ система сертификации продукции nanoиндустрии "Наносертифика".

Разработанная правовая и нормативно-методическая база находится в рамках международно признанных подходов в данной области, что создает определенные перспективы гармонизации российских документов в области нанобезопасности с соответствующими международными нормами.

Список литературы

1. Об утверждении Концепции токсикологических исследований, методологии оценки риска, методов идентификации и количественного определения наноматериалов. Постановление Главного санитарного врача РФ, № 79 от 31.10.2007 г. 11 с.
2. **Методические** проблемы изучения и оценки био- и нанотехнологий (нановолны, частицы, структуры, процессы, биообъекты) в экологии человека и гигиене окружающей среды. Материалы пленума / Под ред. акад. РАМН Ю. А. Рахманина. Москва, 2007.
3. **Лучинин В. В.** Введение в индустрию наносистем // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 5. С. 2—10.
4. **Лучинин В. В.** Nanoиндустрия и безопасность // Nanoиндустрия. 2008. № 3. С. 4—9.
5. **Лучинин В. В., Хмельницкий И. К.** Разработка курса лекций по новой дисциплине "Безопасность наноматериалов и процессов nanoиндустрии" // Биотехносфера. 2009. № 4. С. 37—41.
6. **Моргалёв Ю. Н., Моргалёва Т. Г., Хоч Н. С., Моргалёв С. Ю.** Основы безопасности при обращении с наноматериалами: курс лекций. Томск: ТГУ, 2010. 136 с.
7. **Новиков Ю., Тодуа П.** Nanoиндустрия и безопасность // Nanoиндустрия 2007. № 1. С. 20—22.
8. **ISO/TR 12885:2008**, Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies. ISO. 2008. 79 p.
9. **ISO Standards — TC 229 — Nanotechnologies.** URL: <http://www.iso.org>.
10. **Головин Ю. И., Гусев А. А., Тюрин А. И., Белянская О. В., Крамской В. В.** Анализ российских и международных нормативных документов в области структурной

и токсикологической характеристики наноматериалов как источников повышенного эколого-санитарного риска // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки, 2012. Т. 17. № 2. С. 617—623.

11. **Policy Brief Nanotechnology Risk Governance Recommendations for a global, coordinated approach to the governance of potential risks.** IRGC. Geneva, 2007. 36 p.
12. **Regulatory Aspects of nanomaterials.** Commission of the European Communities. Brussels, 2008. 17 Jun. 11 p.
13. **Nanotechnology White Paper.** EPA 100/B-07/001. EPA. Washington, 2007. 132 p.
14. **Nanotechnology Task Force. A Report of the U. S. Food and Drug Administration,** 2007 July 25. 38 p.
15. **Engineered Nanomaterials: Investigating substitution and modification options to reduce potential hazards.** Safe Work Australia, 2010. 81 p.
16. **Guidance on risk assessment concerning potential risks arising from applications of nanoscience and nanotechnologies to food and feed.** European Food Safety Authority, 2011. 32 p.
17. **Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации.** URL: <http://www.easc.org.by/>
18. **Президентская инициатива "Стратегия развития nanoиндустрии"** (поручение Президента Российской Федерации от 24.04.2007 № Пр-688).
19. **Федеральный закон от 27.12.2002 № 184-ФЗ "О техническом регулировании"** // Собрание законодательства РФ. 2002. № 52. Ст. 5140.
20. **Федеральный закон от 19.07.2007 № 139-ФЗ "О Российской корпорации нанотехнологий"** // Собрание законодательства РФ. 2007. № 30. Ст. 3753.
21. **ФЦП "Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации на 2008—2011 годы".** Утверждена постановлением Правительства Российской Федерации от 2 августа 2007 г. № 498.
22. **ФЦП "Развитие nanoиндустрии в Российской Федерации до 2015 года".** Одобрена Правительством РФ 17.01.2008. Принята к исполнению в соответствии с поручением Правительства Российской Федерации от 4 мая 2008 г. № ВЗ-П7-2702.
23. **Поручение** Правительства Российской Федерации "О выполнении плана мероприятий по разработке нормативно-правовых актов в области nanoиндустрии на 2009—2010 годы".
24. **Элькин Г. И., Крутиков В. Н., Лахов В. М., Кононов С. А., Золотаревский Ю. М.** О концепции обеспечения единства измерений, стандартизации, оценки соответствия и безопасности использования нанотехнологий, наноматериалов и продукции nanoиндустрии в Российской Федерации до 2015 года. — Метрологическое обеспечение нанотехнологий и продукции nanoиндустрии. М.: ЛОГОС, 2011. С. 132—146.
25. **Безопасность нанотехнологической продукции.** URL: <http://www.rusnano.com/infrastructure/nanocertifica/safety>
26. **Стандартизация нанотехнологической продукции.** URL: <http://www.rusnano.com/infrastructure/nanocertifica/standardization>
27. **Центр стандартизации в инновационной сфере.** URL: <http://innovcenter.ru/>
28. **Система НАНОСЕРТИФИКА.** URL: <http://nanocertifica.ru/>
29. **ТК 441 "Нанотехнологии".** URL: <http://vniinmash.ru/activities/folder-tk-441.html>
30. **Программа разработки стандартов для nanoиндустрии на 2010—2014 годы.** Москва. 2010. 106 с.
31. **О надзоре за продукцией, полученной с использованием нанотехнологий и содержащей наноматериалы.** Постановление Главного государственного санитарного врача РФ № 54 от 23.07.2007 г. 2 с.
32. **О надзоре за производством и оборотом продукции, содержащей наноматериалы.** Информационное письмо Роспотребнадзора № 0100/4502-07-02 от 02.05.2007. 3 с.
33. **Оценка безопасности наноматериалов: Методические рекомендации.** М.: ФГУЗ "Федеральный центр гигиены и эпидемиологии" Федеральной службы по надзору в сфере

защиты прав потребителей и благополучия человека, 2007. 59 с.

34. Тутьян В. А., Хотимченко С. А., Гмошинский И. В., Тышко Н. В., Гаппаров М. М., Батурич А. К., Шевелева С. А., Бессонов В. В., Багрянцева О. В. Материалы Научно-исследовательского института питания Российской академии медицинских наук. Современная законодательная, нормативная и методическая база в области обеспечения безопасности пищевой продукции в Российской Федерации // Аналитический вестник Совета Федерации ФС РФ. 2013. № 16 (500). С. 33–46.

35. Методические рекомендации по выявлению наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека. Методические рекомендации МР 1.2.2522-09. М.: Федеральный Центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 35 с.

36. Гуськова О. А. Сравнительная оценка экспресс-методов исследования токсических свойств наноматериалов.: автореферат дис. ... канд. мед. наук: 14.02.01 / О. А. Гуськова; Первый Московский гос. мед. ун-т им. И. М. Сеченова. М., 2015. 24 с.

37. Методика классифицирования продукции и технологий нанопромышленности по степени их потенциальной опасности. Методические рекомендации МР 1.2.0016-10. М.: Фе-

деральный Центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. 32 с.

38. О безопасности парфюмерно-косметической продукции. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 009/2011. 2011. 255 с.

39. О безопасности пищевой продукции. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 0021/2011. 2011. 242 с.

40. Гигиенические нормативы содержания приоритетных наноматериалов в объектах окружающей среды. Гигиенические нормативы ГН 1.2.2633-10. М.: Федеральный Центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. 6 с.

41. Оценка риска воздействия наноматериалов и наночастиц на организм человека. Методические рекомендации МР 1.2.0038-11. М.: Федеральный Центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012. 79 с.

42. Система принятия решений по контролю нанобезопасности на базе оценки рисков производства, использования и утилизации наноматериалов на основе мониторинга данных процессов на предприятиях нанопромышленности. Методические рекомендации МР 1.2.0041-11. М.: Федеральный Центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012. 51 с.

43. Единая компьютерная база данных по наноматериалам и нанотехнологиям, используемым в РФ. URL: http://web.ion.m/GM_1/GM.aspx

V. V. Luchinin, D. Sc, Director of CMID, cmid_leti@mail.ru,
I. K. Khmel'nitskiy, Ph.D., Senior Researcher, khmel'nitskiy@gmail.com
Saint Petersburg Electrotechnical University after Ulyanov (Lenin) "LETI"

Legal, Regulatory and Methodological Standards of Safety in Nanoindustry

The article presents a review of the current state in the field of legal and methodical safety standards for the nanotechnology processes and products. Special attention is paid to the challenges determined by the development of nanotechnologies and characteristics of nanomaterials. The review also embraces the questions related to the legal and regulatory basis of safety in the field of nanotechnologies in the Russian Federation and abroad.

Currently, in the Russian Federation a program is being implemented for development of the standards in the nanotechnology industry, focused on application of the international standards in the field of nanotechnologies, as well as updating of the existing national and interstate standards. Concerning improvement of the legal, regulatory and methodological framework in the field of nanotechnologies the focus is made on the areas of safety. Rosпотребнадзор develops a uniform system of the regulatory and procedural documents governing the procedures for assessing safety and monitoring of nanotechnologies and nanomaterials at all the levels and at all the stages of their life cycle. Nanocertifica, the first in Russia system for certification of products of the nanotechnology industry, initiated its activity.

A legal and normative-methodical base is being developed within the internationally recognized approaches in this area, which creates prospects for harmonization of certain Russian nanosafety documents with the relevant international standards.

Keywords: safety in nanoindustry, nanosafety, standardization in nanotechnology, legal framework, international standards of ISO, GOST, Rosnano, Rosstandart, Rosпотребнадзор

Introduction

The prospects of the development of nanotechnology is in rising attention in the world, i.e. the technologies of directional production and application of substances and materials with the characteristics determined by the sizes of the basic elements in units and tens of nanometers.

The volumes of production and the market of nanomaterials in the world are growing rapidly. In the Russian Federation, there is also development of production of the certain types of nanomaterials. In the course of a full cycle of their turnover, including production, use and recycling, the nanomaterials, not even specifically designed for use in medicine, nutrition and

life, inevitably come into the environment and after into a human organism. Consequently, the degree of their impact on man will inevitably increase [1, 2].

Main sources of threats related to the nanoindustry developmental

At the heart of nanotechnology products lays the use of novel, previously unknown properties and functionalities of material systems during transition to the nanoscale, defined by the features of transport and distribution of the charges, energy, mass and information in nanostructurization.

As noted in [3], the most characteristic manifestations of the "nanoworld" in comparison with the tradi-

tional objects with microscopic characteristic dimensions must be recognized:

- high "field" (electrical, magnetic) activity and "catalytic" (chemical) selectivity of the surface of the nanoparticle ensembles;
- emergence of non-traditional forms of symmetry, specific types of interfaces and conformations, including with a dynamically reconfigurable structure;
- special character of the energy transfer, charge and conformational changes, distinguished by low power consumption, high speed and bearing signs of a synergistic process;
- dominating of self-ordering and self-organization over artificial ordering, displaying the manifestation of matrix coping and features of the synthesis under conditions far from equilibrium.

Development of the nanotechnology industry initiates two areas related to the concept of security as "state of protection of the vital interests of identity, society and state from internal and external threats":

- analysis of the nanothreats causes of occurrence;
- use of nanomaterials and nanotechnologies for creation of the security systems. As possible reasons for nanothreats should highlight as follows [4]:
- small geometric dimensions of nanoparticles and their high penetrating power, reaction and adsorption activity in the absence of human, animal and plant developed protective mechanisms;
- diversity of structure and composition of the nanoparticles and nanocomposites, and the complexity of their identification and quantitative characterization;
- development of interdisciplinary research, stimulating creation of the converged systems based on the artificial integration of objects of organic and inorganic nature, the lack of reliable information on the mechanisms of their interaction and pathogenic forms, including in the long-term accumulation;
- economically stimulated dramatic artificially acceleration of technological evolution in the field of nanotechnology, nanomaterials and products based on them in the absence of the necessary nanotechnology culture of developers, manufacturers, certification bodies and sanitary-epidemiological control;
- novelty of nanotechnology products with possible high economic efficiency of investments, which creates the temptation to a certain group, as a rule, "young" small companies to achieve rapid results without the risk and impact assessment;
- small weight and size and power indicators of the nanotechnological processes and the possibility of their "secretive" realization that stimulates the use of nanotechnologies and nanomaterials for the implementation of terrorist acts.

Since the nanoparticles and nanomaterials possess the properties that are often radically different from their analogs in the form of macroscopic dispersions or

solid phase, they represent a new factor that affects the body and the environment. It puts on the agenda the development of the methods to assess the risk of the negative impact of nanomaterials on human health and monitoring of their turnover [5].

International legal and methodological framework for safety provision in nanotechnology

The technical committees on standardization in countries with nanotechnologies active development were created in 2004—2005.

In the USA, in standardization of the nanotechnologies are engaged: American Society for Testing and Materials, ASTM, American national standards institute, ANSI and Institute of Electrical and Electronics Engineers, IEEE.

Committee E56 on nanotechnologies was formed in ASTM in 2005. The considered issues are associated with the standards and the governing documents in nanotechnologies and nanomaterials, as well as witty the coordination of the current activities of ASTM in (Standardization in accordance with the requirements of nanotechnologies. The subcommittees of the Committee E56 include:

- E56.01 — terminology and nomenclature;
- E56.02 — determination of physical, chemical and toxicological characteristics;
- E56.03 — environmental protection, health and labor safety.

American National Standards Institute in 2004 formed the Commission on nanotechnology standards ANSI with for coordination of the development of voluntary and co-developed standards for use in the field of nanotechnology [6].

Of particular note is the creation of the Technical Committee of the International Organization for Standardization ISO 229 "Nanotechnologies". The structure of the active members of the ISO TC 229 comprises 29 countries, including the Russian Federation. 10 countries are observers at meetings of the Technical Committee for Standardization. The priorities of the ISO TC 229 consist in the standardization of the following lines [7]:

- terms and definitions;
- metrology, testing and measurement methods;
- standard specimens of composition and properties;
- modeling;
- healthcare and safety;
- environmental impact.

In 2009, the ISO TC 229 has developed a business plan for standardization of the nanotechnologies, aimed on support of the quality, safety, protection of the purchaser and the environment, rational use of resources in application to the nanotechnologies.

ISO TC 229 has released a document describing the impact of nanotechnologies on health and safety

ISO/TR 12885:2008, Nanotechnologies — Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies. It summarizes the world experience and makes it available now, while the majority of national standards on nanotechnologies are under development. The document gives the tips to researchers and production workers on the safety of personnel and consumers in production, storage, use and liquidation of the industrial nanomaterials [8].

Currently, a number of ISO standards was adopted, concerning the safety provision in nanotechnology industry and in circulation of the nanomaterials [9] (table 1).

Countries of the European Union and other international communities, use the national legislation based or completely repeating ISO standards [10].

In addition, the following organizations are in charge of safety regulation in the field of nanotechnologies:

- International Electrotechnical Commission, IEC;
- International Risk Governance Council, IRGC;
- USA Environmental Protection Agency, EPA;
- USA Food and Drug Administration, FDA;
- Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical Substances (REACH);
- Safe Work Australia;
- European Food Safety Authority, EFSA, etc.

These organizations, in turn, developed a number of documents in the field of security provision in nanotechnology industry and for its products:

- Recommendations for a global & coordinated approach to the governance of potential risks [11];
- Regulatory Aspects of nanomaterials [12];
- Nanotechnology White Paper [13];
- Nanotechnology Task Force Report [14];
- Engineered Nanomaterials: Investigating substitution and modification options to reduce potential hazards [15];
- Guidance on risk assessment concerning potential risks arising from applications of nanoscience and

nanotechnologies to food and feed [16] and other documents.

An intergovernmental body of the Commonwealth of Independent States (CIS) on formation of the coordinated policy on standardization, metrology and certification is the Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification (EASC) of the CIS. In 2013, the Interstate Technical Committee (ITC) 441 "Nanotechnologies" was created in the framework of the EASC on the base of TC 441 "Nanotechnologies" of the Federal Agency on Technical Regulating and Metrology. The activity of the ITC 441 includes standardization in the field of nanotechnology, including the development, production, circulation, utilization, safety of nanomaterials, metrological provision of the nanotechnology industry, classification and definition of terms in the field of nanotechnology. The full members of ITC 441 are the Russian Federation, Belarus, Kazakhstan and Ukraine. The composition of the technical committee includes a subcommittee (SC 3) "Safety of nanotechnologies and nanoproducts" [17].

Legal, regulatory and methodological regulation in standardization in safety provision of nanotechnologies in Russia

The need to create a regulatory framework in the field of nanoindustry safety provision is reflected in a number of government documents:

- The initiative of the President of the Russian Federation "Development Strategy of the nanotechnological industry" [18];
- Federal Law of 27.12.2002 № 184-FZ "On technical regulation" [19];
- Federal Law of 19.07.2007 № 139-FZ "On the Russian Corporation of Nanotechnologies" [20];
- Federal Target Program (FTP) "Development of infrastructure of the nanotechnology industry in the Russian Federation for 2008—2011" [21];

ISO standards in the field of safety of the nanotechnology industry

Table 1

N	Title
ISO/TR 12885:2008 ISO/TR 27628:2007	Nanotechnologies. Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies Workplace atmospheres. Ultrafine, nanoparticle and nanostructured aerosols — Inhalation exposure characterization and assessment
ISO 10808:2010	Nanotechnologies. Characterization of nanoparticles inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing
ISO 29701:2010	Nanotechnologies. Endotoxin test on nanomaterial samples for in vitro systems — Limulus amoebocyte lysate (LAL) test
ISO/TR 11360:2010	Nanotechnologies. Methodology for classification and categorization of the nanomaterials
ISO/TR 13121:2011	Nanotechnologies. Nanomaterial risk evaluation
ISO/TR 13014:2012	Nanotechnologies. Guidance on physical-chemical characterization of engineered nanoscale materials for toxicological assessment
ISO/TR 13329:2012	Nanomaterials. Preparation of material safety data sheet (MSDS)
ISO/TS 12901-1:2012	Nanotechnologies. Occupational risk management applied to engineered nanomaterials — Part 1: Principles and approaches
ISO/TS 12901-2:2014	Nanotechnologies. Occupational risk management applied to engineered nanomaterials — Part 2: Use of the control banding approach
ISO/TR 16197:2014	Nanotechnologies. Compilation and description of toxicological screening methods for manufactured nanomaterials

- The order of the Government of the Russian Federation "On ensuring of implementation of the program for development of the nanotechnology industry in the Russian Federation up to 2015" [22];
- The order of the Government of the Russian Federation "On implementation of the action plan for development of the normative-legal acts in the field of nanotechnology industry in 2009—2010 years" [23];
- The concept of unity guarantee in measurement, standardization, conformity and safe assessment of use of nanotechnologies and nanomaterials and nanotechnology products in the Russian Federation up to 2015 [24].

RUSNANO activity in safety provision of the nanotechnology industry

In 2007, the State Corporation "Russian Corporation of Nanotechnologies" (from 2011 — JSC "RUSNANO") was founded in the Russian Federation for development and implementation of the state policy in the field of nanotechnologies, providing of the organizational and financial support of nanotechnology activities, selection, coordination and financing of promising projects.

To minimize the risks, RUSNANO offers a range of directions:

- introduction of examination of the products, claimed to investments, even before its production;
- standardization of requirements for nanotechnologies and nanoproducts;
- introduction of standards for all characteristics of a new product, including the terminology and concepts;
- metrological support;
- evaluation of management system in the industry;
- confirmation of compliance of the final product to the standards and others [25].

The Direction of standardization is responsible for standardization in RUSNANO, in particular, it ensures development of the regulations for the nanotechnological industry in accordance with the proposals of producers of nanotechnological products [26].

The following areas should be engaged in activities of the companies of nanotechnology industry:

- actualization of the programs of standardization in the nanotechnology industry;
- development of the national and preliminary national standards, codes of practices and standards of

organizations, including through harmonization with international and foreign standards;

- reconsideration of the existing regulations (construction rules and regulations, sanitary norms and regulations, state standards);
- introduction of changes in the lists of the standards required for application and implementation of the technical regulations.

46 RUSNANO standards are developed and put into operation (including 26 in accordance with the international requirements), recommended to nanoindustry enterprises for use, some of which concern safety (table 2).

The "Center of standardization in the field of innovations" was established in 2013 under the Agreement on cooperation in the sphere of standardization of innovative products of RUSNANO, Skolkovo Foundation and Federal Agency on Technical Regulating and Metrology, in order to create a regulatory framework that ensures access of innovative products and technologies to market. The Center operates on the basis of the Federal State Unitary Enterprise "All-Russian Research Institute of Standardization and Certification in Engineering" (VNIINMASH) and assists in solution of issues relating to the legal and technical support of development and production of the innovative products, including the safety issues [27].

Nanocertifica: the certification system for products of nanotechnology industry

In May 2008, at the initiative and with the support of RUSNANO, the first in the Russian Federation certification system of nanotechnology industry products Nanocertifica was established [28].

One of the tasks of the Nanocertifica Center is application of the standards in the field of nanotechnology that will protect nanoproducts against falsification and will ensure the quality and safety of products with new properties.

The tasks of the Center:

- assessment and assurance of quality of the nanotechnology products produced and distributed in the Russian Federation;
- prevention of misleading commercial practices for users of nanotechnology products;
- prevention of products to market, which may harm a consumer or contain a potential threats to the health of a user and environment;

Table 2

RUSNANO standards in the field of safety provision of nanotechnologies

N	Title
RUSNANO OST 02.01-2011	Evaluation and safety provision of products and technologies projects with RUSNANO participation to human health and environment. Organization and procedures
RUSNANO OST 02.02-2011	Nanotechnologies. The rules for occupational safety
RUSNANO OST 10.01-2011	Risk management in the nanotechnology industry. General principles
RUSNANO OST 10.02-2011	Risk management in the nanotechnology industry. Identification of hazards

- development of market of the high-quality nanotechnology products in Russia;
- promotion of production and export of Russian competitive nanotechnology products.

The testing facilities for the Center are the leading Russian research centers and laboratories specializing in the research and experiments in the field of nanotechnologies and nanomaterials.

Currently, the center has developed:

- list (nomenclature) of the nanotechnology products, subject to certification;
- list of test methods;
- list of methods for study of the nanomaterials and nanostructures.

Certification, conducted by the Center includes certification of products, technologies, quality management systems, environmental management systems, occupational safety systems [28].

Technical Committee 441 "Nanotechnologies" of the Federal Agency on Technical Regulating and Metrology of the Russian Federation

The functions of the state metrological service in the Russian Federation were assigned on the Federal Agency on Technical Regulation and Metrology (ROSSTANDART) and its subordinate organizations. To address these challenges in nanotechnology, the Technical Committee for Standardization TC 441 "Nanotechnologies" (formerly TC 441 "High Tech") was created. TC 441 operates on the basis of RUSNANO, which provides financing, as well as material and organizational support for its work. The functions of organizational activity of the secretariat are assigned to the FSUE VNIINMASH. TC 441 is entrusted with the functions of a permanent national working body of ISO/TC 229 "Nanotechnologies" and IEC/TC 113 "Standardization of nanotechnologies for electrotechnical branch, electronic products and systems".

The subcommittee "Safety of nanotechnologies and nanoproducts" is established in TC 441. Along with it, a number of other specialized technical committees of ROS STANDART are engaged in development of the national standards for safety of nanotechnologies: safety of nanoproducts production — TC 184 "Industrial purity", TC 457 "Air quality", TC 320 "Personal protective

equipment"; in the risk management — TC 10 "Promising production technologies, risks management and assessment" [29].

Development of safety standards system in the nanotechnology industry

Since 2010, the "Program for development of standards for nanotechnology industry for 2010—2014" is implemented on the basis of TC 441, which is developed on the instructions of the Government Commission on High Technologies and Innovations [30]. The program is opened and updated annually. The strategic objective of the program is the standard maintenance of the nanotechnology industry. The main activities of the program focused on the prior application of the international standards for integration of the national nanotechnology industry in the global economy, elimination of technical barriers to trade, ensure the competitiveness of products, saving of material resources.

The safety standards in the nanotechnology industry developed under the program will provide a framework for reducing of the risk for developers, producers, consumers of nanoproducts, the environment and population. The systems for safety assessment and conformity assessment of products of nanotechnology industry to the requirements were formed using the safety standards.

The priority aspects in the framework of the "Program for development of standards for nanotechnology industry for 2010—2014" are:

- safety of development, production and use of nanoproducts;
- environmental protection;
- methodology of risk assessment in development and application of nanotechnology products;
- recycling of products and wastes of nanotechnology industry.

The program includes development of more than 250 projects of general technical and application standards, including more than 40 on directions of the safety provision in nanotechnologies and the nanotechnologies for security systems.

Table 3 shows the state safety standards for nanotechnology industry, developed by ROSSTANDART and its subordinate organizations.

State standards in the field of safety provision in nanotechnologies

Table 3

N	Title
GOST R 54597-2011	Workplace air. Ultradisperse aerosols, aerosols of nanoparticles and nanostructured particles. Characterization and assessment of its affection by inhalation
GOST R 54337-2011	Occupational safety managements systems in organizations that produce nanoproducts. Requirements
GOST R 54336-2011	Environmental management systems in organizations that produce nanoproducts. Requirements
GOST R 54617.1-2011	Risk management in the nanotechnology industry. General principles
GOST R 54617.2-2011	Risk management in the nanotechnology industry. Hazards identification
GOST R 55723-2013	Nanotechnologies. Guidance on characterization of industrial nanoobjects
GOST R 50.1.071-2010	Nanotechnologies. The principles, standardization objects and types of documents in the field of standardization of nanotechnologies, nanomaterials and nanotechnology products

Activities of the Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing on safety provision in nanotechnology industry

The Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing (ROSPOTREBNADZOR) places special emphasis to the issue of regulation of the safety of nanotechnologies and nano-products in Russia. Research on the issues of nanosafety are held on its initiative from the end of 2006. In Russia the need to work on the issue on assessing of the safety of nanomaterials is justified in the Resolution of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation № 54 of 23.07.2007 "On the supervision on the products produced using nanotechnologies and containing nanomaterials" [31] and informational letter of ROSPOTREBNADZOR "On supervision on production and distribution of the products containing nanomaterials" [32].

"The concept of toxicological studies, risk assessment methodology, methods of identification and quantitative determination of nanomaterials" developed by the order of ROSPOTREBNADZOR, which approved by the decision of the Chief state sanitary doctor of the Russian Federation of October 31, 2007. The Concept reflects the need to examine each individual nanomaterial for toxicological aspects with definition of the allowable daily dose or the provisional tolerable weekly (monthly) intake for risk assessment in production for employed persons and nanomaterials users. The great attention is paid to the need for creation of information resources on nanomaterials biosafety. The definitions, classification and application areas of the nanomaterials, nanoparticles and nanotechnologies are given [1].

The methodological recommendations "Nanomaterials safety assessment" for use in the bodies of sanitary and epidemiological control to determine the safety of nanomaterials and nanotechnology products for human health are also developed [33].

The system of regulatory and procedural documents for safety provision in the field of nanotechnology

Within the framework of the Federal target program "Development of infrastructure of the nanotechnology industry in Russia in 2008—2011", 50 regulatory and procedural documents to ensure the safety of nanomaterials and nanotechnology industry are developed by the instructions of ROSPOTREBNADZOR. The documentation system includes several functional units, covering all aspects of the control over nanotechnologies and nanomaterials [34]:

- definition of priorities in the hygiene regulation, supervision and surveillance over nanomaterials (table 4);
- quantitative analysis and regulation of the nanomaterials in products and environmental objects (table 5);

- sampling (table 6);
- safety assessment on biological models (table 7);
- control and supervision procedures (table 8);
- risk assessment and management (table 9).

The need to determine priorities for the nanotechnology industry is dictated by a wide range of manufactured nanomaterials, detailed specification of which toxicological-hygienic and ecotoxicological characteristics should require much labor and time. The methodical recommendations (MR 1.2.2522-09) for a preliminary assessment of the potential dangers of new nanotechnologies and nanomaterials provide for determination of the degree of potential danger of nanomaterials [35] were developed on the array of scientific information. The algorithm for identification of nanomaterials hazardous for human body is based on the operating model the "General keys". It take into account all the known properties, influencing on a potential hazardous features of nanomaterials: geometric characteristics, physical-chemical properties, interaction with biomacromolecules, affection on cells, organism, environmental characteristics [36].

The classification method of nanotechnology products on the extent of the potential danger to human health and environment is given in MR 1.2.0016-10, according to which, the nanomaterials are divided into low, medium and highly dangerous [37].

Detection, identification and quantitative analysis of the nanomaterials in food and environmental samples are performed using a complex of standardized and unified techniques such as transmission electron microscopy, mass spectrometry, atomic force microscopy, dynamic laser scattering, radioisotope techniques and high-performance liquid chromatography, which application procedure is set in a number of documents (table 5).

The special properties of nanomaterials that are the objects of study, cause the specifics of sampling, which are described in the methodological recommendations and instructions presented in the table 6.

The key criterion in determining of the safety criteria of nanomaterials is to identify the differences in their biological effects from the substances same on the composition in the macrodisperse form. This block includes the methodological documents establishing methods for toxicological-hygienic and medical-biomedical

Table 4
Methodological recommendations governing priorities in the sanitary-hygienic regulation, supervision and surveillance over nanomaterials

N	Title
MR 1.2.2522-09	Methodological recommendations for detection of nanomaterials pose a potential danger to human health
MR 1.2.0016-10	Classification of products and technologies of the nanotechnology industry in terms of their potential danger

Methodological recommendations and instructions governing the quantitative analysis and regulation of nanomaterials in products and environmental samples

N	Title
MU 1.2.2873-11	Detection and identification of nanomaterials in aquatic invertebrates
MU 1.2.2874-11	Detection and identification of nanomaterials in laboratory animals
MU 1.2.2875-11	Detection and identification of nanomaterials in the aquatic environments
MU 1.2.2876-11	Detection and identification of nanomaterials in plants
MU 1.2.2877-11	Detection and identification of nanomaterials in fishes
MR 1.2.2639-10	Use of quantities methods for nanomaterials at nanoindustry enterprises and in supervisory organizations
MR 1.2.2640-10	Methods of sampling, detection and determination of content of the nanoparticles and nanomaterials in the composition of agricultural, food products and packaging materials
MR 1.2.2641-10	Identification of priority types of nanomaterials in the environment, living organisms and foods
MR 1.2.0018-10	Procedure for sampling and determination methods of the nanoparticles content in the composition of household cleaning products, disinfectants, perfume and cosmetics
MR 1.2.0044-11	Detection and identification of aggregates of C60 fullerenes in tissue sections of plants and animals by methods of analytical electron microscopy
MR 1.2.0045-11	Detection and identification of multi-walled carbon nanotubes in the tissue sections of animals and plants by methods of analytical electron microscopy
MR 1.2.0046-11	Application of energy dispersive microspectroscopy for analysis of silver nanoparticles, oxides of zinc, aluminum and cerium in the tissues of animals and plants
MR 1.2.0047-11	Revealing of the structural changes caused by artificial nanoparticles in the cells of animals and plants by methods of electron microscopy

Table 6

Methodological recommendations and instructions governing the sampling for the control over nanomaterials

N	Title
MR 1.2.0022-11	Sampling for control over nanomaterials
MU 1.2.2740-10	Sampling to detect, identify and characterize the action of nanomaterials in aquatic invertebrates
MU 1.2.2741-10	Sampling for detection and identification of nanomaterials in laboratory animals
MU 1.2.2742-10	Sampling for detection and identification of nanomaterials in plants
MU 1.2.2743-10	Sampling for the detection and identification of nanomaterials in water objects
MU 1.2.2744-10	Sampling to detect, identify and characterize the action of nanomaterials in fishes
MU 1.2.2745-10	Sampling to characterize the actions of nanomaterials in laboratory animals

Table 7

Methodological recommendations and instructions governing the safety assessment of nanomaterials on biological models

N	Title
MU 1.2.2520-09	Toxicological and hygienic safety assessment of nanomaterials safety
MR 1.2.2566-09	Safety assessment of nanomaterials in vitro and in in vivo model systems
MU 1.2.2634-10	Microbiological and molecular-genetic evaluation of the impact of nanomaterials on the representatives of microbiocenosis
MU 1.2.2635-10	Biomedical safety assessment of nanomaterials
MU 1.2.2869-11	Procedure for evaluating of the toxic affection of nanomaterials on laboratory animals
MU 1.2.2967-11	Procedure for assessing of affection of nanomaterials on the fishes by morphological and genetic features
MU 1.2.2968-11	Procedure for biological evaluation of affection of nanomaterials on plants by morphological features
MU 1.2.2965-11	Procedure for medical and biological evaluation of the affection of nanomaterials on laboratory animals by morphological and metabolic parameters
MR 1.2.0048-11	Procedure and methods for determining of organotropy and toxicokinetic parameters of engineered nanomaterials in tests on laboratory animals
MR 1.2.0052-11	Assessing of the impact of nanomaterials on the immune function
MR 1.2.0053-11	Assessing of the impact of nanomaterials on the proteomic profile and biosynthetic processes in tests on laboratory animals
MR 1.2.0054-11	Procedures and methods for evaluating of the impact of engineered nanoparticles and nanomaterials on the toxic effect of chemicals

assessment of nanomaterials safety with multi-level testing program:

- on models of microbial cultures;
- on model systems in vivo;
- on laboratory animals;
- special studies on the availability of remote adverse effects.

In accordance with this program, the accredited research organizations conduct toxicological-hygienic and medical-biological risk assessment of nanomaterials [34, 36]. The procedure of research is governed by a number regulations and methodological recommendations (table 7).

The documents establish the methods of risk assessment of nanomaterials with the use of the multi-level testing program: on the models of microbial cultures (mutagenic effects, ability to influence on cell's growth and death, change of ultrastructure); on model systems in vivo (the seeds of higher plants and aquatic organisms); on laboratory animals (definition of acute, subacute, subchronic and chronic toxicity); special studies on presence of the adverse effects (teratogenicity, carcinogenicity, mutagenicity) [36].

Table 8

Methodological recommendations and instructions governing the control and surveillance over nanomaterials

N	Title
MR 1.2.0023-11	Nanomaterials in food production industry
MR 1.2.0024-11	Nanomaterials in the chemical industry
MR 1.2.0036-11	Nanomaterials in disinfectants and household cleaning products
MR 1.2.0037-11	Nanomaterials in the air
MR 1.2.0039-11	Nanomaterials in packaging materials
MR 1.2.0040-11	Nanomaterials in perfumery and cosmetics industry
MR 1.2.0042-11	Nanomaterials in agriculture
MR 1.2.0043-11	Nanomaterials in the environment objects
MU 1.2.2636-10	Conduction of the sanitary-epidemiological expertise of products produced using nanotechnology and nanomaterials
MU 1.2.2637-10	Procedures and methods of control of nanoparticle migration from packaging materials
MU 1.2.2638-10	Safety assessment of packaging materials contacting with food, produced using nanotechnologies

Table 9

Methodological recommendations and instructions for risk assessment and management

N	Title
MR 1.2.0038-11	Risk of impact assessment from nanoparticles and nanomaterials on the human body
MR 1.2.0041-11	Decision-making system on control of nanosafety on the basis of a risk assessment of production, use and disposal of nanomaterials based on the monitoring processes in enterprises of nanoindustry

The forms and procedures of the examination of nanotechnology products, control of nanoparticles and nanomaterials in the composition of the main types of food products, industrial and agricultural raw materials, in production processes and environmental objects establishes a number of regulatory and procedural documents (table 8).

These documents are reflected in the technical regulations of the Customs Union TR CU 009/2011 "On the safety of perfumery and cosmetic products" and TR TC 0021/2011 "On food safety" regarding the mandatory registration of products manufactured using nanotechnologies and nanomaterials [38, 39].

In 2010, the hygienic standards of the priority nanomaterials in the environment were approved (GN 1.2.2633-10). The occupational exposure limits (OEL) for working zone air (average per shift) for concentrations of nanoparticles of titanium dioxide — 0,1 mg/m³ and single-walled nanotubes — 0,01 fiber per 1 cm³ at a length of >5 μm were established. The safe reference level of impact for the silver nanoparticles in potable water and outside water storages is 0,05 mg/dm³ [40].

In addition to creating of the methodological-regulatory base, the work is conducted on the registration and classification of nanoproducts. The information-analytical center on the safety of nanotechnologies and nanomaterials was set up on the basis of FGBU Institute of Nutrition of the Russian Academy of Sciences (order of ROSPOTREBNADZOR of 30.11.2007, № 340) and the united computer database of nanomaterials and nanotechnologies in Russia was developed [43].

Conclusion

In Russia, a number of agencies and organizations implement a program of standards development for nanotechnology industry, focused on the application of international standards in the field of nanotechnologies, actualization of the existing national and interstate standards. To improve the legal, regulatory and methodological framework in the field of nanotechnology, they pay closer attention to the areas of "nanotechnology safety" and "nanotechnologies for security".

A uniform system of regulatory and procedural documents governing procedures for assessing the safety and monitoring of the nanotechnologies and nanomaterials at all levels and at all stages of the life cycle of nanomaterials is developed by an order of ROSPOTREBNADZOR. The first Russian certification system of products of nanotechnology industry "Nanocertifica" have started its work.

The developed legals and normative-methodical base is within the internationally recognized approaches that creates the prospects for harmonization of Russian documents in nanosafety with the relevant international standards.

References

1. **Ob utverzhdenii** Kontseptcii toksikologicheskikh issledovaniy, metodologii ocenki riska, metodov identifikatsii i kolichestvennogo opredeleniia nanomaterialov, *Postanovlenie Glavnogo sanitarnogo vracha RF*, 31.10.2007, no. 79, 11 p.
2. **Metodicheskie** problemy izucheniia i ocenki bio- i nanotekhnologii (nanovolny, chastitcy, struktury protsessy, bioob"ekty) v e'kologii cheloveka i gigiene okruzhaiushchei srede. *Materialy plenuma*. Pod red akad. RAMN Iu. A. Rakhmanina. Moscow, 2007.
3. **Luchinin V. V.** Vvedenie v industriiu nanosistem. *Nano- i mikrosistemnaia tekhnika*. 2005, no. 5, pp. 2–10.
4. **Luchinin V. V.** Nanoindustriia i bezopasnost'. *Nanoindustriia* 2008, no. 3, p. 4–9.
5. **Luchinin V. V., Knmel'nitskii I. K.** Razrabotka kursa lektcii po novoi distsipline "Bezopasnost' nanomaterialov i protsessov nanoindustrii". *Biotekhnosfera*, 2009, no. 4, pp. 37–41.
6. **Morgalyov Iu. N., Morgalyova T. G., Hoch N. S., Morgalyov S. Iu.** Osnovy bezopasnosti pri obrashchenii s nanomaterialami. Kurs lektcii. Tomsk, TGU, 2010, 136 p.
7. **Novikov Iu., Todua P.** Nanoindustriia i bezopasnost', *Nanoindustriia*, 2007, no. 1, pp. 20–22.
8. **ISO/TR 12885:2008**, Health and safety practices in occupational settings related to nanotechnologies. ISO. 2008. 79 p.
9. **ISO Standards** — TC 229 — Nanotechnologies. URL: <http://www.iso.org>.
10. **Golovin Iu. I., Gusev A. A., Tiurin A. I., Belianskaia O. V., Kramskoi V. V.** Analiz rossii'skikh i mezhdunarodny'kh normativny'kh dokumentov v oblasti strukturnoi' i toksikologicheskoi' harakterizatsii nanomaterialov kak istochnikov povys'hennogo e'kologo-sanitarnogo riska, *Vestnyk Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvenny'e i tekhnicheskie nauki*, 2012, vol. 17, no. 2, pp. 617–623.
11. **Policy Brief** Nanotechnology Risk Governance Recommendations for a global, coordinated approach to the governance of potential risks. *IRGC*. Geneva, 2007. 36 p.
12. **Regulatory Aspects of nanomaterials**. *Commission of the European Communities*, Brussels, 2008, 17 Iun. 11 p.
13. **Nanotechnology White Paper**. EPA 100/B-07/001. EPA. Washington, 2007. 132 p.
14. **Nanotechnology Task Force**. *A Report of the U. S. Food and Drug Administration*, 2007 July 25, 38 p.
15. **Engineered Nanomaterials: Investigating substitution and modification options to reduce potential hazards**. Safe Work, Australia, 2010. 81 p.
16. **Guidance** on risk assessment concerning potential risks arising from applications of nanoscience and nanotechnologies to food and feed, *European Food Safety Authority*, 2011, 32 p.
17. **Mezhgosudarstvennyi' sovetpo standartizatsii, metrologii i sertifikatsii**. URL: <http://www.easc.org.by/>
18. **Prezidentskaia** iniciativa "Strategiia razvitiia nanoindustrii" (poruchenie Prezidenta Rossii'skoi' Federatsii ot 24.04.2007 no. Pr-688).
19. **Federal'nyi'** zakon ot 27.12.2002 no. 184-FZ "O tekhnicheskoi regulirovaniu", *Sobranie zakonodatel'stva RF*, 2002, no. 52. Art. 5140.
20. **Federal'nyi'** zakon ot 19.07.2007 no. 139-FZ "O Rossii'skoi' korporatsii nanotekhnologii". *Sobranie zakonodatel'stva RF*. 2007, no. 30. Art. 3753.
21. **FTcP** "Razvitie infrastruktury nanoindustrii v Rossii'skoi' Federatsii na 2008–2011 gody" *Utverzhdena postanovleniem Pravitel'stva Rossii'skoi' Federatsii ot 2.08.2007 no. 498*.
22. **FTcP** "Razvitiia nanoindustrii v Rossii'skoi' Federatsii do 2015 goda", Odobrena Pravitel'stvom RF 17.01.2008. Priniata k ispolneniiu v sootvetstvii s porucheniem Pravitel'stva Rossii'skoi' Federatsii ot 4.05.2008 no. VZ-P7-2702.
23. **Poruchenie** Pravitel'stva Rossii'skoi' Federatsii "O vy'polnenii plana meropriiatii' po razrabotke normativno-pravovy'kh aktov v oblasti nanoindustrii na 2009–2010 gody".
24. **E'l'kin G. I., Krutikov V. N., Lahov V. M., Kononov S. A., Zolotarevskii' Iu. M.** O kontseptcii obespecheniia edinstva izmerenii', standartizatsii, ocenki sootvetstviia i bezopasnosti ispol'zovaniia nanotekhnologii', nanomaterialov i produktcii nanoindustrii v Rossii'skoi' Federatsii do 2015 goda. — *Metrologicheskoe obespechenie nanotekhnologii' i produktcii nanoindustrii*. M.: LOGOS., 2011, p. 132–146.
25. **Bezopasnost' nanotekhnologicheskoi' produktcii**. URL: <http://www.rusnano.com/infrastructure/nanocertifica/safety>
26. **Standartizatsiia nanotekhnologicheskoi' produktcii**. URL: <http://www.rusnano.com/infrastructure/nanocertifica/standardization>
27. **Centr standartizatsii v innovatsionnoi' sfere**. URL: <http://innovcenter.ru/>
28. **Sistema NANOSERTIFIKA**. URL: <http://nanocertifica.ru/>
29. **TK 441 "Nanotekhnologii"**. URL: <http://vniinmash.ru/activities/folder-tk-441.htmr>
30. **Programma razrabotki standartov dlia nanoindustrii na 2010–2014 gody**. Moscow. 2010. 106 p.
31. **O nadzore** za produktciei', poluchennoi' s ispol'zovaniem nanotekhnologii' i soderzhashchei' nanomaterialy'. *Postanovlenie Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha RF*, no. 54, 23.07.2007. 2 p.
32. **O nadzore** za proizvodstvom i oborotom produktcii, soderzhashchei' nanomaterialy'. *Informatcionnoe pis'mo Rospotrebnadzora* no. 0100/4502-07-02, 02.05.2007. 3 p.
33. **Ocenka bezopasnosti nanomaterialov**: Metodicheskie rekomendatsii, M.: FGUZ "Federal'nyi' centr gigieny' i e'pidemiologii" Federal'noi' sluzhby' po nadzoru v sfere zashchity' prav potrebitelei' i blagopoluchiiu cheloveka, 2007. 59 p.
34. **Tutel'ian V. A., Hotimchenko S. A., Gmshinskii' I. V., Ty'shko N. V., Gapparov M. M., Baturin A. K., Sheveleva S. A., Bessonov V. V., Bagriantceva O. V.** Materialy Nauchno-issledovatel'skogo instituta pitaniia Rossii'skoi' akademii meditsinskikh nauk Sovremennaiia zakonodatel'naia, normativnaia i metodicheskaiia baza v oblasti obespecheniia bezopasnosti pishchevoi' produktcii v Rossii'skoi' Federatsii. *Analiticheskii' vestnyk Soveta Federatsii FS RF*. 2013, no. 16 (500), p. 33–46.
35. **Metodicheskie** rekomendatsii po vy'iaвлению nanomaterialov, predstavliaiushchikh potencial'nuu opasnost' dlia zdorov'ia cheloveka. *Metodicheskie rekomendatsii MR 1.2.2522-09*. M.: Federal'nyi' Centr gigieny' i e'pidemiologii Rospotrebnadzora, 2009. 35 p.
36. **Gus'kova O. A.** *Sravnitel'naia ocenka e'kspress-metodov issledovaniia toksicheskikh svoi'stv nanomaterialov*: avtoreferat dis. ... kand. med. nauk: 14.02.01 / O. A. Gus'kova; Pervyi' Moskovskii' gos. med. un-t im. I. M. Sechenova. M., 2015. 24 p.
37. **Metodika** klassifitsirovaniia produktcii i tekhnologii' nanoindustrii po stepeni ikh potencial'noi' opasnosti. *Metodicheskie rekomendatsii MR 1.2.0016-10*. M.: Federal'nyi' Centr gigieny' i e'pidemiologii Rospotrebnadzora, 2010. 32 p.
38. **O bezopasnosti** parfumerno-kosmeticheskoi' produktcii. *Tekhnicheskii' reglament Tamozhennogo soiuzna TR TS 009/2011*. 2011. 255 p.
39. **O bezopasnosti** pishchevoi' produktcii. *Tekhnicheskii' reglament Tamozhennogo soiuzna TR TS 0021/2011*. 2011. 242 p.
40. **Gigienicheskie** normativy' soderzhaniiia prioritety'kh nanomaterialov v ob"ektakh okruzhaiushchei' srede. *Gigienicheskie normativy' GN 1.2.2633-10*. M.: Federal'nyi' Centr gigieny' i e'pidemiologii Rospotrebnadzora, 2010. 6 p.
41. **Ocenka** riska vozdei'stviia nanomaterialov i nanochastitc na organizm cheloveka. *Metodicheskie rekomendatsii MR 1.2.0038-11*. Moscow: Federal'nyi' Centr gigieny' i e'pidemiologii Rospotrebnadzora, 2012, 79 p.
42. **Sistema** priniatiia reshenii' po kontroliu nanobezopasnosti na baze ocenki riskov proizvodstva, ispol'zovaniia i utilizatsii nanomaterialov na osnove monitoringa danny'kh protsessov na predpriiatiiakh nanoindustrii. *Metodicheskie rekomendatsii MR 1.2.0041-11*. MOSGO Federal'nyi' Centr gigieny' i e'pidemiologii Rospotrebnadzora, 2012, 51 p.
43. **Edinaia** komp'iuternaia baza danny'kh po nanomaterialam i nanotekhnologiiam, ispol'zuemy'm v RF. URL: http://web.ion.ru/GM_1/GM.aspx

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

УДК 537.9

В. И. Зубков¹, д-р физ.-мат. наук, проф., e-mail: VIZubkov@mail.eltech.ru,
М. Ф. Панов¹, канд. физ.-мат. наук, доц., **А. В. Афанасьев**¹, канд. техн. наук, доц.,
В. А. Ильин¹, канд. физ.-мат. наук, доц., **А. В. Зубкова**¹, инженер, **И. А. Ламкин**¹, мл. науч. сотр.,
Ж. Е. Butler^{1, 2}, проф., **А. Л. Вихарев**², д-р физ.-мат. наук, проф., зав. лаб., **С. А. Богданов**², мл. науч. сотр.
¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"
² Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород

НА ПУТИ К ДЕЛЬТА-ЛЕГИРОВАННОМУ ПОЛУПРОВОДНИКОВОМУ АЛМАЗУ

Поступила в редакцию 25.08.2015

Выполнен цикл работ по созданию приборно-ориентированных слоев полупроводникового CVD-алмаза с металлическими контактами и комплексному исследованию их оптических и электрофизических характеристик. На образцах эпитаксиальных слоев (далее — эпислоев) алмаза с различными уровнями легирования бором измерялись методами FTIR-** и адмиттансной спектроскопии толщина, концентрация примеси, концентрация основных носителей заряда в слоях и энергия активации примесного центра бора. При сильном легировании зарегистрировано уменьшение энергии активации бора и сечения захвата, сопровождающееся снижением подвижности носителей заряда. Показано, что компромиссом является дельта-легирование, обеспечивающее высокую концентрацию примеси в узкой области и высокую среднюю подвижность дырок в эпитаксиальном слое.*

Ключевые слова: полупроводниковый алмаз (алмаз), CVD-технология, дельта-легирование, спектроскопия адмиттанса, инфракрасная Фурье-спектроскопия (FTIR), прыжковая проводимость, контакты Шоттки, энергия активации, концентрация примеси, сечение захвата

Введение

Развитие СВЧ электроники обуславливает необходимость исследования и применения новых полупроводниковых материалов для достижения экстремальных плотностей тока, рабочих частот и пробивных напряжений. С этой точки зрения весьма перспективен полупроводниковый алмаз, поскольку он имеет очень большую запрещенную зону (5,45 эВ) и рекордную подвижность электронов и дырок — 4500 и 3800 см²/(В·с) соответственно. Однако известно, что с увеличением ширины запрещенной зоны полупроводника увеличивается и энергия активации применяемых для его легирования примесей. Так, если в узкозонных материалах (Ge, Si) энергетические уровни основных примесей обнаруживаются очень близко к границам разрешенных зон (единицы — десятки милливольт) и такие примеси могут считаться водородоподобными, то в полупроводниковом алмазе, как и в других широкозонных материалах (SiC, GaN, AlN), энергия активации примесных центров оказывается существенной (сотни милливольт).

Вышесказанное — лишь одна часть проблемы легирования широкозонного полупроводника. Другая часть связана с глубоким залеганием примеси и большой энергией активации, следствием чего является невысокая степень ионизации такой примеси. Так, бор — самая удобная примесь для приборного применения алмаза — имеет оптическую энергию ионизации при умеренном легировании 0,372 эВ [1] и ионизована при комнатной температуре всего на 0,1 %. Таким образом, рабочим диапазоном прибора на полупроводниковом алмазе является участок вымораживания примеси, в отли-

лах (Ge, Si) энергетические уровни основных примесей обнаруживаются очень близко к границам разрешенных зон (единицы — десятки милливольт) и такие примеси могут считаться водородоподобными, то в полупроводниковом алмазе, как и в других широкозонных материалах (SiC, GaN, AlN), энергия активации примесных центров оказывается существенной (сотни милливольт).

* CVD (chemical vapour deposition) — химическое осаждение из газовой фазы. Далее в тексте наряду с полным термином "полупроводниковый CVD-алмаз" будет использоваться сокращенный термин "алмаз".

** FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) — инфракрасная Фурье-спектроскопия.

чие от приборов на обычно используемых материалах (Si, GaAs), работающих на участке полной ионизации.

Роль дельта-легирования в технологии полупроводникового алмаза

Тот факт, что концентрация основных носителей заряда в полупроводниковом алмазе составляет доли процента от концентрации примеси, приводит к необходимости очень сильного легирования этого широкозонного материала (вплоть до вырождения), что опять же несвойственно обычно используемым в электронике материалам.

Известны четыре способа введения примеси: термическая диффузия, ионная имплантация, нейтронная трансмутация и легирование в процессе роста. Первые три способа широко используются в полупроводниковой технологии для формирования легированных областей и $p-n$ -переходов, а также для создания необходимого типа проводимости. Их принципиальной особенностью является сильное размытие примесного распределения по глубине структуры (микрометры и более), что неприемлемо для современных приборов СВЧ и наноэлектроники, в которых необходимы субмикрометровые области с резко (на порядки) изменяющейся концентрацией легирующей примеси. В связи с этим в последние годы активно разрабатывается легирование примесью до максимальной концентрации в предельно узкой области (1...2 моноатомных слоя) — так называемое дельта-легирование [2—4]. Характерная ширина распределения примеси при этом оказывается меньше дебройлевской длины волны электрона, что уже требует квантово-механических поправок при анализе таких структур. Формируются дельта-легированные слои (далее в тексте — дельта-слои) в процессе их выращивания методом низкотемпературной МПЭ* или методом МOCVD**.

Преимуществом электронных приборов с дельта-легированием является высокая поверхностная плотность носителей заряда ($10^{12}...10^{13} \text{ см}^{-2}$) в пределах очень ограниченной области. Это преимущество с успехом используется, например, для получения высокой проводимости в канале полевого транзистора [3, 5, 6].

Сегодня технологи уверенно обеспечивают прецизионное управление дельта-легированием в арсениде галлия и менее прецизионное — в нитриде галлия. Дельта-легирование алмаза находится в стадии становления (успехи отмечены лишь у нескольких научных групп [7, 8]). В данной работе

* МПЭ — молекулярно-пучковая эпитаксия.

** МOCVD (metalorganic chemical vapour deposition) — осаждение металлорганических соединений из газовой фазы.

отрабатывалась технология легирования акцепторной примесью (бором) и методы контроля концентрации этой примеси и основных носителей заряда в CVD-алмазе, в том числе — при высоких уровнях легирования.

Описание образцов

Гомоэпитаксиальные слои алмаза размером 3×3 мм, легированные бором, выращивались в цилиндрическом МРАСVD-реакторе*, работающем на частоте 2,45 ГГц [9], и смесью рабочих газов $\text{H}_2 + \text{CH}_4$. В качестве подложек использовались (100)-кристаллы алмаза, выращенные при высоком давлении и высокой температуре (НРНТ-алмазы). Несколько легированных бором образцов алмаза (В7...В12) с толщинами эпислоев 2...2,7 мкм и различными уровнями легирующей примеси были выращены при мощности потока 2 кВт, давлении газа 150 Торр, содержании метана 5 % и температуре подложки ~ 950 °С. Для получения легированных слоев с различной концентрацией бора использовались растворы с различными концентрациями триметилбората в этаноле (2...16 %), а поток газа-носителя варьировался в диапазоне 4... 16 $\text{см}^3/\text{мин}$.

Определенное на основе закона Рауля отношение бора к углероду в газовой фазе (В/С) находилось в диапазоне 500...20 000 ppm**. Для оценки использовались кривые давления пара для этанола и триметилбората [10].

Измерения образцов без контактов

Эпитаксиальные слои алмаза перед нанесением металлических контактов исследовались методом FTIR-спектроскопии (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), который позволяет контролировать примесный состав материала и измерять толщину эпислоя. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения в области ближнего и среднего ИК диапазонов ($700...4000 \text{ см}^{-1}$) получены на приборе "Nikolet-6700". В спектрах отражения, определенных на малых участках, отчетливо проявилась интерференция. В спектрах, полученных с больших площадок, интерференционная кривая не характеризовалась четкой периодичностью, однако соотношение "сигнал — шум" было лучше.

На рис. 1 приведен экспериментальный спектр ИК отражения эпислоя алмаза В8, полученный на спектрометре с использованием микроскопа. Там

* МРАСVD (Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition) — химическое осаждение из газовой фазы, активированное микроволновой плазмой.

** Латинское написание единицы измерения "ppm" означает "частей на миллион".

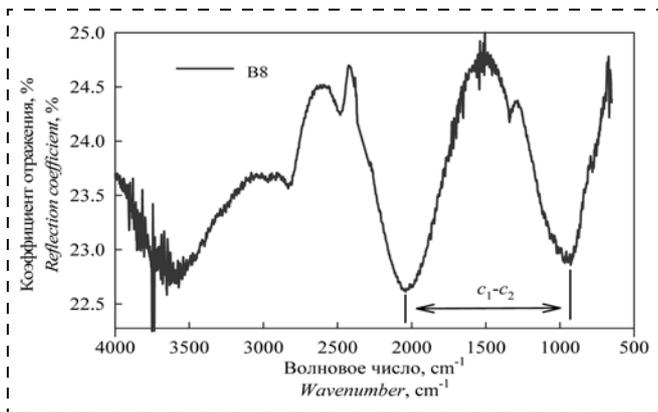


Рис. 1. Спектр отражения структуры B8

Fig. 1. Reflexion spectrum of B8 structure

же показан период интерференции $c_1 - c_2$. Расчет толщины слоя проводился по выражению

$$d = \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{2|c_1 - c_2|},$$

где $n \approx 2,4$ — показатель преломления алмаза.

Спектры непропускания $1 - T$ (T — пропускание структуры), полученные с больших площадей алмазных структур B8, B9, B11, B12 с эпислоем, представлены на рис. 2 (см. третью сторону обложки).

В спектре ближнего и среднего ИК поглощения наблюдаются области, обусловленные непосредственным взаимодействием фотонов с кристаллической решеткой алмаза — области одно-, двух- и трехфоновнного поглощения. Примесная линия бора локализована на частоте $\sim 2800 \text{ см}^{-1}$. В спектрах всех образцов, кроме B11, на этой частоте наблюдается характерный максимум. Примесь бора в алмазе является центром, поглощающим ИК излучение. В связи с этим по интенсивности данной линии поглощения можно оценить концентрацию

бора в алмазе. Для этой оценки использовалась существующая экспериментальная калибровочная зависимость, связывающая интенсивность пика бора в спектре поглощения $\Delta\alpha$ с его концентрацией [B]:

$$[B] = 0,035 \cdot \Delta\alpha \cdot 1,77 \cdot 10^{17} [\text{см}^{-3}]. \quad (1)$$

Интенсивность пика непропускания $1 - T$, измеренную экспериментально, можно конвертировать в интенсивность пика поглощения $\Delta\alpha$ по известной формуле для плоско-параллельной пластины:

$$\Delta\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right), \quad (2)$$

где T_1 и T_0 — соответственно пропускание в максимуме для данной длины волны и в его основании; d — толщина исследуемого образца.

В связи с тем что спектр непропускания промодулирован интерференционной зависимостью, интенсивность пика непропускания, вызванного поглощением примесью бора, определялась после предварительного выравнивания уровня в области данного пика.

На основе экспериментальных данных (рис. 2), а также выражения (2) и калибровочной зависимости (1) получены значения концентрации примеси бора и толщины слоев в структурах B8, B9, B12 (см. таблицу). Приведенные в таблице характеристики требуют следующих комментариев: толщина эпислоя (d) измерена по интерференции спектров отражения, концентрация бора [B] измерена методом FTIR, концентрация дырок (p) определена приблизительно по измерениям вольт-фарадных характеристик, энергия активации примеси бора (E_a) и сечение захвата носителей заряда примесным центром бора (σ_p) измерены методом температурной спектроскопии адмиттанса.

Характеристики образцов алмаза B7-B12
Characteristics of samples of B7-B12 diamonds

Характеристика Characteristics	Номер образца Samples					
	B12	B10	B8	B7	B9	B11
Соотношение В/С в газовой фазе, ppm B/C correlation in the gas phase, ppm	Фоновый уровень Background level	600	2300	2400	9200	18 000
Толщина эпислоя (d), мкм Thickness of the epilayer (d), micrometers	2,71	2,29	2,06	1,96	2,11	2,30
Концентрация бора [B], см^{-3} Concentration of boron [B], см^{-3}	$2,3 \cdot 10^{18}$		$4 \cdot 10^{18}$		$2,9 \cdot 10^{18}$	
Концентрация дырок (p), см^{-3} Concentration of holes (p), см^{-3}	$4 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^{18}$	$6,2 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$	$6,5 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{19}$
Энергия активации (E_a), мэВ Energy of activation (E_a), meV	312 ± 3	314 ± 2	250 ± 9	241 ± 6	219 ± 5	101 ± 2
Сечение захвата (σ_p), см^2 Capture cross-section (σ_p), см^2	$3 \cdot 10^{-13}$	$8 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-15}$	$4 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-17}$

Нанесение металлических контактов

Изготовление металлических контактов (выпрямляющих и омических) является ключевой операцией, необходимой как для корректных электрических испытаний полупроводниковых структур, так и для надежной работы конечного прибора на их основе. В исследуемых образцах эпислоев алмаза выпрямляющие и омические электроды были выполнены из платины (рис. 3). Площадь выпрямляющего контакта составляла $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$.

По вольт-амперной характеристике (ВАХ) (рис. 4) можно заключить, что все структуры обладают удовлетворительными выпрямляющими свойствами, так как при значениях обратного напряжения более 10 В наблюдались токи утечки на уровне десятков микроампер. Для всех образцов напряжение открытия составляло 2...2,1 В, а динамическое сопротивление на омическом участке прямой ветви ВАХ было большим — десятки—сотни килоом.

По ВАХ оценивалась высота барьера Шоттки, образованного контактом "платина—алмаз". Высота потенциального барьера определяется выражением

$$\phi_B = kTq \ln(AT^2 J_S), \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура; q — заряд электрона; A — постоянная Ричардсона; J_S — плотность тока насыщения. Для ее определения строилась зависимость плотности тока через контакт от приложенного напряжения в полулгарифмическом масштабе. Полученное значение высоты потенциального барьера составило 1,5 эВ. Однако на точности определения значения ϕ_B сказывалась погрешность определения J_S .

Известно также, что высота барьера Шоттки при контакте металлов с GaP, SiC и алмазом сильно зависит от состояния поверхности полупроводникового слоя и пленки металла на ней. Например, в работе [11] высота потенциального барьера незначительно изменялась за счет варьирования тол-

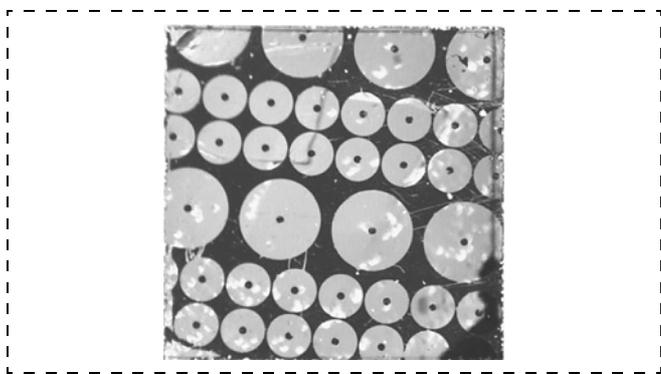


Рис. 3. Внешний вид образца В8 с контактами. Светлые области — алмаз, темные — Pt-контакты

Fig. 3. View of B8 sample with contacts. Light areas are diamond, dark — Pt-contacts

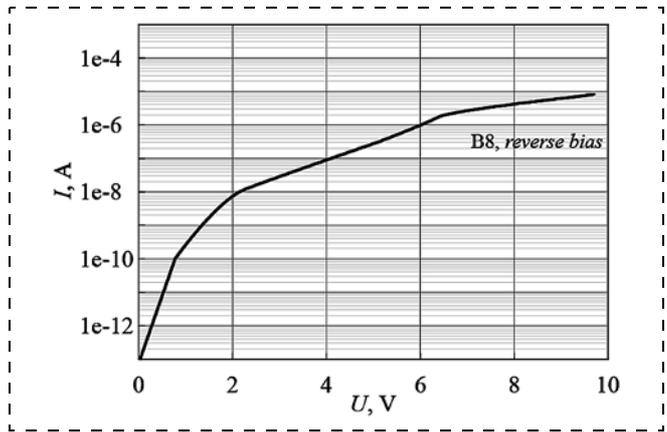


Рис. 4. ВАХ образца В8

Fig. 4. Volt-ampere characteristic of B8 sample

щины слоя металла. Изменять состояние интерфейса "металл—полупроводник" можно отжигом. В работах [11, 12] показано, как отжиг структуры при различных температурах влияет на значение потенциального барьера "металл—алмаз". В частности, для контакта "платина—алмаз" отжиг уменьшил значение данного барьера на 0,24 эВ [11].

Диагностика характеристик примесного уровня бора по спектрам проводимости

На эпислоях алмаза с нанесенными контактами исследовалось поведение примеси (бора) методами вольт-фарадных характеристик и спектроскопии адмиттанса [13, 14]. Малый контакт в измерениях играл роль барьера Шоттки. Измерения спектров проводимости проводили с помощью автоматизированной системы на базе криогенной зондовой станции "Janis" при температурах 20...450 К и частотах тестового сигнала 1 кГц...2 МГц (рис. 5, см. третью сторону обложки). С ростом частоты измерительного сигнала спектры проводимости сдвигались в область более высоких температур, что характерно для термической эмиссии. Скорость эмиссии носителей заряда при этом определяется выражением [13]

$$e = AT^2 \exp(-E_a/kT), \quad (4)$$

где предэкспоненциальный множитель A не зависит от температуры и пропорционален сечению захвата носителя глубоким уровнем (σ_p).

По температурам максимумов пиков проводимости, используя стандартную методику построения графика Аррениуса, логарифмированием (4) можно определить энергию активации носителей заряда с примесного уровня [13]. Графики Аррениуса для умеренно легированных образцов ($1 \cdot 10^{18} \dots 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) имели линейный характер, с повышением концентрации бора энергия активации E_a снижалась с 312 до 219 мэВ (рис. 6). В таблице приведены значения энергий активаций и се-

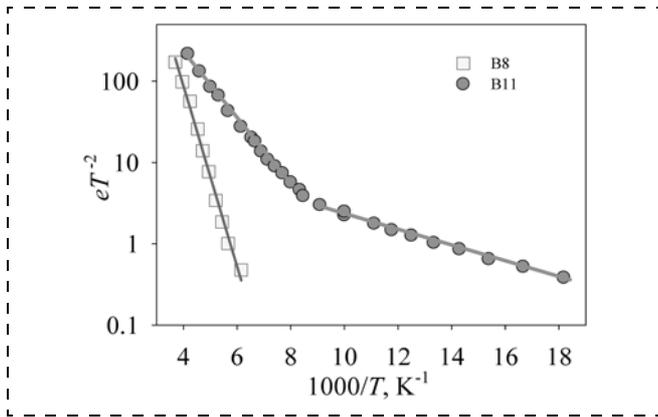


Рис. 6. Графики Аррениуса для образцов В8 и В11, построенные по экспериментальным спектрам проводимости

Fig. 6. Arrhenius plots for B8 and B11 samples by the experimental spectra of conductivity

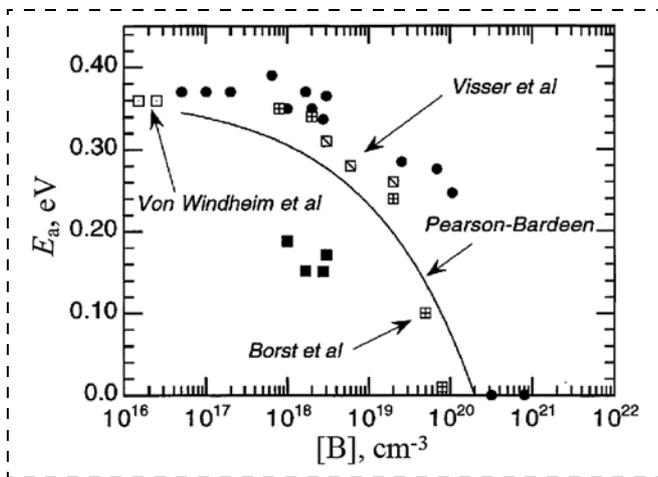


Рис. 7. Зависимость энергии активации от концентрации бора [15], полученная по публикациям различных авторов

Fig. 7. Dependence of the activation energy on the concentration of boron [15] according to various publications

чений захвата всех исследуемых образцов. Обнаруженное заметное снижение энергии активации бора при увеличении степени легирования коррелирует с экспериментальными результатами других авторов (рис. 7) и является отличительным свойством алмаза. Стоит отметить, что все приведенные на рис. 7 экспериментальные точки получены методом Холла и путем измерения удельного сопротивления, но не спектроскопией адмиттанса.

В сильнолегированном образце В11 ($4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) наклон графика Аррениуса в области высоких температур ($>150 \text{ К}$) давал энергию активации $E_a = 101 \text{ мэВ}$. При низких температурах ($<120 \text{ К}$) линейная зависимость Аррениуса имела другой наклон с $E_a = 20 \text{ мэВ}$ (см. рис. 6). Моделирование экспериментальных спектров при этих частотах показало, что набор энергетических уровней примеси бора подчиняется гауссовому распределению со среднеквадратичным отклонением $\delta E_a \approx 4 \text{ мэВ}$.

Высокотемпературный участок обусловлен термической ионизацией дырок с примесного уровня бора в свободную (валентную) зону, а низкотемпературный связан с прыжковой проводимостью дырок по примесной зоне бора, возникающей вследствие высокой концентрации примеси. Прыжковый механизм преобладает над термической ионизацией носителей заряда в свободную зону при температурах ниже 150 К . Кроме того, проведенные измерения показывают, что при наступлении прыжкового механизма проводимости сечение захвата уменьшается на 3–4 порядка. Если учесть, что в легированном бором алмазе регистрируемые параметры глубокого центра относятся к основной легирующей примеси, то такое уменьшение сечения захвата свидетельствует о существенном снижении подвижности дырок в полупроводнике в условиях прыжковой проводимости ($T < 150 \text{ К}$).

Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют, что при достижении необходимой для легирования алмаза высокой концентрации примеси (бора) возникают два эффекта: положительный (уменьшение энергии активации) и отрицательный (кардинальное снижение подвижности носителей заряда). Решением данной проблемы является формирование сильно легированного бором дельта-слоя.

Исследование и моделирование дельта-легированных слоев

Чтобы достичь достаточной концентрации основных носителей заряда в алмазе, концентрация бора должна превышать 10^{20} см^{-3} [16]. При этом для обеспечения высокой подвижности дырок резкость профиля дельта-слоя должна быть меньше, чем дебаевская длина экранирования $L_D = (\epsilon kT/q^2 N_A)^{1/2}$, где N_A — максимальная концентрация примеси в дельта-слое [8]. При $N_A = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ значение L_D составит всего лишь $0,3 \text{ нм}$.

В связи с этим проблема исследования характеристик дельта-слоя не менее важна, чем проблема его создания. Сегодня можно отметить всего несколько методов получения концентрационного профиля с разрешением на уровне единиц нанометров. Среди них наиболее эффективны метод вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и метод электрохимического вольт-фарадного профилирования (в литературе его обозначают аббревиатурой ECV — electrochemical capacitance-voltage profiling). Один из недавних результатов по формированию дельта-слоя в алмазе приведен в [17]. Измерения профилей концентрации легирующей примеси выполнены методом ВИМС (рис. 8, см. третью сторону обложки). Как видно, ширина на полувысоте профиля ВИМС составляет $\sim 100 \text{ нм}$ для обоих образцов. Строго говоря, такое распре-

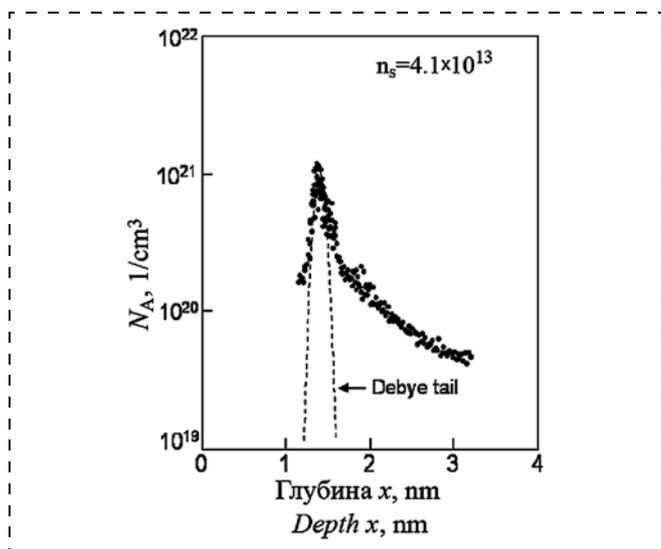


Рис. 9. Профиль концентрации носителей заряда в алмазе с дельта-слоем бора, измеренный ECV [8]

Fig. 9. Profile of the concentration of the charge carriers in a diamond with a delta-layer of boron, measured by ECV [8]

деление нельзя называть дельта-слоем (авторы [17] называют его "so-called delta layer"). Впрочем, имеются публикации [18, 19], в которых показано, что измерение толщины дельта-слоев методом ВИМС может давать завышенные значения из-за размытия интерфейса.

Следующая работа, посвященная дельта-легированию алмаза, выполнена в университете Ulm [8]. Результаты измерения концентрации носителей заряда в дельта-слое приведены на рис. 9. Следует отметить очень высокое качество дельта-легирования, характеризуемое шириной на полувысоте пика менее 1 нм, причем концентрация в максимуме практически совпадала с результатами работы [17]. Отметим, что приведенный на рис. 9 профиль носителей заряда получен не ВИМС-методом, а ECV-методом на установке "ECV Pro Nanometrics".

Заключение

Были выращены образцы полупроводникового CVD-алмаза с различными уровнями легирования ($p \approx 4 \cdot 10^{18} \dots 4 \cdot 10^{19}$). На поверхности образцов наносились платиновые контакты. Методами FTIR и адмиттансной спектроскопии измерялись толщины слоев, концентрация примеси бора, концентрация основных носителей заряда и энергии активации примесного центра бора. Зарегистрировано снижение энергии активации бора в слоях при сильном легировании. Этот положительный эффект сопровождается отрицательным эффектом снижения подвижности носителей заряда. Компромиссом является дельта-легирование, обеспечивающее высокую концентрацию основных носителей заряда в узкой области и высокую сред-

нюю подвижность дырок в эпитаксиальном слое. Приведены последние литературные данные по созданию дельта-легированных слоев в алмазе, а также перечислены диагностические методы, позволяющие прецизионно контролировать это распределение.

Работа выполнена на кафедре микро- и нанoeлектроники СПбГЭТУ "ЛЭТИ" при финансовой поддержке гранта Правительства РФ (Постановление 220, договор № 14. В25.31.0021 с ведущей организацией ИПФ РАН).

Список литературы

1. **Handbook** Series on Semiconductor Parameters. Ed. by: M. Levinshtein, S. Romyantsev, M. Shur. / Singapore: World Scientific Pub Co Inc. 1996. Vol. 1. 452 p.
2. **Шик А. Я.** Полупроводниковые структуры с δ -слоями // ФТП. 1992. Т. 26. Вып. 7. С. 1161—1181.
3. **Schubert E. F.** Theory delta-doping of semiconductors: electronic, optical, and structural properties of materials and devices. Ed. A. C. Grossard. New York: Academic Press. 1994. Vol. 40.
4. **Kunze M., Vescan A., Dollinger G., et al.** δ -Doping in diamond // Carbon. 1999. Vol. 37. P. 787.
5. **Schubert E. F.** Delta doping of III—V compound semiconductors: Fundamentals and device applications // J. Vac. Sci. Technol. 1990. A8 (3).
6. **Delta-doping of semiconductors** / Ed. E. F. Schubert. New York: Cambridge University Press, 1996. 616 с.
7. **Mer-Calfati C., Tranchant N., Volpe P. N.** et al. Sharp interfaces for diamond delta-doping and SIMS profile modeling // Materials Letters. 2014. Vol. 115. P. 283—286.
8. **El-Hajj H.** Growth and characterization of diamond δ -doped layers for FET applications. // Dissertation, Ulm, 2009.
9. **Вихарев А. Л., Горбачев А. М., Колданов В. А., Радищев Д. Б.** Исследования импульсного и непрерывного СВЧ разрядов, применяемых в технологии получения алмазных пленок // Физика плазмы. 2005. Т. 31. Вып. 4. С. 376—384.
10. **Dean J. A.** Lange's Handbook of Chemistry, 15th Edition. New York: McGrawHill, Inc., 1999.
11. **Gaowei M., Muller E. M., Rumaiz A. K., et al.** Annealing dependence of diamond-metal Schottky barrier heights probed by hard X-ray photoelectron spectroscopy // Applied Physics Letters. 2012. Vol. 100. P. 201606.
12. **Koné S., Schneider H., Isoird K., et al.** An assessment of contact metallization for high power and high temperature diamond Schottky devices // Diamond and Related Materials. 2012. Vol. 27—28. P. 23—28.
13. **Зубков В. И.** Диагностика полупроводниковых наногетероструктур методами спектроскопии адмиттанса. СПб.: ООО "Техномедиа" / Изд-во "Элмор", 2007. 220 с.
14. **Кучерова О. В., Зубков В. И., Цвелев Е. О., Яковлев И. Н., Соломонов А. В.** Неразрушающая диагностика наногетероструктур с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN методом температурной спектроскопии адмиттанса // Заводская лаборатория. 2010. Т. 76. Вып. 3. С. 24.
15. **Lagrange J.-P., Deneuville A., Gheeraert E.** Activation energy in low compensated homoepitaxial boron-doped diamond films // Diamond Relat. Mater. 1998. Vol. 7. P. 1390—1393.
16. **CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors**, ed. by R. Sussmann. Chichester: John Wiley & Sons. 2009. 596 p.
17. **Chicot G., Fiori A., Volpe P. N.** et al. Electronic and physico-chemical properties of nanometric boron delta-doped diamond structures // Journal of applied physics. 2014. Vol. 116. P. 083702.
18. **Takano A., Homma Y., Higashi Y., et al.** Evaluation of SIMS depth resolution using delta-doped multilayers and mixing-roughness-information depth model // Appl. Surf. Sci. 2003. № 203—204. P. 294—297.
19. **Chicot G., Thu Nhi Tran Thi, Fiori A.** Hole transport in boron delta-doped diamond structures // Appl. Phys. Lett. 2012. N 10. P. 162101—162104.

V. I. Zubkov¹, D. Sc, Professor, VIZubkov@mail.eltech.ru, M. F. Panov¹, Ph. D., Associate Professor, A. V. Afanasyev¹, Associate Professor, V. A. Ilyin¹, Associate Professor, A. V. Zubkova¹, Engineer, I. A. Lamkin¹, Junior Researcher, J. E. Butler^{1, 2}, Professor,

A. L. Vikharev², D. Sc., Professor, Head of Laboratory, S. A. Bogdanov², Junior Researcher

¹ St. Petersburg State Electrotechnical University (LETI), 5, Prof. Popov, St. Petersburg, 197376, Russia

² Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences, 46, Ulyanov St., Nizhny Novgorod, 603950, Russia

On the Way to Semiconductor Diamond Delta-Doping

A complex of works was carried out devoted to development of the semiconductor diamond layers with metallic contacts and investigation of their optical and electronic characteristics. CVD diamond samples with various boron concentrations were examined by means of FTIR and admittance spectroscopy. The following parameters were obtained: layer thicknesses, impurity concentrations, major charge carrier concentrations and activation energies of the boron level. In case of a heavily doped sample, a decrease of the boron activation energy was observed. This effect was accompanied by reduction of the charge carriers' mobility. It was demonstrated that this problem can be solved by delta-doping, which ensures a high concentration in a narrow area and high average mobility of the holes in the epitaxial layer.

Keywords: semiconductor diamond, chemical vapor deposition, delta-doping, admittance spectroscopy, infrared Fourier spectroscopy, hopping conduction, Schottky contact, activation energy, impurity concentration, capture cross section

Introduction

Development of the microwave frequency electronics demands application of new materials intended for extreme current densities, working frequencies and discharge voltage. From this point of view a semi-conductor diamond is very promising, it has very big forbidden zone (5,45 eV) and a record mobility of electrons and holes — 4500 and 3800 cm²/(V·s) accordingly. However, it is known, that with an increase of the width of the forbidden zone of a semiconductor the energy of activation applied for its doping is also increased. So, if in the narrow-band materials (Ge, Si) the energy levels of the basic impurities are found very close to the borders of the permitted bands (units — tens of meV) and such impurity can be considered hydrogen-like, then in the semi-conductor diamonds, just like in other wide-band materials (SiC, GaN, AlN), the energy of activation of the impurity centers appears essential (hundreds of meV).

The aforesaid is only a part of the problem of doping of a wide-band semiconductor. Another part is connected with a deep bedding of the impurity and big energy of activation, a consequence of which is a low degree of ionization of such an impurity. Thus, boron is the most convenient impurity for the instrument application of diamonds — it has optical energy of ionization at a moderated level of doping of 0,372 eV [1] and it is ionized at a room temperature only by 0,1 %. So, the working range of the device on a semi-conductor diamond is the site of freezing of the impurity, unlike in the devices, which usually use the materials (Si, GaAs) working in the site of a full ionization.

Role of delta-doping in the semi-conductor diamond technology

The fact, that the concentration of the basic charge carriers in a semi-conductor diamond is only a small part of a percent of the concentration of an impurity, demands a very heavy doping of this wide-band mate-

rial (up to degeneration), which again is not typical for the materials usually applied in electronics.

The methods of introduction of an impurity are known: thermal diffusion, ion implantation, neutron transmutation and doping in the course of growth. The first three methods are widely used in the semi-conductor technology for formation of the alloyed areas and p-n junctions, and also for creation of the necessary type of conductivity. Their basic feature is strong blurring of the impurity distribution by the depth of the structure (micrometers and over), which is unacceptable for the modern microwave frequency and nanoelectronics devices, in which submicrometer areas are necessary with sharply (by orders) changing concentration of the doping impurity. In this connection active work is going on for development of doping by an impurity up to the maximal concentration in an extremely narrow band (1...2 monoatomic layers) — the so-called delta-doping [2—4]. At that, the characteristic width of distribution of an impurity appears less than de Broglie wavelength of an electron, which already demands the quantum-mechanical corrections for an analysis of such structures. Delta-doped layers (hereinafter — "delta-layers") are formed in the course of their cultivation by a low-temperature MBE* or MOCVD**.

An advantage of the electronic devices with delta-doping is a high surface density of the charge carriers (10¹²...10¹³ cm⁻²) within a very limited area. Among other things, this advantage is used successfully for obtaining of high conductivity in the channel of a field transistor [3, 5, 6].

Technologists ensure confidently a precision control of delta-doping in gallium arsenide and control with less precision — in gallium nitride. The diamond delta-doping is still in its formation stage (only several scien-

* МПЭ — молекулярно-лучковая эпитаксия.

** MOCVD (metalorganicchemical vapour deposition) — sedimentation металлоорганических соединений from a gas phase.

tific groups achieved success [7, 8]. The subject of the work was the technology of doping by an acceptor impurity (boron) and measures of control of its concentration and basic charge carriers in CVD diamonds, including cases of high levels of doping.

Description of samples

Homoepitaxial diamond layers with size of 3×3 mm doped by boron were grown in a cylindrical MPACVD reactor* working on frequency of 2,45 GHz [9] and a mix of the working gases of $H_2 + CH_4$. As substrates (100)-crystals of diamonds were used, which had been grown at high pressure and temperature (HPHT diamonds). Several samples alloyed by boron (B7—B12) with thickness of the epilayers of 2...2,7 micrometers and various layers of the doping impurity were grown at the rate of flow of 2 kW, gas pressure of 150 Torr, content of methane of 5 % and substrate temperature of ~ 950 °C. For obtaining of the layers with various concentrations of boron, the solutions were used with various concentrations of trimethyl borate in ethanol (2...16 %), while the gas-carrier flow varied within the range of 4...16 cm^3/min .

The relation of boron to carbon in the gas phase (B/C), determined on the basis of Raoult law, was within the range of 500...20 000 ppm**. For estimation the curves of the vapor pressure for ethanol and trimethyl borate [10] were used.

Measurements of samples without contacts

Before the deposition of metal contacts, the epitaxial diamond layers were investigated by FTIR spectroscopy (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), which allowed us to control the impurity composition of a material and measure the thickness of an epilayer. The spectral dependences of the light-transmission factor and the reflection factor in the bands of near and medium IR ranges ($700...4000$ cm^{-1}) were received on Nikolet-6700 device. In the reflexion spectra in the small sites the interference was seen distinctly. In the spectra from big platforms the interference curve was not characterized by an accurate periodicity, however the signal — noise relation was better.

Fig. 1 presents the experimental spectrum of IR reflexion of the epilayer of B8 diamond, received on a spectrometer with the use of a microscope. It also shows the interference period of $c_1 - c_2$. Calculation of the thickness of the layer was done in accordance with the expression

$$d = \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{2|c_1 - c_2|},$$

where $n \approx 2,4$ is the diamond's refractive index.

* MPACVD (Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition) — chemical sedimentation from the gas, activated by microwave plasma.

** Латинское написание единицы измерения "ppm" означает "частей на миллион".

The non-transmission spectra $1 - T$ (T — structure transmission) from the big areas of B8, B9, B11, B12 diamond structures with epilayers are presented in fig. 2 (see the 3-rd side of cover).

In the spectrum of near and medium IR absorption there are areas determined by a direct interaction of the photons with a diamond crystal lattice — one-, two- and three-phonon absorption. The boron impurity line is localized in the frequency of ~ 2800 cm^{-1} . In the spectra of the samples, except B11, in this frequency the characteristic maximum is observed. The boron impurity in a diamond is the centre, absorbing IR radiation. By the intensity of the given line it is possible to estimate the concentration of boron in a diamond. For the estimation an experimental calibration dependence was used, connecting the intensity of the peak of boron in the absorbing spectrum $\Delta\alpha$ with its concentration [B]:

$$[B] = 0,035 \cdot \Delta\alpha \cdot 1,77 \cdot 10^{17} [cm^{-3}]. \quad (1)$$

The experimental intensity of the non-transmission peak $1 - T$ can be converted into the intensity of the absorption peak $\Delta\alpha$ by the formula for a plane-parallel plate:

$$\Delta\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right), \quad (2)$$

where T_1 and T_0 , of transmission in the maximum for the given wavelength and in its basis; d — thickness of the investigated sample.

Because the non-transmission spectrum was modulated by the interference dependency, the intensity of the non-transmission peak, caused by absorption by boron impurity, was determined after preliminary leveling in the area of the given peak.

On the basis of the experimental data (fig. 2) and also expressions (2) and calibration dependences (1), the concentration of the boron impurity and thickness of the layers in B8, B9, B12 structures were received (see table). The presented characteristics demand comments: the thickness of the epilayer (d) was measured by the interference of the reflexion spectra, the concentration of boron [B] was measured by FTIR method, the concentration of holes (p) was determined approximately by measurements of the capacity-voltage characteristics, the energy of activation of the boron impurity (E_a) and capture cross-section of the charge carriers by the impurity boron centre (σ_p) were measured by the method of temperature admittance spectroscopy.

Deposition of metal contacts

Manufacture of metal contacts (straightening and ohmic ones) is a key operation for correct electric tests of the semi-conductor structures and reliable operation of the final devices on their basis. In the investigated

samples of the diamond epilayers the straightening and ohmic electrodes were made from platinum (fig. 3). The area of the straightening contact was $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$. By voltampere characteristic (fig. 4) one could draw a conclusion, that the structures had satisfactory straightening properties, because at the return voltage over 10 V the leak currents at the level of tens of microamperes were observed. For all the samples the opening voltage was 2...2,1 V, while the dynamic resistance in the ohmic site of the direct branch of the voltampere characteristic was high — tens-hundreds of kohm.

By voltampere characteristic the height of Schottky barrier formed by platinum-diamond contact was estimated. The height of the potential barrier was determined by expression

$$\varphi_B = kTq \ln(AT^2 J_S), \quad (3)$$

where k — Boltzmann constant; T — temperature; q — charge of an electron; A — Richardson constant; J_S — density of the saturation current. For its determination the dependence was built of the current density through the contact from the applied voltage in the semilogarithmic scale. The obtained value of the height of the potential barrier was 1,5 eV. However, the accuracy of determination of the value of φ_B was influenced by the error of determination of J_S .

It is also known that the height of Schottky barrier at the contact of metals with GaP, SiC and diamond strongly depends on the state of the surface of the semiconductor layer and the metal film on it. For example, in [11] the height of the potential barrier changed insignificantly due to variation of the thickness of the metal layer. The metal-semiconductor state of the interface can be changed by annealing. In [11, 12] it was demonstrated, how annealing of a structure at various temperatures influences the value of the potential metal-diamond barrier. In particular, for the platinum-diamond contact annealing reduced the value of the barrier by 0,24 eV [11].

Diagnostics of the characteristics of the boron impurity level by the conductivity spectra

On the diamond epilayers with the deposited contacts the behavior of the impurity (of boron) was investigated by the methods of capacity-voltage characteristics and spectroscopy of admittance [13, 14]. The small contact in the measurements played the role of Schottky barrier. Measurements of the spectra of conductivity were done by means of an automated system on the basis of Janis cryogenic probe station at 20...450 K and the test signal frequencies of 1 kHz...2 MHz (fig. 5, see the 3-rd side of cover). With the growth of the frequency of the measuring signal the conductivity spectra moved to the area of higher temperatures, which is characteristic

for a thermal emission. The speed of emission of the charge carriers is determined by expression [13]

$$e = AT^2 \exp(-E_a/kT), \quad (4)$$

where prior-to-exponential multiplier A does not depend on the temperature and is proportional to the capture cross-section of the carrier by a deep level (σ_p).

By the temperatures of the maxima of the conductivity peaks, using the standard technique of construction of Arrhenius plot, by taking the logarithm (4) it is possible to determine the energy of activation of the charge carriers from the impurity level [13]. These plots for the moderately alloyed samples ($1 \cdot 10^{18}$... $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) had a linear character, while with an increased concentration of boron the energy of activation E_a decreased from 312 down to 219 meV (fig. 6). The table presents the energy of activation and capture cross-section of the investigated samples. The discovered appreciable decrease of the activation energy of boron at an increase of the degree of doping correlates with the experimental results of the other authors (fig. 7) and is a distinctive property of diamond. It is necessary to note, that all the experimental points were obtained by Hall method and measurement of the specific resistance, but not by the spectroscopy of admittance. In the heavily doped sample of B11 ($4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) the inclination of Arrhenius plot in the range of high temperatures ($> 150 \text{ K}$) gave the energy of activation $E_a = 101 \text{ meV}$. At low temperatures ($< 120 \text{ K}$) the linear dependence of Arrhenius had another inclination with $E_a = 20 \text{ meV}$ (fig. 6). Modeling of the experimental spectra at those frequencies demonstrated, that the set of the energy levels of the boron impurity was submitted to Gaussian distribution with root-mean-square deviation $\delta E_a \approx 4 \text{ meV}$.

The high-temperature site is determined by the thermal ionization of the holes from the impurity level of boron into the free (valent) band, and the low-temperature site is connected with the hopping conduction of the holes in the impurity band of boron arising due to a high concentration of the impurity. The hopping mechanism prevails over the thermal ionization of the charge carriers in the free band below 150 K. Besides, the measurements demonstrate, that at the hopping mechanism of conductivity the capture section decreases by 3—4 orders. If we take into account that in the diamond alloyed by boron the registered parameters of the deep centre belong to the basic alloying impurity, then a reduction of the capture cross-section testifies to an essential decrease of the holes' mobility in a semiconductor in the conditions of the hopping conduction ($T < 150 \text{ K}$).

Thus, the experiments testify, that in case of achievement of the necessary for doping of diamond high concentration of the impurity (boron), two effects appear: a positive one (reduction of the activation energy) and a negative one (cardinal decrease in mobility of the charge carriers). The solution to the problem is formation of the delta-layer strongly alloyed by boron.

Research and modeling of the delta-doped layers

In order to reach the sufficient concentration of the basic charge carriers in a diamond, the concentration of boron should exceed 10^{20} cm^{-3} [16]. At that, in order to ensure high mobility of the holes, the sharpness of the delta-layer profile should be less than the Debye length of screening $L_D = (\varepsilon kT/q^2 N_A)^{1/2}$, where N_A — is the maximal concentration of impurity in the delta-layer [8]. At $N_A = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ L_D will be only 0,3 nm.

In this connection, research of the characteristics of the delta-layer is not less important, than the problem of its creation. It is possible to point out several methods for obtaining of a concentration profile with the resolution at the level of units of nanometers. The most efficient are the method of the secondary ion mass-spectroscopy (SIMS) and the method of electrochemical capacitance-voltage profiling (ECV). One of the recent results of formation of the delta-layer in a diamond is presented in [17]. Measurements of the profiles of concentration of the doping impurity were done by SIMS method (fig. 8, see the 3-rd side of cover). As is visible, the width at the semiheight of SIMS profile is ~ 100 nm for both samples. Strictly speaking, such a distribution cannot be called a delta-layer (authors [17] dub it "the so-called delta layer"). In [18, 19] it is demonstrated, that measurement of the thickness the delta-layers by SIMS method can give overestimated values due to blurring of the interface. The work devoted to delta-doping of diamonds was done in Ulm University [8]. Measurement of the concentration of the charge carriers in the delta-layer is presented in [17]. It is necessary to note a very high quality of delta-doping characterized by the width at the semiheight of the peak of less than 1 nm, while the concentration in the maximum practically coincided with the results [17]. We should point out, that the profile of the charge carrier presented in 9 was obtained not by SIMS, but by ECV method on "ECV Pro Nanometrics installation".

Conclusion

Samples of semi-conductor CVD-diamond with various levels of doping ($p \approx 4 \cdot 10^{18} \dots 4 \cdot 10^{19}$) were grown. Platinum contacts were deposited on the surfaces of the samples. By the methods of FTIR and admittance spectroscopy measurements were done of the thickness of the layers, concentration of the boron impurity and the basic charge carriers, and activation energy of the impurity center of boron. Decrease of the energy of activation of boron in the layers was recorded in case of strong doping. This positive effect was accompanied by a negative effect of a decrease of mobility of the charge carriers. A compromise was the delta-doping, ensuring a high concentration of the basic charge carriers in a narrow band and high average mobility of the holes in the epitaxial layer. Literary data on creation of the delta-alloyed layers in diamonds are presented, and the diagnostic methods allowing a precision control of this distribution are also listed.

The work was done at the Chair of Micro- and Nanoelectronics of SPbGETU LETI with financial support of the grant of the Government of the Russian Federation (Decision 220, contract № 14.B25.31.0021 with the leading IPF RAS organization).

References

1. **Handbook Series on Semiconductor Parameters.** Ed. by: M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur. Singapore: World Scientific Pub Co Inc., 1996, vol. 1, 452 p.
2. **Shik A. Ya.** Poluprovodnikovye struktury s δ -sloyami, *FTP*, 1992, vol. 26, no. 7, pp. 1161—1181.
3. **Schubert E. F.** *Theory delta-doping of semiconductors: electronic, optical, and structural properties of materials and devices.* Ed. A. C. Grossard. New York: Academic Press, 1994, vol. 40.
4. **Kunze M., Vescan A., Dollinger G.** et al. δ -Doping in diamond, *Carbon*, 1999, vol. 37, 787 p.
5. **Schubert E. F.** Delta doping of III—V compound semiconductors: Fundamentals and device applications, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, A8 (3).
6. **Delta-doping of semiconductors.** Ed. E. F. Schubert. New York: Cambridge University Press, 1996, 616 p.
7. **Mer-Calfati C., Tranchant N., Volpe P. N.** et. al. Sharp interfaces for diamond delta-doping and SIMS profile modeling, *Materials Letters*, 2014, vol. 115, pp. 283—286.
8. **El-Ilajj H.** Growth and characterization of diamond doped layers for FET applications, *Dissertation, Ulm*, 2009.
9. **Vikharev A. L., Gorbachev A. M., Koldanov V. A., and Radishev D. B.** Issledovaniya impulsnogo i nepreryvnogo SVCH razryadov primenyaemykh v tekhnologii polucheniyaalmaznykh plenok, *Fizika Plasmy*, (Studies of Pulsed and Continuous Microwave Discharges Used to Deposit Diamond Films), 2005, vol. 31, no. 4, pp. 376—384.
10. **Dean J. A.** *Lange's Handbook of Chemistry, 15th Edition.* New York: McGrawHill, Inc., 1999.
11. **Gaowei M., Muller E. M., Rumaiz A. K.**, et. al. Annealing dependence of diamond-metal Schottky barrier heights probed by hard x-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 100, pp. 201606.
12. **Kone S., Schneider H., Isoird K.**, et. al. An assessment of contact metallization for high power and high temperature diamond Schottky devices, *Diamond and Related Materials*, 2012, vol. 27—28, pp. 23—28.
13. **Zubkov V. I.** *Diagnostika poluprovodnikovyykh nanogeterostruktur metodamispektroskopii admittansa.* SPb.: OOP "Tehnomedia" Izd-vo "Elmor", 2007, 220 p.
14. **Kucherova O. V., Zubkov V. I., Tselev E. O., Yakovlev I. N. and Solomonov A. V.** Nondestructive diagnostics of nanoheterostructures with InGaN/GaN multiple quantum wells by thermal admittance spectroscopy, (Nerazrushay-ushhaya diagnostika nanogeterostruktur s mnozhestvennymi kvantovymi yamami In-GaN/GaN metodom temperaturnoj spektroskopii admittansa), *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47, no. 14, pp. 1574—1578.
15. **Lagrange J.-P., Deneville A., Gheeraert E.** Activation energy in low compensated homoepitaxial boron-doped diamond films, *Diamond Relat. Mater.*, 1998, vol. 7, pp. 1390—1393.
16. **CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors.** Ed. by: R. Sussmann. Chichester: John Wiley & Sons. 2009. 596 p.
17. **Chicot G., Fiori A., Volpe P. N.** et. al. Electronic and physico-chemical properties of nanometric boron delta-doped diamond structures, *Journal of applied physics*, 2014, vol. 116, p. 083702.
18. **Takano A., Homma Y., Higashi Y.**, et. al. Evaluation of SIMS depth resolution using delta-doped multilayers and mixing-roughness-information depth model, *Appl. Surf. Sci.*, 2003, no. 203—204, pp. 294—297.
19. **Chicot G., Thu Nhi Tran Thi, Fiori A.** Hole transport in boron delta-doped diamond structures, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, no. 10, pp. 162101—162104.

С. И. Голоудина¹, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., e-mail: goloudina@mail.ru,
В. В. Лучинин¹, д-р техн. наук, проф., зав. каф., e-mail: cmid_leti@mail.ru,
В. М. Пасюта¹, канд. техн. наук, науч. сотр., e-mail: vpsyuta@yandex.ru, **М. Ф. Панов**¹, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., доц., e-mail: 19_ranov_59@mail.ru, **Е. Н. Севостьянов**¹, мл. науч. сотр., e-mail: sevostyanov86@bk.ru, **Г. А. Коноплев**¹, канд. техн. наук, доц., e-mail: gakonoplev@mail.ru,
И. В. Гофман², канд. хим. наук, ст. науч. сотр., e-mail: gofman@imc.macro.ru,
В. П. Склизкова², канд. хим. наук, ст. науч. сотр., e-mail: vskliz@hq.macro.ru,
В. М. Светличный², д-р хим. наук, ст. науч. сотр., зав. лаб., e-mail: valsvet@hq.macro.ru,
В. В. Кудрявцев², д-р хим. наук, гл. науч. сотр., проф., e-mail: kudryav@hq.macro.ru

¹ Санкт-Петербургский Государственный электротехнический университет, Санкт-Петербург
² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОВОДЯЩИХ И ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ УГЛЕРОДА НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА—БЛОДЖЕТТ ПОЛИИМИДА

Поступила в редакцию 25.08.2015

Приведены характеристики углеродных пленок, полученных методом карбонизации пленок Ленгмюра—Блоджетт полиимид, показывающие возможность использования их в качестве прозрачных электродов в оптоэлектронных приборах. Пленки углерода обладали максимальной удельной проводимостью ≈ 410 См/см. Измерения коэффициента пропускания показали, что они являются прозрачными в видимой и ИК областях спектра. В интервале длин волн 400...1000 нм коэффициент пропускания постепенно увеличивался от 58 до 70 %, а при длинах волн от 2,5 до 7,5 мкм составлял 75...78 %.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра—Блоджетт, полиимид, карбонизация, углеродные проводящие пленки, прозрачный электрод, оптоэлектронные приборы

Введение

В настоящее время ультратонкие углеродные пленки, наряду с графеном, рассматриваются как альтернатива ИТО (*indium tin oxide*)-электроду. Необходимость замены ИТО-электрода обусловлена в первую очередь ограниченными запасами индия в земной коре. В отличие от сплава $\text{In}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$, из которого изготавливают ИТО-электроды, углеродные материалы более доступны и обладают высокой химической и термической стойкостью.

Среди углеродных материалов кандидатом номер один для использования в качестве прозрачного электрода является графен [1]. Коэффициент пропускания одного слоя графена видимой области составляет 97,7 %, а теоретическое значение поверхностного сопротивления — 30 Ом. Однако этими характеристиками обладают чешуйки графена, площадь которых, как правило, не превышает десятков микрометров. Получение пленок графена, покрывающих подложки с большой площадью и сохраняющих при этом свои свойства, является непростой задачей. Например, поверхностное сопротивление пленок графена, образующихся при осаждении из водной суспензии, составляет 2000...7000 Ом. Наиболее перспективным способом получения слоев графена на больших по площади подложках является формирование графена на поверхности медной или никелевой фоль-

ги методом осаждения из газовой фазы (CVD) с последующим переносом его на другие типы подложек с помощью полимерной пленки [1, 2]. Однако в этом случае свойства графена в большей степени зависят от структуры поверхности металла и способов нанесения, отделения и осаждения полимерной пленки. Так, на мелкозернистой поверхности никеля поверхностное сопротивление графена составляло 3000... 5000 Ом, а с увеличением размера зерен уменьшалось до 500...1000 Ом [3]. Кроме того, было установлено, что на поверхностное сопротивление графена влияет проводимость подложки. Пленки графена на поверхности проводящего полимера обладали сопротивлением 100 Ом [4], а на поверхности SiO_2 с нанонитями серебра — 30 Ом [5].

Несмотря на перспективы использования графена в качестве прозрачного электрода, ведутся работы по поиску более простых и дешевых способов получения прозрачных электродов на основе углеродных материалов [6]. Следует отметить, что требования, предъявляемые к прозрачным электродам, зависят от области их применения. Например, для проведения спектроскопических исследований могут быть использованы углеродные пленки толщиной ≈ 13 нм, обладающие поверхностным сопротивлением в диапазоне 1000...2000 Ом и пропусканием ниже 55 %. Однако для эффектив-

ной работы современных оптоэлектронных приборов необходимы электроды с более высоким уровнем прозрачности. В работе [6] был предложен способ получения высокопроводящих и прозрачных углеродных пленок карбонизацией дискотических веществ. Было показано, что углеродные пленки, образующиеся в результате отжига пленок дискотических веществ при температуре 950...1100 °С, обладают удельной проводимостью 68...170 См/см, а их прозрачность изменяется от 61 до 92 % при уменьшении толщины пленки от 30 до 4 нм. Пленки дискотических веществ наносили на подложку методом центрифугирования. Толщина пленки регулировалась изменением концентрации раствора. Однако более высокую удельную проводимость (520 См/см) имели пленки, полученные осаждением из водного раствора чешуек оксида графита с последующим отжигом при температуре 1100 °С, их прозрачность составляла 71 % при толщине пленки 10 нм. Шероховатость (R_a) углеродных пленок составляла 0,4...0,7 нм. По мнению авторов патента [6], уровень удельной проводимости, прозрачности и шероховатости полученных пленок удовлетворяет требованиям, предъявляемым к прозрачным электродам в оптоэлектронных устройствах, таких как солнечные элементы, фототранзисторы, фотоумножители, элементы интегральных оптических схем, фоторезисторы, инжекционные лазерные и светоизлучающие диоды.

Известно, что одним из способов получения графитоподобных материалов является карбонизация ароматических полимеров. Проведенные ранее исследования показали, что наиболее перспективными прекурсорами для получения графитоподобных материалов являются жесткоцепные полигетероарилены, среди которых наибольший

интерес представляют полимеры класса ароматических полиимидов [7]. Однако исследование процесса карбонизации полиимидов в основном проводится на волокнах и пленках толщиной более одного микрометра, несмотря на постоянно растущий интерес к формированию и применению нанослоев углерода. Исключением являются работы [8—11], в которых наноразмерные слои углерода на кварцевой подложке получали карбонизацией пленок Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ) гибкоцепных полиимидов ПМ-ДАДФЭ [8, 9] и ДФ-ДАДФЭ [10, 11] (табл. 1). В работе [8] приведен характерный для углерода спектр поглощения в УФ области. Полученные углеродные пленки имели удельную проводимость 300 См/см [8, 9] и 100 См/см [10, 11].

Целью нашей работы было получение углеродных пленок карбонизацией пленок ЛБ жесткоцепного полиимида ДФ-оТД (табл. 1), исследование их морфологии, электрофизических и оптических свойств.

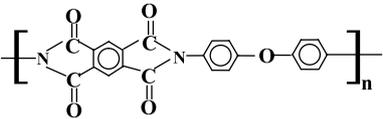
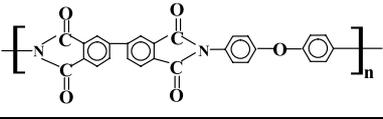
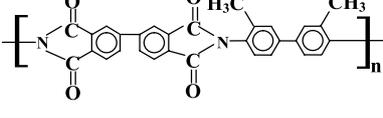
Методика эксперимента

В нашей работе преполимером для получения полиимида служила алкиламмонийная соль полиамидокислоты (ПАК) ДФ-оТД (рис. 1). Условия синтеза ПАК и условия получения пленок ЛБ преполимера и полиимида приведены в работах [12]. Для получения пленок ЛБ использовали установку, изготовленную в СПбГЭТУ [13]. Пленки наносили на подложки из кварцевого стекла и сапфира. Поверхность подложек предварительно гидрофобизовали в парах диметилдихлорсилана. Краевой угол смачивания водой после гидрофобизации составлял 90...95°. Поверхностное давление в монослое соли ПАК при переносе его на подложку составляло 35 мН/м. На подложку наносили 50 монослоев соли ПАК. Для получения полиимида пленку ЛБ соли ПАК нагревали до температуры 400 °С. Карбонизацию полиимидной пленки проводили в два этапа. Сначала ее нагревали до температуры 1000 °С в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) со скоростью 10 °С/мин и выдерживали при этой температуре один час, затем нагрев проводили на установке быстрого термического отжига (вакуум — 10^{-5} мм рт. ст.). Время нагрева до 800 °С составляло 30 мин; от 800 до 1100 °С — 5 мин. При температуре 1100 °С образец выдерживали в течение 3 мин. На рис. 1 приведена схема, иллюстрирующая процесс образования углерода.

Толщину пленок ЛБ соли ПАК и полиимида определяли с помощью метода отражательной эллипсометрии на эллипсометре ЛЭФ-101. Расчеты проводили в рамках однослойной модели методом Холмса. Изображение поверхности пленок получали на сканирующем зондовом микроскопе Veeco, Dimension 3100. Поверхностное сопротивление пленки

Таблица 1
Структурные формулы разных типов полиимидов

Table 1
Structural formulas of various types of polyimides

Структурная формула <i>Structural formula</i>	Полиимид <i>Polyimide</i>
	ПМ-ДАДФЭ <i>PMDA-ODA</i>
	ДФ-ДАДФЭ <i>BPDA-ODA</i>
	ДФ-оТД <i>BPDA-OTD</i>

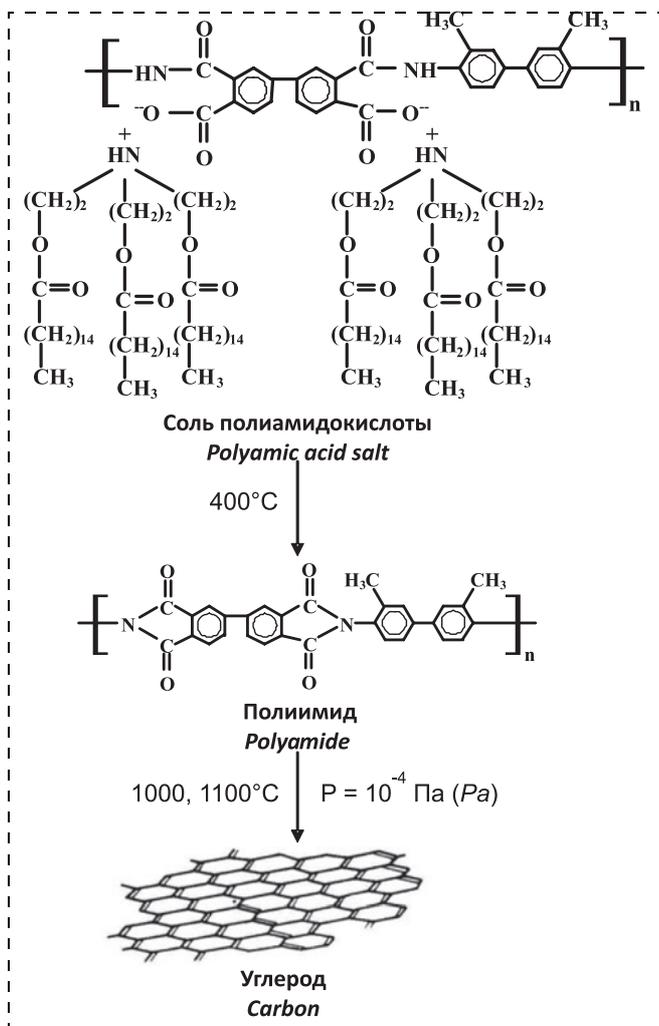


Рис. 1. Схема образования углерода в процессе имидизации-карбонизации пленок ЛБ соли полиамидокислоты ДФ-оТД
Fig. 1. Scheme of the carbon obtaining in the process of imidization-carbonization of LB films of polyamide acid salt BPDA-OTD

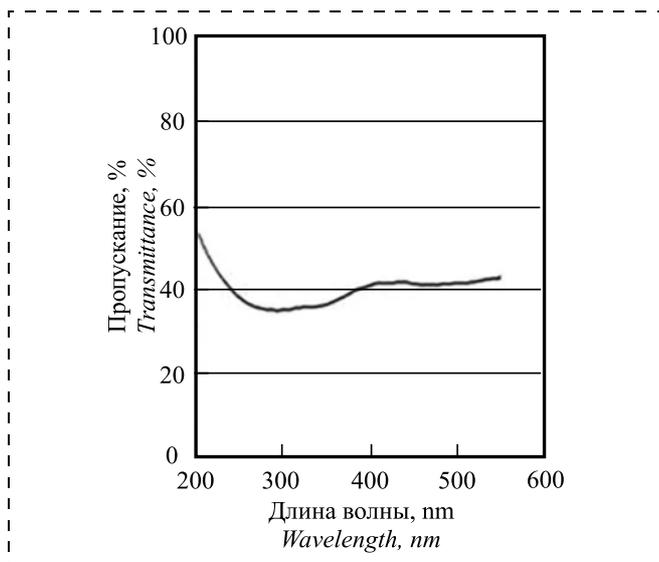


Рис. 2. Спектр пропускания пленок углерода в УФ и видимой областях спектра
Fig. 2. The transmission spectrum of the carbon film in the UV and visible regions of the spectrum

нок измеряли с помощью четырехзондового метода. Спектры пропускания получали на установке Ava Spec-2048 и на ИК Фурье-спектрометре марки Nicolet 6700 в комплекте с микроскопом Continuum (с приставки НПВО).

Результаты и обсуждение

Результаты измерения толщины пленок ЛБ соли ПАК и полиимида приведены в табл. 2. Расчетная толщина одного слоя полиимида в полученных пленках составила 0,5...0,6 нм, что согласуется с литературными данными и полученными нами ранее результатами [12]. На рис. 2 приведен УФ спектр пропускания карбонизованной при 1000 °С пленки полиимида, на котором наблюдается характерный для углерода минимум пропускания при $\lambda = 290$ нм. Поскольку толщину пленки углерода не удалось определить методом эллипсометрии, то ее оценивали по высоте "ступеньки" между пленкой и подложкой на изображении поверх-

Таблица 2
Толщина пленок Ленгмюра—Блоджетт соли полиамидокислоты и полиимида (50 слоев)

Thickness of the Langmuir—Blodgett films of polyamic acid salt and polyimide (50 layers)

Подложка <i>Substrate</i>	Толщина пленки, нм <i>Film thickness, nm</i>	Толщина одного слоя, нм <i>Single layer thickness, nm</i>
Соль полиамидокислоты <i>Polyamic acid salt</i>		
Кварцевое стекло <i>Quartz glass</i>	162,0	3,2
Сапфир <i>Sapphire</i>	134,0	2,7
Полиимид <i>Polyimide</i>		
Кварцевое стекло <i>Quartz glass</i>	25,5	0,5
Сапфир <i>Sapphire</i>	27,5	0,6

Таблица 3
Электрофизические свойства пленок углерода (толщина 10 нм)
Table 3
Electrophysical properties of carbon films (thickness 10 nm)

$T_{\text{отжига}}, ^\circ\text{C}$ $T_{\text{annealing}}, ^\circ\text{C}$	Подложка <i>Substrate</i>	$\rho_s, \text{ Ом}$ ρ_s, Ω	$\rho_v \cdot 10^{-3}, \text{ Ом} \cdot \text{см}$ $\rho_v \cdot 10^{-3}, \Omega \cdot \text{cm}$	$\sigma_v, \text{ См/см}$ $\sigma_v, \text{ S/cm}$
1000	Кварцевое стекло <i>Quartz glass</i>	8400	8,4	120
	Сапфир <i>Sapphire</i>	7200	7,2	140
1100	Кварцевое стекло <i>Quartz glass</i>	2600	2,6	380
	Сапфир <i>Sapphire</i>	2500	2,5	410

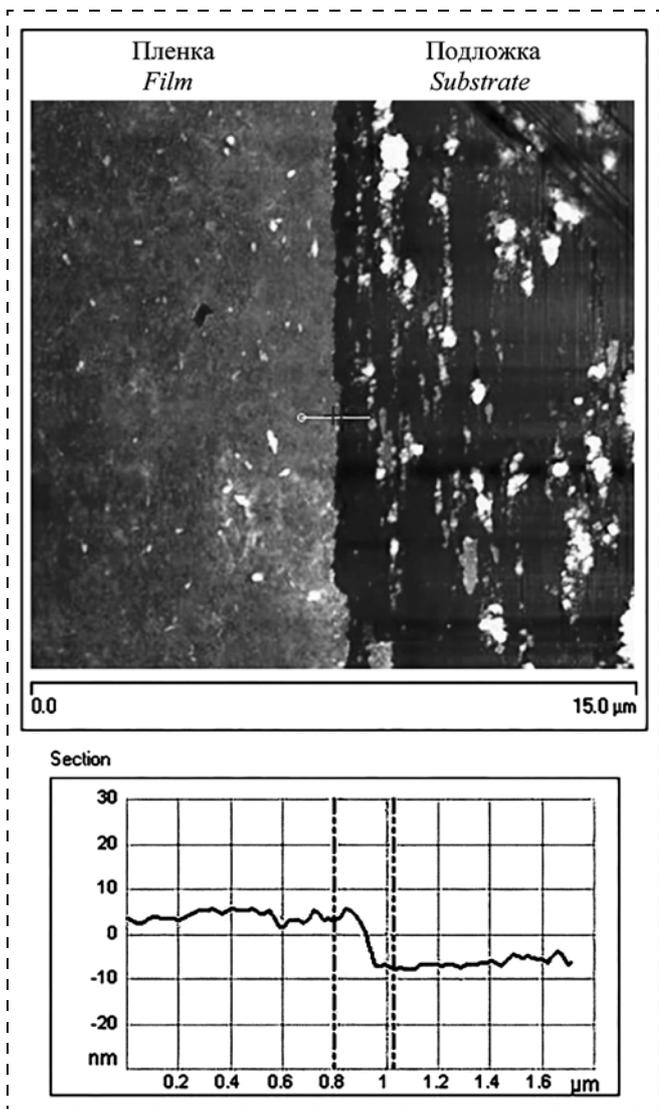


Рис. 3. АСМ-изображение границы между пленкой углерода и подложкой

Fig. 3. AFM image of the boundary between the carbon film and the substrate

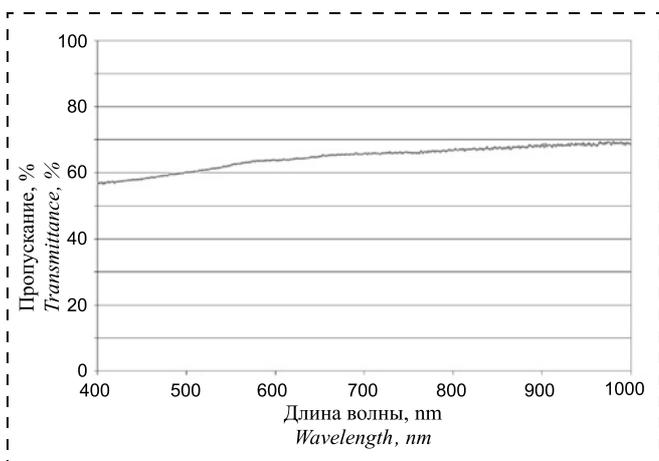


Рис. 4. Спектр пропускания пленок углерода в видимой и ближней ИК областях спектра

Fig. 4. Transmission spectra of carbon films in the visible and near — infrared spectral regions

ности, полученном методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Как видно на рис. 3, высота "ступеньки" равна 10,4 нм.

Результаты исследования электрофизических свойств (ρ_s — поверхностное сопротивление, ρ_v — объемное сопротивление, σ_v — удельная проводимость) углеродных пленок, полученных карбонизацией пленок ЛБ жесткоцепного полиимида ДФ-оТД, приведены в табл. 3. Удельная проводимость пленок, образующихся при температуре 1000 °С, составила 120...140 См/см, что соответствует уровню удельной проводимости карбонизованных пленок дискотических веществ (68...170 См/см). После дополнительного отжига при температуре 1100 °С наблюдалось резкое увеличение удельной проводимости до 380...410 См/см, что, в свою очередь, сопоставимо с удельной проводимостью пленок, полученных из чешуек оксида графита (520 См/см). Поверхностное сопротивление полученных нами углеродных пленок (2500 Ом) оказалась ниже сопротивления пленок графена, образованных из суспензии чешуек графена и методом CVD на поверхности мелкозернистого никеля, но превышала сопротивления графена на поверхности крупнозернистого никеля и на поверхности проводящих подложек.

На рис. 4, 5 приведены спектры пропускания углеродных пленок в видимой и ИК областях спектра. В диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм коэффициент пропускания увеличивался от 58 до 70 %, а в интервале длин волн 2,5...7,5 мкм практически не изменялся и составлял 77 %. Существенным отличием полученных углеродных пленок от ИТО-пленок является то, что они прозрачны в ИК области. Для ИТО-пленок характерно постепенное уменьшение прозрачности при длинах волн более 1000 нм.

Полученные АСМ-изображения поверхности пленок углерода показывают, что они, так же как и

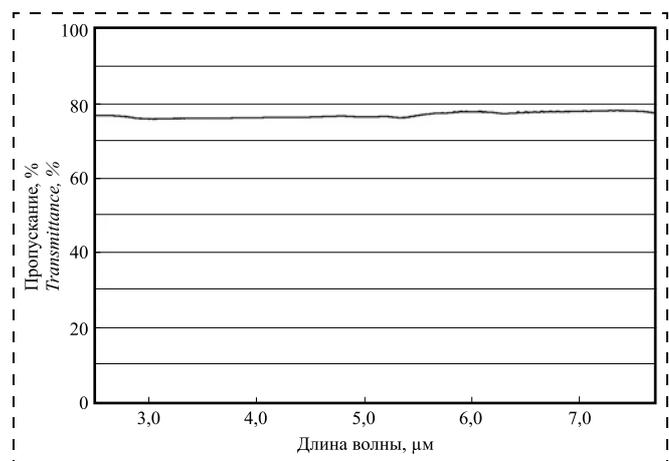


Рис. 5. Спектр пропускания пленок углерода в средней ИК области спектра

Fig. 5. The transmission spectrum of the carbon films in the mid-IR — spectrum region

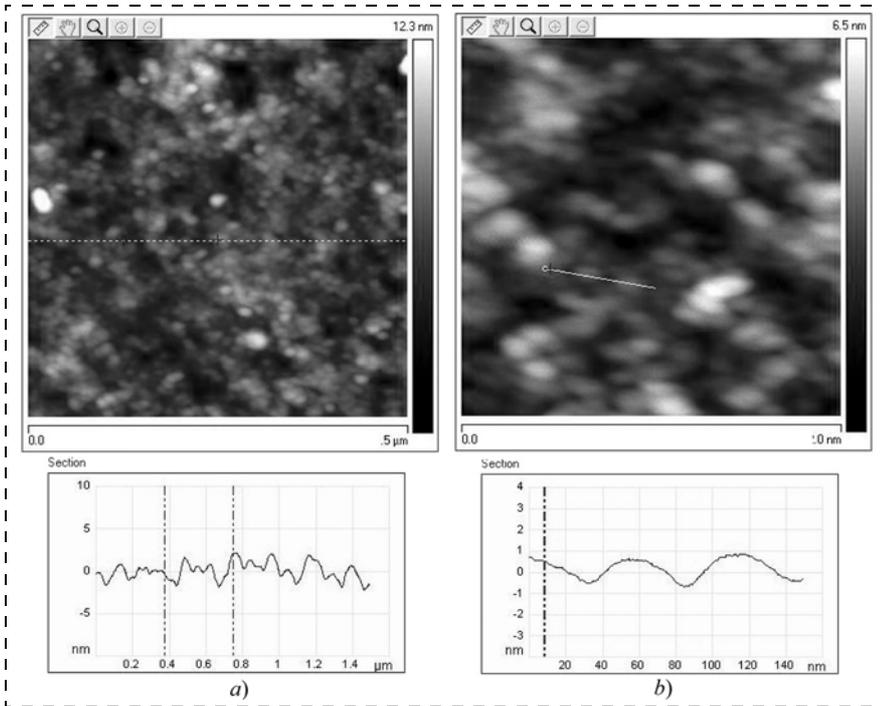


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности пленки углерода, образованной при 1000 °С: *a* — морфология поверхности на площади сканирования 1,5×1,5 мкм и профиль сечения участка поверхности; *b* — морфология поверхности на площади сканирования 0,5×0,5 мкм и профиль сечения участка поверхности, характеризующий размеры доменов

Fig. 6. AFM image of the surface of the carbon film formed at 1000 °C: *a* — the surface morphology on the scan area of 1,5×1,5 μm and the cross-sectional profile of the surface area; *b* — the surface morphology on the scan area of 0,5×0,5 μm and the cross-sectional profile of the surface area, describing the dimensions of the domains

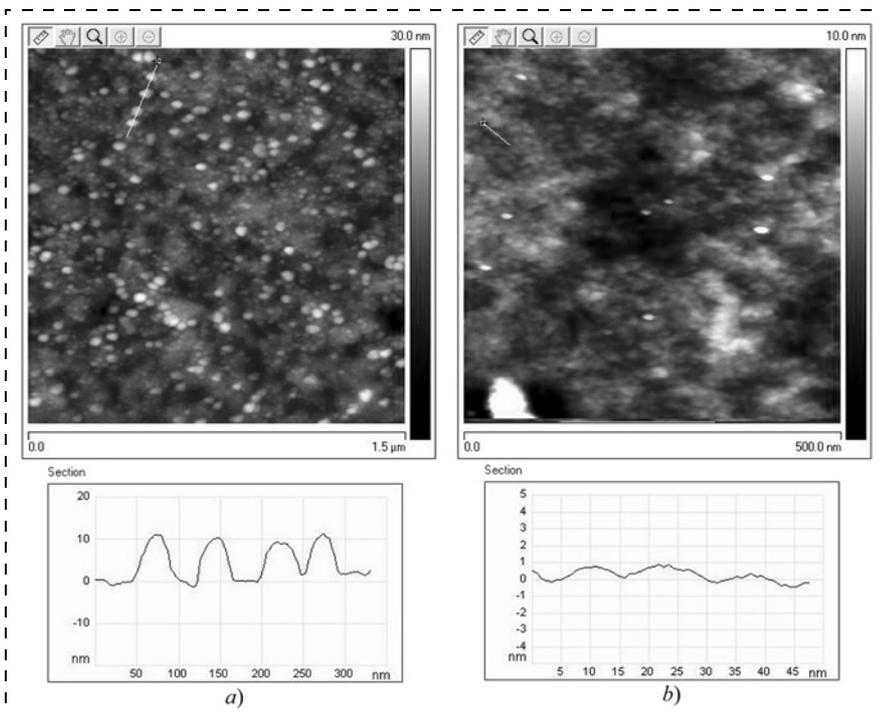


Рис. 7. АСМ-изображение поверхности пленки углерода, образованной при 1100 °С: *a* — морфология поверхности на площади сканирования 1,5×1,5 мкм и профиль сечения участка поверхности; *b* — морфология поверхности на площади сканирования 0,5×0,5 мкм и профиль сечения участка поверхности, характеризующий размеры доменов

Fig. 7. AFM image of the surface of the carbon film formed at 1100 °C: *a* — the surface morphology on the scan area of 1,5×1,5 μm and the cross-sectional profile of the surface area; *b* — the surface morphology on the scan area of 0,5×0,5 μm and the cross-sectional profile of the surface area, describing the dimensions of the domains

пленки ЛБ соли ПАК и полиимида, состоят из доменов (рис. 6, 7). Однако если после проведения имидизации при 400 °С латеральный размер доменов не изменялся и оставался равным 50...100 нм, то после карбонизации при 1000 °С он уменьшался до 30...40 нм при высоте доменов ≈ 2 нм (рис. 6, *b*). В результате последующего отжига при температуре 1100 °С латеральный размер доменов сокращался до 15...20 нм, а высота уменьшалась до ≈ 1 нм (рис. 7, *b*). Также наблюдалось изменение морфологии пленки — на фоне доменов появлялись "столбики" высотой 10 нм и диаметром 50 нм (рис. 7, *b*), что приводило к увеличению ее шероховатости (R_a) от 0,8 до 2,4 нм. Изменение морфологии и увеличение проводимости пленок после отжига при 1100 °С свидетельствует о структурных изменениях, происходящих в пленках при этой температуре.

Заключение

В результате карбонизации пленок Ленгмюра—Блоджетт жесткоцепного полиимида были получены наноразмерные пленки углерода с удельной проводимостью ≈ 400 Ом/см (поверхностное сопротивление ≈ 2500 Ом) и коэффициентом пропускания 60...70 % при длинах волн 400...1000 нм и 75...78 % в диапазоне длин волн 2,5...7,5 нм. По своим характеристикам полученные пленки углерода удовлетворяют требованиям, предъявляемым к прозрачным электродам в оптоэлектронных приборах.

Список литературы

1. Li X., Zhu Y., Cai W., Borysiak M., Han B., Chen D., Piner R. D., Colombo L., Ruoff R. S. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes // *Nano Letters*. 2009. Vol. 9. N. 12. P. 4359—4363.
2. Kim K. S., Zhao Y., Jang H., Lee S. Y., Kim J. M., Kim K. S., Ahn J.-H., Kim P., Choi J.-Y., Hong B. H. // Large-scale pattern growth of grapheme films for

stretchable transparent electrodes. *Nature*. 2009. Vol. 457. P. 706–710.

3. **Reina A., Thiele S., Jia X., Bhaviripudi S., Dresselhaus M. S., Schaefer J. A., Kong J.** Growth of Large-Area Single- and Bi-Layer Graphene by Controlled Carbon Precipitation on Polycrystalline Ni Surfaces // *Nano Research*. 2009. Vol. 2. P. 509–516.

4. **Zhu Y., Tour J. M.** Organic Light-emitting diodes: non-oxide boost // *Nature Photonics*. 2012. V. 6. P. 72–73.

5. **Kholmanov I. N., Magnuson C. W., Aliev A. E., Li H., Zhang B., Suk J. W., Zhang L. L., Peng E., Mousavi S. H., Khanikaev A. B., Piner R., Shvets G., Ruoff R.** Improved Electrical Conductivity of Graphene Films Integrated with Metal Nanowires. *Nano Letters* // 2012. Vol. 2. N. 11. P. 5679–5683.

6. **Высокопроводящие** прозрачные углеродные пленки в качестве электродных материалов. RU 2472824, C09D5/24, 2013.

7. **Smirnova V. E., Gofman I. V., Maicheva T. A., Yudin V. E., Eto K., Takeichi T., Kaburagi Y., Hishiyama Y.** The effect of different orientations in rigid rod polyimide films on the graphitized products // *Carbon*. 2007. Vol. 45. P. 117–122.

8. **Akatsuka T., Tanaka H., Toyama J., Nakamura T., Kawabata Y.** Highly Conductive Langmuir — Blodgett Films of Pyrolytic Polyimide// *Chemistry Letters*. 1990. Vol. 19. N. 6. P. 975–978.

9. **Akatsuka T., Tanaka H., Toyama J., Nakamura T., Kawabata Y.** Highly Conductive Langmuir — Blodgett Films Prepared by Pyrolysis of Polyimide // *Synthetic Metals*. 1991. Vol. 41–43. P. 1515–1518.

10. **Akatsuka T., Tanaka H., Toyama J., Nakamura T., Matsumoto M., Kawabata Y.** Relation between the Alignment of Liquid Crystal and Macroscopic Properties of Pyrolyzed Polyimide Langmuir — Blodgett Films// *Chemistry Letters*. 1991. Vol. 20. N. 9. P. 1585–1590.

11. **Takenaga M., Abdulla A., Kasai A., Akatsuka T., Tanaka H.** Hall Coefficient Measurement of Pyrolytic Film Prepared Using Langmuir — Blodgett Method // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1994. Vol. 33. P. 5848–5849.

12. **Пасюта В. М., Голоудина С. И.** Комплекс для получения моно- и мультислойных органических наноконпозиций на основе метода Ленгмюра—Блоджетт // *Петербургский журнал электроники*. 2001. № 4. С. 71–78.

13. **Голоудина С. И., Склизкова В. П., Пасюта В. М.** и др. Пленки Ленгмюра—Блоджетт жесткоцепного полиимида: получение и структура // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2003. № 10. С. 103–109.

14. **Голоудина С. И., Лучинин В. В., Пасюта В. М.** и др. Особенности строения ультратонких пленок жесткоцепного полиимида, полученных методом Ленгмюра—Блоджетт // *Журнал прикладной химии*. 2005. Т. 78. Вып. 9. С. 1499–1503.

S. I. Goloudina¹, Ph. D., Leading Researcher, goloudina@mail.ru., **V. V. Luchinin**¹, D. Sc., Head of Chair, Professor, cmd_leti@mail.ru, **V. M. Pasyuta**¹, Ph. D., Researcher, vpsyuta@yandex.ru, **M. F. Panov**¹, Ph. D., Associate Professor, 19_pano_59@mail.ru, **E. N. Sevostyanov**¹, Junior Researcher, sevostyanov86@bk.ru, **G. A. Konoplev**¹, Ph. D., Associate Professor, gakonoplev@mail.ru, **I. V. Gofman**², Ph. D., Senior Researcher, gofman@imc.macro.ru, **V. P. Sklizkova**², Ph. D., Senior Researcher, vskliz@hq.macro.ru, **V. M. Svetlichny**², D. Sc., Senior Researcher, Head of Laboratory, valsvet@hq.macro.ru, **V. V. Kudryavsev**², D. Sc., Senior Researcher, Professor, kudryav@hq.macro.ru

Obtaining of Highly Conductive and Optically Transparent Carbon Nanolayers by Carbonization of Polyimide Langmuir—Blodgett Films

Highly conductive and optically transparent carbon nanolayers were obtained by the method of carbonization of the rigid chain polyimide Langmuir—Blodgett films. The carbon films' conductivity was ≈ 410 S/cm. Their transmittance was 58...70 % within the visible spectrum range and 75...78 % within the infrared range. These films are promising for use as transparent electrodes in the optoelectronic devices.

Keywords: Langmuir — Blodgett films, polyimide, carbonization, carbon conductive films, transparent electrode, optoelectronic devices

Introduction

Ultra-thin carbon films, along with graphene are considered as an alternative to — ITO-electrode (indium tin oxide). The need to replace ITO-electrode is primarily caused by limited reserves of the indium in the earth's crust. In contrast to the In_2O_3 — SnO_2 alloy, which ITO-electrodes are made, the carbon materials are more accessible and have a high chemical and thermal resistance.

Among these materials, the candidate number one for the transparent electrode is a graphene [1]. The transmittance coefficient of a single layer of graphene

of the visible region is 97,7 %, and the theoretical value of the surface resistance is 30 Ω . However, only the graphene flakes have these characteristics, which area usually does not exceed tens of micrometers. Obtaining of the graphene films, covering the substrates with a large area, and preserving its properties is not an easy task. For example, the surface resistance of graphene films formed during the deposition from the aqueous suspension is 2000...7000 Ω . The most promising way to obtain graphene layers on large area substrates is to form graphene on the surface of a copper or nickel foil by the chemical vapour deposition (CVD), followed by

transferring of it to the other types of substrates using plastic film [1, 2]. However, in this case, the properties of graphene to a large extent depend on the structure of the metal surface and the application, separation and precipitation methods of the polymer film. Thus, in the finegrained nickel surface, the graphene sheet resistance is 3000...5000 Ω , and it decreases to 500...1000 Ω with increase of the grain size [3]. Furthermore, it was found that the conductivity of the substrate affects on the surface resistance of the graphene. Graphene films on the surface of the conductive polymer had a resistance of 100 Ω [4], and on the SiO₂ surface with silver nanowires — 30 Ω [5].

Although the prospects for the use of graphene as a transparent electrode, work is underway to find a simpler and cheaper production method of the transparent electrodes based on carbon materials [6]. It should be noted that the requirements for the transparent electrodes depend on its application. For example, carbon film with the thickness of ≈ 13 nm and with surface resistance in the range of 1000...2000 Ω and transmission below 55 % can be used for spectroelectrochemical studies. However, the efficient operation of optoelectronic devices requires electrodes with a higher level of transparency. In [6] a method for producing of highly conductive, transparent carbon films by carbonization of discotic compounds was proposed. It was shown that the carbon films formed by annealing of the films of discotic compounds at 950...1100 °C have a conductivity of 68...170 S/cm, and their transparency changes from 61 to 92 % when the film's thickness decreases from 30 to 4 nm. The films of discotic materials were applied to the substrate by centrifugation. The film's thickness was adjusted by changing the concentration of the solution. However, the higher conductivity (520 S/cm) had the films after the deposition from the aqueous solution of the graphite oxide flakes followed by annealing at 1100 °C, their transparency is 71 % at a film thickness of 10 nm. The roughness (R_a) of the carbon films was 0,4...0,7 nm. According to the authors [6], the level of conductivity, transparency and surface roughness of the films meets the requirements for transparent electrodes in optoelectronic devices such as solar cells, phototransistors, photo-multipliers, components of integrated optical systems, photoresistors, injection lasers and light emitting diodes.

One way to obtain a graphite-like materials is carbonation of aromatic polymers. The studies have shown that the most promising precursors are rigid-rod polyheteroarylenes, among which the polymers of the class of aromatic polyimides are most interesting [7]. However, the study of carbonization of polyimides is mostly carried out on the fibers and films with a thickness of more than one micrometer, in spite of the growing interest to formation and use of the carbon nanolayers. The exceptions are [8–11], in which the nanoscale carbon layers on a quartz substrate were prepared by car-

bonization of Langmuie—Blodgett (LB) films of flexible chain polyimides — PMDA-ODA [8, 9] and BPDA-ODA [10, 11] (Table 1). In [8], an absorption spectrum, characteristic for carbon in the UV-region, is given. These carbon films have a specific conductivity of 300 S/cm [8, 9] and 100 S/cm [10, 11].

The purpose of work is to receive the carbon films by carbonization of films of LB rigid polyimide BPDA-OTD (see Table 1), to study their morphology, electrical and optical properties.

Experimental procedure

In the research, the alkylammonium salt of polyamide acid (PAA) BPDA-OTD (fig. 1) serves as the prepolymer for obtaining of polyimide. The conditions PAA synthesis and films of LB prepolymer and polyimide production are presented in [12]. The installation made in the Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI" is used to obtain LB films [13]. The films are deposited on substrates made of quartz glass and sapphire. The surface of the substrate are pre-hydrophobized in the vapours of dimethyldichlorosilane. The contact angle of wetting with water after the hydrofobisation is 90...95°. The surface pressure in the monolayer of PAA salt when transferring it to the substrate was 35 mN/m. 50 monolayers of PAA salt is applied on the substrate. To obtain the polyimide, the LB film of PAA salt was heated to 400 °C. Carbonization of the polyimide film is carried out in two stages. First, it was heated to 1000 °C in a vacuum (10^{-5} mm of Hg) at the speed of 10 °C/min and held for one hour and then the heating is performed on a rapid thermal annealing installation (vacuum — 10^{-5} mm Hg). The heating time to 800 °C is 30 min; from 800 to 1100 °C — 5 min. At 1100 °C the sample was held for three minutes. Fig. 1 shows a diagram illustrating the formation of carbon.

The thickness of the LB films of PAA salt and polyimide are determined by the reflective ellipsometry on ellipsometer LEF-101. The calculations are carried out in the framework of a single-layer model by Holmes method. The image of the surface of the films is obtained on scanning probe microscope Veeco, Dimension 3100. The surface resistance of the films is measured by the four-probe method. The transmission spectra is obtained on the installation Ava Spec-2048 and 1R-Fourier spectrometer Nicolet 6700 in complete with the microscope Continuum (with the ATR adaptor).

Results and discussion

The results of measuring of the thickness of LB films of PAA salt and polyimide are shown in Table 2. The estimated thickness of a single layer of polyimide in the films was 0,5...0,6 nm, which is consistent with the literature data and the results obtained earlier [12]. Fig. 2 shows a UV transmission spectrum of the polyimide

film carbonized at 1000 °C, which shows a transmittance minimum characteristic for carbon at $\lambda = 290$ nm. Since the thickness of the carbon film could not be determined by ellipsometry, it is evaluated by the height of a "step" between the film and the surface on the substrate's image obtained by atomic force microscopy (AFM). As seen in fig. 3, the height of a "step" is equal to 10,4 nm.

The results of the study of the electrical properties (ρ_s — surface resistance, ρ_v — volume resistivity, σ_v — specific conductivity) of the carbon films obtained by carbonization of rigid LB films of polyimide BPDA-OTD are shown in Table 3. The specific conductivity of films formed at 1000 °C is amounted 120...140 S/cm, which corresponds to the specific conductivity of the carbonized films of the discotic substances (68...170 S/cm). After further annealing at 1100 °C, a sharp increase in conductivity to 410...to 380 S/cm is observed, which is comparable with the conductivity of the films of graphite oxide flakes (520 S/cm). The surface resistance of the obtained carbon films (2500 Ω) is below the resistance of the graphene films formed from graphene flakes suspension and by CVD method on the surface of the fine-grained nickel, but is higher than the resistance of the graphene on the surface of the coarse-grained nickel and on the surface of the conductive substrate.

Figs. 4, 5 show the transmission spectra of the carbon films in the visible and IR spectral regions. In the wavelength range from 400 to 1000 nm, the transmittance coefficient is increased from 58 to 70 % and in the wavelength range of 2,5...7,5 μm it stayed virtually unchanged and consisted 77 %. The significant difference of the obtained carbon films from ITO-films is that they are transparent in the IR region. ITO-films are characterized by a gradual decrease in transparency at wavelengths of over 1,000 nm.

The resulting AFM images of the surface of the carbon films show that they, as the LB films of PAA salt and polyimide consist of domains (figs. 6, 7). However, if the lateral size of the domains is not changed and remained equal to 50...100 nm after imidizing at 400 °C, it decreased to 30...40 nm with the domains height of ≈ 2 nm after carbonization at 1000 °C (fig. 6, b). As the result of subsequent annealing at 1100 °C, the lateral dimension of the domains is reduced to 15...20 nm, and the height is reduced to ≈ 1 nm (fig. 7, b). The change in the morphology of the films was also observed: the "columns" with the height of 10 nm and 50 nm in diameter (fig. 7, b) appeared on the background of the domains, which led to an increase in its surface roughness (R_q) from 0,8 nm to about 2,4 nm. The changes in morphology and increase of the conductivity of the films after annealing at 1100 °C indicate the structural changes occurring in the films at this temperature.

Conclusion

The nanoscale carbon films are obtained as a result of the carbonization of LB films of rigid polyimide (surface resistance of 2500 Ω) with the specific conductivity of 400 Ω/cm and the transmittance coefficient of 60...70 % at wavelengths of 400...1000 nm and 75...78 % in the wavelength range of 2,5...7,5 μm . The characteristics of the obtained carbon films satisfy the requirements to the transparent electrodes in the optoelectronic devices.

References

1. Li X., Zhu Y., Cai W., Borysiak M., Han B., Chen D., Piner R. D., Colombo L., Ruoff R. S. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes, *Nano Letters*, 2009, vol. 9, no. 12, pp. 4359—4363.
2. Kim K. S., Zhao Y., Jang H., Lee S. Y., Kim J. M., Kim K. S., Ahn J.-H., Kim P., Choi J.-Y., Hong B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*, 2009, vol. 457, pp. 706—710.
3. Reina A., Thiele S., Jia X., Bhaviripudi S., Dresselhaus M. S., Schaefer J. A., Kong J. Growth of Large-Area Single- and Bi-Layer Graphene by Controlled Carbon Precipitation on Polycrystalline Ni Surfaces, *Nano Research*, 2009, vol. 2, pp. 509—516.
4. Zhu Y., Tour J. M. Organic Light-emitting diodes: non-oxide boost, *Nature Photonics*, 2012, vol. 6, pp. 72—73.
5. Kholmanov I. N., Magnuson C. W., Aliev A. E., Li H., Zhang B., Suk J. W., Zhang L. L., Peng E., Mousavi S. H., Khanikaev A. B., Piner R., Shvets G., Ruoff R. Improved Electrical Conductivity of Graphene Films Integrated with Metal Nanowires, *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 11, pp. 5679—5683.
6. Vysokoprovodjashhie prozrachnyje uglerodnyje plenki v kachestve jelektrodnyh materialov. RU 2472824, C09D5/24, 2013.
7. Smirnova V. E., Gofman I. V., Maicheva T. A., Yudin V. E., Eto K., Takeichi T., Kaburagi Y., Hishiyama Y. The effect of different orientations in rigid rod polyimide films on the graphitized products, *Carbon*, 2007, vol. 45, pp. 117—122.
8. Akatsuka T., Tanaka H., Toyama J., Nakamura T., Kawabata Y. Highly Conductive Langmuir — Blodgett Films of Pyrolytic Polyimide, *Chemistry Letters*, 1990, pp. 975—978.
9. Akatsuka T., Tanaka H., Toyama J., Nakamura T., Kawabata Y. Highly Conductive Langmuir — Blodgett Films Prepared by Pyrolysis of Polyimide, *Synthetic Metals*, 1991, vol. 41, pp. 1515—1518.
10. Akatsuka T., Tanaka H., Toyama J., Nakamura T., Matsumoto M., Kawabata Y. Relation between the Alignment of Liquid Crystal and Macroscopic Properties of Pyrolyzed Polyimide Langmuir — Blodgett Films, *Chemistry Letters*, 1991, pp. 1351—1354.
11. Tanaga M., Abdulla A., Kasai A., Akatsuka T., Tanaka H. Hall Coefficient Measurement of Pyrolytic Film Prepared Using Langmuir — Blodgett Method, *Chemistry Letters*, 1991, pp. 1587—1590.
12. Pasjuta V. M., Goloudina S. I. Kompleks dlja poluchenija mono- i mul'tislojnyh organicheskikh nanokompozicij na osnove metoda Lengmjura — Blodzhett, *Peterburgskij zhurnal jelektroniki*, 2001, no. 4, pp. 71—78.
13. Goloudina S. I., Sklizkova V. P., Pasjuta V. M. i dr. Plenki Lengmjura—Blodzhett zhestkocepnogo poliimida: poluchenie i struktura, *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija*, 2003, no. 10, pp. 103—109.
14. Goloudina S. I., Luchinin V. V., Pasjuta V. M. i dr. Osobennosti stroenija ul'tratonkih plenok zhestkocepnogo poliimida, poluchennyh metodom Lengmjura—Blodzhett, *Zhurnal prikladnoj himii*, 2005, vol. 78, no. 9, pp. 1499—1503.

К. Г. Гареев, канд. техн. наук., ассистент, e-mail: kggareev@yandex.ru, **С. А. Ионин**, магистрант, **Н. В. Пермяков**, ассистент, e-mail: agorange@mail.ru
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)" (СПбГЭТУ)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С УПРАВЛЯЕМЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Поступила в редакцию 25.08.2015

Методами атомно-силовой микроскопии, вибрационной магнитометрии и кондуктометрии исследованы коллоидные наночастицы на основе оксида железа и диоксида кремния, полученные одно- и двухстадийным способами. Проанализировано влияние технологических параметров на структуру и магнитные свойства образцов. Обосновано возможное применение получаемых коллоидных частиц в медицине в качестве препаратов для тераностики.

Ключевые слова: коллоидные наночастицы, магнитный композит, биомедицина, золь-гель метод, оксид железа, диоксид кремния, атомно-силовая микроскопия, вибрационная магнитометрия, кондуктометрия

Введение

Магнитные суспензии, получаемые химическими методами, широко применяются в технике — для герметизации валов, в качестве охлаждающего агента, в составе антифрикционных материалов и т. п. В медицине коллоидные частицы на основе оксида железа используются в МРТ (для контрастирования), в гипертермической терапии и для адресной доставки лекарств [1]. Это позволяет считать объект нашего исследования перспективным средством тераностики¹ (англ. *theranostics*). Широкий спектр существующих и потенциальных областей применения задает необходимость получения частиц с соответствующими характеристиками (размер, удельный магнитный момент насыщения, наличие химически и биологически инертной оболочки и др.).

Перспективной технологией получения коллоидных частиц с управляемыми свойствами является золь-гель-процесс, позволяющий направленно изменять структуру и магнитные свойства композитов, варьируя условия синтеза (состав и концентрацию раствора, температуру и продолжительность термообработки).

Золь-гель-процесс можно использовать для синтеза объемных наноструктурированных материалов на основе аморфной матрицы диоксида кремния с инкапсулированными частицами оксидов 3d-металлов и ферритов-шпинелей [2, 3]. В ра-

боте [2] приведены результаты измерения кривых намагничивания образцов, отожженных при 600 °С и обладающих ферромагнитными свойствами при отсутствии обнаруживаемых методом рентгеновской дифракции ферритовых фаз. Таким образом, золь-гель-технология обеспечивает размеры кристаллических зерен ферритов 10 нм и менее без применения дополнительных мер.

Цель работы — исследование формы и размеров коллоидных частиц оксида железа и диоксида кремния, полученных одно- и двухстадийным способом, анализ влияния технологических условий получения образцов на их магнитные характеристики.

Описание технологии получения экспериментальных образцов и методов анализа их характеристик

Коллоидные частицы на основе оксида железа и диоксида кремния получали двумя способами. *Двухстадийный синтез* аналогичен процессу, описанному в работе [4] и состоит из следующих основных операций:

- приготовление золя тетраэтоксисилана (ТЭОС) на основе изопропилового спирта;
- добавление водного раствора аммиака;
- сушка при комнатной температуре для удаления растворителя;
- термообработка при 300 °С;
- подготовка водного раствора солей железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- диспергирование порошка SiO_2 в растворе солей;

¹ Тераностика (англ. *theranostics*) — новое направление в медицине, в рамках которого изучается возможность сочетания диагностики и терапии.

- добавление водного раствора аммиака для осаждения оксида железа (Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$);
- растворение полученной суспензии в дистиллированной воде до требуемой концентрации.

Одностадийный синтез включал следующие технологические операции:

- подготовка водного раствора солей железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- добавление водного раствора аммиака для осаждения оксида железа (Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$);
- добавление ТЭОС;
- растворение полученной суспензии в дистиллированной воде до требуемой концентрации.

В настоящей работе исследовались форма и размеры коллоидных частиц, полученных одно- и двухстадийными способами, а также их магнитные свойства. Для реализации метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме сканирования использовался сканирующий зондовый микроскоп "ИНТЕГРА ТЕРМА" (производитель ЗАО "НТ-МДТ", Россия). Статические магнитные свойства изучали с помощью вибрационного магнитометра "Lake Shore 7410" (США). Потери электромагнитной энергии в слое, осажденном из коллоидного раствора, измеряли методом микрополосковой измерительной линии с использованием векторного анализатора "Rohde-Schwarz ZVA-20" (Германия) [5]. Кондуктометрия растворов во внешнем магнитном поле была выполнена с применением оригинальной измерительной ячейки и LCR-метра "E7-20" (ОАО "МНИПИ", Беларусь).

Экспериментальные результаты

Синтез коллоидных частиц оксида железа золь-гель-методом сопровождается формированием многофазной структуры, включающей магнетит и маггемит. Как было показано в работе [4], применение метода рентгеновской дифракции для анализа фазового состава образцов не позволяет выделить фазы Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по причине малых различий их рентгенограмм (рис. 1). Для решения данной задачи был использован метод комбинационного рассеяния света. Авторы работы [6] установили, что при отсутствии внешней оболочки частицы оксида железа претерпевают фазовое превращение из магнетита и маггемита в гематит, что сопровождается изменением магнитных свойств (рис. 2).

Результаты исследования коллоидных частиц, полученные авторами работ [4] и [6], позволили оценить средний размер кристаллитов оксида железа на основании расчета по формуле Шеррера—Дебая и анализа литературных данных о положении полос рамановских сдвигов, приписываемых фононам с симметрией A_{1g} . Повышение мощности лазерного облучения приводит к завершению фа-

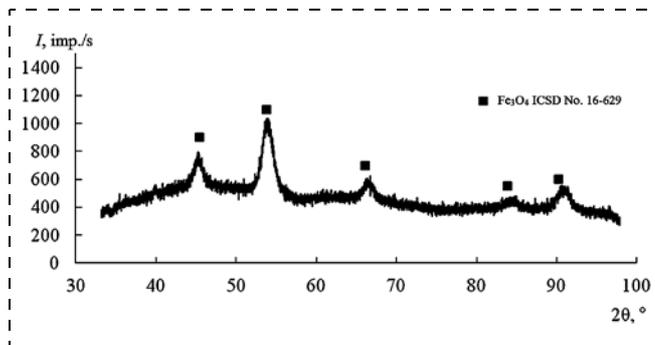


Рис. 1. Рентгенограмма высушенного осадка коллоидного раствора, полученного на основе золя с 30 об. % ТЭОС [4]

Fig. 1. The X-ray pattern of the dried precipitate of the colloidal solution obtained through the sol with 30 vol. % of TEOS [4]

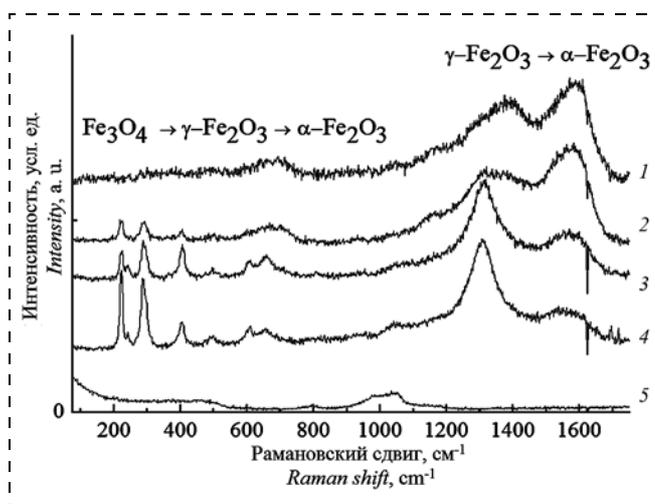


Рис. 2. Рамановские спектры слоя, не содержащего SiO_2 , полученные при различной мощности лазерного излучения: 1 — $P = 0,85$ мВт, 2 — $P = 1,0$ мВт, 3 — $P = 1,2$ мВт, 4 — $P = 2,0$ мВт, 5 — спектр подложки (ситалл) [6]

Fig. 2. Raman spectra of a layer not containing SiO_2 , obtained at various laser power: 1 — $P = 0,85$ mW, 2 — $P = 1,0$ mW, 3 — $P = 1,2$ mW, 4 — $P = 2,0$ mW, 5 — the spectrum of the substrate (glass-ceramics) [6]

зового превращения и формированию нанокристаллического гематита. Полученное значение составляет менее 10 нм и позволяет говорить о суперпарамагнитном характере магнитных свойств коллоидных частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$. Однако наличие слабомангнитных включений гематита может существенно изменять магнитные свойства частиц, снижая удельный магнитный момент и повышая коэрцитивную силу. Кроме того, магнитостатическое взаимодействие отдельных частиц оксида железа может обуславливать ферромагнитные свойства образцов [7].

Магнитные свойства коллоидных частиц исследовали методом измерения нелинейной компоненты намагниченности в продольном электромагнитном поле M_2 [8]. В отличие от метода вибрационной магнитометрии, данный метод анализа

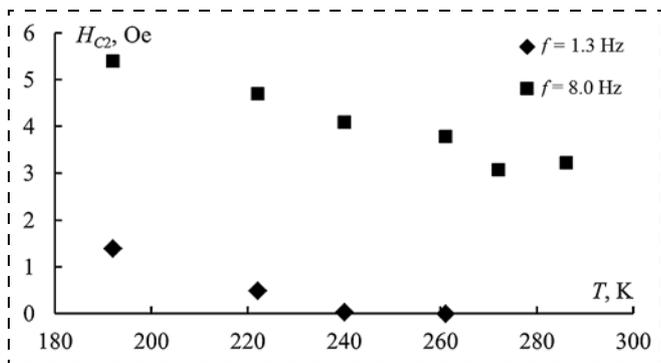


Рис. 3. Температурная зависимость коэрцитивной силы H_{C2} коллоидных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ при различных частотах развертки и амплитуде переменного сигнала 19,5 Э

Fig. 3. Temperature dependence of the coercive force H_{C2} of the colloidal particles $Fe_mO_n-SiO_2$ at different scanning frequencies and amplitude of the AC signal 19,5 Э

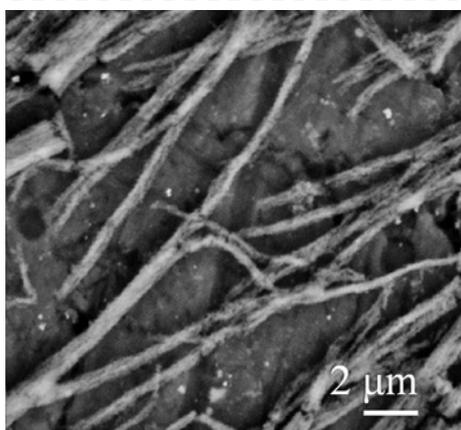


Рис. 4. РЭМ-изображение линейных агрегатов из частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ [9]

Fig. 4. SEM-image of the linear aggregates of $Fe_mO_n-SiO_2$ particles [9]

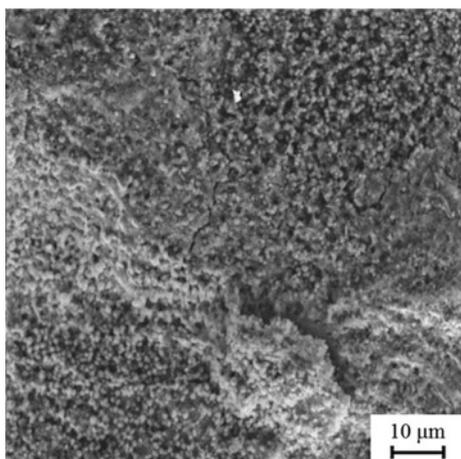


Рис. 5. РЭМ-изображение слоя, осажденного из раствора на основе золя с 10 об. % ТЭОС (концентрация Fe_mO_n равна 0,3 ммоль/л) [6]

Fig. 5. SEM-image of the layer deposited from the solution on the basis of the sol with 10 vol. % of TEOS (Fe_mO_n concentration is 0,3 mmol/liter) [6]

магнитного состояния позволяет исследовать коллоидные частицы непосредственно в растворе (без высушивания). При этом значение коэрцитивной силы, полученное данным методом, близко к значению, полученному методом вибрационной магнитометрии [4]. При уменьшении частоты сканирования медленно меняющегося внешнего магнитного поля с 8,0 до 1,3 Гц наблюдается переход частиц в суперпарамагнитное состояние (рис. 3).

В отличие от наночастиц оксида железа в инертной оболочке, предотвращающей необратимую агрегацию частиц при воздействии внешнего магнитного поля, коллоидные частицы $Fe_mO_n-SiO_2$, полученные двухстадийным способом, формируют устойчивые протяженные агрегаты. Микрофотографии слоев, осажденных из коллоидных растворов при воздействии внешнего магнитного поля, представлены на рис. 4 [9].

Технологические параметры получения коллоидных частиц (состав исходного раствора, концентрация, температура и продолжительность термообработки) определяют структуру и магнитные характеристики образцов. Как было показано в работе [6], соотношение между ТЭОС и изопропиловым спиртом при приготовлении порошка диоксида кремния позволяет контролировать дисперсность получаемых коллоидных частиц. Из литературных данных известно, что частотные характеристики потерь электромагнитной энергии в микроволновом диапазоне зависят от толщины слоя материала и его гранулометрического состава. В работе [10] приведены данные по радиопоглощающим свойствам композитного материала на основе нанокристаллического магнетита и нату-

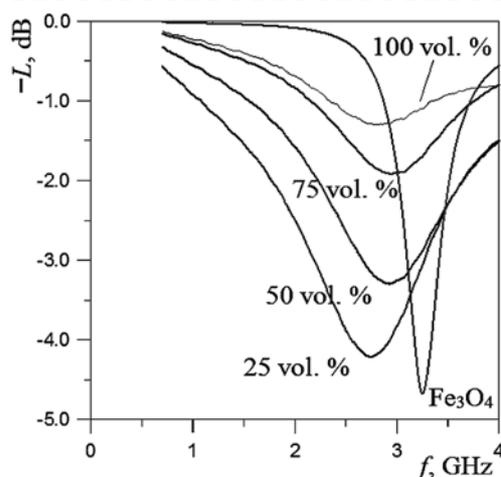


Рис. 6. Частотная зависимость потерь в слое $Fe_mO_n-SiO_2$ при различной объемной концентрации ТЭОС и эталонного порошка магнетита

Fig. 6. The frequency dependence of the losses in the $Fe_mO_n-SiO_2$ layer with the different volume concentration of TEOS and the reference magnetite powder

рального каучука. Как видно из микрофотографии (рис. 5), при 10 об. % ТЭОС в растворе, используемом для получения диоксида кремния, слой $Fe_mO_n-SiO_2$ обладает однородной мелкодисперсной структурой.

При уменьшении содержания ТЭОС в растворе с 75 до 25 об. % максимум потерь электромагнитной энергии смещается приблизительно на 0,25 ГГц, а значение потерь повышается на 2 дБ при неизменной толщине слоя (~1 мм). Частотная зависимость магнитных потерь, полученная методом микрополосковой линии, приведена на рис. 6.

Для наблюдения процессов агрегации коллоидных частиц при воздействии внешнего постоянного магнитного поля в работе [11] использован метод кондуктометрии раствора. Из-за формирования устойчивых протяженных агрегатов магнитных частиц после снятия внешнего воздействия полного восстановления значения сопротивления не происходит. На рис. 7 представлены временные зависимости сопротивления растворов при воздействии внешнего магнитного поля различной напряженности (время воздействия — 180 с).

Как было сказано выше, изменение соотношения ТЭОС и изопропилового спирта в растворе для приготовления высокодисперсного диоксида кремния приводит к изменению магнитных свойств конечного продукта синтеза, что, по-видимому, вызвано изменением условий адсорбции оксида железа на частицах диоксида кремния. В работе [11] получены данные по влиянию объемного содержания ТЭОС в растворе на относительное изменение сопротивления при воздействии внешнего магнитного поля напряженностью 500 А/м. Как видно из рис. 8, наибольшее значение $\Delta R/R_0$ соответствует содержанию ТЭОС 60...70 об. %.

Для объяснения полученных результатов была измерена удельная площадь поверхности методом тепловой десорбции азота [4]. Было установлено, что с повышением содержания ТЭОС удельная площадь поверхности возрастает (рис. 9), что позволяет предположить механизм изменения магнитных свойств.

При использовании в процессе синтеза коллоида двухстадийным способом высокодисперсного диоксида кремния с большей удельной площадью поверхности должны формироваться частицы оксида железа с большим средним размером. Для проверки этого предположения авторы работы [6] проанализировали изменение значения рамановского сдвига для полосы, приписываемой колебаниям $A_{1g} \alpha-Fe_2O_3$, при повышении объемного содержания ТЭОС в растворе. Как видно из рис. 10, с ростом содержания ТЭОС значение рамановского сдвига приближается к значению, характерному для объемного кристалла гематита.

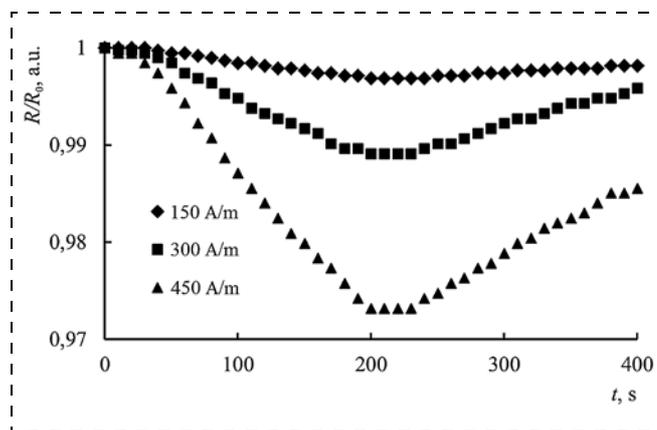


Рис. 7. Зависимость сопротивления от времени при различной напряженности магнитного поля [11]

Fig. 7. Dependence of the resistance from time at different magnetic field intensity [11]

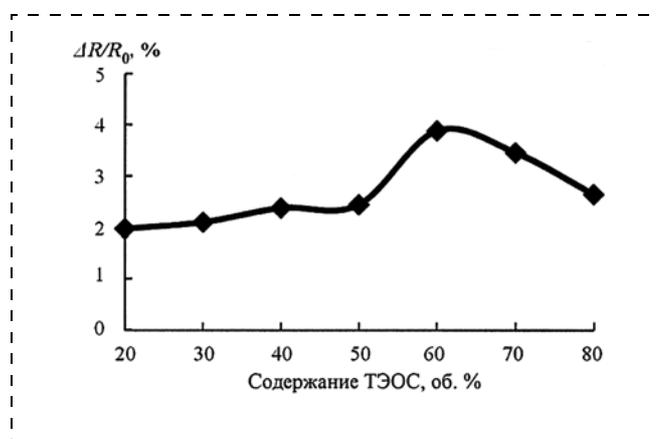


Рис. 8. Зависимости относительного изменения сопротивления растворов $\Delta R/R_0$ от состава исходного золь [11]

Fig. 8. Dependences of the relative change in resistance of $\Delta R/R_0$ solutions on the composition of the starting sol [11]

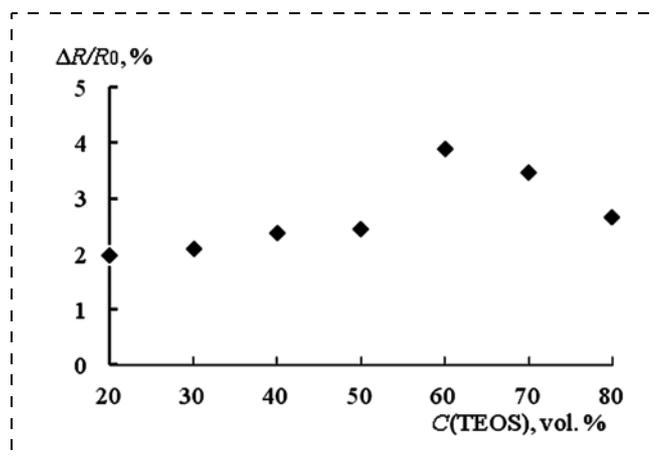


Рис. 9. Зависимость удельной площади поверхности от объемного содержания ТЭОС в исходном растворе [4]

Fig. 9. Dependence of the specific surface area on the volume content of TEOS in the starting solution [4]

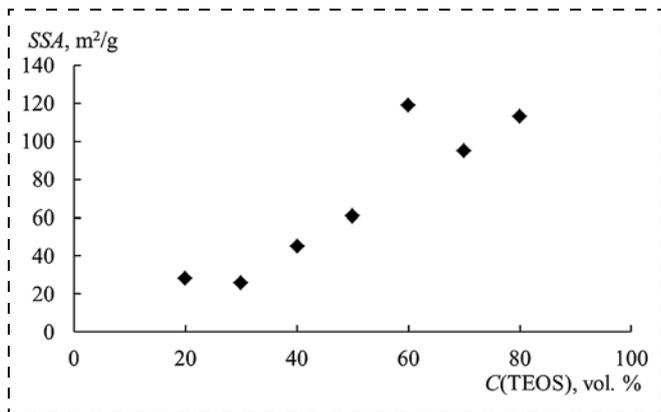


Рис. 10. Зависимость полосы, приписываемой колебаниям A_{1g} α - Fe_2O_3 , от содержания ТЭОС в исходном растворе [6]

Fig. 10. The dependence of the band ascribed to fluctuations of A_{1g} α - Fe_2O_3 , in content of TEOS in the starting solution [6]

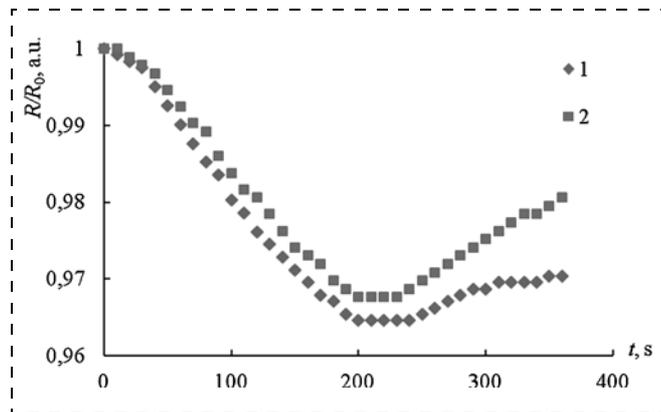


Рис. 11. Временная зависимость сопротивления коллоидных растворов, полученных одно- и двухстадийным способами при воздействии магнитного поля напряженностью 500 А/м

Fig. 11. Time dependence of the resistance of colloidal solutions obtained by one- and two-step process when they exposed to a magnetic field of 500 A/m

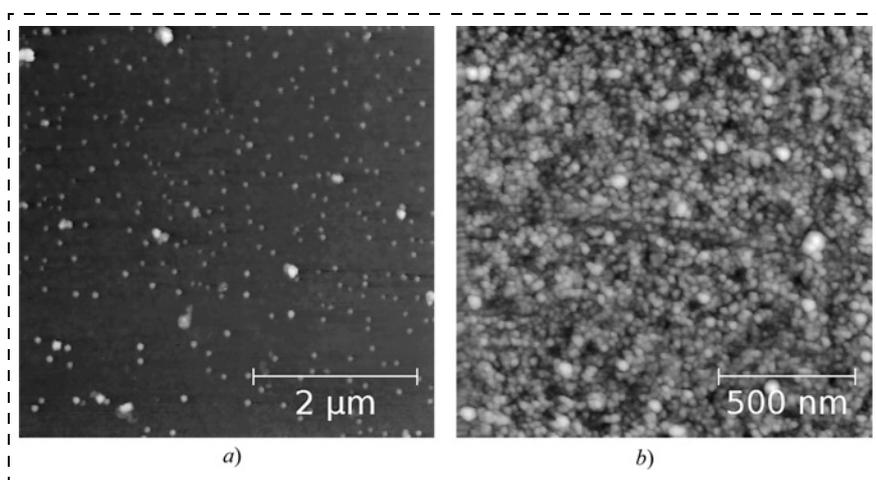


Рис. 12. АСМ-изображения слоев, осажденных из коллоидных растворов, полученных одностадийным (а) и двухстадийным (б) способами

Fig. 12. AFM images of the layers deposited from a colloidal solution, obtained by one-stage (a) and a two-step (b) methods

Одностадийный синтез коллоидных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ более прост и предполагает осаждение инертной оболочки из диоксида кремния на поверхности частиц оксида железа. Для оценки влияния технологии получения коллоидных частиц на их агрегативную устойчивость был использован метод кондуктометрии. Как видно из рис. 11, сопротивление раствора, полученного одностадийным методом, после выключения внешнего поля изменяется практически линейно.

Анализ формы и размеров коллоидных частиц методом АСМ показал близкие значения средне-

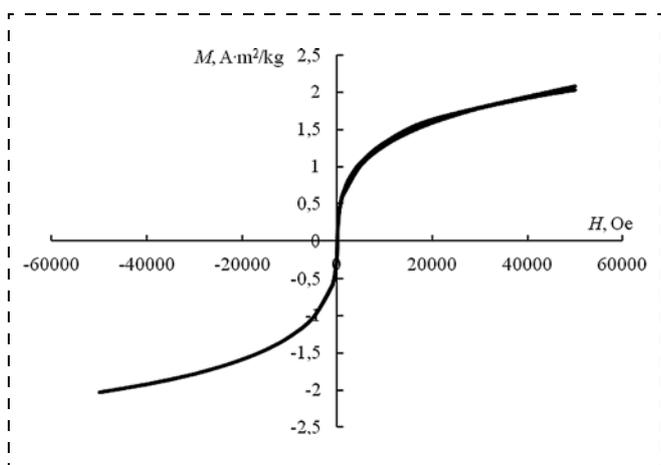


Рис. 13. Кривые намагничивания сухого остатка из коллоидного раствора, полученного двухстадийным способом [4]

Fig. 13. The magnetization curves of the dry residue of the colloidal solution obtained by two-step method [4]

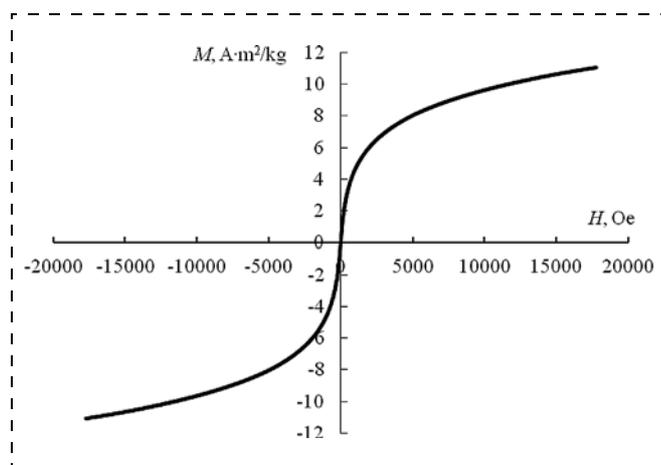


Рис. 14. Кривые намагничивания сухого остатка из коллоидного раствора, полученного одностадийным способом

Fig. 14. The magnetization curves of the dry residue of the colloidal solution obtained by one-step method

го диаметра (~10...20 нм), а также отсутствие крупных агрегатов в осажденном из раствора слое в случае применения одностадийного способа получения (рис. 12).

Результаты измерения статических магнитных свойств коллоидных частиц, синтезированных двухстадийным способом, представлены на рис. 13 [4]. Расчетное значение удельного магнитного момента насыщения, полученное в предположении об однофазной структуре частиц оксида железа (только магнетит), втрое выше полученного экспериментально. Подобный результат можно объяснить наличием слабомагнитных включений и фаз с меньшей намагниченностью насыщения (маггемит и гематит), что также обуславливает очень большие значения полей насыщения (до 20 кЭ).

Кривая намагничивания коллоидных частиц, полученных по одностадийному способу, отличается вчетверо меньшим значением поля насыщения (около 5000 Э) и существенно большим значением удельного магнитного момента насыщения (2,1 и 11,0 А·м²/кг соответственно, рис. 14). Можно предположить, что в данном случае частицы оксида железа близки по составу магнетиту.

Заключение

Проведенные исследования показали возможность получения коллоидных частиц Fe_mO_n—SiO₂ при использовании одно- и двухстадийного синтеза. При двухстадийном синтезе можно управлять магнитными характеристиками коллоидных частиц, варьируя технологические параметры процесса получения высокодисперсного диоксида кремния. Полученные коллоидные частицы характеризуются наличием остаточного магнитного момента, что обуславливает формирование устойчивых протяженных агрегатов при приложении постоянного магнитного поля. Одностадийный способ позволяет получить более устойчивый к агрегации водный коллоидный раствор частиц оксида железа в оболочке из диоксида кремния.

Удельный магнитный момент частиц, полученных одностадийным синтезом, более чем в 5 раз выше, чем у частиц, синтезированных двухстадийным способом, а напряженность магнитного поля насыщения в 200 раз ниже. Различие в магнитных свойствах частиц при близких значениях среднего размера (10...20 нм) может объясняться наличием слабомагнитных включений в частицах оксида железа без оболочки из диоксида кремния. Экспериментальные образцы наночастиц Fe_mO_n—SiO₂ обладают контрастирующей способностью для МРТ и управляются внешним магнитным полем, что открывает перспективы их применения в тераностике.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований сотрудникам ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Центра диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники и Центра "Инновационные технологии композитных наноматериалов" Научного парка СПбГУ, а также Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова.

Работа частично поддержана РФФИ, грант № 14-03-31534.

Список литературы

1. **Гареев К. Г., Лучинин В. В., Мошников В. А.** Магнитные наноматериалы, получаемые химическими методами // Биотехносфера. 2013. № 5 (29). С. 2—13.
2. **Гареев К. Г., Грачева И. Е., Казанцева Н. Е.** и др. Исследование продуктов золь-гель-процессов в многокомпонентных оксидных системах, протекающих с образованием магнитных нанокомпозитов // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 10. С. 5—10.
3. **Гареев К. Г., Грачева И. Е., Мошников В. А.** Золь-гель-технологии направленного синтеза нанокомпозитов на основе наноразмерных магнитных частиц в порах изолирующей диэлектрической матрицы // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 2. С. 9—14.
4. **Гареев К. Г.** Коллоидные наночастицы на основе диоксида кремния с оболочкой оксида железа для биомедицины // Биотехносфера. 2014. № 6 (36). С. 31—34.
5. **Lutsev L. V., Kazantseva N. E., Tchmutin I. A.** et al. Dielectric and Magnetic Losses of Microwave Electromagnetic Radiation in Granular Structures with Ferromagnetic Nanoparticles // Journal of Physics: Condensed Matter. 2003. Vol. 15, N. 22. P. 3665—3681.
6. **Альмяшев В. И., Гареев К. Г., Ионин С. А.** и др. Исследование структуры, элементного и фазового состава композитных слоев Fe₃O₄—SiO₂ методами растровой электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и тепловой десорбции азота // ФТТ. 2014. Т. 56, вып. 11. С. 2086—2090.
7. **Rudnev V., Ustinov A., Lukiyanichuk I.** et al. Magnetic Properties of Plasma Electrolytic Iron-Containing Oxide Coatings on Aluminum and Simulation of Demagnetizing Process // Sol. St. Phen. 2011. Vol. 289. P. 168—169.
8. **Ryzhov V. A., Lazuta A. V., Molkanov P. L.** et al. Comparative Study of Heterogeneous Magnetic State above T_c in La_{0,82}Sr_{0,18}CoO₃ Cobaltite and La_{0,83}Sr_{0,17}MnO₃ Manganite // J. of Magn. and Magn. Mat. 2012. Vol. 524. P. 3432—3436.
9. **Кононова И. Е., Гареев К. Г., Мошников В. А.** и др. Самосборка фрактальных агрегатов системы магнетит—диоксид кремния в постоянном магнитном поле // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 75—81.
10. **Kong I., Ahmad S. H., Abdullah M. H.** et al. Magnetic and microwave absorbing properties of magnetite-thermoplastic natural rubber nanocomposites // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. Vol. 322. P. 3401—3409.
11. **Гареев К. Г.** Структура и магнитные свойства композитов на основе нанокристаллических ферритных фаз, получаемых золь-гель-методом // Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ. 2014. № 3. С. 3—7.

Synthesis and Study of the Colloidal Nanoparticles Based on Iron Oxide and Silica with Controlled Magnetic Properties

The biocompatible colloidal magnetic nanoparticles are widely used in various medical applications, including targeted drug delivery, nuclear magnetic resonance imaging and catheter vascular embolization. The main problems being solved are the aggregative stability, magnetite oxidation (phase transition to maghemite and hematite) and cytotoxicity. There are several ways to obtain the required properties of the colloids and one of them is the chemical synthesis based on the sol-gel process. This technique allows us to reach high stability and narrow size distribution of the nanoparticles. In the present work the iron oxide and silica based colloids obtained by one- and two-stage techniques were studied by means of atomic force microscopy, vibrating sample magnetometry and conductometry. The influence of the technological parameters on the structure and magnetic properties of the colloids, synthesized by both methods, was analyzed. Medical application of the obtained nanoparticles as "theranostics" agents is suggested. The final recommendations concerning the use of one of the approaches (one- or two-stage process) depends on the biocompatibility of the colloids, which will be the subject of the future research.

Keywords: colloidal nanoparticles, magnetic composite, biomedicine, "theranostics", sol-gel method, iron oxide, silica, atomic force microscopy, vibrating sample magnetometry, conductometry

Introduction

The magnetic suspensions obtained by chemical methods are used to seal the shafts, as a cooling agent in the composition of the anti-friction materials. In medicine, the colloidal particles based on iron oxide are used in magnetic resonance tomography (MRT) (for contrast), in the hyperthermic therapy and for targeted drug delivery [1]. This suggests that the object of study as a promising means of theranostics¹. A wide range of applications gives the need for obtaining of particles with corresponding characteristics (size, relative saturation magnetic moment, the presence of chemically and biologically inert shell and others).

The promising technology for obtaining of the colloidal particles with controlled properties is the sol-gel process, which is directed towards the change of the structure and magnetic properties of composites by varying of the synthesis conditions (composition and concentration of the solution, temperature and duration of the heat treatment).

The sol-gel process can be used for synthesis of the bulk nanostructured materials based on amorphous matrix of silicon dioxide with encapsulated particles of oxides of 3d-metals and spinel ferrites [2, 3]. In [2], the results of measurements of the magnetization curves of samples annealed at 600 °C and having ferromagnetic properties in the absence of X-ray detectable diffraction of the ferrite phase are given. Thus, the sol-gel technology provides a ferrite crystal grain size of 10 nm or less without any additional measures.

The objective of the research is study of the shape and size of the colloid particles of iron oxide and silicon dioxide derived by single and two-step methods, analysis of the influence of the processing conditions on samples' preparation, their magnetic characteristics.

¹ Theranostics — a new direction in medicine, which studies the possibility of a combination of diagnosis and therapy.

Description of the technology for obtaining of the experimental samples and analysis of their characteristics

The colloidal particles of iron oxide and silicon dioxide were prepared in two ways. *The two-step synthesis* is analogous to the process [4], it consists of the basic operations:

- preparing of tetraethoxysilane sol (TEOS) based on isopropyl alcohol;
- addition of the aqueous solution of ammonia;
- drying at room temperature to remove the solvent;
- heat treatment at 300 °C;
- preparation of an aqueous solution of iron salts ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- dispersing of SiO_2 powder in the solution of salts;
- adding of the aqueous ammonia to precipitate the iron oxide (Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$);
- dissolution of suspension in distilled water to the desired concentration.

One-step synthesis includes the following operations:

- preparation of aqueous solution of the iron salts ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- adding of aqueous ammonia to precipitate the iron oxide (Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$);
- adding of TEOS;
- dissolution of suspension in distilled water to the desired concentration.

This study was investigated the shape and size of the colloid particles obtained by one- and two-step processes and their magnetic properties. For implementation of the atomic force microscopy (AFM) in tapping mode of scanning, the scanning probe microscope "INTEGRA THERMO" (JSC "NT-MDT", Russia) was used. The static magnetic properties were studied using a vibrating magnetometer "Lake Shore 7410" (USA). Electromagnetic energy losses in the layer deposited from a colloidal solution, was measured by the microstrip measuring

line using vector analyzer "Rohde Schwarz-ZVA-20" (Germany) [5]. Conductometry of the solutions in an external magnetic field is carried out using the original measuring cell and LCR-meter "E7-20" (JSC "MNIPI", Republic of Belarus).

Experimental Results

Sol-gel synthesis of the colloidal particles of the iron oxide is accompanied by formation of a multiphase structure consisting of magnetite and maghemite. As shown in [4], use of the X-ray diffraction for analysis of phase composition of the samples does not allow to allocate the phase of Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, due to small differences in their X-ray patterns (fig. 1). To solve a problem we used the method of Raman scattering. The authors have found [6] that in the absence of an outer shell, the iron oxide particles undergo phase transformation of magnetite and maghemite to hematite, which is accompanied by a change in the magnetic properties (fig. 2).

Results of study of the colloidal particles [4, 6] allow to estimate the average size of the iron oxide crystallites based on the calculation of the Debye-Scherrer formula and analysis of the published data on the situation of bands of the Raman shifts attributed to the phonons with A_{1g} symmetry. Increasing the power of laser irradiation leads to complete phase transformation and formation of the nanocrystalline hematite. The resulting value is less than 10 nm and allows to speak about the nature of the magnetic properties of the superparamagnetic colloidal particles $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$. However, presence of the low magnetic inclusions of hematite can change the magnetic properties of the particles, reducing the specific magnetic moment and enhancing the coercive force. Furthermore, the magnetostatic interaction between the individual iron oxide particles may cause the ferromagnetic properties of the specimens [7].

The magnetic properties of the colloidal particles were studied by measuring of the nonlinear component of the magnetization in the longitudinal electromagnetic field M_2 [8]. Unlike to vibration magnetometry, the given analysis method of the magnetic state study allows to study the colloidal particles directly in the solution (without drying). In addition to the above the value of the coercive force obtained by this method is close to the obtained with a vibration magnetometer [4]. By reducing the frequency of scanning of a slowly varying external magnetic field from 8,0 to 1,3 Hz there is a transfer observed of the particles into the superparamagnetic state (fig. 3).

In contrast to iron oxide particles in an inert shell, preventing irreversible aggregation of the particles under the influence of an external magnetic field, the colloidal particles $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, obtained by two step process form stable extended aggregates. The micro-

photographs of the layers deposited from colloidal solutions exposed to an external magnetic field are shown in fig. 4 [9].

The technological parameters for obtaining of the colloidal particles (the composition of the raw solution, concentration, temperature and duration of heat treatment) define the structure and magnetic properties of the samples. As shown in [6], the ratio between TEOS and isopropyl alcohol in the preparation of silica powder allows to control the dispersivity of colloid particles. From the literature it is known that the frequency characteristics of the electromagnetic energy losses in the microwave frequency range depend on the thickness of the material and its grain-size distribution. In [10], the data on the microwave properties of the composite material based on nanocrystalline magnetite and natural rubber are given. As seen from the microphotograph (fig. 5), $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ layer has a uniform fine structure at 10 vol. % TEOS in a solution to obtain a silica.

When reducing the content of TEOS in a solution from 75 to 25 vol. %, the maximum losses of electromagnetic energy shifts by approximately to 0,25 GHz, and the loss value increases by 2 dB at a constant layer thickness (about 1 mm). The frequency dependence of the magnetic losses obtained by the microstrip line is shown in fig. 6.

To observe the aggregation of colloidal particles when they exposing to an external constant magnetic field, the method of solution conductometry was used in [11]. Due to formation of the stable aggregates of elongated magnetic particles after removal of the external force, the restoration of the full value of the resistance does not occurs. Fig. 7 shows the time dependence of the resistance of solutions under the influence of external magnetic fields of the different strength (impact — 180 s).

As it was said, the change of TEOS ratio and isopropyl alcohol in a solution for preparing of the finely-dispersed silicone dioxide leads to a change in the magnetic properties of the final product, which is apparently caused by a change of adsorption conditions of iron oxide on silicon dioxide particles. In [11], the data were obtained on the affection of the volume content of TEOS in a solution on the relative change in resistance when it exposed to an external magnetic field of 500 A/m. As can be seen from fig. 8, the greatest value of $\Delta R/R_0$ corresponds to the content of TEOS of 60...70 vol. %.

To explain the obtained results, a specific surface area of thermal desorption of nitrogen [4] was measured. It is found that with increasing of TEOS content, the specific surface area increases (fig. 9), suggesting the mechanism of changes of the magnetic properties.

When the two-step process of colloidal silicon dioxide synthesis with a large specific surface is used in the colloid area, it should form the iron oxide particles having a larger average size. To test the hypothesis, the authors [6] analyzed the changes in the Raman shift for

the band attributed to the fluctuations $A_{1g} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, with an increase in the volume content of the TEOS solution. As can be seen from fig. 10, the Raman shift approaches the value characteristic of bulk crystal hematite with an increase in the content of TEOS.

The one-step synthesis of colloidal particles $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ is simpler and involves inert blanket deposition of silicon dioxide on the surface of the iron oxide particles. The conductometry was used to assess the impact of technology of colloidal particles obtainment on their aggregative stability. As can be seen from fig. 11, the resistance of the solution obtained by one-stage method, after switching off of the external field varies almost linearly.

ACM-analyze of the shape and sizes of the colloid particles showed similar values of the mean diameter ($\sim 10\text{...}20$ nm), as well as the absence of large aggregates in the layer deposited from the solution in case of the one-step preparation process (fig. 12).

The measurement results of the static magnetic properties of the colloidal particles; synthesized by the two-stage method is shown in fig. 13 [4]. The estimated value of the specific magnetic moment of saturation, obtained in the assumption of a single-phase structure of the particles of iron oxide (magnetite only), three times higher than the experimental value. The result can be explained by presence of the weakly magnetic inclusions and phases with the lower saturation magnetization (maghemite and hematite), which also leads to very high values of the saturation fields (up to 20 kOe).

The magnetization curve of colloidal particles obtained by a one-step method differs by four smaller saturation field (about 5,000 Oe) and significantly higher specific magnetic saturation moment ($2,1 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ and $11,0 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, respectively, fig. 14). We can assume that in this case the iron oxide particles similar in composition to the magnetite.

Conclusion

The studies have shown the possibility of obtaining of the colloidal particles $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ in one- and two-step synthesis. In the two-step synthesis, you can control the magnetic characteristics of the colloidal particles by varying the process parameters of the produced fumed silicon dioxide. The obtained colloidal particles are characterized by presence of the residual magnetic moment, which causes formation of the stable extended aggregates upon the application of a constant magnetic field. The one-step method provides a more stable aqueous colloidal solution of iron oxide particles in a coating of silica to aggregation.

The specific magnetic moment of the particles obtained by one-stage synthesis, is more than 5 times higher than that of the particles synthesized by the two-stages process, and the intensity of the magnetic field saturation is 200 times lower. The difference in the

magnetic properties of the particles at the similar values of the average size ($10\text{...}20$ nm) can be explained by the presence of the weakly magnetic inclusions in uncoated iron oxide particles of silicon dioxide. The experimental samples of $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ nanoparticles have the contrasting capacity for magnetic resonance tomography and can be managed by an external magnetic field, which opens up prospects for their use in theranostics.

The authors are grateful to the staff of the Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, the Center for diagnostics of the functional materials for medicine, pharmacology and nanoelectronics and the Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials of the Saint-Petersburg State University Research Park, Konstantinov St. Petersburg Institute of Nuclear Physics for their assistance in the research. This work was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research. Grant № 14-03-31534.

References

1. Gareev K. G., Luchinin V. V., Moshnikov V. A. Magnitnye nanomaterialy, poluchaemye khimicheskimi metodami (in Russian), *Biotekhnosfera*, 2013, no. 5 (29), pp. 2–13.
2. Gareev K. G., Gracheva I. E., Kazantseva N. E. et al. Issledovanie produktov zol'-gel' protsessov v mnogokomponentnykh oksidnykh sistemakh, protekayuschikh s obrazovaniem magnitnykh nanokompozitov (in Russian), *Nano- I mikrosistemnaya tekhnika*, 2012, no. 10, pp. 5–10.
3. Gareev K. G., Gracheva I. E., Moshnikov V. A. Zol'-gel' tekhnologii napravlenogo sinteza nanokompozitov na osnove nanorazmernykh magnitnykh chastits v porakh izoliruyushei dielektricheskoi matritsy (in Russian), *Nano- I mikrosistemnaya tekhnika*, 2013, no. 2, pp. 9–14.
4. Gareev K. G. Kolloidnye nanochastitsy na osnove dioksida kremniya s obolochkoi oksida zheleza dlya biomeditsiny (in Russian), *Biotekhnosfera*, 2014, no. 6 (36), pp. 31–34.
5. Lutsev L. V., Kazantseva N. E., Tchmutin I. A. et al. Dielectric and Magnetic Losses of Microwave Electromagnetic Radiation in Granular Structures with Ferromagnetic Nanoparticles, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, vol. 15, no. 22, pp. 3665–3681.
6. Al'myashev V. I., Gareev K. G., Ionin S. A., Levitskii V. S., Moshnikov V. A., Terukov E. I. Investigation of the Structure, Elemental and Phase Compositions of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ Composite Layers by Scanning Electron Microscopy, X-Ray Spectroscopy, and Thermal Nitrogen Desorption Methods, *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, no. 11, pp. 2155–2159.
7. Rudnev V., Ustinov A., Lukiyanchuk I. et al. Magnetic Properties of Plasma Electrolytic Iron-Containing Oxide Coatings on Aluminum and Simulation of Demagnetizing Process, *Solid State Phenomena*, 2011, vol. 289, pp. 168–169.
8. Ryzhov V. A., Lazuta A. V., Molkanov P. L. et al. Comparative Study of Heterogeneous Magnetic State above Tc in $\text{La}_{0,82}\text{Sr}_{0,18}\text{CoO}_3$ Cobaltite and $\text{La}_{0,83}\text{Sr}_{0,17}\text{MnO}_3$ Manganite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, vol. 324, pp. 3432–3436.
9. Kononova I. E., Gareev K. G., Moshnikov V. A., Al'myashev V. I., Kucherova O. V. Self-Assembly of Fractal Magnetite—Silica Aggregates in a Static Magnetic Field, *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, no. 1, pp. 68–74.
10. Kong I., Ahmad S. H., Abdullah M. H. et al. Magnetic and microwave absorbing properties of magnetite—thermoplastic natural rubber nanocomposites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, vol. 322, pp. 3401–3409.
11. Gareev K. G. Struktura i magnitnye svoystva kompozitov na osnove nanokristallicheskiy ferritnykh faz, poluchaemykh zol'-gel' metodom (in Russian), *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo elektrotekhnicheskogo universiteta LETI*, 2014, no. 3, pp. 3–7.

УДК 621.385.002

А. В. Афанасьев¹, канд. техн. наук, доцент, **В. А. Голубков**¹, аспирант,
В. А. Ильин¹, канд. физ.-мат. наук, доцент, **В. В. Лучинин**¹, д-р техн. наук, директор,
В. П. Пронин², доктор физ.-мат. наук, **А. В. Серков**¹, аспирант

¹ Федеральное государственное автономное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)", e-mail: ilyincmid@gmail.com, vavantess@mail.ru

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена"

МАТРИЧНЫЕ АВТОЭМИССИОННЫЕ КАТОДЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Поступила в редакцию 25.08.2015

Приведены результаты исследования матричных катодов с полевой эмиссией на основе гексагонального карбида кремния с наноструктурированной поверхностью. Катоды формировались по технологии, обеспечивающей двухуровневую иерархию морфологии: упорядоченный массив (матрица) микроразмерных эмиттеров с дополнительным наноразмерным структурированием их поверхности. Экспериментально исследованы вольт-амперные характеристики катодов с различным пространственным расположением и линейными размерами элементов, образующих матрицу микроэмиттеров.

Ключевые слова: карбид кремния, реактивное ионно-плазменное травление (РИПТ), полевая эмиссия, коэффициент усиления поля, матрица микроэмиттеров

Введение

Эффективные источники электронов с полевой эмиссией являются предметом интенсивных фундаментальных и технологических исследований вследствие их высокого потенциала для приложений в вакуумной микро- и наноэлектронике, вакуумной электронике ламп миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов, сверхкороткоимпульсной электронике и рентгеновской технике. Это обусловлено рядом их преимуществ по сравнению с традиционными термоэлектронными источниками электронов: более высокой энергетической эффективностью, большей яркостью, малыми временами отклика на изменения напряжения, способностью формировать интенсивные потоки электронов с высокой степенью направленности. Прогресс в этой области определяется, в первую очередь, новыми материалами для автоэмиссионных катодов и новыми техническими и технологическими решениями [1, 2].

Одним из перспективных материалов для автоэмиссионной электроники является широкозонный алмазоподобный полупроводник карбид кремния (SiC), имеющий высокие значения важнейших параметров: температуры Дебая; критической

напряженности поля лавинного пробоя; теплопроводности. Он характеризуется устойчивостью к температурным, химическим и радиационным воздействиям и обладает высокой механической прочностью. В работе [3] была описана технология автоэмиссионных структур на основе объемных кристаллов 6H- и 4H-SiC: N, включающая нелиитографическое формирование массивов микроэмиттеров с высокой (до $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$) поверхностной плотностью и наноразмерными вершинами. Исследования таких структур, проведенные по диодной схеме в сверхвысоком вакууме ($P = 10^{-9}$ мм рт. ст.), показали, что эмиссионные свойства карбидокремниевых многоострийных катодов слабо зависят от уровня вакуума в пределах ($10^{-6} \dots 10^{-9}$ мм рт. ст.), но существенно изменяются после вакуумной электрополевой очистки поверхности. Были получены высокие значения плотности тока эмиссии (более 10 А/см^2) и низкие значения напряженности электрического поля начала эмиссии (порядка 10 В/мкм). Однако такие катоды не имели высокой стабильности эмиссионных характеристик и не обладали требуемой для создания приборов воспроизводимостью параметров.

В работе [4] предложена технология карбидокремниевых катодов с полевой эмиссией, вклю-

чающая создание на поверхности пластин 4H—SiC: N нанопористого слоя путем электрохимического травления и последующего формирования матрицы микроэмиттеров фокусированным ионным пучком (FIB). Катоды характеризовались стабильной эмиссией электронов с плотностью тока до 6 А/см^2 в статическом режиме измерений по диодной схеме и напряженностью поля начала эмиссии $7,5 \text{ В/мкм}$. Очевидным недостатком предложенного решения является необходимость использования низкопроизводительной и дорогостоящей FIB-технологии, ограничивающей возможность группового производства катодов.

В настоящей работе приведены результаты наших исследований по разработке новой технологии формирования катодов с полевой эмиссией на основе объемного монокристаллического карбида кремния гексагональной модификации (6H—SiC), легированного азотом с $N_d - N_a = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Исследования направлены на решение задачи воспроизводимости и стабилизации характеристик катода за счет регулярности массива микроэмиттеров. Эмиссионными свойствами катода можно управлять как за счет формы и пространственного расположения микроэмиттеров в массиве, так и за счет изменения наноразмерной морфологии их поверхности.

Технология формирования матричных катодов на пластинах 6H—SiC

Структуры катодов формировались на монокристаллических пластинах 6H—SiC с электронным типом проводимости и удельным сопротивлением $5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ на плоскости (0001-С).

В качестве базовой технологии формирования катодов с полевой эмиссией использовался двухстадийный реактивного ионно-плазменного травления метод (РИПТ) во фторсодержащей среде,

реализованный на установке "Caroline PE15" с ИСП-источником плазмы.

Первая стадия включала формирование упорядоченных массивов микроэмиттеров в виде пьедесталов с размерами $\sim 10 \times 10 \text{ мкм}$ и $5 \times 5 \text{ мкм}$ и различной периодичностью. Вторая стадия — создание наноразмерной морфологии острейного типа на поверхностях пьедесталов, сформированных на первой стадии.

Для создания пьедесталов требуемых размеров использовали определенный режим РИПТ с фиксированными значениями тока катушки, мощности на антенне и на столе, напряжения автосмещения $U = 100 \text{ В}$. При фиксированных параметрах режима травления высота пьедесталов определяется только временем травления. В качестве примера их практической реализации на рис. 1 приведены РЭМ-изображения полученных периодических структур.

Технологический маршрут изготовления автоэмиссионного катода на основе n-SiC представлен на рис. 2 (см. четвертую сторону обложки). Перечисленные в подрисуночной подписи (рис. 2) операции можно сгруппировать следующим образом: 1, 2 — формирование базового линейного контакта; 3—7 — нанесение металла и фотолитография; 8 — РИПТ-формирование пьедесталов; 9 — нанесение слоя металла для второй стадии — создания наноразмерной морфологии острейного типа на поверхностях пьедесталов; 10 — РИПТ-формирование наноострий на поверхностях пьедесталов.

Металлы базового контакта наносили на обратную сторону пластины 6H—SiC из Ti- и Ni-мишеней магнетронным напылением. Подслой титана толщиной 15 нм обеспечивал хорошую адгезию. Толщина слоя никеля составляла $\approx 200 \text{ нм}$. Контакт вжигался на установке быстрого термического отжига "As One" при температуре $950 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин . Удельное контактное сопротивление составляло не более $10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

Металлическую маску для последующего РИПТ наносили на установке магнетронного напыления "Оратория-5". В качестве материала использовали Al с толщиной слоя 500 нм . После нанесения маскирующего слоя алюминия проводили операции фотолитографии.

На второй стадии РИПТ (рис. 3, а) на полученных пьедесталах формировался массив наноразмерных острий с поверхностной плотностью $\approx 5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Сформированные наноразмерные острия имели форму конуса с радиусом закругления $\approx 30 \text{ нм}$ и диаметром основания $\approx 300 \text{ нм}$ (рис. 3, б).

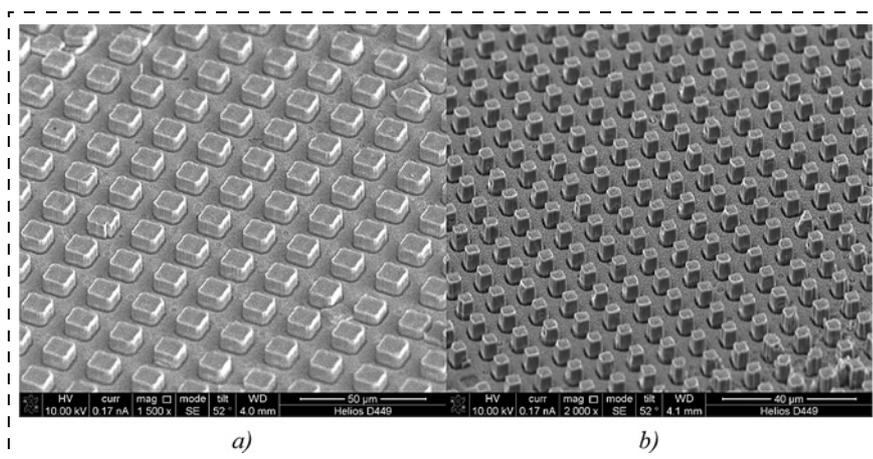


Рис. 1. РЭМ-изображения матриц микроэмиттеров: а — пьедесталы с линейным размером $10 \times 10 \text{ мкм}$, периодом 20 мкм и высотой 8 мкм ; б — пьедесталы с линейным размером $5 \times 5 \text{ мкм}$, периодом 10 мкм и высотой $8,5 \text{ мкм}$

Fig. 1. SEM-images of the microemitters matrices: а — pedestals with linear size of $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}$, period of $20 \text{ }\mu\text{m}$ and height of $8 \text{ }\mu\text{m}$; б — pedestals with linear size of $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}$, period of $10 \text{ }\mu\text{m}$ and height of $8,5 \text{ }\mu\text{m}$

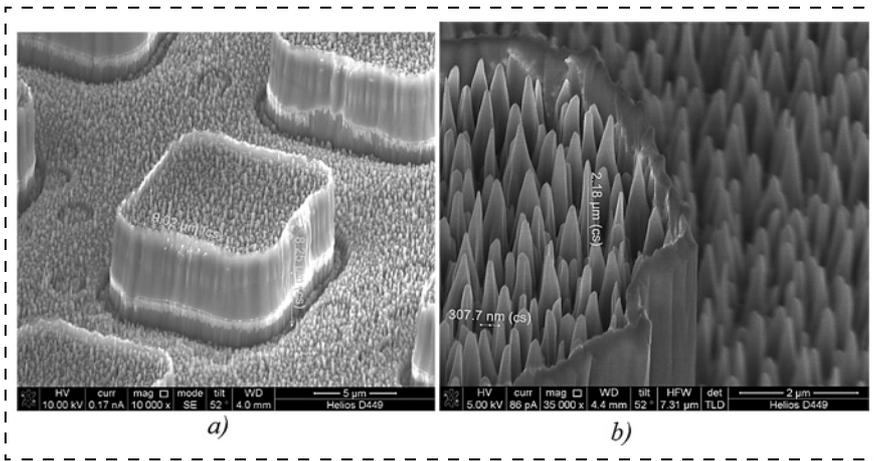


Рис. 3. РЭМ-изображение элементов 6H—SiC катодов: *a* — двухуровневая структура катода с размерами элемента матрицы (10×10) мкм; *b* — массив наноразмерных острий на поверхности пьедестала (высота острий ≤2 мкм, средний диаметр основания 300 нм)

Fig. 3. SEM-image of elements of the 6H—SiC cathodes: a — two-layer structure of the cathode with the sizes of the matrix element (10×10) μm; b — array of the nanoscale tips on the surface of the pedestal (height of the tips ≤2 μm, the average diameter of the base — 300 μm)

Описание измерительного стенда и ВАХ катодов с полевой эмиссией на основе SiC

В качестве основы измерительного стенда использовали универсальную сверхвысоковакуумную установку УСУ-4, обеспечивающую вакуум в рабочей камере порядка 10^{-9} мм. рт. ст. при длительной откачке и прогреве вакуумной камеры (рис. 4). Напряжение подавалось от источника питания ВС-22 (7 кВ), ток измеряли вольтметром В7-27. ВАХ измеряли на постоянном токе по диодной схеме. Ток цепи ограничивал высоковольтный резистор 60 кОм.

Вольт-амперные характеристики катода с полевой эмиссией сильно зависят от наличия и формы микронеоднородностей на его поверхности. Напряженность поля вблизи таких неоднородностей может существенно отличаться от средней напряженности поля, определяемой как отношение приложенного напряжения U к межэлектродному расстоянию d . Данное явление называется эффектом усиления поля на неоднородностях и количественно описывается коэффициентом усиления $\beta = E/(U/d)$, где E — напряженность поля вблизи неоднородности. Модель двухуровневой системы усиления описана в работе [5]. Коэффициент усиления одноуровневой системы определяется выражением

$$\beta = h/r + 3\cos(\theta),$$

где h — высота структуры; r — радиус закругления; θ — полярный угол.

Если $h \gg r$, то $\beta \approx h/r$. Исходя из этого для двухуровневой системы данное выражение будет иметь вид

$$\beta \cong \frac{h_1 h_2}{r_1 r_2}.$$

Таким образом, коэффициент усиления зависит от аспектных отношений пьедестала и острия. Не менее важным параметром, влияющим на коэффициент усиления и плотность тока, является поверхностная плотность микроэмиттеров, или их период при регулярном расположении. В работах [6] и [7] описан эффект электростатического экранирования поля, возникающий при тесном расположении большого числа элементов массива. Очевидно, коэффициент усиления одиночного микроэмиттера с двухуровневой иерархией морфологии будет выше, чем коэффициент усиления матрицы близкорасположенных микроэмиттеров. Это подтверждается серией экспериментов по измерению ВАХ структур с одним

уровнем усиления (только пьедесталов). Сформированные микроэмиттеры варьировали по высоте — от 6 до 18 мкм с шагом 6 мкм, период сохранялся постоянным. На рис. 5—7 представлены результаты эксперимента.

Межэлектродное расстояние d между анодом и катодом в процессе измерений составляло 50 мкм, площадь анода — $0,5 \text{ мм}^2$, вакуум — 10^{-10} мм рт. ст. Можно предположить, что при увеличении аспектного отношения отдельного элемента массива

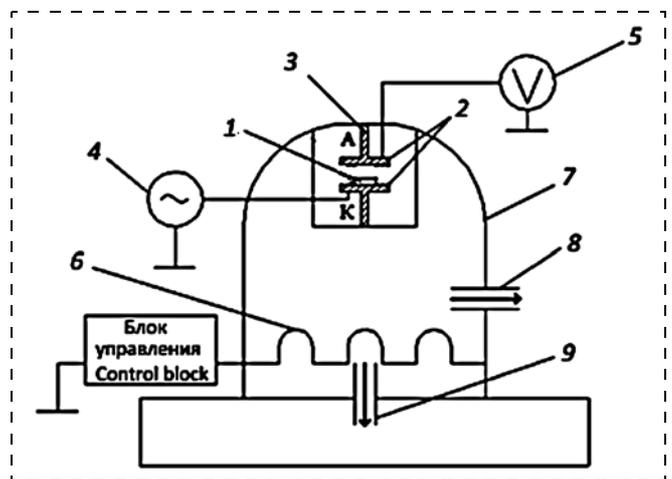


Рис. 4. Схематическое изображение установки УСУ-4: *1* — исследуемый образец; *2* — танталовые электроды; *3* — манипулятор; *4* — источник питания ВС-22; *5* — вольтметр В7-27; *6* — высоковольтные нагревательные спирали; *7* — вакуумная камера; *8* — откачка форвакуумным и цеолитовыми насосами для обеспечения предварительного и среднего вакуума; *9* — откачка магниторазрядным насосом для обеспечения высокого вакуума

Fig. 4. Schematic representation of the USU-4 installation: 1 — sample; 2 — tantalum electrodes; 3 — arm; 4 — power supply BC-22; 5 — voltmeter V7-27; 6 — high voltage heating coils; 7 — vacuum chamber; 8 — pumping by forevacuum and zeolite pumps for preliminary and medium vacuum; 9 — pumping by ion pump for high vacuum

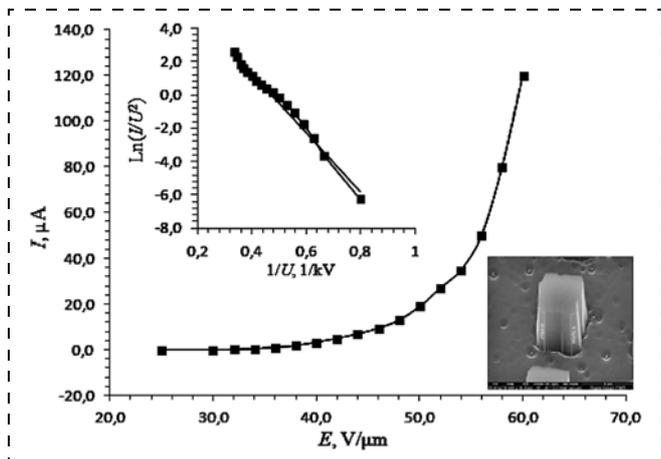


Рис. 5. ВАХ образца с высотой пьедесталов 6 мкм. На врезках: слева — ВАХ в координатах Фаулера—Нордгейма; справа — РЭМ-изображение пьедестала

Fig. 5. CVC of the sample with a height of pedestals of 6 μm . Insets: left — CVC in the coordinates of Fowler—Nordheim; right — SEM image of the pedestal

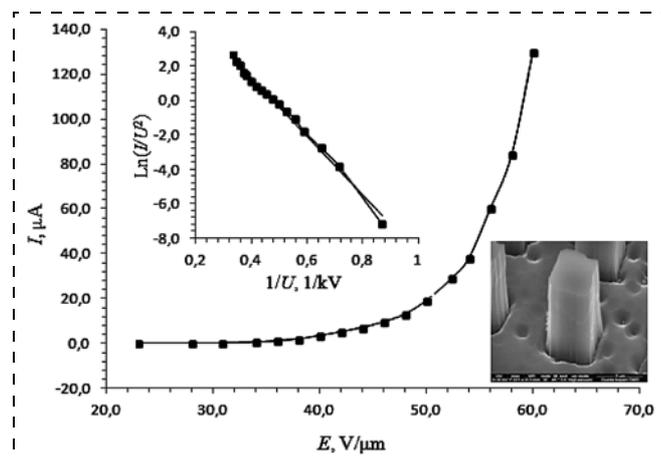


Рис. 6. ВАХ образца с высотой пьедесталов 12 мкм. На врезках: слева — ВАХ в координатах Фаулера—Нордгейма; справа — РЭМ-изображение пьедестала

Fig. 6. CVC of the sample with a height of pedestals of 12 μm . Insets: left — CVC in the coordinates of Fowler—Nordheim; right — SEM image of the pedestal

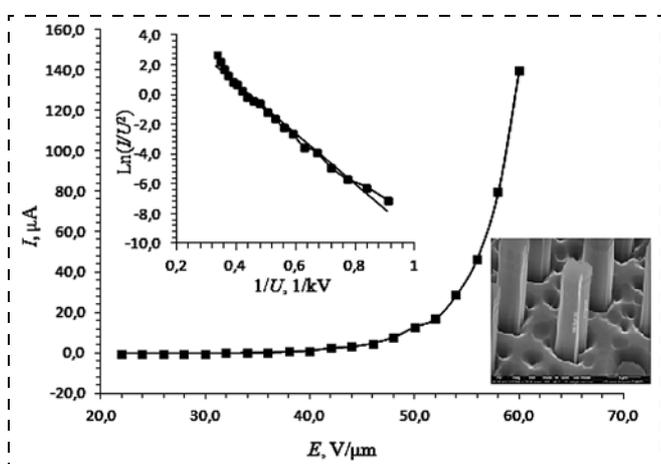


Рис. 7. ВАХ образца с высотой пьедесталов 18 мкм. На врезках: слева — ВАХ в координатах Фаулера—Нордгейма; справа — РЭМ-изображение пьедесталов

Fig. 7. CVC of the sample with a height of pedestals of 18 μm . Insets: left — CVC in the coordinates of Fowler—Nordheim; right — SEM image of the pedestals

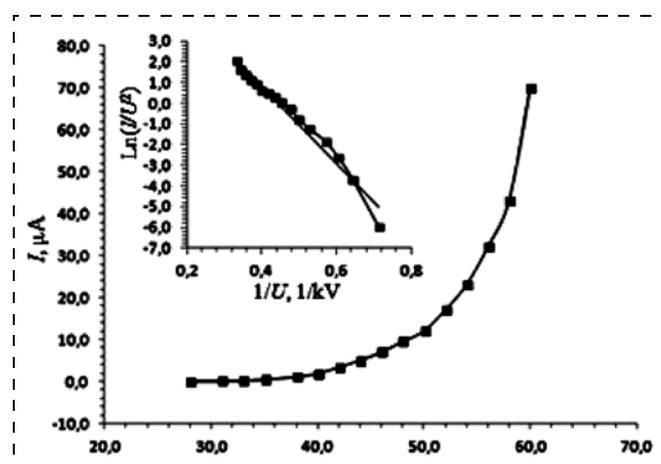


Рис. 8. ВАХ образца с высотой пьедесталов 3 мкм. На врезке ВАХ в координатах Фаулера—Нордгейма

Fig. 8. CVC of the sample with a height of pedestals of 3 μm . Insets: CVC in the coordinates of Fowler—Nordheim

эмиттеров должен вырасти и его (массива) коэффициент усиления. Однако, как видно из графиков, этого не происходит, что можно объяснить эффектом электростатического экранирования поля, который одинаков для всех трех измерений вследствие одинакового периода структур (расстояние между мезаструктурами ≈ 5 мкм).

Некоторые различия результатов можно объяснить погрешностью измерений (например, погрешность измерения расстояния "анод — катод" составляет ± 5 мкм). На рис. 8 приведена зависимость тока от напряженности электрического поля для мезаструктуры высотой 3 мкм.

Видно, что при уменьшении высоты пьедесталов с сохранением расстояния между ними увеличивается напряженность поля начала эмиссии и уменьшается ток эмиссии. Более общий вывод

состоит в том, что с точки зрения оптимизации коэффициента усиления и плотности тока следует учитывать отношение высоты отдельного пьедестала к расстоянию между соседними пьедесталами. Оптимизация этого отношения является задачей моделирования распределения поля и тока в структуре катода.

Была исследована ВАХ матричного 6Н—SiC катода с двухуровневой структурой усиления поля с геометрическими параметрами, выбранными исходя из наилучшего по приведенным выше данным соотношения: линейный размер пьедесталов — 10×10 мкм, высота — 8 мкм, период — 20 мкм, высота наноразмерных острий — 1,4 мкм, поверхностная плотность острий — $5 \cdot 10^8$ см $^{-2}$. Измерения проводили в вакууме 10^{-9} мм рт. ст., расстояние "анод — катод" составляло 60 мкм; площадь анода —

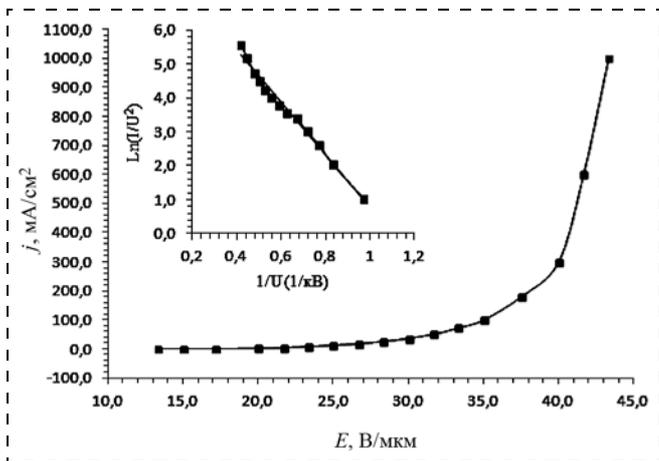


Рис. 9. Зависимость плотности тока от напряженности поля. На врезке ВАХ в координатах Фаулера—Нордгейма

Fig. 9. The dependence of the current density on the field intensity. Insets: CVC in the coordinates of Fowler—Nordheim

0,5 мм², минимальный регистрируемый ток — 1 нА. На рис. 9 представлены результаты измерений.

Заключение

Методом двухстадийного РИПТ получены образцы 6Н—SiC-катодов с полевой эмиссией. Описанная технология позволяет изготавливать катоды для вакуумных микроприборов и микросистем со следующими параметрами: напряженность поля начала эмиссии — 13,2 В/мкм при минимально регистрируемом токе 1 нА, плотность тока 1 А/см² при напряжении 2,6 кВ. Экспериментально определенное оптимальное отношение расстояния между микроэмиттерами к высоте отдельного элемента структуры составило (1...1,2):1. Исходя из данного соотношения выбраны следующие геомет-

рические параметры матрицы: линейные размеры отдельного микроэмиттера — 10 × 10 мкм, высота пьедестала — 8 мкм, период — 20 мкм, высота острий — 1,4 мкм, плотность острий — 5 · 10⁸ см⁻².

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-30022) при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации "Разработка и исследование характеристик электронных приборов на основе монокристаллического алмаза", соглашение № 14.B25.31.0021 от 26 июня 2013 года.

Список литературы

1. Вергепов С., Ильичев Э., Набиев Р., Одинокоев В., Павлов Г. Оборудование и технология получения функциональных наноразмерных структур эмиссионной электроники // Успехи нанотехнологии: электроника, материалы, структуры / под ред. Дж. Дэвиса, М. Томпсона. М.: Техносфера, 2011. С. 406—432.
2. Fang X., Bando Y., Gautam U. K., Ye C. Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission application // J. Mater. Chem. 2008. N. 18. P. 509—522.
3. Afanasyev A. V., Ivanov B. V., Ilyin V. A., Kardo-Sysoev A. F., Kuznetsova M. A., Luchinin V. V. Sunerfast Drift Step Recovery Diodes (DSRDs) and Vacuum Field Emission Diodes Based on 4H-SiC // Materials Science Forum: 2013. Vol. 740—742. P. 1010—1013.
4. Kang M., Lezec H. J., Sharifi F. Stable field emission from nanoporous silicon carbide // Nanotechnology. 2013. Vol. 24. N. 6. 065201.
5. Wisitorsat A. Micropatterned diamond vacuum field emission devices. PhD dissertation. Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 2002.
6. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. 2002. Т. 172, № 4. С. 401—438.
7. Волков Е. Ю. Разработка технологических основ изготовления и исследование характеристик автоэмиссионных структур на основе пленок графена на карбиде кремния: автореф. дис. ... канд. техн. наук, Южный федеральный ун-т, Таганрог, 2013. 23 с.

A. V. Afanasiev¹, Ph. D., Associated Professor, V. A. Golubkov¹, Postgraduate Student, V. A. Ilyin¹, Ph. D., Associated Professor, V. V. Luchinin¹, D. Sc., V. P. Pronin², D. Sc., A. V. Serkov¹, Postgraduate Student
¹ St. Petersburg Electrotechnical University LETI

² Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, ilyincmid@gmail.com, vavantess@mail.ru

Array Field Emission Cathodes Based on Silicon Carbide with a Nanostructured Surface

The authors present the results of research of the array field emission cathodes based on hexagonal silicon carbide with a nanostructured surface. The cathodes were formed by means of the technology, which ensures a two-level hierarchy of morphology: an ordered array (matrix) of the micro-sized emitters with additional nanoscale structuring of their surfaces. The current-voltage characteristics of the cathodes with different spatial location and linear dimensions of the elements forming the matrix of the microemitters were experimentally investigated.

Keywords: silicon carbide, reactive ion-plasma etching (RIPE), field emission, gain of the field, matrix microcathode

Introduction

Effective sources of electrons with the field emission are the subject of fundamental and technological research due to their high potential for vacuum microelectronics and nanoelectronics, vacuum electronics of millimeter and submillimeter ranges tubes, very short-

pulse electronics and X-ray equipment. This is caused by a number of advantages compared with conventional thermionic electron sources: higher energy efficiency, higher brightness, low response times to changes in voltage, the ability to form the intensive electron beams with the high degree of orientation. The progress is de-

terminated, first of all, by new materials for field emission cathodes, technical and technological solutions [1, 2].

One of promising materials for field emission electronics is a wide-band diamond-like semiconductor silicon carbide (SiC), having high critical parameters: the Debye temperature, critical field strength of the avalanche discharge, thermal conductivity. It is characterized by resistance to thermal, chemical and radiation influences and has high mechanical strength. Discloses [3] a technology of field emission structures based on the bulk crystals 6H- and 4H-SiC: N, comprising non-lithographic forming of microemitters arrays with high (up to $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$) surface density and nanoscale vertices. The studies on the diode circuit in an ultrahigh vacuum ($P = 10^{-9}$ mm Hg) have shown that the emission properties of the silicon carbide of the multipoint cathodes weakly depend on the vacuum level in the range of ($10^{-6} \dots 10^{-9}$ mm Hg), but significantly change after electric-vacuum surface cleaning. The highest densities of emission currents (more than 10 A/cm^2) and low electric field intensities of emission beginning (of the order of $10 \text{ V}/\mu\text{m}$). However, such cathodes have no high stability of emission characteristics and does not meet the required stage of parameters repeatability to create an equipment.

[4] introduces the technology of manufacture of the field emission silicon carbide cathodes, including creation of the nanoporous layers on the surface of the plates 4H-SiC: N by electrochemical etching and subsequent formation of the matrix of microemitters by focused ion beam (FIB). The cathodes were characterized by a stable emission of electrons with a current density of up to 6 A/cm^2 in static measurements mode by diode circuit and the field strength of emission beginning of $7,5 \text{ V/m}$. The obvious disadvantage of the solution is the need to use low-end and expensive FIB-technology that limits the ability of serial production of the cathodes.

The work shows the results of our research on development of the technology to form the field emission cathodes based on bulk single crystal silicon carbide of hexagonal type (6H-SiC) doped with nitrogen $N_d - N_a = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. The research is aimed on solving of the problem of reproducibility and stabilizing of the characteristics of the cathode due to the regularity of the microemitters array. The emission properties of the cathode can be controlled by the shape and spatial location in microemitters in the array and change of nanoscale morphology of the surface.

Technology to form matrix cathodes on 6H-SiC plates

Cathodes' structures were formed on monocrystalline 6H-SiC plates with electronic conductivity type and specific resistivity of $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ on the plane (0001-C). Two-step reactive ion plasma etching (RIPT) in the fluorine-containing environment on the facility

"Caroline PE15" with ICP-plasma source was used as the core technology of field emission cathodes formation.

The first step involves formation of the ordered microemitters' arrays as the pedestals with the dimensions of $10 \times 10 \text{ mm}$ and $5 \times 5 \text{ mm}$ with varying frequency. The second stage is the creation of the nanoscale morphology of a pointed type on the surfaces of pedestals, formed in the first stage.

RIPT mode with fixed values of the coil current, power at the antenna and on the table, self-bias voltage ($U = 100 \text{ V}$) was used to create the pedestals of the required size. At the fixed parameters of the etching mode, the height of the pedestals is determined only by the etching time. The SEM images of the obtained periodic structures (fig. 1) are given as an example of the practical implementation.

The technology route of a field emission cathode manufacture based on n-SiC is shown in fig. 2 (see the 4-th side of cover). The captions can be grouped as follows: 1, 2 — formation of the base line contact; 3—7 — application of metal and photolithography; 8 — RIPT-forming of the pedestals; 9 — application of a metal layer for the second stage — creation of the nanoscale morphology of a pointed type on surfaces of the pedestals; 10 — RIPT formation of the nanospikes on surfaces of the pedestals.

The metals of the base contact were deposited on of the reverse side of the wafer of 6H-SiC of Ti- and Ni-targets by magnetron sputtering. The titanium underlayer of 15 nm thick provides good adhesion. The thickness of the nickel layer was $\approx 200 \text{ nm}$. The contact was burned out on the installation of rapid thermal annealing "As One" at $950 \text{ }^\circ\text{C}$ for 5 min. The specific contact resistance was not more than $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

The metal mask for RIPT was applied on a magnetron sputtering installation "Oratorio-5." Al with a layer thickness of 500 nm was used as a material. The photolithography was performed after applying of the masking layer of aluminum.

In the second RIPT step (fig. 3, a) the array of the nanoscale tips was formed on the pedestals with a surface density of $\approx 5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. The formed tips had a conical form with the radius of curvature of $\approx 30 \text{ nm}$ and base diameter of $\approx 300 \text{ nm}$ (fig. 3, b).

Description of the measuring stand and CVC of the field emission cathodes based on SiC

A universal ultrahigh-vacuum installation USU-4, providing a vacuum in the chamber of the order of 10^{-9} mm Hg during continuous pumping and heating of the vacuum chamber, was used as a basis of the measuring stand (fig. 4). The voltage was supplied from the power supply BC-22 (7 kW), the current was measured by voltmeter V7-27. CVCs were measured at a constant current by the diode circuit. The circuit current was limited by a high voltage resistor of 60Ω .

CVCs of the field emission cathode strongly depend on the presence and forms of the microscopic inhom-

genities on its surface. The field strength near them may differ significantly from the average field intensity, defined as the ratio of the applied voltage U to the interelectrode distance d . This phenomenon is called "the effect of the field gain on the inhomogeneities" and is quantitatively described by the gain ratio $\beta = E/(U/d)$, where E — is the strength of field near heterogeneity. The two-level gain model is described in [5]. The gain coefficient of the one-level system is described by the equation

$$\beta = h/r - 3\cos(\theta),$$

where h — the height of structure; r — the radius of curvature; θ — the polar angle.

If $h \gg r$, then $\beta \approx h/r$. For two-level system the expression has the form

$$\beta \cong \frac{h_1 h_2}{r_1 r_2}.$$

Thus, the gain coefficient depends on the aspect ratios of the pedestal and the tip. An important parameter affecting on the gain ratio and current density is the surface density of microemitters or a period at their regular arrangement. In [6, 7] describe the effect of the electrostatic field screening that occurs at closely arrangement of a large number of the array elements. Clearly, the gain ratio of a single microemitter with two-level hierarchy of morphology is higher than the gain ratio of the matrix of the closely arranged microemitters. This is confirmed by a series of experiments to measure the current-voltage characteristics of structures with a given gain level (only the pedestals). The formed microemitters were ranged in height from 6 to 18 μm spaced at intervals of 6 μm , the period remained constant. Figs. 5–7 illustrate the results of the experiment.

The distance d between the anode and the cathode during the measurement is 50 mm, the area of the anode — 0,5 mm^2 , the vacuum — 10^{-10} mm Hg. It can be assumed that an increase in the aspect ratio of a single element of the array of emitters should grow the array's gain ratio. However, as can be seen from the graphs, it does not happen, what can be explained by the effect of electrostatic shielding of the field, same for all the three dimensions as a result of the same period of the structure (the distance between the mesastructures are $\approx 5 \mu\text{m}$).

Some differences in the results can be explained by measurement error (for example, an error in measuring of the distance "anode — cathode" is $\pm 5 \mu\text{m}$). Fig. 8 shows the dependence of the current on the intensity of electric field for a mesastructure with the height of 3 μm .

The intensity of the field of the emission start increases and its current reduces by reducing the height of the pedestals with maintaining of the distance between them. A more general conclusion is that in terms of optimizing of the gain ratio and current density, a height of a separate pedestal to the distance between the adjacent pedestals should be considered. Optimization

of this ratio is the task of modeling of the field and current distribution in the cathode structure.

CVC of the matrix 6H—SiC cathode with a two-layer structure of the field strengthening with geometric parameters selected on the basis of the best on the above given relationships was studied: linear size of the pedestals — $10 \times 10 \mu\text{m}$, height — 8 μm , period — 20 μm , height of the nanoscale tips — 1,4 μm , the surface density of the tips — $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. The measurements were carried out in a vacuum of 10^{-9} mm Hg, distance "anode — cathode" was 60 μm , area of the anode — 0,5 mm^2 , minimum detectable current — 1 nA (fig. 9).

Conclusion

The samples of 6H—SiC field emission cathodes are obtained by the method of two-stage RIPT. The technology allows to produce cathodes for vacuum microdevices and microsystems with the following parameters: field strength of emission start — 13,2 V/ μm at the minimum detectable current of 1 nA, current density of 1 A/ cm^2 at a voltage of 2,6 kV. The experimentally determined optimal ratios of the distance between the microemitters to the height of a single element of the structure is (1...1,2):1. On the assumption of this, the geometric parameters of the matrix are selected: the linear dimensions of the individual microemitter — $10 \times 10 \mu\text{m}$, height of the pedestal — 8 μm , period — 20 μm , height of the tips — 1,4 μm , density of the tips — $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

The study was performed at the expense of the grant from the Russian Science Foundation (project № 15-19-30022), with the assistance of the grant from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation "Development and research of the characteristics of electronic devices based on the monocrystalline diamond", the agreement № 14.B25.31.0021 on June 26, 2013.

References

1. **Vertepov S., Il'ichev Je., Nabiev R., Odinokov V., Pavlov G.** Oborudovanie i tehnologija poluchenija funkcional'nyh nanorazmernyh struktur emissionnoj elektroniki, *Uspehi nanoinzhenerii: elektronika, materialy, struktury*, Eds. Dzh. Devisa, M. Tompsona, Moscow, Tehnosfera, 2011, pp. 406–432.
2. **Fang X., Bando Y., Gautam U. K., Ye C.,** Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission application, *J. Mater. Chem.*, 2008, no. 18, pp. 509–522.
3. **Afanasyev A. V., Ivanov B. V., Ilyin V. A., Kardo-Sysoev A. F., Kuznetsova M. A., Luchinin V. V.** Superfast Drift Step Recovery Diodes (DSRDs) and Vacuum Field Emission Diodes Based on 4H-SiC, *Materials Science Forum*, 2013, vol. 740–742, pp. 1010–1013.
4. **Kang Myung-Gyu, Lezec H. J., Sharifi F.** Stable field emission from nanoporous silicon carbide, *Nanotechnology*, 2013, vol. 24, no. 6.
5. **Wisitsorot A.,** *Micropatterned diamond vacuum field emission devices*, Ph. D. dissertation, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 2002.
6. **Eleckij A. V.** Uglernodnye nanotrubki i ih emissionnye svojstva, *UFN*, 2002. vol. 172, no. 4, pp. 401–438.
7. **Volkov E. Ju.,** *Razrabotka tehnologicheskikh osnov izgotovleniya i issledovanie harakteristik avtoj emissionnyh struktur na osnove plenok grafena na karbide kremnija*, avtoref. dissertation, Juzhnyj federal'nyj un-t, Taganrog, 2013, 23 p.

А. В. Корляков, д-р. техн. наук, директор НОЦ "Нанотехнологии",
А. П. Бройко, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., **И. К. Хмельницкий**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
В. Е. Каленов, инженер, **А. И. Крот**, инженер, **А. В. Лагош**, электроник
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
 "Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"
 им. В. И. Ульянова (Ленина)"

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО БИМОРФНОГО МИКРОАКТЮАТОРА

Поступила в редакцию 25.08.2015

Термомеханический биморфный микроактюатор (далее в тексте — микроактюатор) является привлекательным преобразователем запасенной или индуцируемой извне энергии в механическое перемещение [1]. Это обусловлено простотой его конструкции и технологии изготовления, а также возможностью создания больших усилий и перемещений. В настоящей статье приводятся оценочные механические и тепловые расчеты, а также описываются процессы создания экспериментального образца микроактюатора и исследования его характеристик.

Ключевые слова: микромеханика, микроактюаторы, термомеханические биморфные актюаторы, технология гибких печатных плат

Введение

Термомеханические или тепловые преобразователи являются наиболее распространенным видом актюаторов, используемых для создания микродвижителей для микроботов. Они представляют собой биморфные структуры с разными тепловыми коэффициентами расширения (ТКР), либо структуры с областями с разной температурой нагрева, либо конструкции, состоящие из одного материала, который расширяется вследствие нагрева. С помощью тепловых преобразователей возможно получение больших деформаций, но при этом они требуют больших энергетических затрат на разогрев и вследствие этого обладают малым КПД. Поэтому оптимизация конструкций термомеханических актюаторов является актуальной задачей [1].

Оценочные механические и тепловые расчеты

Микроактюатор представляет собой трехмерную структуру из двух сплошных слоев с разными температурными коэффициентами расширения (ТКР). При нагреве один слой расширяется сильнее другого и возникает распределенная сила, приводящая к изгибу (рис. 1).

Выражение, определяющее изменение радиуса кривизны при нагреве, можно представить следующим образом [2]:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{6(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T}{\frac{(E_1 h_1^2 - E_2 h_2^2)^2}{E_1 E_2 h_1 h_2 (h_1 + h_2)} + 4(h_1 + h_2)}, \quad (1)$$

где α — температурный коэффициент расширения; ΔT — изменение температуры; E — модуль Юнга;

h — толщина. Индексы 1 и 2 соответствуют слоям биморфной конструкции.

Знаменатель (1) будет минимальным, если

$$E_1 h_1^2 = E_2 h_2^2. \quad (2)$$

В этом случае биморфная конструкция будет обладать наибольшей чувствительностью. В соответствии с формулами (1) и (2) изменение кривизны будет определяться выражением

$$\frac{1}{\rho} = \frac{3(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T}{2h}, \quad (3)$$

где h — общая толщина биморфной конструкции.

Максимальное перемещение такого микроактюатора при нагреве с учетом формул (2) и (3) можно рассчитать следующим образом [3]:

$$y = \frac{3(\alpha_1 - \alpha_2)}{4} \frac{L^2 \Delta T}{h}, \quad (4)$$

где L — длина микроактюатора.

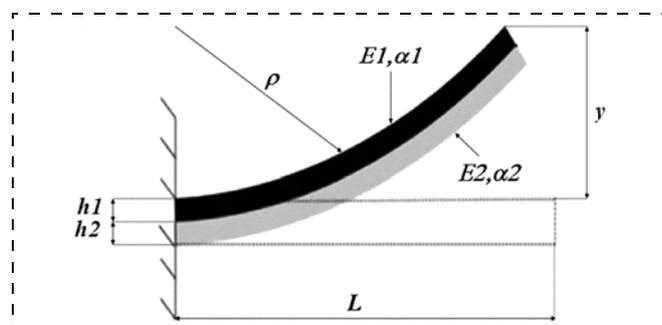


Рис. 1. Изгиб микроактюатора
 Fig. 1. Bending of microactuator

Таким образом, для увеличения прогиба необходимо выполнить условие (2) и использовать материалы с наибольшей разностью температурных коэффициентов линейного расширения. При этом толщина биморфной конструкции должна быть как можно меньше, а длина — как можно больше. Необходимо отметить, что выражения (1)—(4) справедливы только в случаях малых деформаций, поэтому можно считать, что зависимость прогиба от температуры линейна.

Для расчета усилий, развиваемых микроактюатором, его конструкцию можно представить как консоль с распределенной нагрузкой q , но особенно интересны усилия F , сосредоточенные на конце. Эквивалентные сосредоточенные усилия, возникающие в биморфной структуре за счет нагрева и разности ТКР, можно представить в виде [4]

$$F = \frac{Ebh^3}{4L^3} y, \quad (5)$$

где b — ширина; h — толщина микроактюатора, а модуль Юнга рассчитывается по формуле

$$E = \frac{E_1 h_1 + E_2 h_2}{h_1 + h_2}.$$

Из выражения (5) видно, что усилие зависит от перемещения, которое, в свою очередь, является функцией температуры. Поэтому зависимость развиваемых микроактюатором усилий от температуры также линейна в области малых деформаций.

Для оценки КПД микроактюатора пренебрежем его теплообменом с окружающей средой. В этом случае можно говорить об оценке предельно возможного КПД биморфной конструкции. Тогда полную энергию микроактюатора можно представить в виде

$$Q = (c_1 m_1 + c_2 m_2) \Delta T, \quad (6)$$

где c_1 и c_2 — теплоемкости, а m_1 и m_2 — массы соответствующих слоев биморфной конструкции.

Полезную работу, совершаемую микроактюатором при нагреве, можно представить в следующем виде [4]:

$$A_{\text{п}} = \frac{1}{2} Fy. \quad (7)$$

Подставляя в (7) выражения для силы (5) и перемещения (4), получим:

$$A_{\text{п}} = \frac{9}{128} ESL(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \Delta T^2, \quad (8)$$

где S — площадь поперечного сечения.

Подстановка (6) и (8) в выражение для КПД дает:

$$\eta = \frac{9}{128} \frac{ESL(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \Delta T}{c_1 m_1 + c_2 m_2}. \quad (9)$$

Если выполняется условие (2), то (9) можно переписать в виде

$$\eta = \frac{9}{128} \frac{E_1 + \sqrt{E_1 E_2}}{c_1 \rho_1 + c_2 \rho_2 \sqrt{\frac{E_1}{E_2}}} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \Delta T. \quad (10)$$

Из (10) видно, что КПД оптимизированного по перемещению микроактюатора не зависит от его геометрических размеров, а определяется исключительно параметрами используемых материалов и перегревом конструкции. При нагреве на 100 °С КПД микроактюатора составляет менее 0,1 % для использованных в данной работе материалов.

Создание экспериментального образца

Существует множество конструкций микроактюаторов, различающихся геометрией и материалами слоев [1]. Целью данной работы являлось исследование термомеханических свойств и характеристик микроактюаторов, а также сопоставление расчетных и экспериментальных данных. Одним из наиболее рациональных путей изготовления простых и дешевых микроактюаторов является их проектирование под отработанную технологию (это экономит материальные и временные ресурсы). Но у такого пути есть и свои недостатки: обычно технология разрабатывается под определенный набор типовых конструкций, а это ограничивает выбор материалов и размеры структур.

Для изготовления экспериментальных макетов микроактюаторов была выбрана технология гибких печатных плат. Она хорошо разработана и позволяет создавать двухслойные структуры, состоящие из полимера и металла.

Для изготовления микроактюаторов использовался гибкий двухслойный (полиимид + медь) материал "Pugalux" фирмы "DuPont" [5]. Основные параметры его слоев представлены в таблице.

Основные параметры материалов биморфной структуры
Main parameters of the materials of the bimorph structure

Наименования параметров <i>Parameters</i>	Слои <i>Layers</i>	
	Медь <i>Copper</i>	Полиимид <i>Polyimide</i>
Толщина слоя, мкм <i>Thickness of a layer, micrometers</i>	18	50
ТКР, $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ <i>TCE, $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$</i>	16,8	27
Плотность, кг/м ³ <i>Density, kg/m³</i>	8960	1300
Модуль Юнга, ГПа <i>Young's modulus, GPa</i>	110	3,1
Удельная теплоемкость, Дж/(кг · К) <i>Specific thermal capacity, J/(kg · K)</i>	384	110

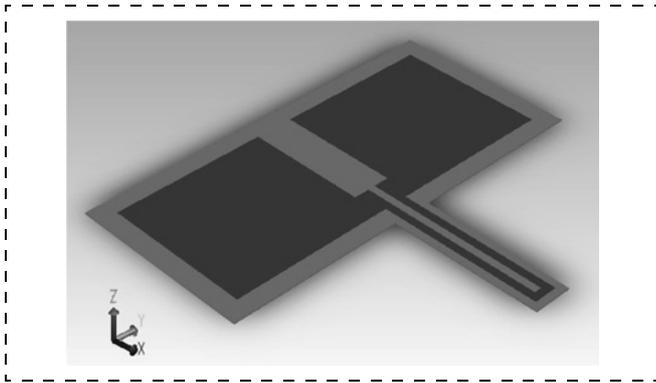


Рис. 2. Конструкция микроактюатора
Fig. 2. Design of microactuator

На основе приведенных выше расчетов был разработан и изготовлен по технологии гибких печатных плат микроактюатор оптимальной конструкции, представляющий собой консоль (длина 8 мм, ширина 2 мм) с П-образной металлизацией шириной 400 мкм (рис. 2).

Исследование характеристик

Для измерения усилий микроактюатора в диапазоне от сотен микроныютонов до десятков миллинютонов был изготовлен стенд на основе магнитоэлектрического преобразователя (рис. 3, см. четвертую сторону обложки).

Перед началом эксперимента датчик силы калибровался (рис. 4). Калибровочное устройство представляло собой лабораторные весы с цилиндром известной массы, который выполнял функцию переходного элемента между стрелкой датчика силы и весами. Датчик силы располагался так, чтобы его стрелка находилась над цилиндром. После приложения напряжения к датчику силы его стрелка отклонялась и через цилиндр действовала на весы. Показания весов и прикладываемые напряжения фиксировались.

Затем показания датчика и весов пересчитывались соответственно в единицы тока и силы. Таким образом была получена зависимость компенсирующей силы от тока при малых перемещениях (рис. 5).

Эксперименты по измерению характеристик микроактюатора проводились в определенной последовательности.

Первый эксперимент заключался в измерении максимального отклонения микроактюатора. Макет микроактюатора закреплялся в вертикальной плоскости с помощью держателей, совмещенных с электродами. Через микроактюатор пропусклся управляющий ток, в результате чего наконечник микроактюатора отклонялся от первоначального положения. Когда отклонение было максимальным, управляющий ток постепенно снижался до

нуля. В схему экспериментального стенда входили две веб-камеры: одна фиксировала отклонение микроактюатора, а вторая снимала показания с источника питания. Информация с обеих камер записывалась синхронно и затем обрабатывалась с помощью компьютера. Таким образом была получена зависимость перемещения микроактюатора от потребляемой мощности (рис. 6).

Второй эксперимент проводился для получения силовой характеристики микроактюатора. Макет микроактюатора закреплялся в вертикальной плоскости с помощью держателей, совмещенных с электродами таким образом, чтобы стрелка датчика силы и микроактюатор располагались в одной плоскости. Через микроактюатор пропусклся управляющий ток, и наконечник микроактюатора отклонялся от первоначального положения. Когда отклонение становилось максимальным, к датчику силы прикладывалось управляющее напряжение. Оно

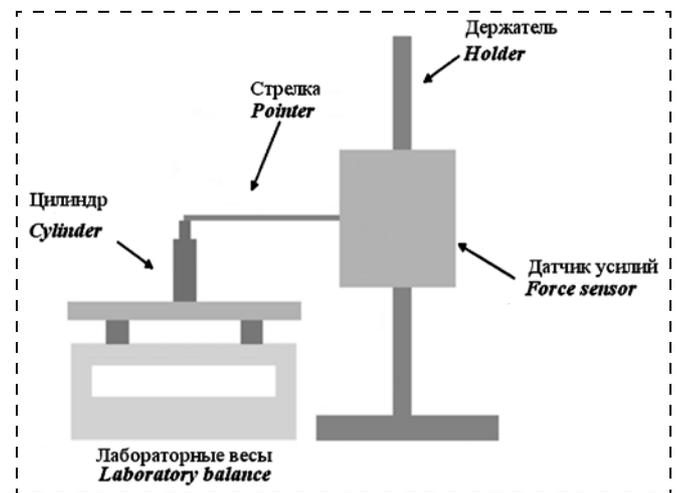


Рис. 4. Схема стенда калибровки
Fig. 4. Scheme of the stand for calibration

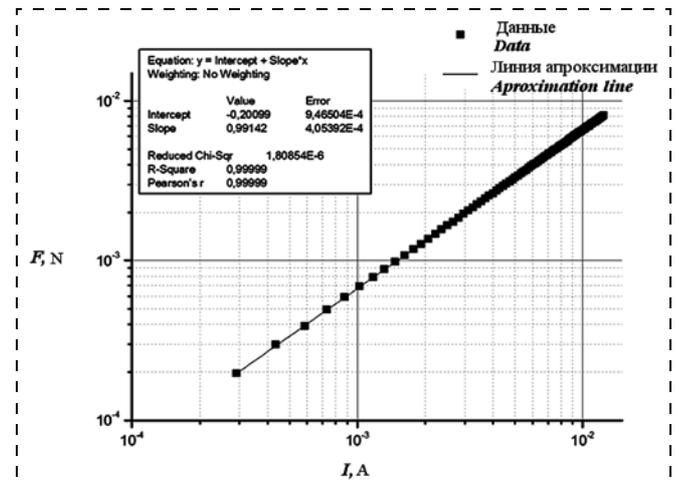


Рис. 5. Калибровочная прямая при малых перемещениях
Fig. 5. Calibration line with small movements

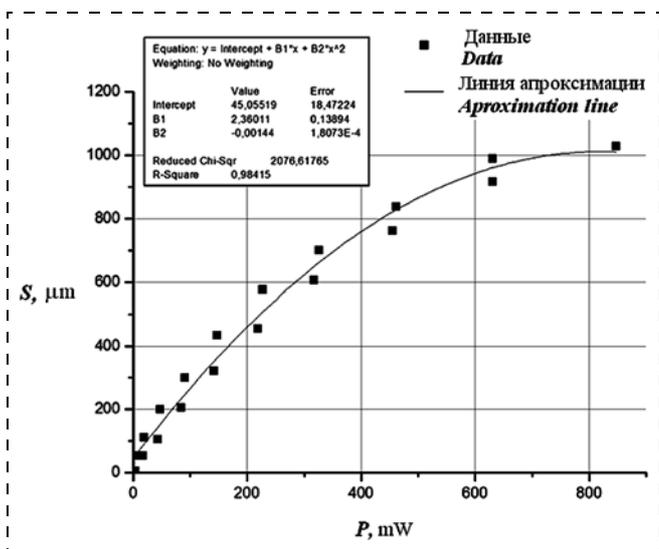


Рис. 6. Зависимость перемещения микроактюатора от потребляемой мощности

Fig. 6. Dependence of the displacement from the microactuators power consumption

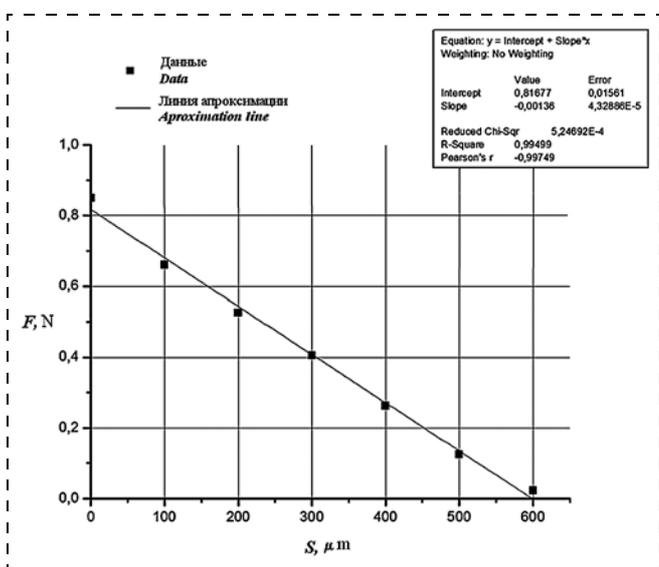


Рис. 7. Зависимость усилия, развиваемого микроактюатором, от перемещения

Fig. 7. Dependence of the force developed by microactuators, from moving

увеличивалось до тех пор, пока отклонение актюатора не компенсировалось отклонением стрелки датчика силы. Значение напряжения на датчике силы, при котором отклонение актюатора было полностью скомпенсировано, фиксировалось, и затем по зависимости компенсирующей силы от тока определялось создаваемое при этом усилие (рис. 7).

Для визуализации картины теплового поля была проведена серия экспериментов на ИК микроскопе QFI. На рис. 8 (см. четвертую сторону обложки) представлена картина распределения температуры в срезе микроактюатора.

Средняя температура перегрева, определенная по результатам этих экспериментов, составила 120 °С.

Заключение

В результате исследований оптимизирована конструкция микроактюатора на основе полиимида и меди, обеспечивающая максимальное перемещение. Показано, что для такой конструкции КПД не зависит от геометрических размеров микроактюатора, а определяется лишь свойствами используемых материалов и перегревом.

Специально для контроля параметров микроактюатора был разработан и изготовлен измерительный стенд на основе магнитоэлектрического преобразователя, позволяющий измерять усилия в диапазоне от сотен микроныютонов до десятков миллиныютонов. Перемещения актюатора измерялись с помощью специально разработанного держателя, совмещенного с линейкой (цена деления 100 мкм), и микроскопа.

Были получены зависимость развиваемых микроактюатором усилий от перемещения и зависимость перемещения от потребляемой мощности. Первая зависимость имела линейный характер, а вторая — нелинейный, что может быть связано с нелинейной зависимостью температуры от тока. Максимальное значение силы тока, при котором не наблюдалось сбоя работы или деградации микроактюатора, составляло 2,0...2,5 А. Максимальные перемещения, которые удалось получить, составляли ~1 мм. На такое перемещение затрачивалась мощность 850 мВт, что для микроробототехнических применений весьма существенно. Максимальные усилия составили ~0,8 мН, а перегрев ~120 °С.

Аналитические расчеты показали, что при нагреве актюатора на 120 °С перемещения составляют ~950 мкм, а развиваемые усилия ~0,78 мН. Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных говорит о том, что теоретическая модель микроактюатора была выбрана правильно и ее можно уверенно использовать для решения задач прямого и обратного проектирования микроактюаторов.

Список литературы

1. Каленов В. Е., Бройко А. П., Корляков А. В. и др. Микродвижители для микроробототехники // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 12. С. 41—46.
2. Андреева Л. Е. Упругие элементы приборов. М.: Машгиз, 1962.
3. Wuyong Peng Optimization studies of thermal bimorph cantilevers, electrostatic torsion actuators and variable capacitors: Dis. ... Ph. D., 2004.
4. Беляев Н. М. Сопротивление материалов. М.: Наука, 1965.
5. Datasheet Pyralux TK. URL: http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfcl01.pdf

Development and Analysis of a Thermomechanical Bimorph Microactuator

The thermomechanical bimorph microactuator (hereinafter microactuator) is a promising converter of the stored or induced energy into a mechanical motion [1]. It is distinguished by simplicity of its design and manufacturing technology, and ability to produce great efforts and displacements. This article presents estimates of the mechanical and thermal calculations, the manufacturing processes of an experimental sample of the microactuator and analysis of its characteristics.

Keywords: MEMS, microactuators, thermomechanical bimorph microactuators, flexible printed circuit board technology

Introduction

Thermomechanical (thermal) converters are the most widespread kind of actuators for development of micropropellers for microrobots. They are bimorph structures with different thermal coefficients of expansion (TCE), or structures with areas with different temperatures of heating, or design from one material, which expands due to heating. By means of the thermal converters it is possible to get big deformations, but, at that, they demand big power inputs for warming up and thereof have small coefficient of efficiency. Therefore optimization of the designs of the thermomechanical actuators is an important task [1].

Mechanical and thermal estimates

A microactuator is a three-dimensional structure of two continuous layers with different TCE. During heating one layer extends more than another, and a distributed force leading to a bend appears (fig. 1). The expression defining the change of the curvature radius because of heating can be presented in the following way [2]:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{6(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T}{\frac{(E_1 h_1^2 - E_2 h_2^2)^2}{E_1 E_2 h_1 h_2 (h_1 + h_2)} + 4(h_1 + h_2)}, \quad (1)$$

where α — TCE; ΔT — temperature change; E — Young's modulus; h — thickness. Indexes 1 and 2 correspond to the layers of the bimorph design.

The denominator (1) will be minimal, if

$$E_1 h_1^2 = E_2 h_2^2. \quad (2)$$

In this case the bimorph design has the greatest sensitivity. According to formulas (1) and (2) the change of curvature is defined by the expression

$$\frac{1}{\rho} = \frac{3(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T}{2h}, \quad (3)$$

where h — total thickness of the bimorph design.

The maximal displacement of such a microactuator because of heating, taking into account formulas (2) and (3), can be calculated as follows [3]:

$$y = \frac{3(\alpha_1 - \alpha_2)}{4h} L^2 \Delta T, \quad (4)$$

where L is the length of the microactuator.

Thus, in order to increase the value of deflection it is necessary to meet condition (2) and to use materials with the greatest difference in TCE. At that, thickness of the bimorph design should be as small as possible, and the length — as big as possible. It is necessary to point out, that expressions (1)—(4) are fair only for small deformations, therefore it is possible to consider, that the dependence of a deflection on the temperature is linear.

For calculation of the efforts developed by a microactuator it is possible to present its design as a console with a distributed loading q . Of special interest are efforts F concentrated on the end. The equivalent concentrated efforts arising in the bimorph structure due to heating and difference in TCE can be presented in the form of [4]:

$$F = \frac{E b h^3}{4L^3} y, \quad (5)$$

where b — width; h — thickness of the microactuator, and the Young's modulus is calculated in accordance with the formula:

$$E = \frac{E_1 h_1 + E_2 h_2}{h_1 + h_2}.$$

From expression (5) it is visible, that the effort depends on the displacement, which is a temperature function. Therefore the dependence of the efforts developed by microactuator on the temperature is also linear in the area of small deformations.

In order to evaluate the coefficient of efficiency of the microactuator let us neglect its heat exchange with the environment. In this case it is possible to talk about estimation of the maximal possible coefficient of the efficiency of the bimorph design. Then the full energy of the microactuator can be presented in the following way:

$$Q = (c_1 m_1 + c_2 m_2) \Delta T, \quad (6)$$

where c_1 and c_2 — thermal capacities, m_1 and m_2 — weights of the corresponding layers of the bimorph design.

The useful work of the microactuator during heating can be presented in the following way [4]:

$$A_{\text{п}} = \frac{1}{2} Fy. \quad (7)$$

Substituting in (7) expressions for force (5) and displacement (4), we will receive:

$$A_{\text{п}} = \frac{9}{128} ESL(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \Delta T^2, \quad (8)$$

where S is the area of a cross-section.

Substitution of (6) and (8) in the expression for the coefficient of efficiency gives us:

$$\eta = \frac{9}{128} \frac{ESL(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \Delta T}{c_1 m_1 + c_2 m_2}. \quad (9)$$

If condition (2) is met, (9) can be rewritten in the following way

$$\eta = \frac{9}{128} \frac{E_1 + \sqrt{E_1 E_2}}{c_1 \rho_1 + c_2 \rho_2 \sqrt{\frac{E_1}{E_2}}} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \Delta T. \quad (10)$$

From (10) it is visible, that the coefficient of efficiency for displacement of the optimized microactuator does not depend on the geometrical dimensions, but is determined exclusively by the parameters of the used materials and of the design overhear. At heating by 100 °C the coefficient of efficiency of the microactuator is less than 0,1 % for the materials used in given work.

Development of an experimental sample

There are many microactuators, differing by their geometry and materials of layers [1]. The aim of this work was analysis of the thermomechanical properties and characteristics of the microactuators and comparison of their design data and experimental data. One of the rational ways of manufacture of simple and inexpensive microactuators is their designing for the already existing technology, which saves material and time resources. But such a way also has its drawbacks: a technology is developed for a certain set of typical designs, which limits the choice of materials and dimensions of the structures.

For manufacture of the experimental breadboard models of the microactuators the technology of flexible printed-circuit boards was chosen. The technology is well developed and allows us to create two-layer structures from polymer and metal. For manufacture of the microactuators Pyralux, flexible two-layer (polyimide + copper) material from DuPont Co., was used [5]. Key parameters of its layers are presented in the table below.

On the basis of the calculations a microactuator of the optimal design was developed and manufactured. It is a console (length of 8 mm, width of 2 mm) with П-shaped metallization with width of 400 micrometers (fig. 2).

Study of the characteristics

For measurement of the microactuator's efforts within the range from hundreds of micronewtons up to tens of millinewtons a stand was made on the basis of a magnetoelectric converter (fig. 3, see the 4-th side of cover).

Before the beginning of the experiment the force sensor was calibrated (fig. 4). The calibrating device was laboratory scales with a cylinder of known weight, which carried out the function of a transitive element between the force sensor's pointer and the scales. The force sensor was fixed so that its pointer was over the cylinder. When a force was applied the force sensor, its pointer deviated and through the cylinder influenced the scales. Indications of the scales and the applied pressure were recorded. Then indications of the sensor and the scales were recalculated into the current and force units. Thus, the dependence of the compensating force on the current at small displacements was obtained (fig. 5).

Experiments for measurement of the microactuator's characteristics were done in a certain sequence.

The first experiment consisted in measurement of the maximal deviation of the microactuator, which was fixed in a vertical plane by means of the holders connected with electrodes. The control current passed through the microactuator, as a result of which its tip deviated from the initial position. When the deviation was maximal, the control current gradually decreased to zero. The stand circuit included two web cameras: one of them recorded deviations of the microactuator, while the second read the indications from the power supply. Information from both cameras was recorded synchronously and then it was processed by means of a computer. Thus, the dependence of the microactuator's displacements on the consumed power was obtained (fig. 6).

The second experiment was done for obtaining of the power characteristic. The breadboard model of the microactuator was fixed in a vertical plane by means of the holders connected with electrodes, so that the pointer of the force sensor and the microactuator were in one plane. The control current passed through the microactuator, and its tip deviated from the initial position. When the deviation became maximal, the control voltage was applied to the force sensor. It kept increasing till the moment, when the deviation of the actuator was compensated for by the deviation of the pointer of the force sensor. The voltage on the force sensor, at which the deviation of the actuator was fully compensated, was recorded, and by the dependence of the compensating force on the current the applied effort (fig. 7) was determined.

For visualization of the picture of the thermal field a series of experiments was done on QFI infra-red microscope. Fig. 8 (see the 4-th side of cover) presents a picture of the temperature distribution in a section of the microactuator. The average overheat temperature, determined by the results of those experiments, was 120 °C.

Conclusion

The design of the microactuator on the basis of polyimide and copper, ensuring the maximal displacement, is optimized. It is demonstrated, that the coefficient of efficiency for it as not depend on the geometrical dimensions of a microactuator, but is determined only by the properties of used materials and overheat.

Specially for the control of the microactuator's parameters a measuring stand on the basis of a magneto-electric converter is developed and manufactured, allowing to measure efforts within the range from hundreds of micronewtons up to tens of millinewtons. The actuator's displacements are measured by means of a specially developed holder combined with a ruler (division value of 100 μm), and a microscope.

The dependences are obtained of the efforts developed by a microactuator on the displacements, and of displacements on the power consumption. The first dependence has a linear character, the second one — a nonlinear character, which can be due to a nonlinear

dependence of the temperature on the current. The maximal current strength, at which no malfunction or degradation of the microactuator was observed, equaled to 2,0...2,5 A. The maximal displacement, which could be obtained, is ~1 mm. The power consumed for it is 850 mW, which is essential for the micro-robot-technical applications. The maximal efforts are ~0,8 mN, and overheat ~120 °C.

Analytical calculations demonstrate that at heating of the actuator by 120 °C the displacements are ~950 micrometers and the developed efforts ~0,78 mN. Good coincidence of the calculation data and the experimental data proves that the theoretical model is chosen correctly, and it can be used for solving of the tasks of direct and reverse engineering of microactuators.

References

1. Kalyonov V. E., Broyko A. P., Korlyakov A. V., Khmelnit-skiy I. K., Chigirev P. A., Bykov Yu. P., Lagosh A. V., Krot A. I. Microdvizheteli dlya microrobototekhniki (Microactuators for Microrobot), *Nano- and Microsystem Technique*, 2013, no. 12, pp. 41—46.
2. Andreeva L. V. Uprugie element priborov. Moscow: Mashgis, 1962.
3. Wuyong Peng. Optimization studies of thermal bimorph cantilevers, electrostatic torsion actuators and variable capacitors: Dis. ... Ph. D., 2004.
4. Belaev N. M. *Soprotivlenie materialov*. Moscow: Nauka, 1965.
5. Datasheet Pyralux TK. URL: http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc101.pdf

УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В ЖУРНАЛЕ "НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА" В 2015 ГОДУ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Лучинин В. В., Хмельницкий И. К. Правовая и нормативно-методическая база обеспечения безопасности в сфере наноиндустрии № 12

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

- Абанин И. Е., Амеличев В. В., Беляков П. А., Васильев Д. В., Казаков Ю. В., Костюк Д. В., Крикунов А. И., Орлов Е. П. Исследование спин-туннельных магниторезистивных наноструктур с барьерным слоем из оксида магния (MgO), полученных масочным методом № 4
- Басаев А. С., Павлов А. А., Богданова Д. А., Булярский С. В. Влияние дефектов на хемосорбцию водорода углеродными нанотрубками № 9
- Булярский С. В., Басаев А. С., Павлов А. А. Расчет фугитивности углерода при росте углеродных нанотрубок плазмохимическим методом № 4
- Булярский С. В., Басаев А. С., Павлов А. А. Термодинамика физической адсорбции молекул углеродными нанотрубками. № 8
- Булярский С. В., Басаев А. С. Влияние окисления катализатора на скорость роста углеродных нанотрубок № 1
- Булярский С. В., Булярская С. А., Вострецова Л. Н., Дудин А. А., Орлов А. П., Павлов А. А., Басаев А. С., Кищок Е. П., Шаманаев А. А., Шаман Ю. П. Параметры

переноса тока контактов металл — углеродные нанотрубки. № 5

Булярский С. В., Булярская С. А., Лакалин А. В., Дудин А. А., Орлов А. П., Павлов А. А., Басаев А. С., Кищок Е. П., Шаманаев А. А., Шаман Ю. П. Работа выхода пучков углеродных нанотрубок № 6

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

- Абанин И. Е. Выбор активных слоев источника питания с $p-n$ -переходом, возбуждаемым β -излучением . . . № 10
- Абдуллаев Д. А., Зубкова Е. Н., Воротилов К. А. Реактивно-ионное травление пленок цирконата-титаната свинца (обзор) № 1
- Абрамова С. В., Звездин Н. Ю., Изюмов М. О., Папоров В. А., Проказников А. В. Сложный магнитооптический отклик от объемных структур типа магнитофотонных кристаллов № 9
- Аржанова Н. А., Проказников А. В. Самоорганизационные процессы в ходе электролитического наноструктурирования кремния № 5
- Борзов П. А., Тополов В. Ю., Воронцов А. А., Брыль О. Е. Пьезоэлектрический отклик и особенности микрогеометрии нового композита на основе сегнетопьезокерамики ЦТС-19 № 6

Васильевский И. С., Виниченко А. Н., Грехов М. М., Каргин Н. И. Рост и свойства высококачественных эпитаксиальных слоев $n + \text{InAs}(\text{Si})$ с сильным легированием для создания несплавных омических контактов № 2

Войцеховский А. В., Кульчицкий Н. А., Мельников А. А., Несмелов С. Н., Коханенко А. П., Лозовой К. А., Сатдаров В. Г. Электрофизические характеристики наногетероструктур Si/Ge с квантовыми точками Ge . . . № 2

Войцеховский А. В., Кульчицкий Н. А., Мельников А. А., Несмелов С. Н., Коханенко А. П., Лозовой К. А., Сатдаров В. Г. Оптические и фотоэлектрические свойства наногетероструктур Si/Ge с квантовыми точками Ge . . . № 3

Галиев Р. Р., Гнатьюк Д. Л., Зуев А. В., Крапунин Д. В., Майтама М. В., Матвеев О. С., Михайлович С. В., Федоров Ю. В., Щербачева М. Ю. Нитридные технологии для освоения миллиметрового диапазона длин волн № 2

Гареев К. Г., Иони С. А., Пермяков Н. В. Синтез и исследование коллоидных наночастиц на основе оксида железа и диоксида кремния с управляемыми магнитными свойствами № 12

Глинский И. А., Редькин С. В., Духновский М. П., Куликов Е. Н., Смирнова А. К., Федоров Ю. Ю., Веденеев А. С. Формирование нанокристаллических слоев пористого анодного оксида алюминия на высокоомной кремниевой подложке для роста поликристаллического алмаза № 4

Глухова О. Е., Савостьянов Г. В., Слепченко М. М., Бобринецкий И. И., Неволин В. К., Кондрашов В. А. Синтез тороидальных наноструктур в парах углеродсодержащего газа и прогнозирование их стабильности № 3

Голоудина С. И., Лучинин В. В., Пасюта В. М., Панов М. Ф., Севостьянов Е. Н., Коноплев Г. А., Гофман И. В., Склизкова В. П., Светличных В. М., Кудрявцев В. В. Получение высокопроводящих и оптически прозрачных наноразмерных слоев углерода на основе пленок Ленгмюра—Блоджетт полиимида № 12

Грязин Д. Г., Величко О. О. Оценка характеристик микромеханических датчиков и модулей при их групповом изготовлении. Метод и его техническая реализация . . . № 5

Жукова С. А., Обижаев Д. Ю., Гринькин Е. А., Турков В. Е., Рискин Д. Д., Бабаевский П. Г., Резниченко Г. М. Полимерные обратимые "сухие" адгезивы: новые представления, подходы и возможности. Часть I. Теоретический анализ "сухой" адгезии фибриллярных структур природных систем и ее искусственная имитация № 6

Жукова С. А., Обижаев Д. Ю., Гринькин Е. А., Турков В. Е., Рискин Д. Д., Бабаевский П. Г., Резниченко Г. М. Полимерные обратимые "сухие" адгезивы новые представления, подходы и возможности. Часть II. Влияние жесткости ламелей на контролируемую фибриллярную "сухую" адгезию и эластичные армированные полимерные композиционные материалы, обладающие эффектом "сухой" адгезии № 7

Зубков В. И., Панов М. Ф., Афанасьев А. В., Ильин В. А., Зубкова А. В., Ламкин И. А., Butler J. E., Вихарев А. Л., Богданов С. А. На пути к дельта-легированному полупроводниковому алмазу № 12

Качемцев А. Н., Киселев В. К., Смолин В. К. Технологические принципы изготовления перспективной энергонезависимой памяти № 7

Коростелев В. Ф., Хромова Л. П. Влияние давления, накладываемого на жидкий металл, на формирование нанокристаллической структуры металлов № 3

Кутвицкий В. А., Миронова Е. В., Исхакова Л. Д., Толмачев В. А., Романова И. А. Синтез, свойства и использование стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—GeO}_2\text{—MoO}_3$. . . № 9

Мальцев П. П., Редькин С. В., Скрипниченко А. С., Побойкина Н. В., Духновский М. П., Смирнова А. К. Технология лазерной резки поликристаллических алмазных пластин № 5

Парфенов Н. М. Аналитические исследования современных способов микропрофилирования кремниевых пластин и пластин с КНИ-гетероструктурой № 1

Сеничкин А. П., Бугаев А. С., Ячменев А. Э. Оптические и электрофизические свойства РНЕМТ наногетероструктур с профилем легирования в виде нанонитей из атомов олова № 1

Сибирмовский Ю. Д., Васильевский И. С., Виниченко А. Н., Еремин И. С., Коленцова О. С., Каргин Н. И. Самоорганизованные ансамбли наноструктур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{AlGaAs}$ методом капельной эпитаксии № 3

Смолин В. К. Нетермическая активация процессов на поверхности подложки в методах физического осаждения из газовой фазы № 10

Спирин В. Г. Выбор материалов монтажной структуры микросборки № 8

Танская Т. Н., Зима В. Н., Козлов А. Г. Пленки молибдена для Брэгговского отражателя микроволновых резонаторов на объемных акустических волнах № 7

Тихонов Р. Д., Черемисинов А. А., Генералов С. С., Горелов Д. В., Поломошнов С. А., Казаков Ю. В. Получение концентраторов магнитного поля с помощью электрохимического осаждения пермаллоя № 3

Чернов А. С., Чебанов М. А., Гридчин В. А., Васильев В. Ю. Исследование закономерностей формирования 3D островковых структур Si (100) при травлении в водном растворе КОН № 9

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Абрамов И. И., Коломейцева Н. В., Лабунов В. А., Романова И. А. Моделирование резонансно-туннельных диодов на основе графена на подложках различного типа № 11

Гандилян С. В. Некоторые вопросы обобщенного физико-математического моделирования микро- и нанoeлектро-механических систем (МЭМС и НЭМС) № 8

Гончаренко Б. Г., Жуков А. А., Зорин С. М., Козлов В. В., Корпунин А. С., Салов В. Д. Моделирование конструкции и способ изготовления 3D MEMS-структур тепловых приемников инфракрасного излучения № 8

Егармин К. Н., Воронков Э. Н., Ануфриев Ю. В. Алгоритм программирования наноразмерных ячеек фазопеременной памяти для повышения их информационной надежности № 3

Масальский Н. В. Синтез модуляционных характеристик наноразмерных $p\text{-}i\text{-}n$ устройств № 7

Михайлов Ю. А. Влияние геометрии мембраны на нелинейность выходной характеристики кремниевых тензопреобразователей давления № 8

Раткин Л. С. Методы компьютерной стеганографии для обеспечения информационной безопасности смарт-микросистем № 11

Суханов В. С., Гусев Д. В., Литвиненко Р. С. Моделирование кристалла тензорезистивной матрицы чувствительных элементов давления № 5

Шелепин Н. А. Физические основы моделирования паразитных элементов КНИ КМОП СБИС № 5

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

- Акопьян В. А., Паринов И. А., Захаров Е. В., Рожков Ю. Н., Чебаненко В. А.** Влияние вида механического нагружения на энергоэффективность пьезоэлектрических генераторов. № 2
- Александров П. А., Бударагин В. В., Жук В. И., Литвинов В. Л.** Отказоустойчивость покомпонентно дублированной микросхемы при облучении. № 3
- Антонов А. А., Карпович М. С., Пичугин И. В., Васильев В. Ю.** Разработка и верификация интегральной микросхемы драйвера "мягкой" коммутации силовых ключей для мощных источников электропитания. № 9
- Афанасьев А. В., Голубков В. А., Ильин В. А., Лучинин В. В., Пронин В. П., Серков А. В.** Матричные автоэмиссионные катоды на основе карбида кремния с наноструктурированной поверхностью. № 12
- Бардин В. А., Васильев В. А., Чернов П. С.** Принципы построения и перспективы исследований пьезоактюаторов для нано- и микропозиционирования. № 1
- Барулина М. А.** Частотные уравнения и собственные частоты элементов вибрационных микромеханических гироскопов на основе сдвиговой теории Тимошенко. № 4
- Белогуров Е. А., Хатько В. В., Горох Г. Г., Захлебаева А. И., Реутская О. Г., Таратын И. А.** Маломощный газовый сенсор на наноструктурированной диэлектрической мембране. № 6
- Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Борисов В. В., Сушенцов Н. И., Тимофеев М. А., Пилевский А. А., Беляев О. А.** Ненакаливаемые катоды на слоистых структурах нитридов и углеродных материалов. № 7
- Бенедиктов А. С., Игнатов П. В., Ключников А. С., Смирнов А. Н., Егорова Т. Ю.** Исследование работы МОП-транзисторов на структурах кремний на изоляторе при высоких температурах. № 6
- Дорофеев Р. Ю., Смирнов И. П., Жуков А. А., Корпухин А. С.** Расчетно-экспериментальная оценка характеристик микробалки вибрационного преобразователя электрического поля. № 10
- Драгунов В. П., Доржиев В. Ю.** Начальные условия и динамический pull-in-эффект в МЭМС с изменяющимся межэлектродным зазором. № 10
- Драгунов В. П., Драгунова Е. В.** Особенности функционирования МЭМ систем. № 6
- Качемцев А. Н., Киселев В. К., Смолин В. К.** Резистивные переключения в мемристорных структурах. № 9
- Корляков А. В., Бройко А. П., Хмельницкий И. К., Каленов В. Е., Крот А. И., Лагош А. В.** Разработка и исследование термомеханического биморфного микроактюатора. № 12
- Красников Г. Я., Зайцев Н. А., Красников А. Г.** Современное состояние разработок в области энергонезависимой памяти. № 4
- Кулаков А. В., Алтухов А. А., Фещенко В. С., Шепелев В. А.** О возможности управления спектральными характеристиками алмазного фотодетектора и его применение в анализе многокомпонентных смесей. № 6

- Лукичев В. Ф., Шиколенко Ю. Л.** Постоянные запоминающие устройства на основе хранения заряда. № 10
- Лукичев В. Ф., Шиколенко Ю. Л.** Современная элементная база запоминающих устройств. № 11
- Мальшев К. В.** Квазипериодические полупроводниковые короткие сверхрешетки для нейроподобных сетей. № 2
- Милованов Р. А., Ерофеева Е. В.** Современные и перспективные ионные источники для систем с фокусированным ионным пучком. № 11
- Милованов Р. А., Кельм Е. А.** Структура ячеек энергонезависимой памяти типа EEPROM и FLASH. № 4
- Мухуров Н. И., Гасенкова И. В., Андрухович И. М.** Особенности формирования прецизионных чувствительных элементов датчиков космической плазмы. № 1
- Нестеров В. А., Коваленко В. А., Однокольец А. В., Жуков А. А., Шишкин О. Н.** Автоматизированный стенд для ресурсных испытаний микроэлектромеханических переключателей. № 1
- Парфенов Н. М., Тимошенко С. И., Тимошенко А. С.** Исследование и разработка интегральных МЭМС-преобразователей механических величин. № 5
- Прокофьев И. В., Суханов А. В.** Разработка специализированной СБИС контроля и управления режимами работы приемопередатчика доплеровского СВЧ модуля. № 4
- Пронин И. А.** Исследование потенциометрических газовых сенсоров на основе гомопереходов ZnO/ZnO—Me, Me—Cu, Fe. № 8
- Рогаткин Ю. Б., Шунков В. Е.** Оценка возможностей изготовления микросхем аналого-цифрового преобразования на базе отечественной КНИ КМОП-технологии. № 7
- Садков В. Д., Лонаткин А. В.** Сопrotивление низкоомного пленочного резистора. № 9
- Стариков А. Н., Коростелев В. Ф.** Повышение вибрационной устойчивости микроэлектронных устройств. № 5
- Тимошенко В. П., Стародубцев К. С., Ваньков В. А.** Генератор, управляемый напряжением, для беспроводных мультистандартных применений. № 10
- Уваров И. В., Наумов В. В., Селоков Р. В.** МЭМС-переключатель электростатического типа на основе кантилевера наноразмерной толщины. № 4
- Федулов Ф. А., Фетисов Л. Ю., Фетисов Ю. К., Маковский С. А.** Датчик магнитных полей на основе магнитоэлектрического эффекта удвоения частоты в структуре ферромагнетик — пьезоэлектрик. № 6
- Чернов В. А., Степанов В. А., Прудников Н. В., Сигейкин Г. И., Леонова Е. А.** Разработки наноструктурированных преобразователей энергии вторичных электронов для создания миниатюрных источников тока постоянной готовности. № 2

ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ

- Агейкин А. В., Аверин И. А., Пронин И. А., Темников В. А., Димитров Д. Ц.** Возможности и перспективы использования инфракрасной Фурье-спектроскопии для идентификации патологий биологических тканей. № 1
- Осипович В. С., Яшин К. Д., Шонтя В. П., Серяков А. П.** МЭМС для диагностики возбудителей заболеваний. № 11

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромьинский 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.

Технический редактор Т. А. Шацкая. Корректор Е. В. Комиссарова

Сдано в набор 19.10.2015. Подписано в печать 23.11.2015. Формат 60×88 1/8. Заказ МС1215. Цена договорная
Оригинал-макет ООО «Авансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Авансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru