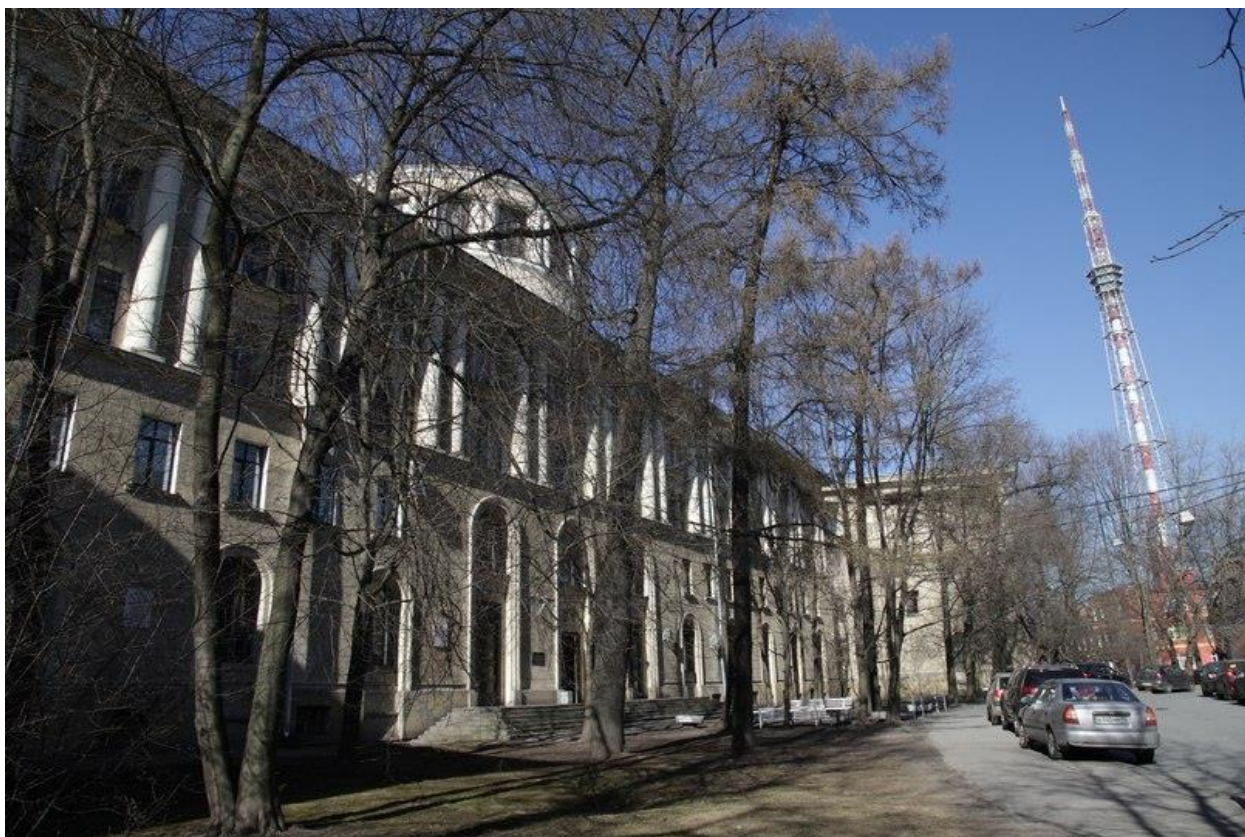


Министерство образования и науки РФ
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"
им. В.И. Ульянова (Ленина)

**II НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
«НАНОИНДУСТРИЯ И ТЕХНОЛОГИИ БУДУЩЕГО»
ДЛЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**



**Сборник материалов конференции
10 апреля 2014 г.**

Санкт-Петербург
2014

II НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «НАНОИНДУСТРИЯ И ТЕХНОЛОГИИ БУДУЩЕГО» ДЛЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Организаторы

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), ОАО «Светлана» (Санкт-Петербург), ОАО НИИ «Вектор» (г. Санкт-Петербург), ОАО «Концерн «ЦНИИ «Электроприбор» (Санкт-Петербург), Санкт-Петербургская Ассоциация предприятий радиоэлектроники, приборостроения, средств связи и инфотелекоммуникаций (СПб АПРЭ).

Тематика конференции включает следующие направления

- Информатика, вычислительная техника и информационная безопасность
- Энергетика и электротехника
- Автоматика и управление
- Радиотехника и связь
- Приборостроение и биотехнологии
- Электроника и оплотехника
- Наноматериалы и нанотехнологии

Сборник материалов содержит доклады, представленные на Пой Научно-технической конференции с международным участием «Наноиндустрия и технологии будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых, состоявшейся 10 апреля 2014 года в Санкт-Петербурге. Основной задачей конференции является развитие творческой активности студентов, привлечение их к решению актуальных задач в области науки и техники. В сборнике приведены материалы конференции в авторской редакции.

Научно-техническая конференция проведена при финансовой поддержке СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

СОДЕРЖАНИЕ

| № п/п | | Стр. |
|----------|--|------|
| | <i>Направление «Информатика, вычислительная техника и информационная безопасность»</i> | |
| 1. | <i>Коржовский К. Т., Загребельный О. А. Иванова А. Г. Создание виртуальных приборов для измерения электрохимических характеристик энергонакопительных систем с помощью программы LabView</i> | 8 |
| | <i>Направление «Энергетика и электротехника»</i> | |
| 2. | <i>Калинин С. А. Автоматизированный комплекс для быстрой зарядки накопительной конденсаторной батареи, предназначенной для питания устройства получения ультрадисперсных частиц</i> | 10 |
| | <i>Направление «Автоматика и управление»</i> | |
| 3. | <i>Степанов С. В., Печерская Р. М., Карпанин О. В. Технологический стенд для микродугового оксидирования</i> | 13 |
| | <i>Направление «Радиотехника и связь»</i> | |
| 4. | <i>Антонов А. С., Балландович С. В., Савельев В. А., Сугак М. И. Исследование низкопрофильной антенны вертикальной поляризации</i> | 17 |
| | <i>Направление «Приборостроение и биотехнологии»</i> | |
| 5. | <i>Аверин И. А., Агейкин А. В., Пронин И. А., Темников В. А. Исследование атеросклеротических поражений аорты человека методом ИК – Фурье спектроскопии</i> | 19 |
| 6. | <i>Беспалова К. А. Бионический человек: нормы представления механических частей в организме человека</i> | 22 |
| 7. | <i>Куликова Ю. В., Величко А. Н., Захаров И. С., Кустов Т. В. Алгоритм и программа математической модели биотестовой реакции термотаксиса инфузорий</i> | 25 |
| 8. | <i>Сорокин К. С., Котенева Т. Д., Михник А. Ю. Разработка технологии получения макрообразцов материалов, содержащих неагломерированные УДЧ ферромагнитных материалов</i> | 28 |

9. *Сутырина Е. Р., Трофимова В. С., Величко А. Н., Захаров И. С., Кустов Т. В.* Разработка алгоритма обработки цифровых изображений биотестовых реакций инфузорий 31

Направление «Электроника и оптотехника»

10. *Александрова О. А., Матюшкин Л. Б., Рыжов О. А.* Разработка компактного спектрофлуориметра для экспресс-диагностики оптических свойств коллоидных квантовых точек, получаемых в системе поточного синтеза 34
11. *Баулин Ю. А., Андреева А. В.* Интеграция электроники и биологических объектов 37
12. *Вайгачев А. О., Трефилов Д. Н.* Разработка чувствительного элемента микромеханического акселерометра (МЭМ-А) 39
13. *Гималдинов Д. Ю., Агафонова Д. С.* Оптимизация геометрии люминесцентного солнечного концентратора 42
14. *Клинков В. А., Бочарова Т. В.* Фторалюминатные стекла с малыми добавками фосфатов и фторидов редкоземельных элементов, обладающие минимальным рассеянием 45
15. *Ламкин И. А., Тарасов С. А., Михайлов И. М.* Фотодиоды на основе $Al_xGa_{1-x}N$ и GaP 47
16. *Михайлов И. М., Тарасов С. А., Ламкин И. А.* Оптические свойства коллоидных квантовых точек CdSe и PbS 49

Направление «Наноматериалы и нанотехнологии»

17. *Андреев Д. В., Дмитриев В. Г.* Коррекция параметров МДП-приборов сильнополевой инжекцией электронов в подзатворный диэлектрик 51
18. *Бобков А. А., Васина Е. С., Головин В. С., Налимова С. С.* Исследование газочувствительных нанокompозитных слоев системы «оксид цинка – диоксид кремния» 54
19. *Петрова И. В., Буянтубев Б. С., Шилова О. А.* Использование электрофореза для формирования пленок диоксида титана 56
20. *Висурханова Я. А., Соболева Е. А., Иванова Н. М.* Синтез композитов 60

| | | |
|-----|--|----|
| | полианилина с наночастицами металлов, полученными полиольным способом, и изучение их электрокаталитической активности | |
| 21. | <i>Вязьмитинов Д. В., Матюшкин Л. Б.</i> Синтез наночастиц Ag@SiO ₂ с двойным плазмонным резонансом для фотовольтаических устройств | 63 |
| 22. | <i>Гадиев Р. М., Лачинов А. Н., Биболов Р.</i> Применение полимерных интерфейсов в нанoeлектронике | 66 |
| 23. | <i>Галиев А. Ф., Калимуллина Л. Р.</i> Структурообразование в пленках полидифениленфталида | 69 |
| 24. | <i>Егорова Т. Л., Калинина М. В., Морозова Л. В., Хламов И. И., Дроздова И. А., Шилова О. А.</i> Керамические пористые наноматериалы функционального назначения на основе системы ZrO ₂ -In ₂ O ₃ | 71 |
| 25. | <i>Ефимова Л. Н., Иванов Н. В., Шилова О. А.</i> Электроизоляционное стеклокерамическое покрытие на нихромовом проводе малого сечения | 74 |
| 26. | <i>Избастенова Д. С., Висурханова Я. А., Тусунбекова Г. К., Иванова Н. М.</i> Металлополимерные композиты на основе меламин – катализаторы электросинтеза циклогексанола | 77 |
| 27. | <i>Гареев К. Г., Ионин С. А., Кононова И. Е.</i> Исследование агрегации магнитного микроносителя на основе SiO ₂ с помощью ЯМР релаксометрии и кондуктометрии | 80 |
| 28. | <i>Айтбаева М. А., Кайралиева Т. Г., Кайралиева Н. К.</i> Современное использование нанотехнологий в полиграфической промышленности | 82 |
| 29. | <i>Сейткулов А. Р., Кайралиева Т. Г., Кайралиева Н. К.</i> Исследование влияния параметров процесса резания на стойкость инструмента с комплексной поверхностной обработкой | 87 |
| 30. | <i>Калимуллина Л. Р., Рахмеев Р. Г., Лачинов А. Н., Юсупов А. Р.</i> Исследование взаимодействия молекул класса ариленфталидов с избыточным зарядом | 91 |
| 31. | <i>Ковалько Н. Ю., Морозова Л. В., Калинина М. В., Арсентьев М. Ю., Шилова О. А.</i> Синтез и исследование нанокерамики на основе диоксида циркония для создания биоматериалов | 93 |
| 32. | <i>Кононов П. В., Кононова И. Е., Востров В. Н.</i> Применение атомно-силовой микроскопии для анализа напряженно-деформированного состояния сплава ... | 96 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 33. | <i>Кузьмина К. А., Голоудина С. И., Пасюта В. М.</i> Пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе полиимидов | 99 |
| 34. | <i>Кулешова А. Н., Иванова А. Г., Загребельный О. А.</i> Синтез и исследование электрофизических и электрохимических свойств электродных материалов псевдоконденсатора на основе политиофена | 101 |
| 35. | <i>Лебедкина Е. И.</i> Получение коллоидных наночастиц оксида ванадия для создания термохромных покрытий | 103 |
| 36. | <i>Левицкий В. С., Леньшин А. С., Середин П. В., Теруков Е. И.</i> Особенности рамановской спектров и фотолюминесценции различных видов пористого кремния для применения в энергосберегающих технологиях | 106 |
| 37. | <i>Любцов В. С., Лачинов А. Н., Набиуллин И. Р.</i> Влияние кислорода на транспорт носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер | 108 |
| 38. | <i>Бровко А. М., Мазинг Д. С., Матюшкин Л. Б.</i> Синтез нанокристаллов селенида кадмия в растворе октадецена с избытком олеиновой кислоты | 110 |
| 39. | <i>Моисеева Т. А., Шишляникова Е. Н., Мясоедова Т. Н., Копылова Н. Ф.</i> Синтез полианилина и исследование его свойств | 113 |
| 40. | <i>Спивак Ю. М., Молчанова А. В.</i> Получение наноструктур на основе por-Si с различной геометрией и размерами пор, содержащих Ni | 116 |
| 41. | <i>Нигмадзянова Н. Р.</i> Исследование влияния технологических параметров на морфологию поверхности пористого кремния | 119 |
| 42. | <i>Никифорова А. В., Матюшкин Л. Б.</i> Нанотехнологии в медицине. Квантовые точки - маркеры рака | 122 |
| 43. | <i>Ponomareva A. A., Moshnikov V. A., Suchanek G.</i> Influence of sol-gel process parameters on microstructure of nanocomposites | 126 |
| 44. | <i>Романовский Д. С., Тарасов С. А., Галиев Г. Б., Пушкарев С. С.</i> Исследование $\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}/\text{In}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ метаморфных НЕМТ-структур методами оптической спектроскопии | 130 |
| 45. | <i>Самсонова А. Р., Протопопова А. Д.</i> Исследование ДНК-олигонуклеотидов методом атомно-силовой микроскопии | 133 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 46. | <i>Семенов А. И., Кузьмина К. А.</i> Мультисенсорные системы типа «электронный язык» | 136 |
| 47. | <i>Соболева Е. А., Кононова И. Е., Гареев К. Г., Леньшин А. С., Мошников В. А.</i> Получение и свойства феррит-кремниевых нанокompозитов для газочувствительных датчиков | 139 |
| 48. | <i>Туленин С. С., Марков В. Ф.</i> Получение тонких наноструктурированных пленок сульфида индия (III) | 143 |
| 49. | <i>Фоминых А. К., Абрашова Е. В.</i> Изучение свойств тонких пленок композита $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x})\text{TiO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{Sn}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ для целей электрокалометрии | 146 |
| 50. | <i>Форосяная Н. А., Маскаева Л. Н.</i> Синтез твердых растворов системы CdS – PbS | 148 |
| 51. | <i>Чу Чонг Шы</i> Компьютерное моделирование процессов роста тонких пленок при термическом вакуумном напылении | 151 |
| 52. | <i>Шиманова В. В., Муратова Е. Н., Самигуллин Р. Ш.</i> Формирование мембран на основе ПАОА и исследование их оптических свойств | 154 |
| 53. | <i>Шимусюк М. В.</i> Система предварительной ионизации установки для получения ультрадисперсных частиц | 156 |
| 54. | <i>Шмигель А. В., Тихонов П. А., Арсентьев М. Ю.</i> Электрохимический синтез наночастиц и наноструктур, обладающих каталитической функцией, с использованием металлов-никель, молибден, вольфрам | 159 |
| 55. | <i>Яшкардин Р. В., Архипов А. А., Горбачев Н. П., Калинин С. А., Сорокин К. С., Шимусюк М. В.</i> Установка для получения ультрадисперсных частиц в импульсном дуговом разряде | 162 |

СОЗДАНИЕ ВИРТУАЛЬНЫХ ПРИБОРОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭНЕРГОАКОПИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММЫ LabView

К. Т. Коржовский^{1,2}, О. А. Загребельный.¹, А. Г. Иванова¹

¹*Институт химии силикатов им. И.В.Гребенникова Российской академии наук,*

²*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

LabVIEW - это среда графического программирования, которую используют технические специалисты, инженеры, преподаватели и ученые по всему миру для быстрого создания комплексных приложений в задачах измерения, тестирования, управления, автоматизации научного эксперимента и образования. В основе LabVIEW лежит концепция графического программирования – последовательное соединение функциональных блоков на блок-диаграмме [4]. Программа LabVIEW называется и является виртуальным прибором (англ. Virtual Instrument) и состоит из двух частей: блочной диаграммы, описывающей логику работы виртуального прибора и лицевой панели, описывающей внешний интерфейс виртуального прибора.

Виртуальные приборы могут использоваться в качестве составных частей для построения других виртуальных приборов.

Лицевая панель виртуального прибора содержит средства ввода-вывода: кнопки, переключатели, светодиоды, верньеры, шкалы, информационные табло и т. п. Они используются человеком для управления виртуальным прибором, а также другими виртуальными приборами для обмена данными.

Блочная диаграмма содержит функциональные узлы, являющиеся источниками, приемниками и средствами обработки данных. Функциональные узлы объединены в единую схему линиями связей. [5]

Целью настоящей работы является создание программы для обработки результатов измерений вольтамперных характеристик составляющих (электродов, электролита) топливных элементов, суперконденсаторов. Разрабатываемая программа будет способна строить вольтамперограммы по данным, полученным с помощью потенциостата, и сохранять графики по указанному адресу. С ее помощью возможно автоматизировать процесс математической обработки данных с целью вычисления электротехнических характеристик исследуемых электрохимических систем, таких как

суперконденсаторы и топливные элементы (удельная энергия, удельная мощность, энергия необратимых потерь). На данный момент программа способна обработать 5 циклов исследований. Вскоре будет доработана и получит возможность производить различные необходимые вычисления и сохранять данные в виде не только графиков, но и таблиц. Разработанная программа удобна и проста в применении, она значительно облегчает анализ полученных результатов (значения емкости, саморазряда, цикличности, скорости заряда-разряда, мощности, энергии, выход по току и др.) сократит время на их обработку.

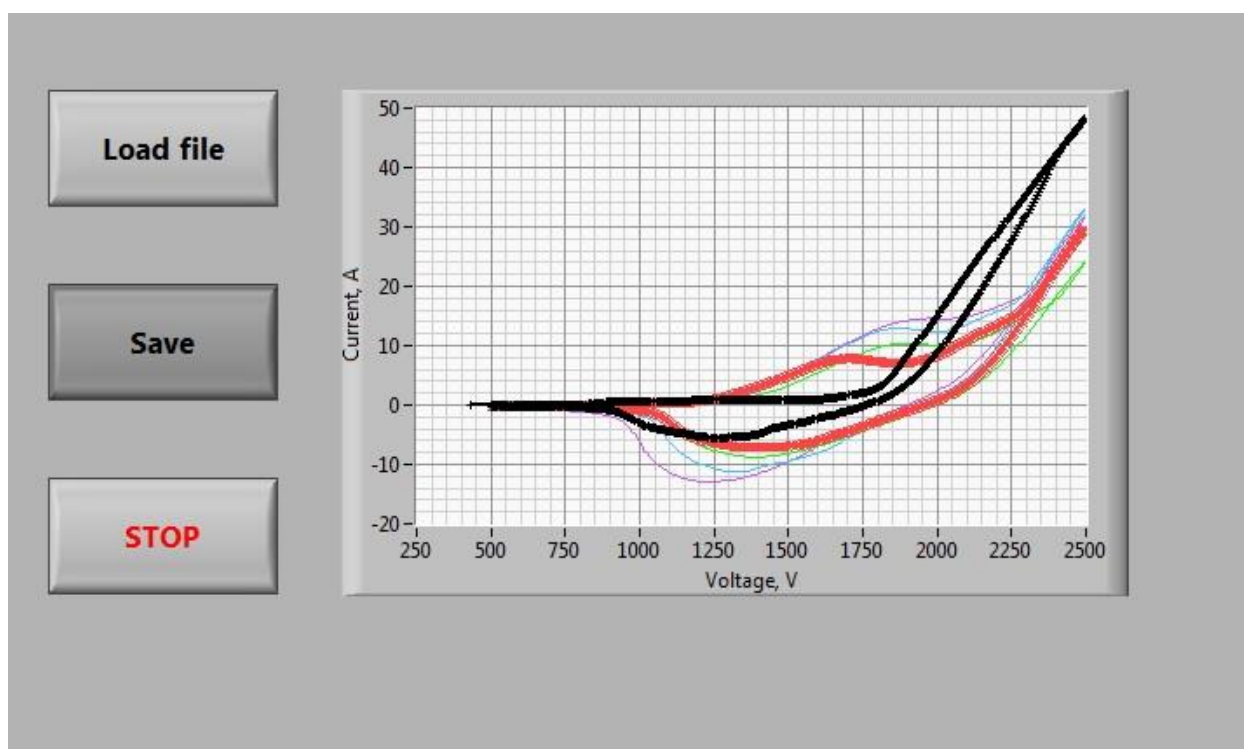


Рисунок 1 – Пример построения графиков разработанной программой

1. www.labviewportal.eu
2. www.automationlabs.ru
3. Руководство пользователя LabView Quick Start - <http://www.ni.com/pdf/manuals/321527a.pdf>
4. Руководство пользователя LabView Manual ftp://ftp.ni.com/pub/branches/russia/software/labview_user_manual.pdf
5. <https://ru.wikipedia.org/wiki/LabVIEW>

**АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ БЫСТРОЙ ЗАРЯДКИ
НАКОПИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАТОРНОЙ БАТАРЕИ,
ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ ПИТАНИЯ УСТРОЙСТВА ПОЛУЧЕНИЯ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ**

С.А. Калинин

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

В лаборатории «Импульсные Электротехнологии» СПбГЭТУ разработана технологическая система, позволяющая получать ультрадисперсные частицы (УДЧ) металлов с линейными размерами от 20 до 200 нм. Для этого используется импульсный дуговой разряд, который перемещается по поверхности протяженных электродов под действием магнитного поля токов, протекающих по этим электродам. Мощность, вкладываемая в разряд в данной технологической системе, достигает 10 МВт, длительность импульса - от 0,1 до 0,2 мс. Получение таких мощностей возможно только с применением энергии, которая была предварительно запасена в накопительной конденсаторной батарее большой ёмкости. Обычно напряжение подобной батареи составляет несколько кВ, а время её заряда – от нескольких секунд до нескольких минут. Это время значительно больше, чем все остальные технологические операции (длительность импульса, перемещение обрабатываемых изделий и т.д.). В результате, именно время зарядки накопительной конденсаторной батареи определяет производительность технологической системы. Для создания высокопроизводительной электротехнологической установки, необходимо, чтобы система заряда позволяла бы за минимальное время сообщить конденсаторной батарее нужное значение напряжения.

Основной сложностью, с которой сталкиваются разработчики подобных систем, является то, что в процессе эквивалентное сопротивление конденсаторной батареи меняется в очень широких пределах (от короткого замыкания до нескольких кОм). Поэтому, все существующие системы зарядки накопительной конденсаторной батареи имеют падающую вольтамперную характеристику. Однако, они либо не позволяют получить желаемое время зарядки, либо исключительно сложны и, зачастую,

недостаточно надежны, и безопасны. Вопрос безопасности особо важен при работе с высокими напряжениями.

В связи с этим, был разработан собственный автоматизированный комплекс для зарядки накопительной конденсаторной батареи, состоящей из конденсаторов с предельным напряжением 5 кВ. Задаваемое оператором напряжение не может превышать 4кВ. Чтобы уменьшить время заряда, напряжение холостого хода источника было выбрано существенно более высоким, чем то, до которого должна заряжаться батарея. Поэтому, в разрабатываемой системе особое внимание было уделено защите конденсаторов от перезаряда.

В результате проделанной работы разработан и создан комплекс, состоящий из:

- высоковольтного источника питания с круто падающей внешней вольтамперной характеристикой,
- блока, формирующего сигнал о значении напряжения на конденсаторной батарее,
- выносного пульта управления,
- силового коммутационного узла для включения и выключения высоковольтного источника питания,
- блока электронной защиты,
- ограничителя перенапряжения на конденсаторной батарее.

После включения питания комплекса, нужное значение напряжения от 0 до 4 кВ с шагом в 0,1 кВ, задается с помощью выносного пульта управления. Заданное значение отображается на дисплее и не может быть больше 4 кВ (1 уровень программной защиты). С помощью выносного пульта запускается процесс зарядки, при этом дисплей начинает работать в режиме вольтметра.

Для того, чтобы произвести новый цикл зарядки конденсаторной батареи, необходимо отключить питание выносного пульта управления, а затем включить его снова. Далее повторить все вышеуказанные действия.

Работа технологической установки сопровождается генерацией мощного электромагнитного импульса, воздействие которого может привести к программным сбоям в микроконтроллере. Для того чтобы эти сбои не приводили к перенапряжению на конденсаторной батарее, в блоке электронной защиты установлен триггер Шмита, который, при превышении

значения напряжения больше 4 кВ, снимет питание с микроконтроллера (2 уровень защиты), обеспечивая т.о. выключение питания источника.

В случае сбоев в блоке измерения и управления, предусмотрен третий уровень защиты. Он выполнен в виде ограничителя перенапряжения и состоит из газового разрядника с последовательно включенным токоограничивающим резистором. Напряжение пробоя газового разрядника было выбрано на 10% меньше максимально допустимого напряжения заряда конденсаторов и составляет 4,5 кВ.

Разработанный комплекс для заряда конденсаторной батареи позволяет более чем в три раза уменьшить время заряда, а следовательно, во столько же раз увеличить производительность технологической системы.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ СТЕНД ДЛЯ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

С. В. Степанов, Р. М. Печерская, О. В. Карпанин

Пензенский государственный университет

Классические технологии получения материалов с заранее заданными свойствами нередко сочетаются со способами улучшения или модифицирования свойств материалов за счет поверхностной обработки, поскольку характеристики поверхности также определяют уровень свойств изделия. Вместе с тем модифицирование поверхности представляется в ряде случаев более привлекательным по отношению к другим способам изменения характеристик материалов и изделий. Это обусловило развитие научных исследований, направленных на совершенствование традиционных и создание новых методов воздействия на поверхность для придания ей требуемых условиями эксплуатации свойств.

Микродуговое оксидирование (далее МДО) является одним из наиболее перспективных видов поверхностной обработки металлов, используемых для создания многофункциональных покрытий. МДО представляет собой электрохимический процесс модификации поверхности вентильных металлов и их сплавов в электролитной плазме. Отличительной особенностью данного процесса является использование энергии электрических микро-разрядов на поверхности обрабатываемых изделий, помещенных в электролит для получения покрытий с уникальными характеристиками [1, 2].

Исследование закономерностей протекания МДО, разработку и отладку новых технологических режимов можно осуществить путем регистрации формовочных кривых напряжения; измерения динамических вольтамперных характеристик; измерения импеданса структуры электрод-покрытие-электролит; контроля выработки и температуры электролита; контроля характеристик электрических разрядов.

Целью данной работы является создание технологического стенда, позволяющего проводить комплексные автоматизированные исследования

процесса МДО путем контроля параметров технологического режима оксидирования (рисунок 1).

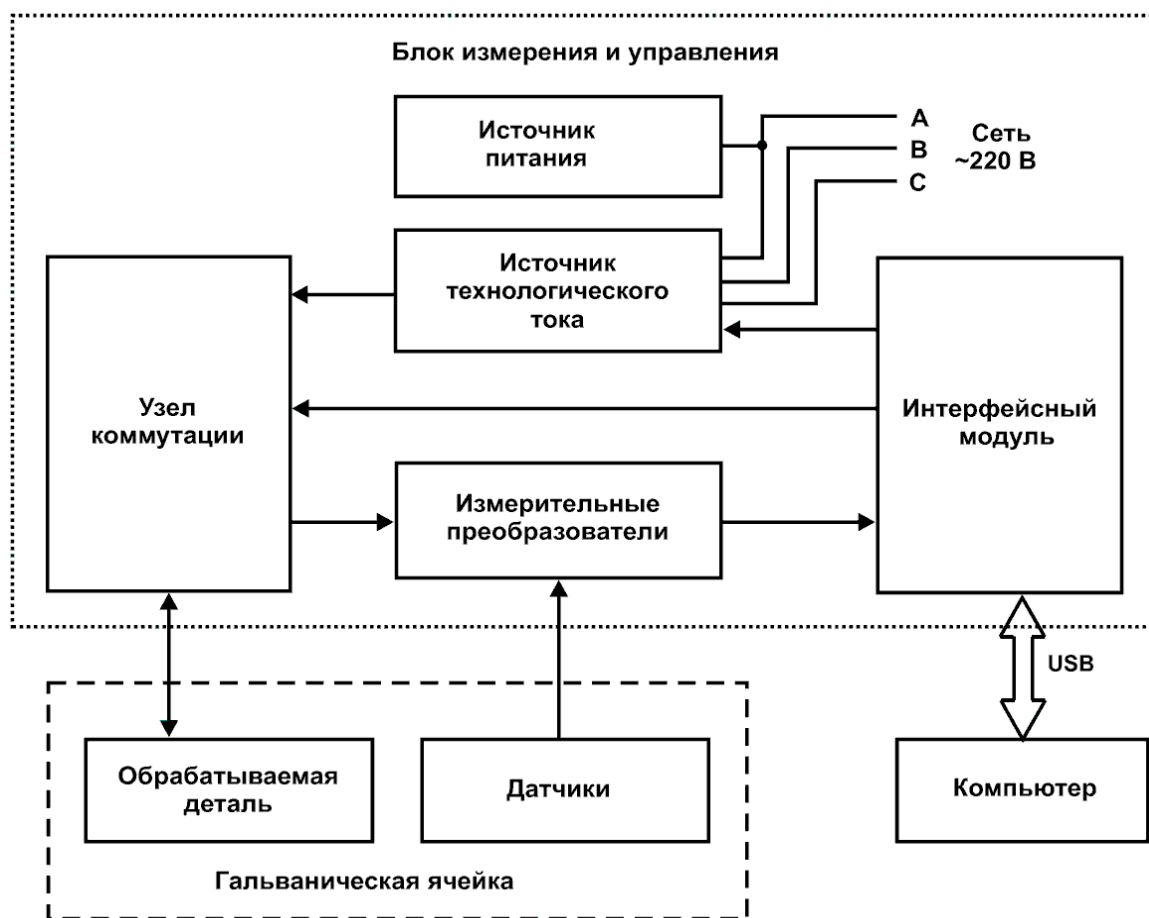


Рисунок 1 – Структурная схема технологического стенда для МДО

В составе стенда используются модули контроля качества электролита, регистрации характеристик электрических разрядов и измерения импеданса структуры электрод-покрытие-электролит. Основные технические характеристики узлов стенда представлены в таблице 1.

При исследовании параметров МДО используется гальваническая ячейка, состоящая из анода и катода, погруженных в раствор электролита. Электроды подключаются к управляемому источнику технологического тока (ИТТ), режимы работы которого (соотношение анодно-катодных составляющих тока; форма, частота, длительность импульсов тока; временные зависимости плотности тока) задаются от ПК. Также регистрируются зависимости мгновенных значений тока и напряжения от времени в течение анодно-катодного цикла (динамическая ВАХ), зависимости анодного и катодного напряжения от времени МДО процесса (формовочные кривые).

Мониторинг качества электролита в стенде осуществляется путем измерения его температуры и выработки (за счет учета удельного количества электричества, прошедшего через него; измерения импеданса; измерения мутности оптическим способом).

Измерение составляющих комплексной проводимости системы электрод-электролит производится на переменном сигнале малой амплитуды в диапазоне частот непосредственно в процессе получения покрытия. По экспериментальным данным рассчитываются средняя толщина и пористость покрытия, а также удельная проводимость электролита.

При контроле электрических разрядов производится регистрация интегральной яркости свечения поверхности образца, динамических характеристик отдельных разрядов и спектральной характеристики излучения. Также осуществляется регистрация звукового сигнала, возникающего при пробое, с последующим его спектральным анализом.

Условия проведения исследований, экспериментальные данные, параметры исходных материалов и электролитов, режимы получения покрытий сохраняются в базе данных с целью последующей обработки и анализа.

Таблица 1 - Основные технические характеристики узлов стенда

| | |
|---|-----------------|
| <i>Источник технологического тока:</i> | |
| Питание от трехфазной сети переменного тока | 220 В |
| Диапазон напряжений на образце | -200 .. +600 В |
| Максимальный средний ток через образец | 3 А |
| Максимальный импульсный ток через образец | 30 А |
| Диапазон частот следования импульсов тока | 0 .. 1 кГц |
| Форма сигнала тока | программируется |
| <i>Измеритель импеданса:</i> | |
| Диапазон частот переменного сигнала | 10 Гц .. 10 кГц |
| Диапазон амплитуды переменного сигнала | 0,01 .. 1 В |
| Пределы измерения емкости | 1 и 10 мкФ |
| Основная погрешность измерения емкости | не более 0,5 % |
| <i>Измеритель ВАХ:</i> | |

| | |
|--|-----------------|
| Пределы измерения тока | 3 и 30 А |
| Предел измерения напряжения | 600 В |
| Количество точек ВАХ | до 64 |
| Суммарное время одного измерения | не более 1 сек. |
| Основная погрешность измерения напряжения и тока | не более 0,5 % |

Таким образом, автоматизированный технологический стенд для МДО позволяет обрабатывать новые технологические процессы получения покрытий с заданными свойствами при производстве изделий с целью улучшения их характеристик и расширения областей их применения.

Литература

1. Суминов И. В., Эпельфельд А. В., Людин В. Б. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). - М.: Национальный институт Нефти и Газа, 2005. -352с
2. Малышев В.Н. Оценка упрочнения алюминиевых сплавов микродуговой обработкой по результатам статических и динамических испытаний// Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки.- 2007.№3-С.131-137.

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОПРОФИЛЬНОЙ АНТЕННЫ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

А. С. Антонов, С. В. Балландович, В. А. Савельев, М. И. Сугак

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ), кафедра теоретических основ радиотехники*

В докладе представлены результаты электродинамического моделирования, проектирования и экспериментального исследования низкопрофильных антенн вертикальной поляризации дециметрового диапазона, построенных на основе DDRR [1]. Основное требование, предъявляемое к данной антенне – необходимость реализации практически невыступающей конструкции с вертикальной поляризацией и изотропной ДН в азимутальной плоскости [2,3]. Моделирование и оптимизация антенны было выполнено средствами пакета «CST Microwave STUDIO» (метод конечного интегрирования) [4]. На рис. 1 приведена геометрия антенны, на рис. 2 – семейство частотных зависимостей коэффициента отражения (параметром является расстояние l от закоротки до точки питания). Здесь хорошо видно наличие оптимальной точки организации узла питания.

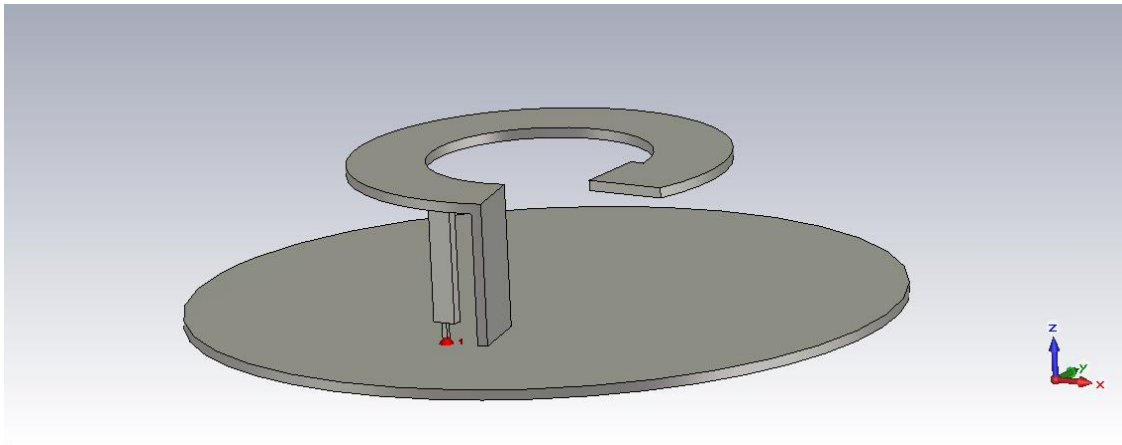


Рис.1 Модель разработанной антенны

В докладе приведены результаты расчета частотной зависимости входного импеданса антенны, КСВ и коэффициента усиления, уровня кроссполяризации. Максимальное значение коэффициента направленного действия около 1,7 dBi, коэффициента усиления около 1,6 dBi (КПД

разработанной антенны составляет 87%). Неравномерность КУ в азимутальной плоскости менее 0,5 dB. Входное сопротивление антенны 50 Ом, относительная полоса рабочих частот по критерию КСВ < 2 составляет 1 процент. Приведены угловые зависимости уровня кроссполяризационного излучения. Антенна имеет размеры: диаметр 70 мм, высота 16 мм, масса 35 г.

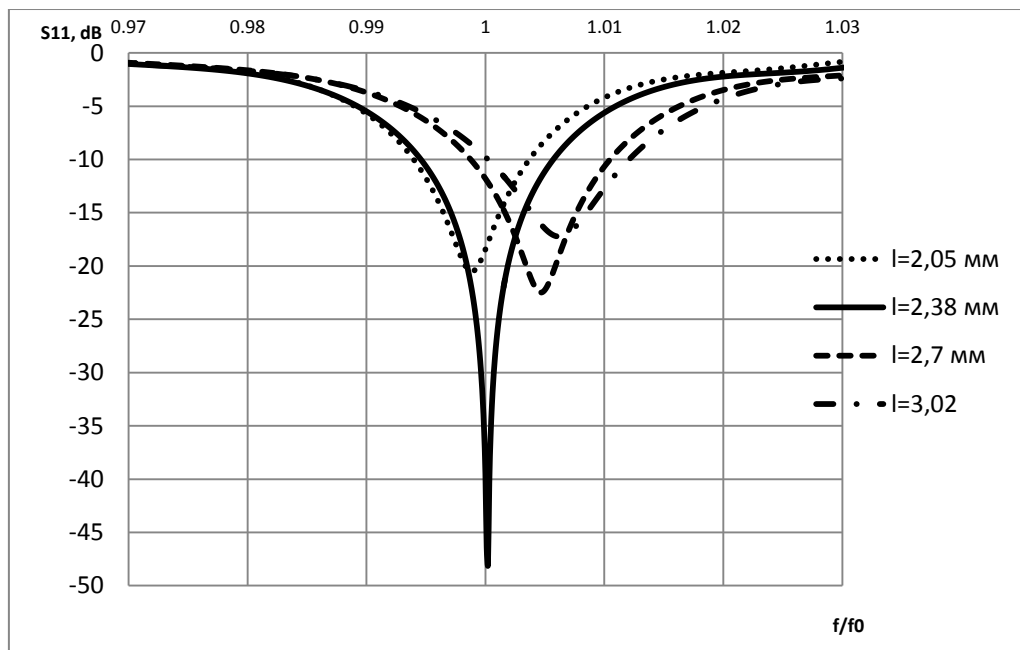


Рис. 2 Семейство частотных характеристик разработанной антенны

Узкая полоса рабочих частот заставляет при массовом производстве индивидуально подстраивать каждый экземпляр антенны путем регулировки рабочей длины.

Литература

1. Ротхаммель Карл. Антенны.-М.: Энергия, 1969.-312с
2. А. С. Антонов, Ю. Г. Антонов, С. В. Балландович, М. И. Сугак/ Проектирование и экспериментальное исследование антенн для БПЛА/ Сборник докладов научно-технической школы-семинара «Инфокоммуникационные технологии в цифровом мире». СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2012.-с. 49-50.
3. А. С. Антонов, Ю. Г. Антонов, С. В. Балландович, М. И. Сугак/ Низкопрофильная антенна для БПЛА/ «Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ», №6 2013.
4. Weiland T. A discretization method for the solution of Maxwell's equations for six-component fields // Electronics and Communication, 1997. V. 31. p. 116-120.

ИССЛЕДОВАНИЕ АТЕРОСКЛЕРОТИЧЕСКИХ ПОРАЖЕНИЙ АОРТЫ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

И. А. Аверин, А. В. Агейкин, И. А. Пронин, В. А. Темников

ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет»

Атеросклероз (от греч. *athere* – каша и *sclerosis* – уплотнение) – хроническое заболевание, возникающее в результате нарушения жирового и белкового обмена, характеризующееся поражением артерий эластического и мышечно-эластического типа в виде очагового отложения в интиме липидов и белков, а также реактивного разрастания соединительной ткани [1].

Проблема атеросклероза существует уже давно. За последние 10 – 20 лет смертность от атеросклероза мужчин в возрасте 35-44 лет возросла в среднем на 60%, в возрасте 45-64 лет – на 16,39%, а среди лиц молодого возраста до 31 года – на 5-15%. По данным Всесоюзного института социальной гигиены и организации здравоохранения им. Н. А. Семашко, показатель смертности городского населения в СССР от сердечно-сосудистых заболеваний в 1971 г. – 355,6 на 100 000 населения, причем 70% из них составляют умершие от атеросклероза и его осложнений. На 2013 г. эти цифры возросли, и смертность от атеросклероза среди всех сердечно-сосудистых заболеваний составляет 90%, причем заболевание имеет всё большую тенденцию к развитию у молодых лиц.

В развитии атеросклероза наибольшее значение имеют следующие факторы: обменные (экзо- и эндогенные); гормональные; гемодинамические; нервные; сосудистые; наследственные и этнические.

Основываясь на физиологической роли микроэлементов и их соединений в живом организме (как в крови, так и в интиме сосудов), *E. Anderwood* разделил их на 4 группы: незаменимые, вероятно незаменимые, токсические и физиологические неактивные. В патогенезе атеросклероза основное место занимает группа незаменимых микроэлементов: железо, марганец, медь, ванадий, цинк, кобальт.

Полученный рядом клиницистов эффект при лечении больных атеросклерозом кобальтом в сочетании с витамином В₁₂, карбонатом магния, трилоном Б, фикомином указывает на важную роль микроэлементов в

развитии атеросклероза [2]. Следовательно, зная микроэлементный, электролитный и органический состав интимы можно в дальнейшем разработать методику лечения для больных атеросклерозом. Поэтому целью работы явилось исследование состава интимы аорты методом инфракрасной Фурье-спектроскопии.

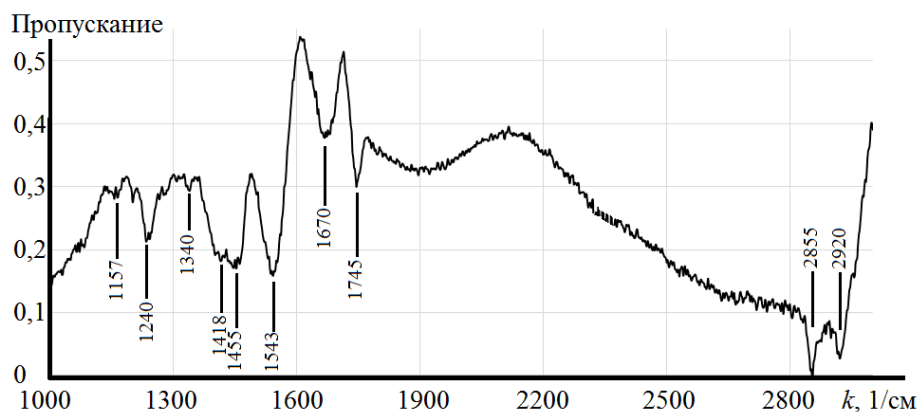


Рисунок 1 – ИК-Фурье спектр пропускания *tunica intima* аорты (с вычитанием спектра пропускания воды)

На рисунке 1 представлен типичный ИК-Фурье спектр поглощения поперечного сечения аорты после вычитания спектра воды. Образец был получен путем отделения интимы аорты острым скальпелем.

Полосы поглощения, соответствующие частотам 1670, 1543, 1240 cm^{-1} относятся к амидным I, II и III колебаниям. Частота 1670 cm^{-1} соответствует валентным $\text{C}=\text{O}$ колебаниям ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, амид I), частота 1543 cm^{-1} – валентным CN и деформационным NH колебаниям ($\nu_{\text{CN}} + \delta_{\text{NH}}$, амид II), а частота 1240 cm^{-1} – валентным CNH колебаниям (ν_{CNH} , амид III). Полосы поглощения 1455 и 1340 cm^{-1} относятся, вероятно, к деформационным симметричным и асимметричным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ в молекулах протеинов. Таким образом, все эти группы полос поглощения относятся к белкам, таким как коллаген и эластин, из которых, как известно, нормальная интима состоит на 50% сухого веса. В спектре пропускания нормальной (здоровой) *tunica intima* аорты не наблюдается других значительных полос поглощения [3].

В исследуемом образце интимы также имеются полосы поглощения на частотах 1745 и 1157 cm^{-1} , что специфично для сложных эфиров холестерина (например, олеата холестерина) – рисунок 2. Частота поглощения 1745 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), частота 1157 cm^{-1} – валентным колебаниям CO сложных эфиров (ν_{CO}). Наличие эфиров

холестерина можно связать с наличием «пенистых клеток», в которых он накапливается совместно со свободным холестерином в процессе развития атеросклеротических бляшек [4, 5].

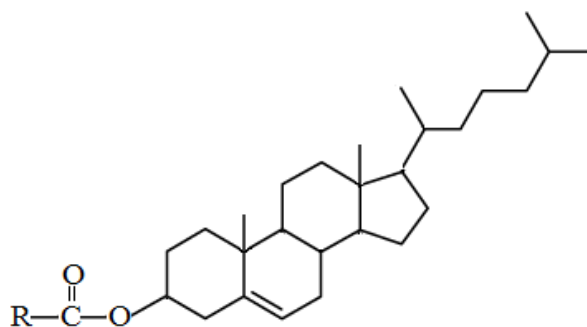


Рисунок 2 – Сложный эфир холестерина

Интенсивные полосы поглощения на частотах 2855 и 2920 см^{-1} относятся к валентным симметричным и асимметричным колебаниям функциональных групп CH_2 и CH_3 , входящих в состав липидов.

Достаточно слабая полоса поглощения на частоте 1418 см^{-1} может быть связана с присутствием в интиме карбонат-иона, CO_3^{2-} , что может говорить о кальцификации бляшки на последней стадии ее развития.

Таким образом, представленные материалы говорят о том, что атеросклеротическое поражение сосудов человека может быть охарактеризовано с помощью ИК-Фурье спектроскопии. По разработанной методике в интиме аорты обнаружены холестерин, сложные эфиры холестерина, а также кальцифицированные поражения стенок сосудов.

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

Литература

1. Патологическая анатомия: Учебник // Струков А. И., Серов В. В. 4-е изд., стереотипное, - М.: Медицина, 1995. – 688 с.
2. Атеросклероз: монография // И. М. Ганджа, Н. К. Фуркало. - 2-е изд., испр. и доп. - Киев: Здоров'я, 1978. - 270 с.;
3. R. Manoharan, J. Baragac, R. Rava et al. Biochemical analysis and mapping of atherosclerotic human artery using FT-IR microspectroscopy // Atherosclerosis 103 (1993) 181-193;
4. Биохимия: Учебник // Под. ред. Е. С. Северина. – 2-е изд., испр. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2004. – 784 с.;
5. Элементы патологической физиологии и биохимии: Учеб. пособие // Под ред. И. М. Ашмарина. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 192 с.

БИОНИЧЕСКИЙ ЧЕЛОВЕК: НОРМЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ЧАСТЕЙ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА.

Беспалова К.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

Человечество с давних пор искало альтернативу утерянным частям тела. Биомехатроника – наука, об объединении в живом организме механических и электронных частей. В ней гармонично сосуществуют робототехника и медицина, являя миру свои совместные творения: киберпротезы различных конечностей, искусственно выращенные органы и зубы, а так же устройства, увеличивающие силу человека за счет внешнего каркаса, именуемые экзоскелетами [1, 2].

Экзоскелеты помогут при аварийно-спасательных операциях, пожаротушении, строительных работах, транспортировке грузов на большие расстояния, антитеррористических мероприятиях, борьбе с преступностью, урегулировании военных конфликтов и разминировании. Экзоскелет может быть встроен в скафандр и использован для работ под водой или в открытом космическом пространстве.

Ежедневно учеными проводятся исследования в области выращивания органов, идут эксперименты над печатью внутренностей и тканей на 3D принтере [3]. Это позволит решить проблему донорства, спасти миллионы человеческих жизней. Идеальный трансплантат найти очень не просто, а перед тем, как его получить, иногда приходится ждать долгое время. Даже если эти препятствия были обойдены, то есть угроза отторжения тканей. Ученые начнут с выращивания костной и хрящевой ткани, а потом смогут пересаживать и полноценные, напечатанные или выращенные искусственно органы. Они создаются из клеток самого пациента, что решает разом все вышеперечисленные проблемы [4, 5]!

Чтобы понять, как люди относятся к развитию биомехатроники и «механизированию» человеческого организма, я создала опрос, состоящий из 5 вопросов, касающихся этой темы [7]. Ссылка на опрос была размещена у меня на странице в социальной сети. В опросе приняли участие около ста человек, мужчин и женщин в возрасте от 17 до 50 лет.

Опрос показал, что понятие биомехатроники не имеет широкой популярности среди респондентов. В первом вопросе, который звучал как: «Знакомы ли Вы с понятием “биомехатроника”?», 60% опрошенных

ответили, что догадываются о значении этого термина, но не обладают никакой информацией о нем. 38% отметили, что не знакомы с этим термином и даже не могут предположить что это, и лишь 2% полностью понимали этот термин.

После того, как респондентам объяснялось значение этого слова, их просили оценить собственное отношение к исследованиям в данной отрасли. Больше половины (63%) участников отметили положительное отношение и считали, что в век высоких технологий человеку стоит начать модернизировать и свой организм тоже, 13% высказались строго негативно, остальные сохранили нейтралитет. В щепетильном вопросе о применении высоких технологий для развития протезирования и искусственного донорства были выявлены поразительные результаты! 91% опрошенных утвердительно относятся к таким перспективам и лишь 2% негативно.

Следующим вопросом, я решила выяснить главные причины при отказе от механики в теле человека, с оговоркой на то, что если респондент является сторонником таких нововведений, указанием самых распространенных, на его взгляд, причин отказа от них. Кроме предоставленных вариантов ответов, имелось открытое окно, в которое вписывались аргументы опрошенных. Среди главных причин можно выделить такие, как: недоверие к имплантируемым составляющим, боязнь инноваций, недопустимость вживления в свой организм инородных тел, опасения, связанные с еще большим расслоением общества и несоответствие с религиозными убеждениями.

Для функционирования многих устройств, которые предлагают ученые, требуется вживления подкожных имплантов, микрочипов и электродов в организм человека (головной мозг, в частности) [6]. Допустят любые вживления в себя лишь 11 человек из сотни. С опаской смотрят на это больше половины опрошенных, но все же согласятся на вживления хорошо и многократно проверенных устройств. Треть респондентов не допускают, ни в каком виде, инородных тел в своем организме, не говоря уже о таком хрупком органе как человеческий мозг. На этом мой опрос был окончен.

Вокруг биомехатроники возникает множество споров. На данный момент, разработки, предлагаемые учеными этой науки, могут позволить себе далеко не многие, но то же происходило и с развитием технологий и в других областях: около двадцати лет назад, наличие сотового телефона считалось роскошью, теперь же нам трудно представить современный мир без этого устройства. Сейчас, такие электронные приспособления как

кардиостимуляторы, инсулиновые помпы и слуховые аппараты помогают сотням тысяч человек в нашем мире и это не предел возможностей.

Опрос показал, что большинство людей поддерживают направления, в котором движется биомехатроника, ведь она помогает получить не только выигрыш в силе при создании костюмов. Главная ее задача – помочь миллионам людей, которые лишены в ходе определенных обстоятельств тех или иных конечностей и даже внутренних органов.

Литература

1. Егоров Н.С. Биотехнология. Проблемы и перспективы. – М.: Высшая школа. – 1987.
2. Вакула В.Л. Биотехнология, что это такое? М.: Молодая гвардия – 1989
3. Крикун П. Россия 24. Специальный репортаж. Как распечатать реальность. Выпуск от 08.02.2014
4. Русский Newsweek, 10-16.04.06
5. Melissa A. Kinney, Tracy A. Hookway, Yun Wang, Todd C. McDevitt (December 2013) Engineering Three-Dimensional Stem Cell Morphogenesis for the Development of Tissue Models and Scalable Regenerative Therapeutics. Annals of Biomedical Engineering. DOI: 10.1007/s10439-013-0953-9
6. Большая Советская энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия, 1978. — Т. 28, третье издание.
7. Анкетирование проведено на сайте ianketa.ru - www.ianketa.ru/anketa/264941699/

АЛГОРИТМ И ПРОГРАММА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ БИОТЕСТОВОЙ РЕАКЦИИ ТЕРМОТАКСИСА ИНФУЗОРИЙ

Ю. В. Куликова, А. Н. Величко, И. С. Захаров, Т. В. Кустов

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ» (СПбГЭТУ)*

Исследование термотаксиса одноклеточных и его математическое описание является важной проблемой естествознания. Современные исследования показали возможность обнаружения с помощью термотаксиса инфузорий вредных факторов в среде [1]. Термотаксис – это перемещение организмов в зону комфортных температур. Наиболее широко используется для изучения термотаксиса метод Гертера [2], основанный на выявлении диапазона комфортных температур при движении организмов в условиях температурного градиента.

Целью работы является разработать метод моделирования термотаксиса одноклеточных, как реакции, отражающей процесс терморегуляции. Для достижения поставленной цели необходимо изучить основы тест-реакции термотаксиса простейших, разработать подход к моделированию разновидностей популяционного движения организмов на базе модели клеточных автоматов, а также проверить ее адекватность в эксперименте при организации термотаксиса инфузорий *P. caudatum*.

Моделирование проводилось на основе результатов обработки цифровых снимков термотаксиса *P. caudatum*, полученных при различных расположениях зоны комфортных температур.

Для математического описания термотаксиса была выбрана дискретная модель клеточных автоматов, которая нашла применение в разных областях естествознания [3]. Авторы в статьях [4] предложили в качестве первого этапа моделирования клеточную рекуррентную модель, позволяющую получать распределения клеток по ячейкам при изменении расположения зон комфортной температуры с помощью коэффициентов переходов (прямых и обратных) клеток из одной ячейки (аналог зоны кюветы) в другую.

Алгоритм программного определения информативных параметров термотаксиса инфузорий был реализован в программе, диалоговое окно которой представлено на рис. 1.

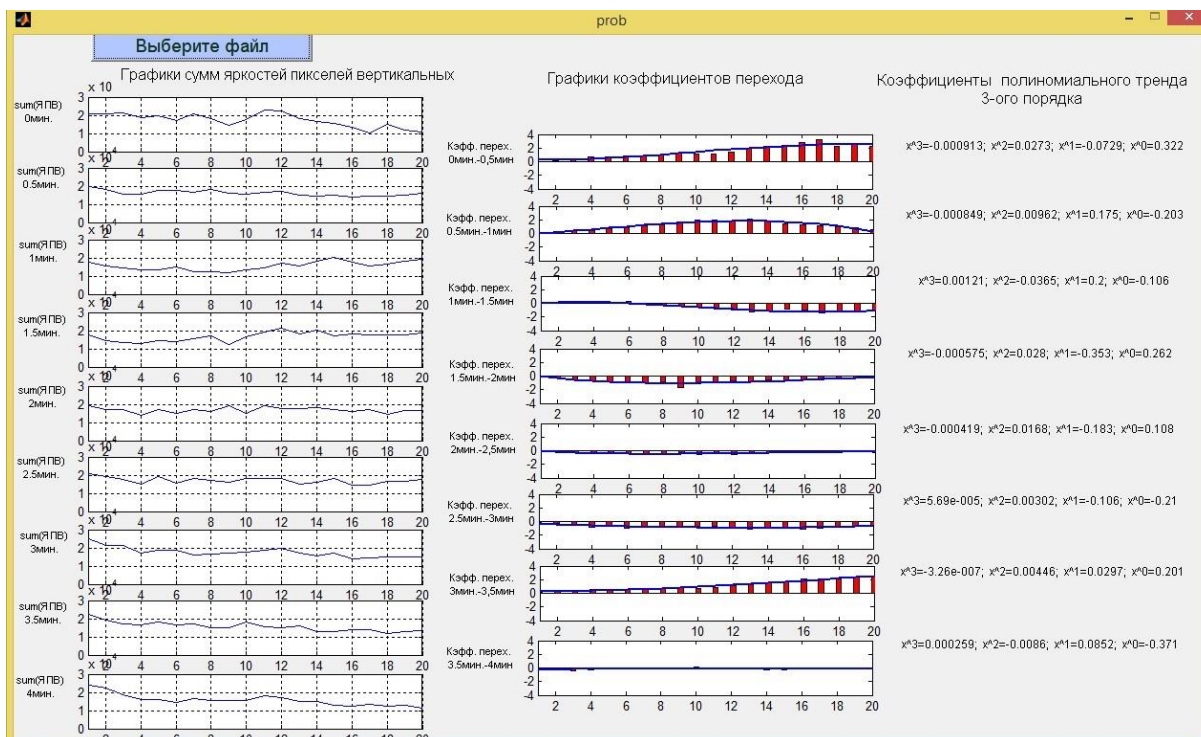


Рис. 1. Программа подсчета математических параметров.

Выводы. Была разработана программа в интерактивной среде Matlab для расчета коэффициентов, отражающих изменения распределения популяции инфузорий во времени. Программа позволяет обрабатывать графики суммарной яркости пикселей вертикальных, рассчитывать коэффициенты перехода по заданной модели и выводить графики коэффициентов с расчетом функции тренда. Данная программа позволяет выявить процессы самоорганизации термотаксиса инфузорий и может быть использована для количественной оценки термотаксической реакции.

Разработанная модель может быть полезна для биологических исследований, а также для контроля тест-реакций биотестирования качества среды с помощью таксисов организмов.

Литература

1. Gordon C. J. Temperature and toxicology : an integrative, comparative, and environmental approach. // CRC Press, 2005. P. 256-257.
2. Dr. Konrad Herter. Untersuchungen über den temperatursinn einiger insekten. // Ausdem zoologischen Institut der Universitat GSttlingen und dem zoologischen Institut der Universitüt Berlin. Germany. 1923. P. 221–288.

3. Захаров И.С., Величко А.Н. Исследование методов формирования тест-реакции термотаксиса инфузорий. // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Сер. Биотехнические системы в медицине и экологии. 2014. Вып. 1. С. 69-73.
4. Захаров И.С., Величко А.Н. Математическое моделирование температурных популяционных реакций одноклеточных. // Естественные и математические науки в современном мире. / Сборник статей по материалам XIII международной научно-практической конференции № 12 (12). Новосибирск: Изд-во «СибАК». 2013. С. 162-168.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАКРООБРАЗЦОВ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НЕАГЛОМЕРИРОВАННЫЕ УДЧ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К. С. Сорокин, Т. Д. Котенева, А. Ю. Михник

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ), УНЛ «Импульсные электротехнологии»*

Материалы, содержащие наночастицы, в наше время находят всё более широкое применение в электронике, медицине, приборостроении, электротехнике. Однако до сих пор нет общего подхода к их производству, стоимость этого производства высока, а объёмы – относительно не велики. Подобное положение требует разработки новых технологий получения как самих наночастиц, так и изделий на их основе. Разработка таких технологий и установок для их реализации, позволят вывести производство изделий, содержащих наночастицы, на качественно новый уровень. В полной мере использовать преимущества свойств наночастиц возможно только в том случае, когда эти частицы в процессе создания изделий не образуются агломератов и когда объёмное содержание наночастиц в изделии оказывается достаточным для проявления их уникальных свойств. Соблюдение данных условий - сложная технологическая задача, которую мы попытались решить на примере разработки технологии получения макрообразцов материалов, содержащих неагломерированные УДЧ ферромагнитных материалов, с использованием технологического ультразвука (УЗ).

Проведённые в лаборатории «Импульсные Электротехнологии» СПбГЭТУ предварительные исследования показали, что:

1. В качестве среды, позволяющей избежать агломерации наночастиц, можно использовать кремнеорганическую матрицу, которую получают с использованием золь-гель технологии.

2. Эффективное УЗ диспергирование возможно только при соотношении твёрдое вещество – жидкость не менее 1 к 1000. Увеличение концентрации твёрдой компоненты приводит к многократному уменьшению производительности системы. В эффективных режимах диспергирования размер отдельных частиц уменьшается от 100 мкм до 0.2-0.3 мкм за 60 мин, при вкладываемой УЗ мощности в 600 Вт.

3. Область, в которой происходят интенсивные кавитационные процессы можно определить по быстрому изменению УЗ давления.

4. Диспергированные частицы на этапе удаления жидкости образуют агломераты, размером в несколько мкм.

Для получения макрообразцов ультрадисперсных ферромагнитных материалов соотношение материал/связующее не должно превышать 1 к 3-5. В противном случае – улучшение магнитных свойств за счёт измельчения

будет демпфировано увеличением объёма материала. Таким образом, прямое диспергирование в среде, которая в дальнейшем будет выполнять роль оказывается не возможно и поэтому технологию пришлось разбить на несколько стадий:

1. УЗ диспергирование керамического материала в жидкой среде (дистиллированная вода) под действием кавитационных процессов.

2. Выпаривание жидкости. На этой стадии получается агломерированный порошковый материал с размером отдельных зёрен в 1 - 10 мкм.

3. УЗ разрушение агломератов и гомогенизация смеси ТЭОС (50%) – спирт (50%). В этом случае нет необходимости «разбивать» керамику, и, как следствие, на этой стадии используются режимы с меньшей мощностью УЗ колебаний и существенно менее жёсткие требования по соотношению порошок – жидкость (1 к 5-10).

4. Мероприятия по золь-гель технологии, в которых предполагается получение макро образцов, состоящих из слабо агломерированных керамических частиц, закреплённых в кремнеорганической матрице.

При реализации первой стадии возникла необходимость определения размеров камеры, в которой будет проводиться диспергирование. Эти размеры должны практически совпадать с областью, в которой наблюдаются интенсивные кавитационные процессы. Для определения данных размеров были проведены предварительные эксперименты по измерению объёмного распределение УЗ давления. Для этой цели использовалась установка, которая позволяет позиционировать волновод технологической УЗ установки относительно датчика с разрешением не менее 1 мм по трём координатам. Эксперименты проводились в дистиллированной воде в камере, размеры которой значительно превышали размеры области, в которой, по оценкам, должна наблюдаться кавитация, с использованием измерительного комплекса для оценки возбуждаемого в среде акустического давления. Проведённые эксперименты позволили определить размеры камеры (диаметр 10 см, высота 8 см), в которой, в дальнейшем, проводился технологический процесс диспергирования керамики.

При реализации третьей стадии технологического процесса, агломераты разрушались в камере объёмом 10 мм² под действием УЗ мощностью 200 Вт в течении 30 мин. В результате – получена однородная субстанция, которую наносили тонким слоем на стеклянную подложку. Обработка полученных образцов по стандартной золь-гель методике и исследование их с помощью СЗМ Certus, позволяет утверждать, что с помощью УЗ колебаний удаётся «разбить» агломераты и получить отдельные ультрадисперсные частицы материала, заключённые в кремнеорганическую матрицу.

Реализация четвёртой стадии технологического процесса показала, что:

1. В процессе старения геля происходит агломерация внедрённых в него УДЧ керамики.

2. Макрообразцы, содержащие неагломерированные УДЧ ферромагнитных материалов можно получить послойным нанесением однородной субстанции с промежуточной обработкой полученных образцов по стандартной золь-гель методике.

Литература

1. Максимов А.И., Мошников В.А. и др. «Основы золь-гель-технологии нанокompозитов» Монография. - СПб.: Техномедиа, Элмор, 2007. - 255 с

2 Мошников В.А., Спивак Ю.М. «Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики» Учеб. пособие СПб.: Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2009, 80 с. ISBN 978-5-7629-0908-8.

3 Новик А.А Гончаров В.Д. Исследование процесса ультразвукового диспергирования керамических материалов в жидких средах

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ОБРАБОТКИ ЦИФРОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ БИОТЕСТОВЫХ РЕАКЦИЙ ИНFUЗОРИЙ

Е. Р. Сутырина, В. С. Трофимова, А. Н. Величко, И. С. Захаров, Т. В. Кустов

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

Биотехнологии, к которым относится биотестирование, сегодня являются одним из важных направлений в науке и технике. Термотаксис относится к жизненно важным видам реакций, которые определяют выживаемость организмов при изменении температуры среды [1]. Исследование тест-реакции термотаксиса началось в 1932 г., первая установка для которой послужила камера Гертера. В работах 1990-2000-х гг. доказано сходство механизмов терморегуляции многоклеточных и одноклеточных организмов при действии: гипоксии, ингибиторов метаболизма азота (т.к. обнаружено, что инфузории перерабатывают соединения азота с выделением NO_2), антибактериальных веществ (азид натрия), морфинов (наллоксона).

На кафедре ИЗОС СПбГЭТУ «ЛЭТИ» на основе биотехнической системы [1, 2] разработан макет экспериментальной установки для исследования внутривидового взаимодействия инфузори. Алгоритм цифровой и статистической обработки изображений реализован в программе, разработанной в интерактивной среде MatLab. Диалоговое окно программы представлено на рис. 1.

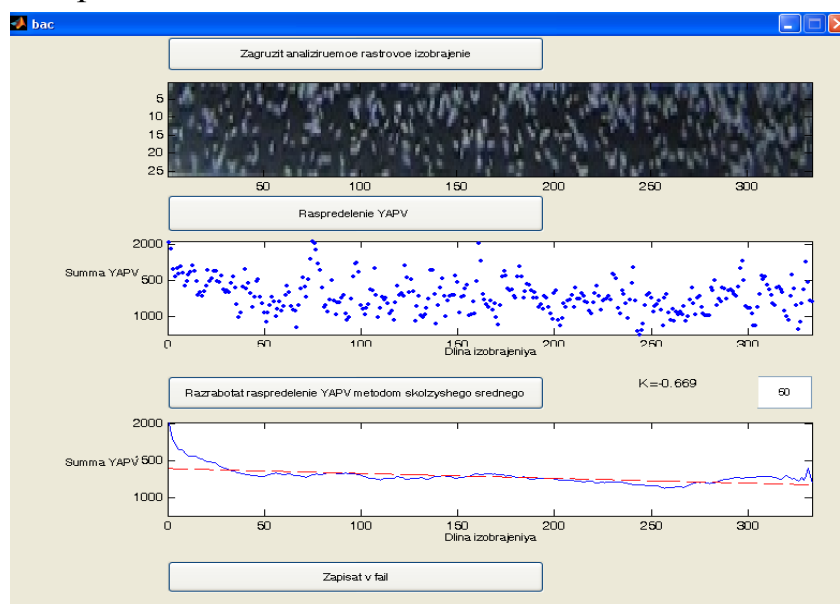


Рисунок 1 - Окно программы bac

После запуска интерактивной системы MATLAB происходит инициализация исходных данных, которая включает в себя чтение растрового изображения, перевод его в режим градации серого. Изображение представляет матрицу яркостей каждого пикселя, которая затем преобразуется в одномерный массив, характеризующий сумму яркостей пикселей вертикальных. Статистическая обработка данных включает в себя сглаживание методом скользящего среднего и выявление информативных параметров исследуемых биотестовых реакций.

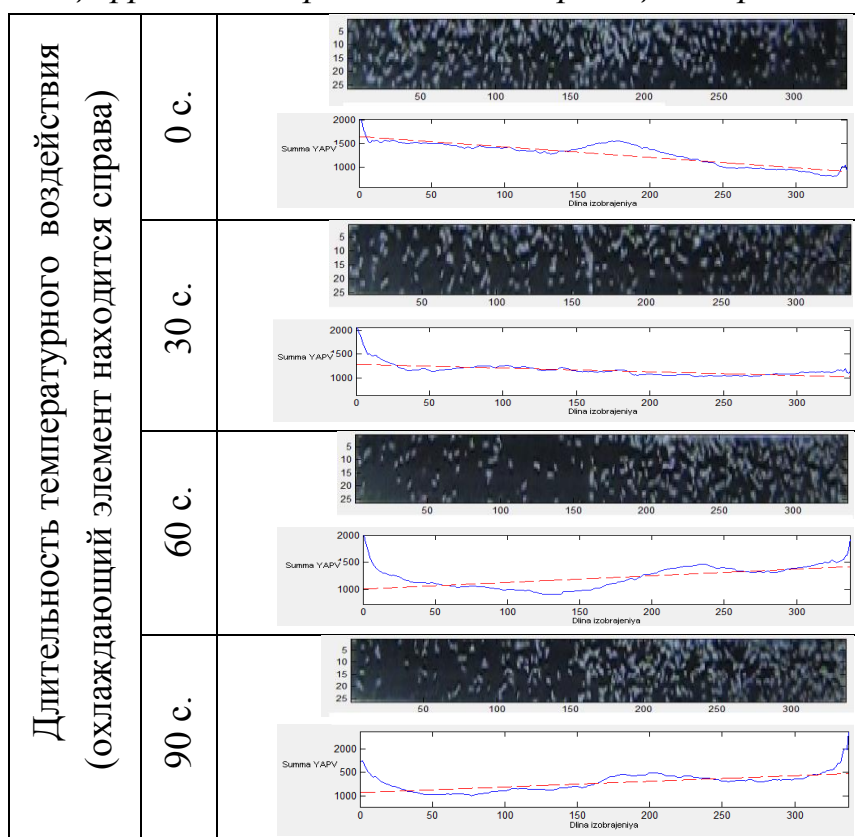
Важнейшим биологическим фактором при разработке биотехнологий является правильно выбранный возраст культуры. Предыдущие биотесты были ориентированы на возраст культуры в диапазоне 3-4 дня (лог-фаза): хемотаксис, гальванотаксис. При опытах, в которых использовались инфузории в лог-фазе, термотаксис не наблюдался, поэтому потребовалось провести дополнительные масштабные исследования по изучению этого биологического фактора и его роли в возникновении термотаксиса.

Общее количество проведенных опытов: 70 опытов с культурами возраста 1-14 дней (с 5-ю опытами в каждой серии). В итоге общий объем снимков составил 90 Гбайт.

Исследование цифровых изображений тест-реакции термотаксиса представлено в таблице 1. В качестве информативных параметров исследуемых биотестовых реакций используется угол наклона линейного тренда популяционного распределения простейших по узкой протяженной кювете.

Таблица 1.

Исследование цифровых изображений тест-реакции термотаксиса.



Выводы. В рамках данной работы был алгоритм и компьютерная программа обработки цифровых изображений биотестовых реакций с изменением распределения популяций, а также предложен критерий оценки тест-реакции термотаксиса (угол наклона линейного тренда).

Литература

1. Захаров И.С., Величко А.Н. Исследование методов формирования тест-реакции термотаксиса инфузорий. // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Сер. Биотехнические системы в медицине и экологии. 2014. Вып. 1. С. 69-73.
2. Dr. Konrad Herter. Untersuchungen über den temperatursinn einiger insekten. // Ausdem zoologischen Institut der Universitat GStllngen und dem zoologischen Institut der Universitüt Berlin. Germany. 1923. P. 221–288.

**РАЗРАБОТКА КОМПАКТНОГО СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРА ДЛЯ
ЭКСПРЕСС-ДИАГНОСТИКИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК, ПОЛУЧАЕМЫХ В СИСТЕМЕ
ПОТОЧНОГО СИНТЕЗА**

О.А. Александрова, Л. Б. Матюшкин, О.А. Рыжов

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

На современном этапе развития физики и технологии полупроводников особый интерес представляют нанокристаллы, обладающие эффектом квантового ограничения – коллоидные квантовые точки (ККТ). Исторически синтез ККТ развивался в рамках классических методов лабораторного химического синтеза, не позволяющих проводить масштабирование технологии до промышленных применений. В 2013 г. были опубликованы первые работы по использованию в данной технологии реакторов поточного типа [1–3]. Поточный синтез можно представить в виде следующей последовательности технологических этапов: исходные вещества (прекурсоры) поступают в отсек смешивания, после чего смешанный раствор прекурсоров попадает в контур с температурой, соответствующей нуклеации нанокристаллов T_n , далее зародыши кристаллов попадают в следующий контур с более низкой температурой T_p , при которой происходит рост наночастиц. На заключительной стадии происходит отбор растворов коллоидных квантовых точек.

Реактор поточного типа в сравнении с традиционным синтезом в химической колбе способен увеличить скорость синтеза ККТ в 5 раз без существенных отличий в качестве продукта [1]. Кроме очевидного превосходства таких реакторов в крупномасштабном производстве, они обладают рядом дополнительных преимуществ: а) более эффективный контроль тепло- и массопереноса, б) возможность управления скоростью охлаждения, в) лучшая воспроизводимость синтеза, г) более низкий расход реагентов.

Новая технология синтеза нуждаются в *in situ* измерении оптических характеристик получаемых ККТ. При этом фотометрическое устройство на выходе реактора должно быть предельно компактным и экономичным в сравнении с общей стоимостью реактора. Для диагностики подобных материалов традиционно применяются спектрофотометрические приборы, использование большинства которых в составе реактора нового типа является затруднительным и нецелесообразным. Существует необходимость создания компактного устройства для экспресс-анализа люминесценции ККТ. В данной работе описаны особенности разработки прототипа такого

устройства, показаны возможности оптической диагностики ККТ, произведено сопоставление с наиболее близкими рыночными аналогами.

Основными элементами разрабатываемого устройства являются: а) источник возбуждающего излучения (светоизлучающий диод, $\lambda=365$ нм), б) кювета с исследуемым раствором, в) оптическая щель варьируемого размера, г) дифракционная решетка, д) КМОП-матрица (веб-камера). Возбуждающее излучение проходит сквозь кювету и вызывает фотолюминесценцию исследуемого образца. Вторичное излучение проходит через узкую щель и попадает на дифракционную решетку, после чего интенсивность люминесценции регистрируется в виде спектра КМОП-матрицей. Корпус изготовлен при помощи экструзионной печати на 3D-принтере Up Plus 2 [4].

С помощью разработанного программного обеспечения яркость каждого отдельного пиксела преобразуется в интенсивность излучения, в результате чего измеряется спектр люминесценции. На данный момент реализованы четыре режима работы устройства: 1) «Калибровка» – проводится по спектру излучения лампы с известным спектром люминесценции, обладающим тонкой структурой; 2) «Спектр излучения» – в этом режиме измеряется спектр люминесценции наночастиц; 3) «Спектр поглощения» – измеряется спектр поглощения образца; 4) «Временная характеристика» – измерение интенсивности люминесценции на одной длине волны относительно времени.

В таблице 1 представлены существующие рыночные аналоги. В последней строке приведены характеристики текущей версии разрабатываемого прибора.

Таблица 1 – Основные характеристики существующих приборов

| Модель | Спектральный диапазон, нм | Точность измерения, нм | Габариты, см | Вес, кг | Цена, тыс. руб. |
|-------------------------------|---------------------------|------------------------|--------------|---------|-----------------|
| Solar CM-2203 | 220-820 | $\pm 0,1$ | 50x40x23 | 18 | 630 |
| RF-5301 PC | 220-750 | $\pm 0,1$ | 66,7x53x27 | 43 | 250 |
| Agilent (Varian) Cary Eclipse | 200-900 | $\pm 0,2$ | 61x65x27 | 30 | 800 |
| Флюорат-02-Панорама | 210-690 | $\pm 0,15$ | 40x35x16 | 15 | 550 |
| USB4000-FL-450 | 360-1000 | $\pm 0,2$ | 8,9x6,3x3,4 | 0,19 | 200 |
| Eltech M-14 (Mini-2014) | 380-740 | $\pm 0,3$ | 29x11,5x5 | 0,2 | 3,5* |

*указана себестоимость компонентов разрабатываемого устройства

Особенностью устройства является система детектирования. КМОП-сенсор позволяет регистрировать одновременно весь диапазон длин волн, что

сокращает время анализа и позволяет проводить измерения оптического спектра в непрерывном режиме в отличие от устройств, осуществляющих поворот диспергирующего устройства. Также веб-камера является полностью готовым регистрирующим устройством, не нуждающимся в дополнительных электронных компонентах, что увеличивает скорость выхода устройства на рынок. Соседние ряды пикселей позволяют увеличить выборку и соответственно повысить точность измерений.

Устройство может использоваться как для производственного экспресс-анализа люминесцирующих коллоидных растворов, так и в образовательных целях в школах и вузах. За счет модульной конструкции прибор может применяться не только как спектрофлуориметр, но и как чувствительный спектрофотометр для диагностики светоизлучающих структур.

Литература

1. Pan J., El-Ballouli A.O, Rollny L. *et al.* Automated Synthesis of Photovoltaic quality colloidal quantum dots using separate nucleation and growth stages // ACS Nano.2013. V. 7. P. 10158–10166.
2. Nightingale A.M., de Mello J.C. Segmented flow reactors for nanocrystal synthesis // Adv. Mater. 2013. V. 25. P. 1813–1821.
3. Mehenni H., Sinatra L., Mahfouz R. *et al.*. Rapid continuous flow synthesis of high-quality silver nanocubes and nanospheres // RSC Adv. 2013. V. 3. 22397–22403.
4. Матюшкин Л.Б., Пермяков Н.В. Применение технологии 3D-печати в обеспечении профессионально ориентированной подготовки кадров в интересах наноиндустрии // Биотехносфера. 2013. № 3. С. 38-47.

ИНТЕГРАЦИЯ ЭЛЕКТРОНИКИ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

А. В. Андреева, Ю. А. Баулин

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

Проблемы интеграции электронных компонент на биологические объекты последнее время стоит достаточно широко. Рассмотрим данную проблему на примере интеграции миниатюрного модуля управления биологическим объектом рисунок 1.

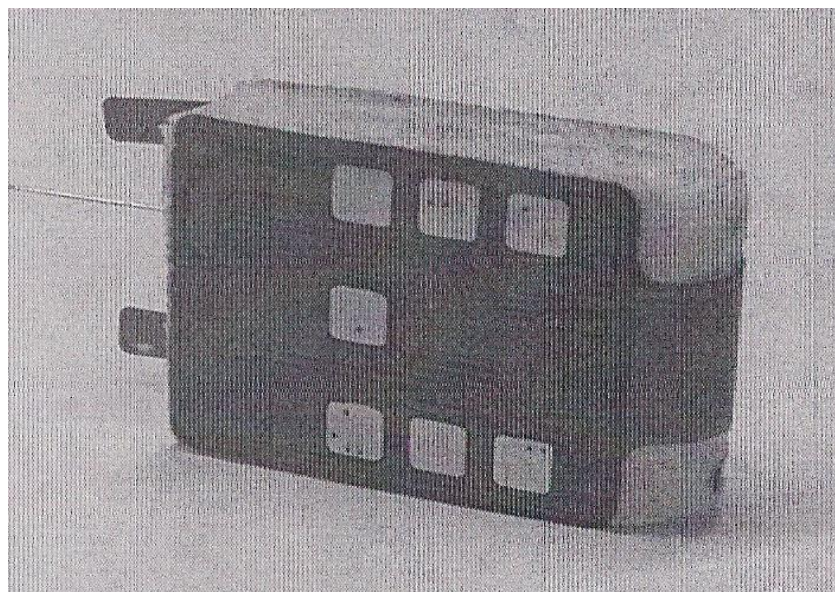


Рисунок 1- Модуль управления биообъектом

Данный модуль применяется для управления насекомым по средствам подачи управляющих импульсов. В данной конструкции доступно 4 независимых управляющих канала, что позволяет проводить исследования на широком классе образцов.

Установка любой конструкции на поверхность насекомого сопряжена с рядом трудностей:

- малый размеры неподвижный частей внешнего скелета
- защитное восковое покрытие внешнего скелета

Проблему малых размеров посадочной площади легко решить применяя технологии больших интегральных схем , 3D сборки и высокую плотность упаковки элементов. Защитное восковое покрытие- это динамически обновляющийся, в случае повреждения слой. По этой причине

для крепления модуля на теле насекомого применяются природные и синтетические воски различных составов, подобранные исходя из условий эксплуатации компонента, а так же из индивидуальных особенностей вида, с которым производится работа.

В интеграции модуля управления по средствам электрических импульсов существует еще одна сложность: импеданс каждой конкретной особи может различаться довольно сильно. По этому в данной схеме применена пошаговая калибровка, которая позволяет произвести подстройку рабочих параметров управляющего воздействия с учетом индивидуальных особенностей каждой особи любого вида, на котором устанавливается данный модуль.

Глубокая интеграция любого электронного компонента на биологический объект процесс требующий подстройки и подбора материалов и воздействующих/считываемых параметров с учетом индивидуальных особенностей организма носителя. Но с учетом схожести строения особей одного вида можно создать устройство, подходящее по основным параметрам, таким как весовые характеристики, размеры и т.д. большинству потенциальных носителей, при этом параметры связи подстраивать под конкретную особь с помощью аппаратных или программных средств.

РАЗРАБОТКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА МИКРОМЕХАНИЧЕСКОГО АКСЕЛЕРОМЕТРА (МЭМ-А)

А.О. Вайгачев^{1,2}, Д.Н. Трефилов¹

¹ОАО «Авангард»

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)

Акселерометры являются важнейшими датчиками, которые имеют широчайшую область применения в системах контроля над состоянием объектов, в системах управления движением, в медицинских исследованиях и т. д. Выбранный для моделирования и анализа акселерометр имеет емкостную структуру съема сигналов и предназначен для измерения линейных ускорений подвижных объектов.

Чувствительный элемент (ЧЭ) МЭМ-А представляет собой инерционную массу, имеющую форму плоской гантели, закрепленную по центральной поперечной оси торсионами, имеющими ромбовидное сечение. Толщина пластины, из которой изготовлен чувствительный элемент – 350 мкм, плоскость перемещения совмещена с кристаллографической плоскостью (100), а оси x и y разориентированы относительно кристаллографических направлений на 45° . Выбор кремния в качестве материала для изготовления МЭМ-А связан с его замечательными физико-механическими свойствами [1]. Обкладки, которые закрывают структуру с обеих сторон, делаются из боросиликатного стекла толщиной 1 мм. На корпусе ЧЭ делаются небольшие упоры высотой 15 мкм, на которые привариваются стеклянные обкладки.

С помощью анизотропного травления на правой стороне чувствительного элемента формируются симметричные лунки глубиной 210 мкм с наклоном граней $54^\circ 44'$ [2], ориентированных в семействе четырех плоскостей (111). В данной конструкции подвижный электрод может совершать вращательное (угловое) перемещение относительно оси, проходящей через центры торсионов упругого подвеса вследствие смещения центра масс относительно оси торсионов. Емкостной первичный преобразователь акселерометра образован двумя емкостями C_1 и C_2 с одной подвижной (ротор) и двумя неподвижными обкладками, расположенными на статоре. Подвижная обкладка (ротор), поддерживаемая упругим подвесом, перемещается под действием измеряемого ускорения. Первоначальная емкость C_0 при расстоянии между ротором и статором 15 мкм равняется 5 пФ. Соответственно емкости $C_1=4,5$ пФ; $C_2=5,5$ пФ при максимальном ускорении. Максимально возможный угол поворота инерционной массы равен 0.003 рад и ограничен соприкосновением ротора со статором.

В (Таблице 1) приведены результаты аналитического расчета жесткости торсионов G_y , угла отклонения α , максимальное отклонение Δz_{\max} ,

резонансной частоты f_0 , произведенные для различных толщин торсионов b , при приложенном ускорении $2g$.

Таблица 1

| № п/п | b , мкм | G_y , Н·м/рад | α , рад | Δz_{\max} , мкм | f_0 , Гц |
|-------|-----------|----------------------|----------------------|-------------------------|------------|
| 1 | 70 | $1.25 \cdot 10^{-4}$ | $1.66 \cdot 10^{-3}$ | 7.63 | 129 |
| 2 | 80 | $2.13 \cdot 10^{-4}$ | $9.72 \cdot 10^{-4}$ | 4.47 | 168 |
| 3 | 90 | $3.41 \cdot 10^{-4}$ | $6.07 \cdot 10^{-4}$ | 2.79 | 213 |
| 4 | 100 | $5.20 \cdot 10^{-4}$ | $3.98 \cdot 10^{-4}$ | 1.83 | 263 |
| 5 | 110 | $7.61 \cdot 10^{-3}$ | $2.72 \cdot 10^{-4}$ | 1.25 | 318 |

Также проведено численное моделирование ЧЭ в среде COMSOL Multiphysics для торсионов шириной 90, 100 и 110 мкм. При ускорении $2g$ для торсиона шириной 90 мкм получено максимальное отклонение 3.47 мкм (что соответствует углу отклонения $7.54 \cdot 10^{-4}$ рад). Максимальное эквивалентное напряжение, полученное при расчете, не превышает 12 МПа. Известно, что предел прочности кремния 1 ГПа. Данная конструкция обладает большим запасом прочности.

В таблице 2 приведены результаты моделирования.

Таблица 2

| № п/п | b , мкм | α , рад | ΔZ , мкм | Sm_{\max} , МПа | f_0 , Гц |
|-------|-----------|----------------------|------------------|-------------------|------------|
| 1 | 90 | $6.97 \cdot 10^{-4}$ | 2,93 | 12.0 | 207 |
| 2 | 100 | $4.59 \cdot 10^{-4}$ | 1.93 | 9.4 | 255 |
| 3 | 110 | $3.14 \cdot 10^{-4}$ | 1.32 | 7.6 | 308 |

Аналитически рассчитанная собственная частота отличается от вычисленной в COMSOL на 3%, а угол поворота на 15%.

В интегральных измерительных преобразователях с инерционной массой одним из важных вопросов является демпфирование подвижных узлов. В качестве среды используется сухой азот, который является химически нейтральным, т.е. представляет собой не агрессивную среду к микромеханическим и электронным компонентам, обладает стабильной вязкостью и диэлектрической проницаемостью. В нашем случае зазор между неподвижными обкладками маятника равен $h=15$ мкм. По имеющимся в литературе [3] формулам вычислен коэффициент демпфирования $\lambda = 2.56 \cdot 10^{-6}$ Н·м·с. Зная коэффициент демпфирования, можно легко определить коэффициент затухания $\delta = 9.1$ кГц и относительный коэффициент демпфирования $\xi = 5.1$.

Оптимальный диапазон коэффициента демпфирования $0.5 \leq \xi \leq 0.8$. Значение относительного демпфирования в этом диапазоне обеспечивают наилучшие динамические характеристики МЭМС акселерометра. Динамическая вязкость азота не зависит от давления до тех пор, пока длина свободного пробега не сравняется с линейными размерами резервуара. Расстояние между обкладками 15 мкм, и граница, при которой динамическая вязкость начнет снижаться $p_0 = 600 \text{ Па}$. Начиная с этого давления, динамическая вязкость азота начинает линейно зависеть от давления. Относительный коэффициент демпфирования прямо пропорционален динамической вязкости азота и для того, чтобы получить диапазон $0.5 \leq \xi \leq 0.8$, необходимо снизить давление в 10 раз. Таким образом, давление в корпусе, которое обеспечит оптимальные динамические характеристики МЭМС акселерометра, лежит в диапазоне 60 - 100 Па.

После изготовления ЧЭ и его корпусирования, была получена зависимость выходного напряжения от угла поворота акселерометра в поле тяготения Земли. Нелинейность составила 2,1% при чувствительности 0.43В/г и 0.82% при чувствительности 1.74В/г.

Литература

1. Peterson K.E. Silicon as a mechanical material proc IEEE 70(5) 420-457, 1982
2. Технология и конструкция полупроводниковых приборов, М., “Энергия”, 1970.
3. Тимошенко С.П., Рубчиц В.Г. Моделирование процесса прецизионного травления вибрационной системы датчика угловой скорости, Микросистемная техника, №3, 2002г.

ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СОЛНЕЧНОГО КОНЦЕНТРАТОРА

Д. Ю. Гималдинов¹, Д. С. Агафонова^{1,2}

*¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

²Университет ИТМО

В настоящее время широко используются технологии концентрации солнечного света с помощью зеркальных и линзовых устройств для увеличения интенсивности света, падающего на фотоэлектрические преобразователи (ФЭП). Данные подходы являются дорогостоящими, поскольку требуют для фотоэлектрических элементов охлаждения, и требуют механизм слежения за солнцем из-за невозможности эффективной концентрации рассеянного света. При диффузном освещении эффективность таких устройств низка [1].

Люминесцентные солнечные концентраторы (ЛСК) предлагают альтернативный перспективный подход для уменьшения стоимости за счет уменьшения размеров чувствительной площадки ФЭП и повышения эффективности фотоэлектрических элементов [3]. ЛСК известны с 1970 г. [4] и представляют собой люминесцентную пластину из стекла или полимера с добавками органических красителей, редкоземельных элементов и квантовых точек [5]. В ЛСК люминесцентные центры в матрице поглощают падающее излучение и эмитируют свет с большей длиной волны. Значительная часть эмитированного света в результате полного внутреннего отражения улавливается ЛСК и направляется к торцам концентратора, где преобразуется установленными там ФЭП в электричество [2]. Таким образом, ЛСК обеспечивают концентрацию света с одновременным спектральным преобразованием солнечного излучения в область максимальной чувствительности ФЭП.

Целью данной работы являлась оптимизация геометрии многокаскадного ЛСК на основе молекулярных кластеров (МК) серебра и полупроводниковых квантовых точек (КТ) для повышения эффективности ФЭП. В работе исследовались оптические свойства люминесцентных стекол, содержащих МК серебра и полупроводниковые КТ, измерены спектры поглощения и люминесценции стекол и проведено численное моделирование распространения излучения широкого спектрального интервала через колоду

люминесцентных стекол. На основе полученных результатов выбраны толщины люминесцентных стекол для концентратора.

Молекулярные кластеры серебра (МК Ag) сформированы в оксифторидном (ОФ) стекле в процессе синтеза. Полупроводниковые КТ сформированы в процессе термической обработки стекол, которые изначально содержали ионы кадмия, серы, селена и свинца. Люминесцентные стекла изготовлены в Санкт-Петербурге национальном исследовательском университете информационных технологий, механики и оптики (НИУ ИТМО).

На рис. 1 представлен рассматриваемый ЛСК, состоящий из трех слоев. Верхний слой, содержащий МК Ag, поглощает коротковолновое излучение (200-500 нм) и обеспечивает свечение в диапазоне длин волн 500-680 нм. Средний слой – промышленное стекло с КТ халькогенидов кадмия (ОС-13). Стекло имеет свечение в диапазоне – 700-950 нм с краем поглощения при 565 нм.

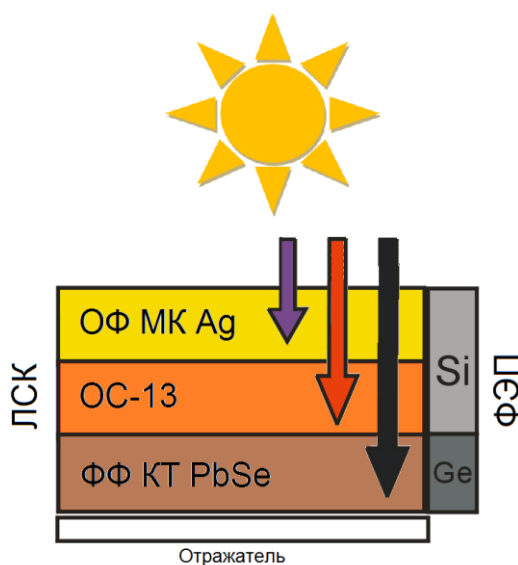


Рис. 1. Схема ЛСК с люминесцентными стеклами, содержащие МК серебра и полупроводниковые КТ.

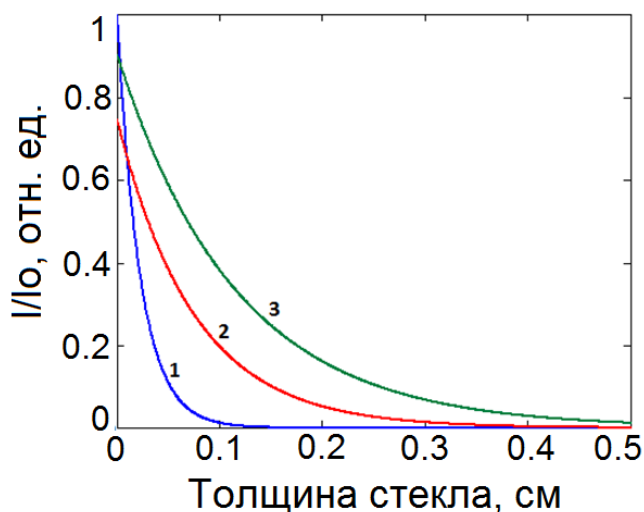


Рис. 2. Графики зависимости интенсивности I/I_0 от толщины стекла: 1– ОФ стекло с МК Ag; 2– ФФ стекло с КТ PbSe; 3– стекло ОС-13.

Верхний и средний слои имеют люминесценцию в области высокой спектральной чувствительности кремневых ФЭП. Нижний слой – фторофосфатное (ФФ) стекло с КТ селенида свинца. Слой поглощает излучение до 1000 нм и имеет люминесценцию на длинах волн 1100-1600

нм. Для нижнего слоя необходимо использовать германиевые ФЭП или ФЭП на основе тройных соединений, например InGaAs. Данная конструкция позволяет охватывать широкий диапазон солнечного спектра от 200 до 1600 нм.

В работе рассчитаны толщины для каждого слоя каскада ЛСК, основываясь на законе Бугера– Ламберта –Бера [2]:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp[-\alpha(\lambda) * h],$$

где $I(\lambda)$ – интенсивность излучения солнца, прошедшего через образец толщиной h [см], $I_0(\lambda)$ – интенсивность излучения солнца, падающего на образец, $\alpha(\lambda)$ – спектральная зависимость коэффициента поглощения слоя [см⁻¹].

Построены графики зависимости интенсивности прошедшего излучения солнца от толщины каждого слоя (рис.2). Выбраны толщины для каждого слоя каскада ЛСК под соответствующий спектральный диапазон.

В данной работе представлены результаты исследования люминесцентных стекол с МК серебра и полупроводниковыми КТ. Изучены спектральные свойства данных люминесцентных стекол. Показано, что данные стекла могут быть использованы в ЛСК для повышения эффективности ФЭП. Эффективность ЛСК может быть увеличена за счет каскадной структуры. Выбрана трехкаскадная конструкция ЛСК, позволяющая захватывать широкий спектральный диапазон излучения солнца. Рассчитаны толщины соответствующих слоев.

Литература

1. Goldschmidt J.C., Peters M., Dimroth F. et al. Efficiency enhancement of fluorescent concentrators with photonic structures and material combinations. Presented at the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 1-5 September, 2008, Valencia, Spain.
2. Nicholas Jonh Thompson. Chromium (III), Titanium (III), and Vanadium (IV) Sensitization of Rare Earth Complexes for Luminescent Solar Concentrator Application. Submitted to the Department of Materials Science and Engineering on May 11, 2011.
3. Стребков Д.С., Тверьянович Э.В. Концентраторы солнечного излучения/ Под ред. Академика РАСХН Д.С. Стребкова. М.: ГНУ ВИЭСХ, 2007.– 316 с.
4. Закс М. Б., Матвиенко Г. Н., Попов В. В. Люминесцентные солнечные концентраторы // Зарубежная радиоэлектроника 1984.- №8.- С. 4-47.
5. Chatten A.J., Barnham K.W.J., Buxton B. F., Ekins-Daukes N. J., A new approach to modeling quantum dot concentrators // Solar Energy Materials and Solar Cells.- 2003.- №75(3-4).- P. 363-371.

ФТОРАЛЮМИНАТНЫЕ СТЕКЛА С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ ФОСФАТОВ И ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ОБЛАДАЮЩИЕ МИНИМАЛЬНЫМ РАССЕЯНИЕМ

В.А. Клинков, Т.В. Бочарова

*Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций*

Одним из перспективных классов стекол для ближнего ИК спектрального диапазона наряду со стеклами, в состав которых входят фториды тяжелых металлов, являются фторофосфатные стекла. Фторофосфатные стекла имеют расчетный коэффициент затухания на уровне $(1 - 8) \times 10^{-3}$ Дб/км (в кварцевом волокне 0.25 Дб/км), допускают введение высоких концентраций активных добавок в отличие от силикатных и германатных стеклообразных систем, обладают широкой областью прозрачности от 0,3 до 7,0 мкм, имеют низкую кристаллизационную способность.

В качестве основы активной среды выбраны фторалюминатные стекла, содержащие фосфор. В первую очередь потому, что эти стекла наиболее перспективны для достижения оптических потерь существенно меньших, чем в лучших кварцевых световодах.

Во вторых во фторидных стеклах ионы эрбия имеют самые широкие полосы люминесценции и, соответственно усиления.

В третьих, фторалюминатные стекла характеризуются высокой степенью вхождения в матрицу стекла редкоземельных элементов без концентрационного тушения (до 12 мол. %).

Исследовалась псевдобинарная система $x\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - (100-x)\text{MgCaSrBaYAl}_2\text{F}_{14}$, где x - (0,5-3,0) мол. %. Используемые в работе активаторы: Eu^{3+} , Er^{3+} (0,1; 0,5 мол. %).

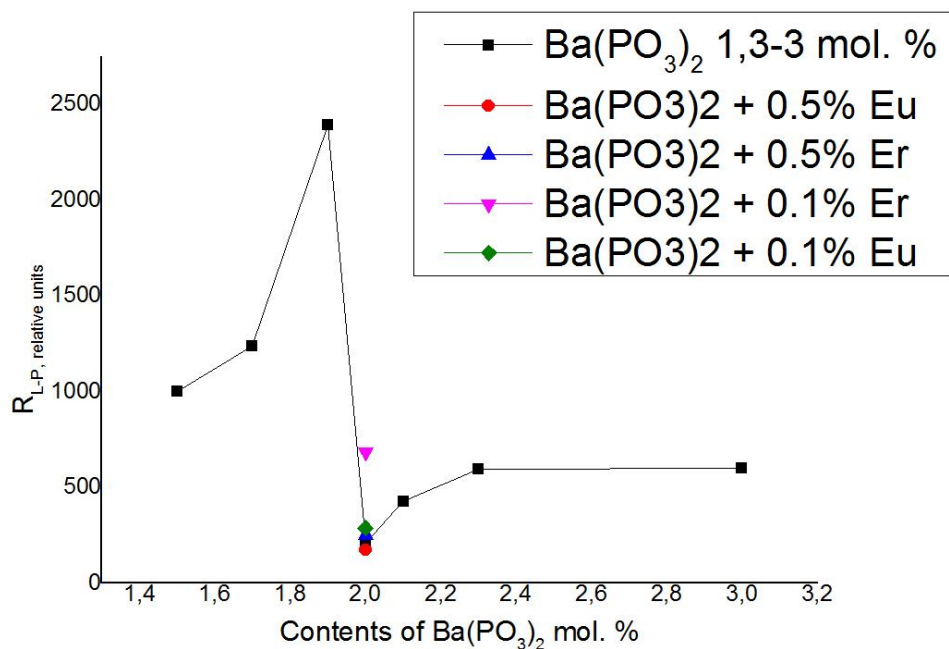
Было доказано, что указанные составы стекол прозрачны от 0,3 – 7,0 мкм. Отношение ЛП получено с помощью анализа спектров релеевского и Мандельштам-Брюллиэновского рассеяния.

Отношение Ландау-Плачека в зависимости от содержания $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ и от концентрации активатора (активатор вводился в состав $2\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - 98\text{AlF}_3 - \text{MgCaSrBaYF}_{11}$)

В ходе измерений было установлено, что отношение Ландау-Плачека $R_{\text{ЛП}}$ минимально для стекла состава $2\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - 98\text{AlF}_3 - \text{MgCaSrBaYF}_{11}$, причем

при введении фторидов европия, наблюдается уменьшение интенсивности рассеяние еще более чем на 20% (с 209 до 173 Отн. Ед.).

Этот факт можно объяснить тем, что происходит выравнивание значения локального показателя преломления во фторидных и фосфатных областях матрицы стекла вследствие израсходования фосфатных группировок на формирование локального окружения ионов РЗЭ.



Выдвигается предположение что однородная структура стекла состава 2-98 связана со сшивающим действием мостиков Р-О-Р, действующих между цепями октаэдров AlF₆.

Исследование позволило однозначно утверждать, что пространственное распределение ионов Eu³⁺ зависит не только от состава, но и от структурных перестроек в стеклах исследуемого ряда (выравнивание значения локального показателя преломления во фторидной матрице стекла вследствие избирательного вхождения большей части ионов РЗЭ во фторидные области матрицы).

ФОТОДИОДЫ НА ОСНОВЕ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ И GaP

И. А. Ламкин, С. А. Тарасов, И. М. Михайлов

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

В настоящее время в мире интенсивно развиваются полупроводниковые фоточувствительные структуры для коротковолнового диапазона спектра. Твердые растворы AlGaN являются одними из наиболее перспективных материалов для ультрафиолетовой области. Система $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ образует непрерывный ряд прямозонных твердых растворов, позволяющих создавать фотоприемники с резким длинноволновым краем фоточувствительности, расположенным в заданной области ближнего ультрафиолета. Прямая структура энергетических зон этих материалов позволяет реализовать фотодиодные структуры с высоким квантовым выходом, резким длинноволновым краем фоточувствительности, а ширина их запрещенной зоны близка к коротковолновой границе видимой области спектра, что позволяет реализовать так называемые «видимослепые» ультрафиолетовые фотодиоды, которые не обладают чувствительностью к длине волны больше, чем 380 нм. Путем увеличения доли Al в твердом растворе можно создать «солнечнослепой» фотодиод с длинноволновой границей чувствительности 300 нм.

В работе исследовались образцы, выращенные двумя методами: молекулярно-пучковой эпитаксией с плазменной активацией азота в металл-обогащенных условиях МПЭ и хлоридно-гидридной эпитаксией ХГЭ. Методом МПЭ были выращены структуры с долей Al до 0,65, а ХГЭ с долей Al до 0,1. На поверхности полупроводника термическим вакуумным напылением создавались омический и выпрямляющий контакты при давлении не выше 10^{-5} мм рт. ст. В структурах использовались слои Ti, Al, Ni, In, Ag и др. толщиной 5 – 50 нм.

Установлено, что длинноволновая граница определяется составом твердого раствора $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. На основе твердого раствора $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с долей алюминия $x = 0,08$ удалось создать «видимо-слепой» ультрафиолетовый фотоприемник. Такой фотоприемник обладает чувствительностью в диапазоне длин волн 200 – 360 нм. Увеличение доли Al до 0,38 позволило реализовать экспериментальный «солнечно-слепой»

ультрафиолетовый фотодиод, спектральная область чувствительности которого лежит в диапазоне 200 – 290 нм. Кроме того, такой фотодиод не обладает чувствительностью к свету длиной волны более 300 нм.

Наилучшую чувствительность проявили структуры на основе Au контакта, который образует барьер Шоттки при контакте с эпитаксиальным слоем твердого раствора $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Для лучшей адгезии металла к поверхности эпитаксиального слоя необходимо использовать подогрев. Температура подогрева образца во время напыления должна быть 300 °С. Для соблюдения эффекта полупрозрачности толщина контакта должна быть 15 нм.

На основе $\text{Ag-Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}$ созданы селективные фотодиоды с полушириной от 10 нм и максимумом fotocувствительности при 322 нм. Запатентована полезная модель селективного фотодиода для 322 нм.

Показано, что незначительное увеличение доли Al в твердом растворе позволяет увеличить fotocувствительность селективного фотодиода на 20 %. Установлено, что, путем подбора состава твердого раствора и толщины Ag контакта можно создать селективные фотодиоды для разных коротковолновых диапазонов спектра с максимумом чувствительности при 322 нм.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe И PbS

И. М. Михайлов, С. А. Тарасов, И. А. Ламкин

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

В последнее десятилетие активно исследуется новый материал нанoeлектроники – коллоидные квантовые точки (ККТ). ККТ являются полупроводниковыми частицами нанометрового масштаба, синтезированными в жидких средах и обладающими уникальными физическими свойствами, обусловленными квантоворазмерными эффектами. Ввиду малого геометрического размера частиц сравнимого с длиной волны де Бройля, положение энергетических уровней зависит от ширины трехмерной потенциальной ямы (т.е. от геометрического размера самой квантовой точки). Важнейшим преимуществом ККТ является возможность сравнительно простого управления размерами частиц за счет изменения технологических параметров синтеза. ККТ могут быть использованы для создания приборов нано- и оптоэлектроники нового поколения, в частности, высокоэффективных светодиодных и лазерных структур, а также в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных элементах.

Для исследования оптических свойств были использованы неразрушающие методы оптической спектроскопии, включающие в себя измерения спектров поглощения и фотолюминесценции. Образцы возбуждались излучением синего полупроводникового лазера.

Коллоидные квантовые точки CdSe были получены в водных и органических средах. В водных средах стабилизаторами служили тиогликолевая кислота и цитрат натрия, в качестве источника кадмия были предложены соли слабых кислот, а в качестве источника селена – лабораторно синтезированные гидроселенид натрия и селеносульфат натрия. В качестве органического растворителя использовался жидкий парафин, а прекурсорный раствор кадмия приготавливался путем смешения CdO, олеиновой кислоты и парафина. Прекурсорный раствор Se приготавливался на основе порошка селена.

В результате экспериментов были получены сигналы фотолюминесценции значительной интенсивности в ожидаемом спектральном диапазоне (450-750 нм), существенно отличающемся от диапазона излучения

объемного CdSe. Продемонстрировано влияние температуры реакционной среды и времени синтеза на размер коллоидных квантовых точек и дисперсию среднего размера. У образцов, синтезированных в органической среде (жидкий парафин) при высоких температурах наблюдается образование плато в длинноволновой области каждого спектра, что может быть обусловлено наличием дефектов кристаллической структуры. Данные плато вызывают инверсию флуоресцентного цвета квантовых точек, поскольку человеческий глаз воспринимает оптическое излучение интегрально.

Так же в настоящей работе были исследованы гибридные системы, полученные нанесением раствора коллоидных квантовых точек (ККТ) сульфида свинца на подложки из пористого кремния (por-Si) и диоксида кремния. В работе использовалось 3 типа подложек на основе кремния: монокристаллический кремний (тип 1); por-Si (тип 2); por-Si, подвергнутый окислению на воздухе в течение 14 дней (тип 3).

Было обнаружено, что осаждение наночастиц PbS на пористые кремнийсодержащие матрицы различным образом влияют на спектр люминесценции. Нанесение квантовых точек на подложки пористого кремния сразу после анодирования не приводят к существенному изменению спектра их люминесценции. В то же время при использовании подложек пористого кремния, окислившегося на воздухе, наблюдается сдвиг максимума в сторону более коротких длин волн. В случае использования подложки на основе окисленного пористого кремния размер пор уменьшается за счет образования оксида. В результате в поры входят только мелкие наночастицы, т.е. происходит их селективный отбор. Также при нанесении и распределении наночастиц по поверхности подложки вследствие воздействия капиллярных и иных сил может происходить распад более крупных частиц с последующим отбором более мелких, что приводит к сдвигу люминесценции в коротковолновую область. При этом начальный размер частиц практически не влияет на величину квантовых точек, провзаимодействовавших с окисленной пористой матрицей, поскольку спектры излучения осажденных частиц различного типа становились почти идентичными.

Полученные массивы материалов, содержащих ККТ, планируется использовать в качестве люминофоров для создания белых светодиодов с высоким CRI и реализации лазеров с перестраиваемой в широком диапазоне длиной волны излучения.

КОРРЕКЦИЯ ПАРАМЕТРОВ МДП-ПРИБОРОВ СИЛЬНОПОЛЕВОЙ ИНЖЕКЦИЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОДЗАТВОРНЫЙ ДИЭЛЕКТРИК

Д.В. Андреев, В.Г. Дмитриев

*ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени
Н.Э. Баумана»*

В последнее время благодаря разработке новых диэлектрических пленок и методов управляемого воздействия на них стало возможным проводить сильнополевую обработку МДП-структур с целью улучшения и модификации их характеристик [1, 2]. Создание полупроводниковых приборов, параметрами которых можно управлять после их изготовления, позволит в перспективе уменьшить номенклатуру выпускаемых полупроводниковых приборов и интегральных схем, используя универсальные приборы, параметры которых можно изменять после их изготовления, как у изготовителя, так и у потребителя.

Целью данной работы является рассмотрение возможности модификации электрофизических характеристик МДП-структур путём сильнополевой туннельной инжекции электронов в подзатворный диэлектрик.

В качестве экспериментальных образцов использовались тестовые МДП-конденсаторы на основе термического диоксида кремния (SiO_2) и пленки SiO_2 , пассивированной слоем фосфорно-силикатного стекла (ФСС), изготовленные на кремнии n-типа. Двоукись кремния толщиной 30÷100 нм получали термическим окислением кремния в атмосфере кислорода при температуре 1000 °С с добавлением 3 % HCl . Пленку ФСС формировали диффузией фосфора из газовой фазы путем пиролиза смеси $\text{POCl}_3\text{-O}_2$ при температуре 900 °С. С целью получения экспериментальных образцов с различной толщиной ФСС варьировалось время загонки фосфора в пределах от 3 до 6 минут. В качестве затвора использовались плёнки поликремния (Si^*) толщиной 0,6 мкм, легированные фосфором до 20 Ом/□ и пленки алюминия толщиной 1,2 мкм площадью $10^{-4}\div 10^{-2}$ см².

Для инжекционной модификации электрофизических характеристик МДП-структур использовалась сильнополевая туннельная инжекция электронов из кремниевой подложки [1,2] в режиме протекания постоянного инжекционного тока плотностью от 0,1 до 10 мкА/см² в диапазоне температур от 20 до 100 °С. В процессе инжекции осуществлялся контроль напряжения на МДП-структуре, что позволило получить информацию об изменении зарядового состояния диэлектрической пленки непосредственно в процессе модификации. Для определения величины термостабильной компоненты накопленного в диэлектрике отрицательного заряда, после инжекционных воздействий МДП-структуры подвергались отжигу при температуре 200 °С в течение времени от 200 с до 30 мин.

Изменение зарядового состояния МДП-структур контролировалось с использованием высокочастотного C-V метода и метода многоуровневой токовой нагрузки [1]. В течение сильнополевой инжекции, в режиме протекания постоянного тока измерялось приращение напряжения на МДП-структуре ΔV_L , характеризующее изменение зарядового состояния исследуемого образца [1,2].

В ранее проведенных исследованиях [1,2] было показано, что отрицательный заряд, накапливающийся в плёнке ФСС в структурах Si-SiO₂-ФСС-Al в процессе туннельной инжекции электронов в сильных электрических полях, может использоваться для коррекции порогового напряжения МДП-приборов с такой структурой. На основе измерения токов термостимулированной деполяризации и исследования изотермической релаксации C-V характеристик при нескольких фиксированных температурах установлено, что при сильнополевой туннельной инжекции электронов в МДП-структурах Si-SiO₂-ФСС-Al накапливаемый отрицательный заряд состоит из двух компонент. Первая компонента обладает низкой термополевой стабильностью и практически полностью стекает при отжиге 200 °С. Вторая - термостабильная компонента заряда - начинает релаксировать лишь при температурах более 230 °С. Таким образом, для получения приборов с высокой термополевой стабильностью после модификации зарядового состояния инжекцией электронов их необходимо отжигать при температурах около 200 °С.

На рисунке 1 приведены зависимости сдвига порогового напряжения МДП-транзистора после сильнополевой туннельной инжекции электронов из

кремниевой подложки (кривая 1) и последующего отжига (кривая 2) от времени инжекции. Для реализации режима сильнополевой инжекции электронов из кремниевой подложки к затвору МДП-транзистора прикладывался импульс постоянного тока плотностью 1 мкА/см².

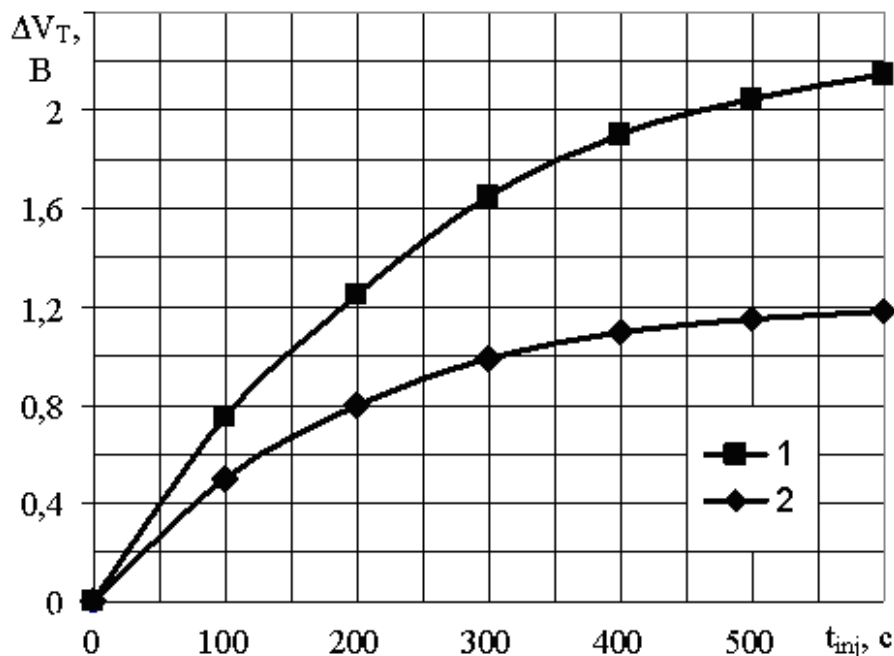


Рис. 1. Зависимости сдвига порогового напряжения МДП-транзистора после сильнополевой туннельной инжекции электронов из кремниевой подложки (кривая 1) и последующего отжига (кривая 2) от времени инжекции

Кривая 2 на рисунке 1 характеризует термостабильную компоненту отрицательного заряда, для получения которой после инжекционной модификации МДП-транзисторы отжигались при температуре 200 °С в течение 20 мин. Как видно из рисунка 1, термостабильная компонента отрицательного заряда составляет около 60 % от общей плотности заряда, накопленного в диэлектрике в процессе инжекции.

Работа выполнена в рамках реализации проекта министерства образования и науки РФ, а также при финансовой поддержке РФФИ и администрации Калужской области.

Литература

1. Lombardo S., Stathis J.H., Linder P., Pey K.L., Palumbo F., Tung C.H. Dielectric breakdown mechanisms in gate oxides// J. Appl. Phys. 2005. Vol.98. P.121301.
2. Андреев В.В., Бондаренко Г.Г., Столяров А.А., Васютин М.С., Коротков С.И. Влияние температуры на инжекционную модификацию диэлектрических пленок МДП-структур// Перспективные материалы. 2008 № 5. С.26-30.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СЛОЕВ СИСТЕМЫ «ОКСИД ЦИНКА - ДИОКСИД КРЕМНИЯ»

А. А. Бобков¹, Е. С. Васина², В. С. Головин¹, С. С. Налимова¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический
университет)

В настоящее время наноматериалы на основе оксида цинка представляют большой научный интерес. Поскольку ZnO является широкозонным (3,37 эВ), он имеет множество областей применения (газовые сенсоры, солнечные элементы, фотокатализаторы и др.). Основными преимуществами хеморезистивных газовых сенсоров на основе оксида цинка являются высокая чувствительность, биосовместимость и низкая стоимость.

Принцип детектирования основан на изменении электрического сопротивления сенсорного слоя на подложке под воздействием восстанавливающего газа при повышенной температуре. Несмотря на простой принцип детектирования, молекулярный механизм газочувствительности оксидов металлов достаточно сложный. Процесс взаимодействия оксида металла с детектируемым газом является многостадийным процессом, включающим как окислительно-восстановительные, так и кислотно-основные реакции, на который влияет большое количество факторов: свойства материала (адсорбционная способность, каталитическая активность, температурная стабильность), площадь поверхности и микроструктура сенсорного слоя, наличие добавок и примесей, температура, влажность и т.д. Улучшение чувствительности и селективности чувствительных элементов газовых сенсоров возможно путем оптимизации и химической модификации адсорбционных центров, т.е. управления кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами поверхности материала. Целью данной работы являлось исследование влияния условий золь-гель синтеза нанокompозитных слоев ZnO/SiO₂ на распределение адсорбционных центров, электрофизические и сенсорные свойства.

Пленочные нанокompозиты системы ZnO-SiO₂ получены были получены золь-гель методом [1, 2]. Особенности микроструктуры синтезированных

образцов исследованы с помощью метода атомно-силовой микроскопии и тепловой десорбции азота. Проведены исследования распределения адсорбционных свойств на поверхности образцов методом адсорбции кислотно-основных индикаторов. Электрофизические характеристики и сенсорные свойства проанализированы методом спектроскопии импеданса при варьировании температуры и газовой среды [3].

На графиках зависимости мнимой части импеданса наблюдается ярко выраженный максимум, отражающий релаксационный процесс в нанокompозитном слое. Показано, что воздействие восстанавливающих газов (ацетона и изопропилового спирта) приводит к значительному уменьшению радиуса окружности годографа импеданса. Обнаружено, что максимальной чувствительностью к парам ацетона и изопропилового спирта обладает образец ZnO-SiO_2 , полученный при температуре отжига 500°C . Исследование адсорбционных центров образцов показало, что на поверхности образца с максимальной чувствительностью наблюдается максимальное содержание кислотных гидроксильных групп (pK_a 2.5), являющихся центрами адсорбции молекул ацетона и изопропилового спирта, что согласуется с проведенными ранее исследованиями [4, 5].

На основании полученных результатов предложен механизм взаимодействия металлооксидных слоев с парами изопропилового спирта и ацетона с участием гидроксильных групп кислотного типа и отрицательно заряженного кислорода.

Литература

1. Hierarchial nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, V. V. Kuznezov et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – V. 356. – P. 2020-2025.
2. Net-like structured materials for gas sensors / Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Karpova S. S., Maraeva E. V. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2011. – V. 291. – P. 012017.
3. Изучение фотокаталитических и сенсорных свойств нанокompозитных слоев ZnO/SiO_2 / А. С. Божинова, Н. В. Канева, И. Е. Кононова и др. // *Физика и техника полупроводников*. – 2013. Т. 47, Вып. 12. – С. 1662-1666.
4. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO , Fe_2O_3 и ZnFe_2O_4 / Карпова С. С., Мошников В. А., Мякин С. В., Коловангина Е. С. // *Физика и техника полупроводников*. – 2013. – Т. 47, Вып. 3. – С. 369-372.
5. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO , Fe_2O_3 и ZnFe_2O_4 на их газочувствительность по отношению к парам этанола / С. С. Карпова, В. А. Мошников, А. И. Максимов и др. // *Физика и техника полупроводников*. – 2013. – Т. 47, Вып. 8. – С. 1022-1026.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

И. В. Петрова¹, Б. С. Буянтуев^{1,2}, О. А. Шилова^{1,2}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)

Пленки диоксида титана являются объектом интенсивных исследований научных коллективов во всем мире с целью поиска материалов для создания новых поколений элементов электронной компонентной базы – СВЧ устройства, УФ фотоприемники, газовые и био-сенсоры, компоненты водородной энергетики, элементы остекления транспортной техники, накопления солнечной энергии, создания самоочищающихся, противотуманных покрытий и мн. др. [1, 2]. Особый интерес вызывают фотоиндуцированные процессы (внутренний фотоэффект, фотокатализ, супергидрофильность) и связанные с ними электрические и оптические свойства.

Несмотря на многочисленные публикации по изучению различных свойств пленок диоксида титана, в литературе отсутствуют систематические исследования, посвященные отработке технологических режимов создания покрытий на основе диоксида титана, которые обладали бы помимо фотокаталитических свойств хорошей адгезией к ряду материалов электронной техники (стекло, полупроводниковый кремний и др.). Кроме того, важной задачей является увеличение степени покрывания поверхности подложки кристаллами титана.

Целью данной работы являлась разработка новых способов и подходов при создании нанокomпозиционных материалов на основе диоксида титана с высокой долей кристаллической фазы и хорошей адгезией к кремниевой подложке методом электрофоретического осаждения.

Метод электрофореза эффективен при получении тонкослойных покрытий и покрытий на деталях сложной формы, позволяет получать многослойные композиционные материалы на пористых и волокнистых материалах [3, 4]. В электронике метод электрофоретического осаждения используется при изготовлении фоторезистов, терморезистов, конденсаторов,

электролюминесцентных панелей, для электроизоляции вольфрамовых нитей подогреваемых катодов.

Для осаждения покрытий используют суспензии дисперсных компонентов в дисперсионной среде растворов органических диэлектрических жидкостей и электролита-стабилизатора. Компоненты дисперсной фазы, приобретающие в зависимости от их природы и свойств среды положительный или отрицательный заряд, перемещаются в дисперсионной среде под действием электростатического поля к одному из электродов (см. рис.1) [3, 4].

В качестве дисперсионной среды используются такие органические жидкости, которые образуют устойчивые суспензии с малой собственной электропроводностью (нитрометан, амилацетат, этиленгликоль, метанол, этанол, ацетон и их смеси, ацетилацетон). В качестве дисперсной составляющей используются порошки с размером зерна от сотен нм до десятков мкм.

В данной работе проводился эмпирический подбор состава дисперсионной среды и электролита-стабилизатора, а также индивидуальный подбор режимов и длительности осаждения для получения TiO_2 покрытий. В качестве дисперсной составляющей использовался порошок диоксида титана в двух кристаллических модификациях тетрагональной сингонии – анатаз и рутил с размером зерна 0,01 мкм. Изменялась и концентрация порошка от 200 до 300 мг на 100 мл суспензии. В качестве дисперсионной среды использовались бутиловый и изопропиловый спирты и ацетилацетон. Для формирования покрытий из суспензий с TiO_2 с менее активной поверхностью в модификации рутил использовали предварительное ультразвуковое воздействие (на установке УЗДН-2Т с частотой 22кГц) с целью предотвращения коагуляции частиц. В качестве электролита-стабилизатора в таких суспензиях использовали соляную кислоту. Длительность процесса электрофоретического осаждения варьировалась и составляла 1, 2 и 4 мин.

Электрофоретическое осаждение частиц TiO_2 осуществлялось в широком диапазоне значений напряженности поля (20–600 В/см). В качестве подложек использовались полированные кремниевые пластины марки КЭФ, ориентированные в кристаллографической плоскости $\langle 111 \rangle$. Схема лабораторной установки для электрофореза представлена на рис. 1.

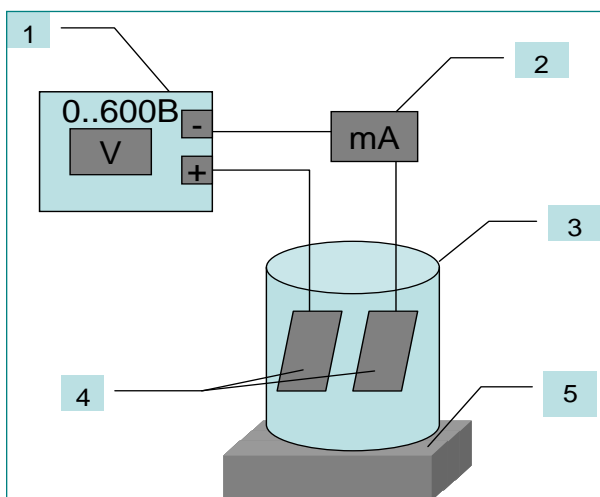
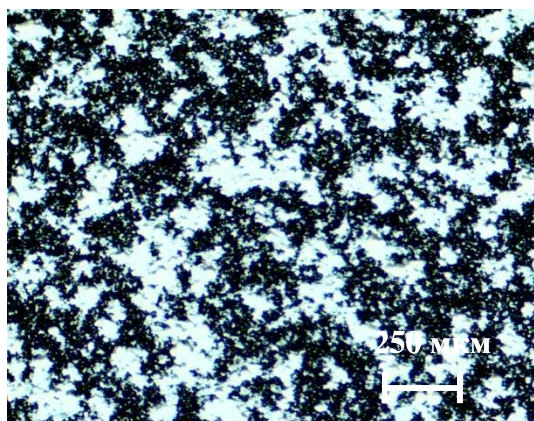
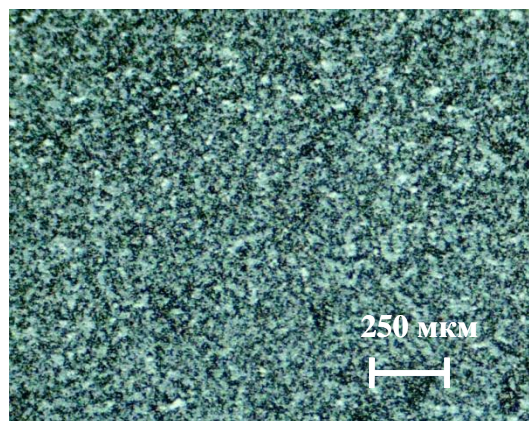


Рис. 1. Схема лабораторной установки для электрофоретического осаждения: 1 – источник питания постоянного тока; 2 – амперметр; 3 – сосуд с суспензией; 4 – электроды; 5 – магнитная мешалка.

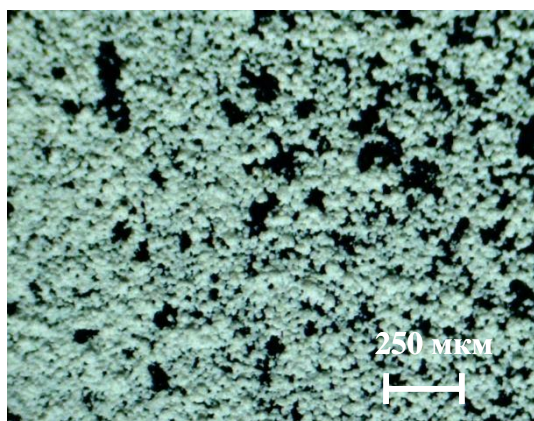
На рис. 2 представлены оптические изображения состояния поверхности покрытий TiO_2 , полученных при различных условиях проведения процесса.



а



б



в

Рис. 2. Оптические изображения состояния поверхности покрытий TiO_2 , полученных электрофоретическим осаждением при различных условиях проведения процесса. В качестве дисперсионной среды использовался изопропиловый спирт (а и б), бутиловый спирт (в). Количество дисперсного порошка TiO_2 (в модификации анатаз) составляет 200 мг (а) и 300 мг (б и в) на 100 мл суспензии. Длительность осаждения – 4 мин.

Влияние количества вводимого TiO_2 порошка на качество формируемого покрытия можно увидеть на рис. 2а и 2б – при увеличении концентрации от 200 мг (рис. 2а) до 300 мг (рис. 2б) степень покрывания поверхности частицами порошка значительно увеличилась. Кроме того, частицы более равномерно распределены по поверхности и меньше участвуют в процессе ортокINETической коагуляции. Сравнивая рис. 2б и 2в, можно оценить влияние природы дисперсионной среды (величины молекулярного веса спирта – МВ) на качество покрытия. Покрытие, осажденное из суспензии с бутиловым спиртом (рис. 2в) с МВ=74, формируется более плотное, чем при использовании изопропилового спирта (рис. 2б) с меньшим значением МВ=60.

Полученные данные позволили осуществить предварительную экспериментальную проработку технологического процесса формирования титановых покрытий методом электрофореза. Следующим этапом работы является исследование краевого угла смачивания этих покрытий для определения степени их гидрофильности/гидрофобности, а также измерение фотокаталитических характеристик этих покрытий.

Литература

- [1]. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. // Japanese J. Appl. Phys. 2005. V. 44, №. 12. P. 8269–8285.
- [2]. Шаповалов В.И., Завьялов А.В., Смирнова (Петрова) И.В., Шилова О.А., Лапшин А.Е., Магдысюк О.В., Панов М.Ф., Плотников В.В., Шутова Н.С. Модифицирование поверхности стекла пленкой диоксида титана, синтезированной золь-гель методом. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 201–209.
- [3]. Химические методы получения керамических и полимерных наноматериалов из жидкой фазы: Учеб. пособие. / Под общ. ред. В.В. Лучинина и О.А. Шиловой / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». СПб., 2013. 218 с.
- [4]. S. Sakka. Handbook of Sol-gel science and technology: processing, characterization and applications. 2005. V. 1. 680 p.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫМИ ПОЛИОЛЬНЫМ СПОСОБОМ, И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Я. А. Висурханова^{1,2}, Е. А. Соболева², Н. М. Иванова²

¹*Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова,*

²*ТОО «Институт органического синтеза и углекислотной РК» г. Караганда, Казахстан*

Среди проводящих полимеров полианилин (ПАни) является одним из наиболее популярных, чему способствует его сравнительно легкий синтез, высокая электропроводность и хорошая стабильность к внешним условиям. Благодаря этим свойствам ПАни и его металлсодержащие композиты, повышающие электропроводные свойства, с успехом применяют в электротехнике, сенсорике, катализе, а также электрокатализе как модифицирующие покрытия для поверхности электродов [1].

Целью данной работы было получение композитов ПАни с микро- и наночастицами металлов (ПАни+М⁰) и применение их для активации катода в электрокаталитическом гидрировании *n*-нитроанилина (*n*-НА).

Микро- и наночастицы металлов (Ni, Co, Cu) были синтезированы полиольным методом путём восстановления катионов металлов гидразингидратом в щелочных растворах их солей (хлоридов данных металлов) в этиловом спирте при определенных значениях температуры для каждого металла, рекомендуемых для этого восстановителя в работе [2]. Так как известно [3], что ПАни в виде наночастиц может быть синтезирован в среде этилового спирта, нами были предприняты попытки получить его при добавлении свежеперегнанного анилина в суспензию с частицами металлов и последующим окислением его пероксидисульфатом аммония. Для повышения выходов полимера синтеза были проведены также с добавлением HCl и повышением концентрации окислителя. Кроме того, первоначальная суспензия с микро- и наночастицами металлов была подвергнута ультразвуковой обработке (УЗО) продолжительностью 5 и 15 мин. Строение и морфологические особенности синтезированных композитов изучены методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Эксперименты по электрокаталитическому гидрированию *n*-НА были проведены в диафрагменном электролизере с горизонтально расположенным медным катодом, на который наносился 1г композита, в спиртово-щелочной среде католита при силе тока 1,5А и 30°С; анод – платиновая сетка.

В таблице 1 приведены массы полученных композитов, содержание в них металлов в расчете на 1 г, а также результаты гидрирования *n*-НА.

Таблица 1. Некоторые характеристики композитов ПАни+М⁰ и результаты электрокаталитического гидрирования *n*-НА

| № | Композит | Масса композита, г | Содержание металла в 1 г композита | W, мл Н ₂ мин ⁻¹ (α= 0,25) | α, % |
|----|--|--------------------|------------------------------------|--|-------|
| | Сu катод | - | - | 3,5 | 64,4 |
| 1 | ПАни+Ni ⁰ (EtOH) | 6,04 | 0,296 | 2,9 | 57,2 |
| 2 | ПАни+Ni ⁰ (EtOH + HCl) | 10,80 | 0,178 | 1,6 | 35,9 |
| 3 | ПАни+Ni ⁰ (EtOH + HCl + УЗО-5) | 6,88 | 0,218 | 3,1 | 68,3 |
| 4 | ПАни+Ni ⁰ (EtOH+УЗО+окислитель) | 5,92 | 0,302 | 3,9 | 71,6 |
| 5 | ПАни+Co ⁰ (EtOH) | 6,19 | 0,234 | 2,8 | 75,7 |
| 6 | ПАни+Co ⁰ (EtOH + HCl + УЗО-5) | 5,57 | 0,120 | 2,0 | 46,5 |
| 7 | ПАни+Co ⁰ (EtOH+УЗО+окислитель) | 10,55 | 0,140 | 2,9 | 55,3 |
| 8 | ПАни+Cu ⁰ (EtOH + HCl + УЗО-5) | 4,88 | 0,383 | 7,3 | 107,9 |
| 9 | ПАни+Cu ⁰ (EtOH+ HCl + УЗО-15) | 6,64 | 0,313 | 6,7 | 89,0 |
| 10 | ПАни+Cu ⁰ (EtOH+УЗО+окислитель) | 8,04 | 0,272 | 5,8 | 60,6 |

Как следует из табличных данных, массы синтезированных композитов (после высушивания) получились небольшими, и выбрать один из исследованных факторов, способствующий их возрастанию, для всех металлов одновременно довольно затруднительно. Поэтому и содержание металла в 1 г композита, т.е. общее содержание металла в композите, вычисленное по разности исходно взятого металла в его соли (1:1 к анилину) и перешедшего в фильтрат (определенного комплексонометрическим титрованием), делённое на массу композита, является довольно высоким.

Результаты электрокаталитического гидрирования *n*-НА (таблица 1) показывают, что при применении практически всех Ni- и Co-содержащих композитов значения средних скоростей гидрирования (W) за период превращения *n*-НА, равный 25%, не превышают скорости его электрохимического восстановления на Сu катоде (без нанесения катализатора). Проведение гидрирования *n*-НА на композитах ПАни+Cu⁰, наоборот, демонстрирует сравнительно высокие скорости гидрирования. При

этом из приведённых данных видно, что скорость гидрирования *n*-НА возрастает с увеличением содержания меди в 1 г композита, взятом для активации катода. Высокие степени превращения *n*-НА (α) при исчерпывающем гидрировании также получились на композитах с большим содержанием металла.

Следует отметить, что согласно выполненным хроматографическим анализам, основным продуктом гидрирования *n*-НА является *n*-фенилендиамин, имеющий широкое применение в различных отраслях промышленности.

На микроснимках поверхности композитов ПАни+Ni⁰ и ПАни+Co⁰ (рисунок 1) хорошо прослеживаются их различия – упорядоченное, плотное строение и более крупные размеры глобул первого композита и более рыхлая структура с меньшими размерами частиц второго композита.

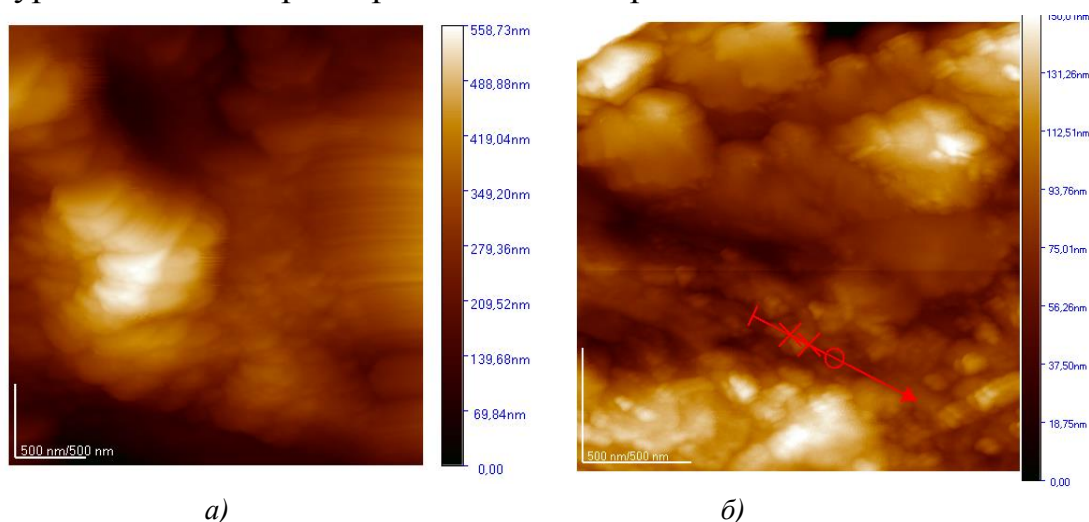


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности композитов ПАни+Ni⁰ (а) и ПАни+Co⁰ (б)

Такое строение было подтверждено и РФ-анализами, согласно которым композит ПАни+ Ni⁰ имеет фазовый состав высокой степени кристалличности, что не характерно для полимерных соединений и даже полимер-металлических. Однако оба композита обладают ферромагнитными свойствами.

Литература

1. Подловченко Б.И., Андреев В.Н. Электрокатализ на модифицированных полимерах электродах // Усп. хим. - 2002. - Т. 71. - С. 950-966.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
3. Li F., Qin X. Synthesis of Polyaniline Nanoparticles // Adv. Mater. Res. - 2010. - V.96. - P.237-240.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ Ag@SiO_2 С ДВОЙНЫМ ПЛАЗМОННЫМ РЕЗОНАНСОМ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Д.В. Вязьмитинов, Л.Б. Матюшкин

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

В настоящее время основная часть фотовольтаических структур производится из пластин кристаллического кремния толщиной от 180 мкм до 350 мкм, а высокая цена солнечных батарей обусловлена в первую очередь высокой стоимостью кремния (~40% от стоимости фотоячейки). Поэтому наряду с пластинами из кремния используются тонкопленочные солнечные элементы (ТСЭ), в которых полупроводник имеет толщину 1–2 мкм и расположен на подложке из более дешевого материала – стекла, пластика или нержавеющей стали [1].

Для снижения стоимости электроэнергии, производимой СЭ, нужно увеличивать их КПД. Коммерческие технологии изготовления СЭ из кристаллического кремния позволяют получить КПД до 18% и имеют теоретический максимум 31%. КПД ТСЭ составляет от 5-8% для коммерческих до 15% для опытных образцов. Первая из упомянутых технологий уже приближается к своему максимуму в соотношении цена/эффективность; широкому использованию второй мешают отсутствие дешевых способов выращивания гомогенных тонких пленок большой площади, их низкая стабильность и относительно малый КПД ТСЭ массового производства [1].

Задача повышения КПД СЭ при одновременном уменьшении его толщины является противоречивой, т.к. КПД снижается при уменьшении толщины фоточувствительного слоя. Одним из путей разрешения этого противоречия является использование плазмонных структур, в частности металлических наночастиц на поверхности, внутри или между фоточувствительными полупроводниковыми слоями СЭ. В подобных структурах падающий солнечный свет возбуждает поверхностные плазмон-поляритонные волны, вследствие чего происходит «захват» излучения – концентрация световой энергии в окрестности наноструктур, а также рассеяние света наноструктурами в том числе параллельно фоточувствительным слоям, что увеличивает путь фотона в поглощающей среде. При этом коэффициент поглощения ТСЭ возрастает и может достигать

98%, следовательно, большая часть световой энергии будет преобразована в электрическую. Также при использовании плазмонных структур расширяется спектральный диапазон длин волн, поглощаемых фотоячейкой [2]. Повышение КПД позволит перейти к ТСЭ на полупроводниковых пленках с меньшей толщиной [2].

Таким образом, использование плазмонных структур позволяет снизить затраты на изготовление солнечных батарей и в то же время увеличить КПД СЭ.

В данной работе предложена методика синтеза наночастиц с двойным плазмонным резонансом и исследованы их оптические свойства.

Наночастицы ядро-оболочка Ag@SiO_2 были получены путём химического восстановления нитрата серебра с последующим формированием оболочки по модифицированному методу Штобера [3]. В качестве восстановителя выступала аскорбиновая кислота. Для стабилизации частиц был использован цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ). Для ускорения восстановительных процессов в раствор также был добавлен NaOH .

Полученные наночастицы были исследованы с помощью просвечивающей оптической спектроскопии (рис. 1).

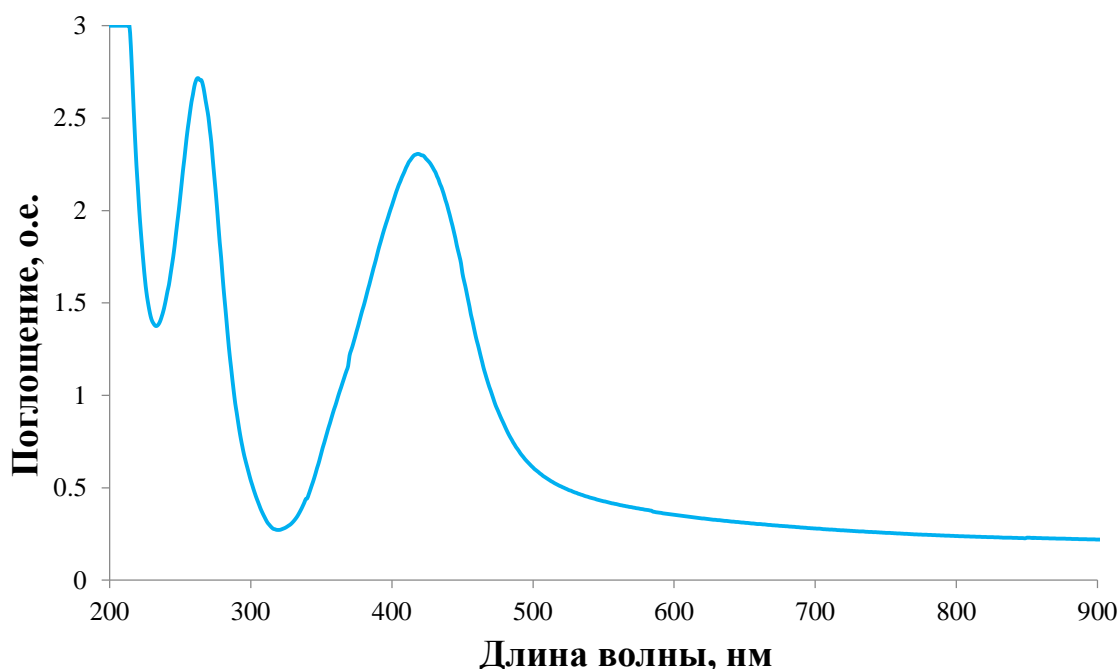


Рис. 2. Спектр поглощения наночастиц Ag@SiO_2

Спектр поглощения раствора наночастиц Ag@SiO_2 имеет два ярко выраженных пика – на 265 нм и на 425 нм. Пик, соответствующий длине волны 425 нм, объясняется наличием в исследованном растворе наночастиц серебра, размером порядка нескольких десятков нанометров. Присутствие второго пика на 265 нм, может быть объяснено отличием формы полученных наночастиц от сферической. В таком случае, этот пик является второй модой плазмонных колебаний. Второй пик также мог возникнуть из-за наличия в растворе сверхвысокодисперсных наночастиц серебра, размером менее 1 нм. Однако, последующие исследования полученных образцов с помощью атомно-силовой микроскопии показали, что синтезированные наночастицы Ag@SiO_2 имеют эллиптическую форму. Благодаря этому можно сказать, что первый вариант объяснения является наиболее правдоподобным.

Полученные данные позволили оптимизировать технологический процесс синтеза подобных структур для последующих экспериментов.

Литература

1. Catchpole, K.R. Plasmonic solar cells / K.R. Catchpole, A. Polman // Optics express. – 2008. – Vol. 16. No 26. – P. 21793.
2. Atwater, H.A. Plasmonics for improved photovoltaic devices / H.A. Atwater, A. Polman // Nature materials. – 2010. – Vol. 9. – P. 205.
3. Stöber, W. Controlled growth of monodispersed spheres in the micron size range / W. Stöber, A. Fink, E. Bohn // J. Colloid Interface Sci. – 1968. – Vol. 26 – P. 62–69.
4. Основы золь-гель технологии нанокмполитов [Текст]: учебное пособие / А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров и др. – СПб, : Техномедия, Элмор, 2007. – 156 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ИНТЕРФЕЙСОВ В НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

Р. М. Гадиев, А. Н. Лачинов, Р. Биболов

ФБГОУ ВПО БГПУ им. М. Акмуллы

Открытие в 2004 году высокопроводящей межфазной границы раздела между двумя неорганическими диэлектриками [1] дало стремительный толчок для исследований в этой области. Так в 2007 году сообщили об открытии высокопроводящей межфазной границы между двумя органическими диэлектриками - TTF-TCNQ [2]. Согласно результатам исследований, одним из условий возникновения высокой проводимости, было наличие полярных молекул на свободных поверхностях, образующих межфазную границу. Что предполагало возможность получения схожих эффектов на полярных полимерах. Результатом работы в этом направлении стало открытие высокопроводящего интерфейса полимер/полимер на основе полидифениленфталида – несопряженного широкозонного диэлектрика [3]. Указанная структура проявляла нетипичные для объема полимера температурные зависимости проводимости, а так же более высокие значения подвижности носителей заряда (более чем на 5 порядков). Согласно модельному описанию, на полимерной межфазной границе формируется наноразмерная область с делокализованными электронными состояниями, сформированная из боковых фталидных групп с преимущественно нормальной ориентацией к поверхности (в отличие от произвольной ориентации в объеме пленки). Предполагается, что свойства такой структуры определяются химической структурой полимеров, а управлять ее свойствами можно посредством различных внешних воздействий.

На рисунке 1 представлены передаточные характеристики органического полевого транзистора с интерфейсом полимер/полимер в качестве канала проводимости. Исследования влияния внешнего поля на проводимость интерфейса показали, что характеристики типичны для нормально открытого полевого транзистора. Этот факт может означать, что канал проводимости был изначально сформирован в процессе изготовления образца. Уменьшение тока в цепи стока при отрицательном напряжении на затворе, свидетельствует об электронном типе проводимости канала.

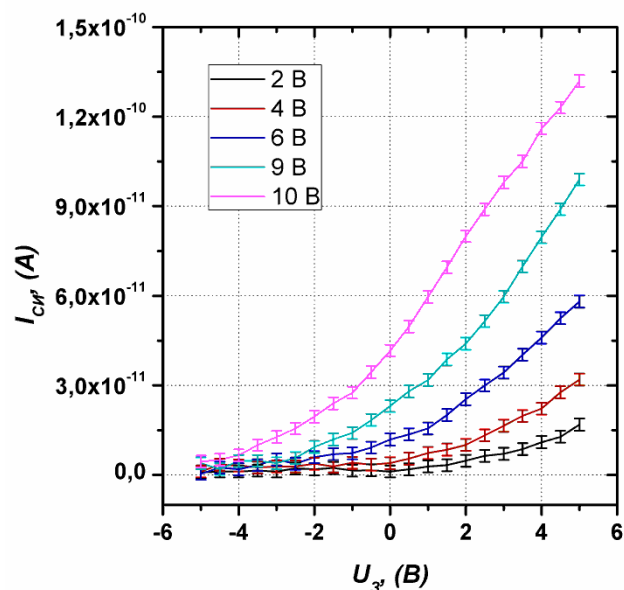


Рисунок 1. Передаточные характеристики органического полевого транзистора.

При нулевом напряжении на затворе в канале течет ток. При приложении отрицательного напряжения ток стока уменьшается, и прекращается при напряжении -5 В.

Исходя из полученных характеристик была оценена полевая подвижность носителей заряда $\sim 4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Полученные значения более чем на четыре порядка выше по сравнению с подвижностью электронов в объеме этого полимера (10^{-7} - $10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) [4],

Используя особенности взаимодействия полярных молекул полимера с различными молекулами, можно использовать интерфейс как детектирующий элемент химических датчиков. В частности были проведены исследования влияния содержания паров воды в атмосфере на проводимость полимерной межфазной границы. На рисунке 2 представлена зависимость проводимости экспериментальной структуры, содержащей границу раздела полимер/полимер, от парциального давления паров воды в атмосфере (относительная влажность), в которой проводились измерения. Рост влажности приводит к увеличению проводимости экспериментальной структуры.

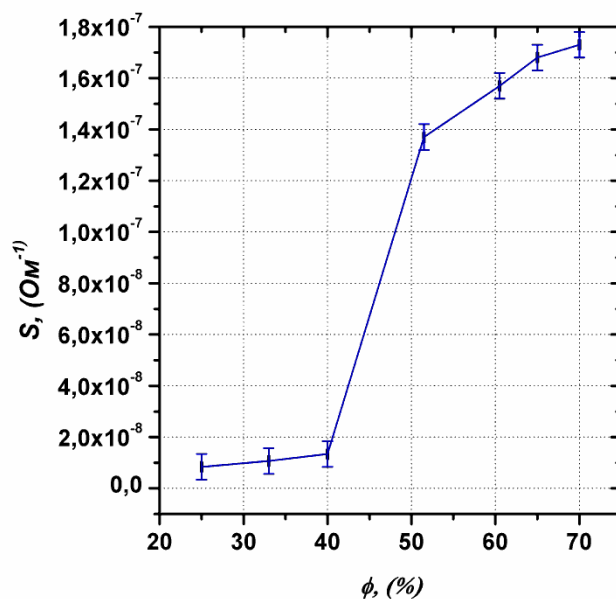


Рисунок 2. Сенсорные свойства структур, содержащих границу раздела двух полимерных пленок: зависимость проводимости от величины относительной влажности.

Полимерные межфазные границы являются уникальными объектами наноэлектроники. Благодаря их уникальным электрофизическим свойствам они могут быть использованы в качестве основы различных органической наноэлектроники устройств, таких как полевые транзисторы и химические датчики.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания на выполнение НИР № 744. при финансовой поддержке РФФИ (проект №, 14-02-01224-а).

Литература

1. A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul and H. Y. Hwang. Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices. // Nature. – 2002. – V.419. – P.378-380.
2. H. Alves, A. Molinari, H. Xie and A. F. Morpurgo. Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces. // Nature Materials. - 2008. – V.7. – P.574-580.
3. Р. М. Гадиев, В. М. Корнилов, Р. Б. Салихов, А. Р. Юсупов, Р. Г. Рахмеев, А. Н. Лачинов. Аномально высокая проводимость вдоль интерфейса двух полимерных диэлектриков. // Письма в ЖЭТФ. - 2009. – Т.90. – В.11. – С.821-825.
4. А. А. Bunakov, A. N. Lachinov and R. B. Salikhov. // Tech. Phys. Journal. – 2003. – V.48. – I.5. – P.626-630.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПЛЕНКАХ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

А.Ф. Галиев, Л.Р. Калимуллина

Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы

Дискуссионным остается вопрос о механизме генерации и переноса заряда в структурах типа металл/полимер/металл [1]. В этом случае сильно влияние инъекции электронов из контактирующих с полимерным слоем электродов. Если толщина пленки соотносима с размерами дефектов поверхности электродов, могут возникнуть микроконтакты и явления пробоя. Определяющим фактором становятся пленкообразующие свойства полимера, качество, структура и надмолекулярное строение полимерных пленок.

Для многих материалов, имеющих кристаллическое строение, толщина поверхностных слоев определяется толщиной нескольких мономолекулярных слоев. В случае материалов, обладающих ближним порядком в строении, таких как аморфные полимеры, действие поверхности может проявляться на толщинах в несколько и даже десятки микрометров. Это связано с особенностями межмолекулярного взаимодействия в полимерах [2].

Целью данной работы являлось исследование строения субмикронных полимерных пленок на надмолекулярном уровне организации.

В качестве объектов исследования были выбраны пленки наиболее изученного полимера из класса полиарилефталидов – полидифенилентфталид (ПДФ).

Пленки полимера наносились из 0.01-10 вес. % раствора в циклогексаноне методом центрифугирования при 1000-3000 об/мин, на подложки из полированного кремния с максимальной локальной шероховатостью 2-3 нм, и нержавеющей стали с максимальной локальной шероховатостью 25-30 нм.

При использовании стальных подложек (толщинах пленок менее 70 нм), пленки состояли из надмолекулярных образований глобулярного характера. Кроме того, рельеф поверхности подложек проявлялся на поверхности пленки до толщин в десять раз превышающих размеры неровностей подложки. Получить однородную пленку без сквозных отверстий толщиной менее 50 нм не удалось.

При нанесении раствора на хорошо очищенные гидрофильные подложки с малой локальной шероховатостью пленки получались сплошными вплоть до толщин в несколько нм. Методами АСМ установлено, что шероховатость поверхности пленок сравнима с шероховатостью поверхности подложки. Примечательным является то, что поверхность пленок в любом случае получалась однородной и гладкой.

Вышеперечисленные факты могут быть объяснены различиями в механизмах структурообразования пленок в зависимости от концентрации раствора и типа подложки. При использовании кремниевых подложек и разбавленных растворов полимера (0.01-1%) адсорбция происходит по механизмам образования петлевых цепей или блоков и клубков. Для умеренно-концентрированных растворов адсорбция происходит по агрегативному механизму.

При использовании стальных подложек, адсорбция происходит преимущественно по механизму образования клубков или их агрегатов. Проявление глобулярной структуры на поверхности пленки, возможно, объясняется энергетическим воздействием границы раздела «раствор-подложка» на свойства границы «раствор-воздух». По-видимому, энергия этого взаимодействия оказывается больше энергии поверхностного натяжения раствора[3].

В ходе данной работы изучено влияние граничных условий на формирование морфологии и структуры полимерных пленок. Обсуждены возможные механизмы структурообразования, в зависимости от концентрации раствора и характеристик подложек. Выявлена возможность управления структурой поверхности полимерной пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №14-02-01224-а), а также в рамках базовой части государственного задания на выполнение НИР № 744.

Литература

1. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. УФН, 2006, т.176, с. 1249.
2. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров, Киев: Наук. думка, 1984. -344 с.
3. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия. 1984. 222 с.

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОРИСТЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrO_2-In_2O_3$.

Т.Л. Егорова, М.В. Калинина, Л.В. Морозова, И.И. Хламов, И.А. Дроздова, О.А. Шилова

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

Современные потребности развития перспективных отраслей техники стимулируют поиск путей создания материалов с улучшенными физико-химическими свойствами. Широко востребованными в керамической группе материалов являются элементы электрохимической энергетики, функциональные электролиты и электроды. В настоящее время предпринимаются попытки создать керамику, состоящую из двух и более слоев разного состава и структуры, где каждый слой выполняет определенную функцию и вносит свой вклад в физико-химические свойства керамики. Такие многослойные композиты, обладающие высокой пористостью и развитой удельной площадью поверхности перспективны, в качестве электродных материалов для суперконденсаторов, в которых накопление заряда происходит как электростатическим путем в двойном электрическом слое, так и за счет реверсивных фарадеевских процессов типа окислительно-восстановительных реакций, вызывающих псевдоемкость.

Цель данной работы заключалась в получении двухслойной композиции, состоящей из носителя (матрицы на основе электропроводящих оксидов) и полупроводникового оксидного слоя, нанесенного на матрицу, которую можно будет использовать как электродный материал для суперконденсатора. Подбирая состав и поровую структуру матрицы и оксидного слоя можно комбинировать свойства многослойных композитов.

Большой интерес представляют материалы на основе системы диоксид циркония – оксид индия, так как реализующиеся в ней фазы переменного состава являются уникальными по диапазону варьирования значений электрических свойств. Синтез же наноразмерных порошков в данной системе для получения керамических электродных материалов позволяет повысить прочностные и функциональные характеристики материала.

В системе $ZrO_2-In_2O_3$ для получения электродного материала композиты необходимого состава синтезировали цитратным золь-гель методом (метод Печини). На первом этапе золь-гель процесса формировали необходимый

химический состав продукта путем смешения азотнокислых солей металлов в заданном стехиометрическом соотношении с раствором лимонной кислоты в соотношении 1 грамм-эквивалент кислоты на 1 грамм-эквивалент металла и получали высокодисперсные коллоидные растворы – золи, состоящие из металл-цитратных комплексов, которые объединяли с этиленгликолем. Этиленгликоль брали в избытке, поскольку его гидроксильные группы стабилизируют в растворе металл-цитратные комплексы и способствуют образованию низкомолекулярных олигомеров.

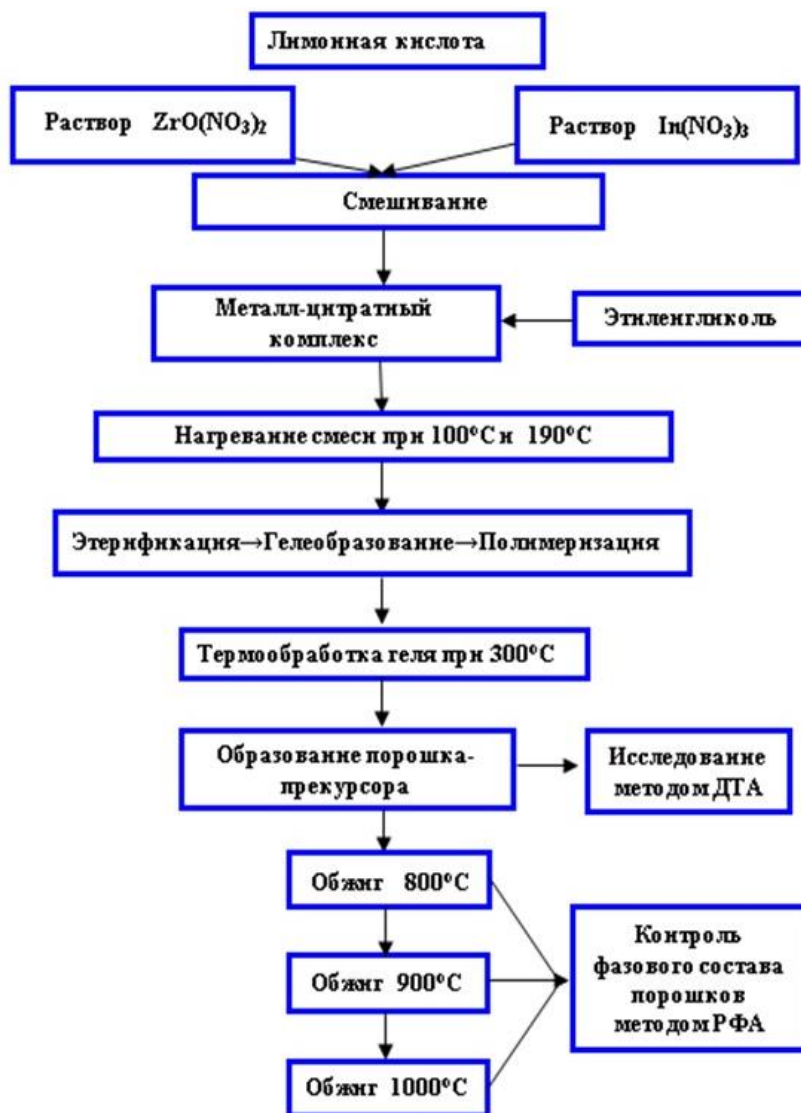


Рис.1. Схема цитратного золь-гель синтеза композитов в системе $ZrO_2-In_2O_3$

При дальнейшей термообработке осуществлялась реакция этерификации, термолиз полученных гелей и образование мелкодисперсного порошка-прекурсора, дальнейший обжиг которого в интервале температур 700–1300°C совершенствует его кубические кристаллические структуры F- и

С-типа. Средний размер зерен данных фаз составляет от 70 до 34 нм. На рис.1 представлена схема синтеза по золь-гель технологии керамического электродного материала в системе $ZrO_2-In_2O_3$.

Поровую структуру получали путем добавления к порошку-прекурсор порообразователей: концентрированного раствора поливинилового спирта, легко выгорающего при спекании или оксида кремния, выполняющего также роль спекающей добавки. Оксид кремния вымывается из спеченной керамики кислотным или щелочным раствором. Допирование образца системы $ZrO_2-In_2O_3$ оксидом кремния позволило снизить температуру спекания на воздухе с $1400^\circ C$ до $1300^\circ C$, что важно для получения прочной керамики с оптимальной наноразмерностью. После выщелачивания оксида кремния из керамического образца открытая пористость керамики составляет $\sim 32\%$. Методом ртутной порометрии установлено, что распределение пор по размерам в спеченных образцах носит бимодальный характер, размер пор варьируется от 20 нм до 500 нм и керамика является мезо- и макропористой - рис. 2.

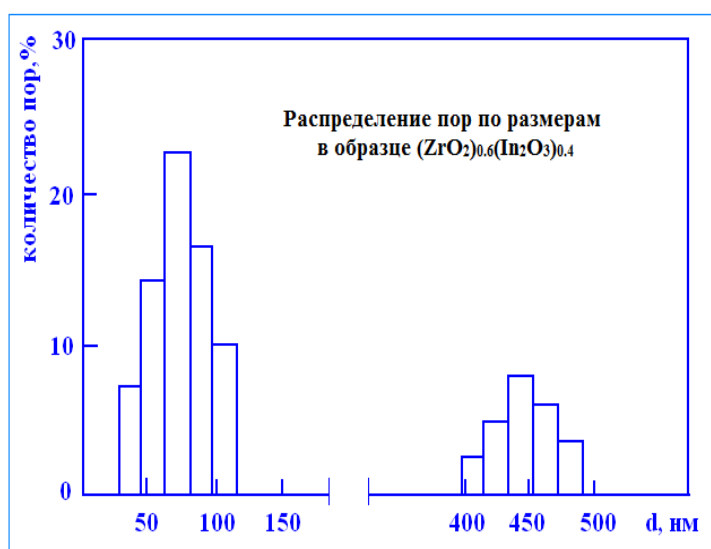


Рис.2. Распределение пор по размерам в композите системы $ZrO_2-In_2O_3$

Активный слой оксида марганца на циркониево-индиевой пористой матричной подложке получали методами золь-гель технологии, пропитки, аэрозольного напыления, ионного наслаивания. Таким образом, получен двухслойный нанокompозит, состоящий из оксида переходных металлов (MnO_2), и керамической пористой, электропроводящей подложки. Каждый компонент выполняет уникальную и важную функцию для обеспечения оптимальных электрохимических свойств электродного нанокompозита.

ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ НА НИХРОМОВОМ ПРОВОДЕ МАЛОГО СЕЧЕНИЯ

Л. Н. Ефимова¹, Н. В. Иванов^{1,2}, О. А. Шилова^{1,2}

¹*Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН*

²*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

Проблемы создания неорганической (оксидной, керамической, стеклокерамической, эмалевой и др.) электроизоляции остается актуальной на протяжении нескольких десятилетий. Органические покрытия не выдерживают воздействия высоких температур и радиационного воздействия.

Одним из методов получения неорганических и органо-неорганических электроизоляционных покрытий является золь-гель технология [1,2]. Однако задача масштабирования технологического процесса изготовления электроизоляционных покрытий для проводов малого сечения в настоящий момент полностью не решена.

Целью данной работы является исследование и оптимизация непрерывного цикла нанесения неорганического стеклокерамического покрытия на провода малого сечения.

Для этой цели было синтезировано покрытие, представляющее композицию, состоящую из высокодисперсного наполнителя и стеклосвязки. В качестве наполнителя был использован оксид хрома в виде природного минерала эсколаита дисперсностью 140 нм, что подтверждено РФА. Стеклосвязка представляет собой золь-гидролизированный тетраэтоксисилан ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), допированный азотнокислыми солями металлов, таких как цинк, калий, натрий, кобальт и бором в виде борной кислоты. Для получения покрытия использовалась суспензия, состоящая из оксида хрома и стеклосвязки (золя) в соотношении 1:1. Далее суспензия подвергалась ультразвуковой обработке с помощью диспергатора в течение 1, 3 и 5 минут. Было установлено, что суспензия, обработанная ультразвуком в течение 5 минут является оптимальной для нанесения на проволоку. Для того чтобы в процессе озвучивания суспензия под действием тепла не превращалась в гель, было применено охлаждение льдом. Перед нанесением суспензии нихромовый провод подвергался обезжириванию и окислению в течении 15 и 30 минут при температуре 6000С. Нанесение покрытия на нихромовый

провод диаметром 300 мкм производилось непрерывным погружением в суспензию, а затем закреплялось обжигом на поверхности провода, пропуская через вертикальную печь. Температура обжига составляла 6000С. На рис. 1 представлена схема установки для нанесения покрытия на провод непрерывным способом.

Оценка электрической прочности производилась по величине пробивного напряжения, которое измерялось на пробойной установке GPT-79804. Результаты испытания показали, что пробивное напряжение в среднем составляет 180 В при толщине слоя 5 мкм. На рис. 2 представлено оптическое изображение нихромового провода с покрытием.

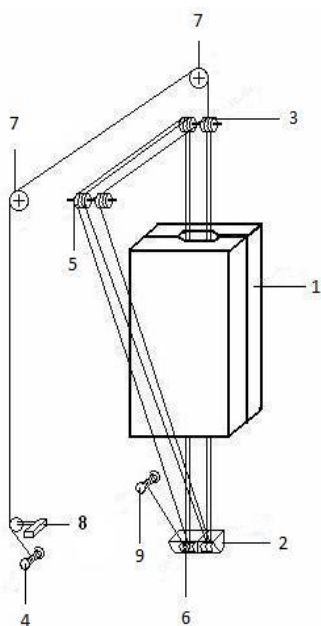


Рис. 1 Схема установки для нанесения покрытий. Основные элементы установки: 1 – вертикальная электрическая печь со щелевым отверстием; 2 – ванна для суспензии, 3,5,6 – диски с направляющими канавками; 4, 9 – катушки; 7 – шкив; 8 – раскладка.

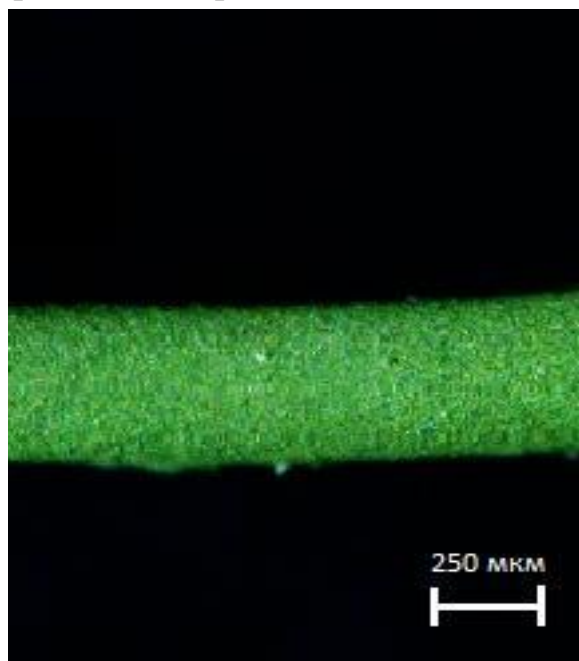


Рис. 2. Оптическое изображение нихромового провода со стеклокерамическим покрытием, полученным на установке непрерывного нанесения.

Гибкость оценивалась по отношению диаметра проволоки с покрытием (305-325 мкм) к диаметру стержня (10 мм), на который наматывался провод. Ее величина составила 30-33, что является вполне удовлетворительным показателем. В результате работы было получено тонкослойное покрытие, прочно закрепляемое на нихромовой проволоке.

Разработанное стеклокерамическое покрытие может применяться в технологии получения электроизоляции для гибких обмоточных проводов малого сечения, также для антикоррозионной защиты проводов из термоэлектродных сплавов, работающих в экстремальных условиях повышенной температуры и радиационного фона.

Литература

- [1] Мошников В. А., Таиров Ю. М., Хамова Т. В., Шилова О. А.. Золь-гель технология микро- и нанокompозитов: Учебное пособие/ ред. О. А. Шилова/ Спб.: Лань, 2013, 304 с.
- [2] Тарасюк Е. В., Шилова О. А., Хашковский С. В.. Золь-гель технология получения стеклокерамических и гибридных покрытий: Монография, Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2009, 102 с.

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МЕЛАМИНА – КАТАЛИЗАТОРЫ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

Д. С. Избастенова, Я. А. Висурханова, Г. К. Тусупбекова, Н. М. Иванова

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан»

С целью получения электрокаталитически активных материалов нами были синтезированы металлополимерные композиты на основе меламина-формальдегидного (МФ) полимера. Хлориды металлов (II) (Ni, Co, Cu) были введены в МФ полимер в процессе поликонденсации меламина с формальдегидом. Методом *in situ* также были получены композиты с микро- и наночастицами металлов путём восстановления катионов металлов боргидридом натрия и гидразингидратом.

Синтезированные металлосодержащие МФ-композиты были использованы в процессе электрогидрирования циклогексанона (ЦГ) в качестве катализаторов. Циклогексанол - основной продукт гидрирования циклогексанона – имеет практическое применение как полупродукт в производстве адипиновой кислоты, как растворитель масел, восков, полимеров, как стабилизатор эмульсий и т.д.

Опыты проводили в следующих условиях: католит – 60 мл 2%-го раствора NaOH; катод – Cu пластина с видимой поверхностью $5 \cdot 10^{-4}$ м², плотно прилегающая ко дну электролизёра; анолит – 20%-ый раствор NaOH; анод – Pt сетка; сила тока – 1,5А; температура – 30°С, поддерживаемая термостатом; масса катализатора – 1г, механически наносимого на поверхность катода.

Результаты электрогидрирования циклогексанона приведены в таблице 1, рассчитаны скорости поглощения водорода (W), коэффициент использования водорода (η) за период превращения исходного вещества, равный 25%, и степень превращения гидрируемого вещества (α). Как следует из табличных данных, Co-содержащие композиты МФ являются наиболее каталитически активными в этом процессе – скорости гидрирования на этих композитах оказались самыми высокими.

Лучшие результаты по степени превращения ЦГ получены при использовании Cu-содержащих МФ-композитов в качестве катализаторов гидрирования. Конверсия ЦГ в этих экспериментах близка к максимальной.

Более низкими получились результаты гидрирования с применением МФ-композигов с предварительно восстановленными частицами металлов.

Таблица 1. Электрогидрирование ЦГ на металлокомпозигах МФ полимера

| Катализатор | W, мл H ₂ мин ⁻¹ (α= 0,25) | η, % (α= 0,25) | α, % |
|--|---|-------------------|-------|
| Сu катод | 0,9 | 7,6 | 21,7 |
| МФ (1:4) + NiCl ₂ (1:1) | 1,8 | 12,4 | 77,4 |
| МФ (1:4) + NiCl ₂ (1:2) | 1,4 | 9,6 | 87,5 |
| МФ (1:4) + NiCl ₂ (1:2), восст. NaBH ₄ | 4,5 | 31,8 | 90,0 |
| МФ (1:4) + NiCl ₂ (1:2), восст. N ₂ H ₄ ·H ₂ O | 2,7 | 20,7 | 74,2 |
| МФ (1:4)+ Ni(0) | 1,5 | 11,8 | 57,2 |
| МФ (1:4) + CoCl ₂ (1:1) | 2,8 | 18,8 | 90,0 |
| МФ (1:4) + CoCl ₂ (1:2) | 4,0 | 26,0 | 81,0 |
| МФ (1:4) + CoCl ₂ (1:2), восст. NaBH ₄ | 4,2 | 33,2 | 83,6 |
| МФ (1:4) + CoCl ₂ (1:2), восст. N ₂ H ₄ ·H ₂ O | 2,0 | 15,8 | 85,5 |
| МФ (1:4)+Co(0) | 1,9 | 16,5 | 63,0 |
| МФ (1:4) + CuCl ₂ (1:1) | 2,2 | 18,0 | 90,0 |
| МФ (1:4) + CuCl ₂ (1:2) | 2,4 | 17,3 | 97,9 |
| МФ (1:4) + CuCl ₂ (1:2), восст. NaBH ₄ | 3,6 | 31,4 | 99,0 |
| МФ (1:4) + CuCl ₂ (1:2), восст. N ₂ H ₄ ·H ₂ O | 1,8 | 10,0 | 100,0 |
| МФ (1:4)+Cu (0) | 1,7 | 12,8 | 76,5 |

Синтезированный композит МФ+CoCl₂(1:2), согласно рентгеновской дифрактограмме на рисунке 1, а, состоит из нескольких кристаллических фаз с разными размерами кристаллитов и аморфной фазы. После гидрирования в этом композите появляются кристаллические фазы гидроксида кобальта. Следует отметить, что электрогидрирование циклогексанона на этом композите проходит со сравнительно высокими значениями скорости и степени превращения гидрируемого вещества.

После электрогидрирования циклогексанона на композите МФ+CuCl₂(1:1) в его составе отсутствует металлическая медь, а появляется комплексное соединение К, отнесенное к CuCl₂·3Cu(OH)₂·3H₂O. Композит МФ+CuCl₂(1:2) с большим исходным содержанием соли меди имеет в своём составе кристаллические фазы CuO, Cu(OH)₂ и Cu⁰ и (рисунок 2).

Выполненные РФ-анализы показали, что МФ-композигов, допированные хлоридами металлов, после процесса электрогидрирования имеют различный фазовый состав в зависимости от природы металла. Ni- и Co-

содержащие композиты после гидрирования имеют в своём составе гидроксиды кобальта, что указывает на прошедшее химическое взаимодействие хлоридов металлов с NaOH в среде католита.

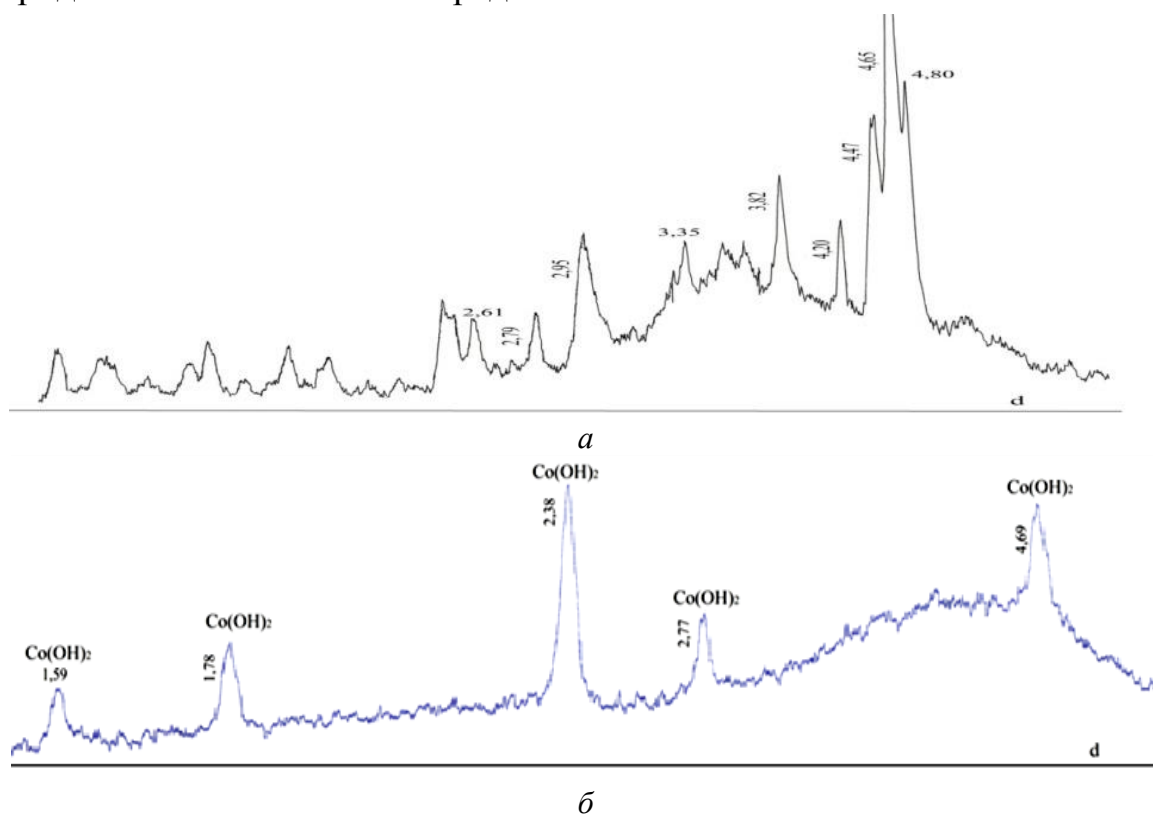


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы для композитов МФ+CoCl₂(1:2) до (а) и после (б) гидрирования

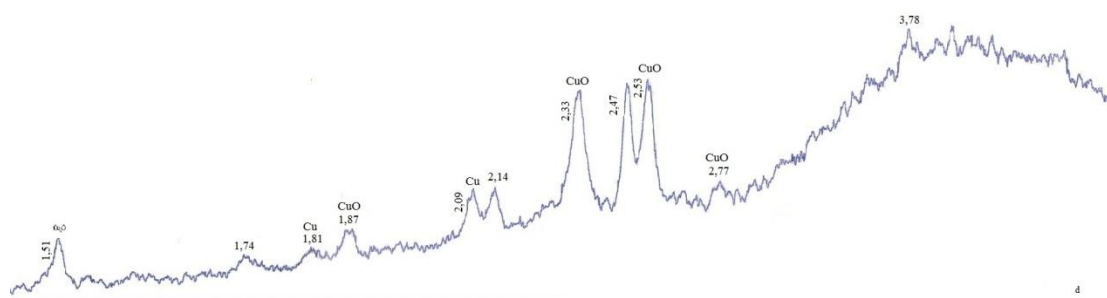


Рисунок 2. Рентгеновская дифрактограмма для композита МФ+CuCl₂(1:2) после гидрирования

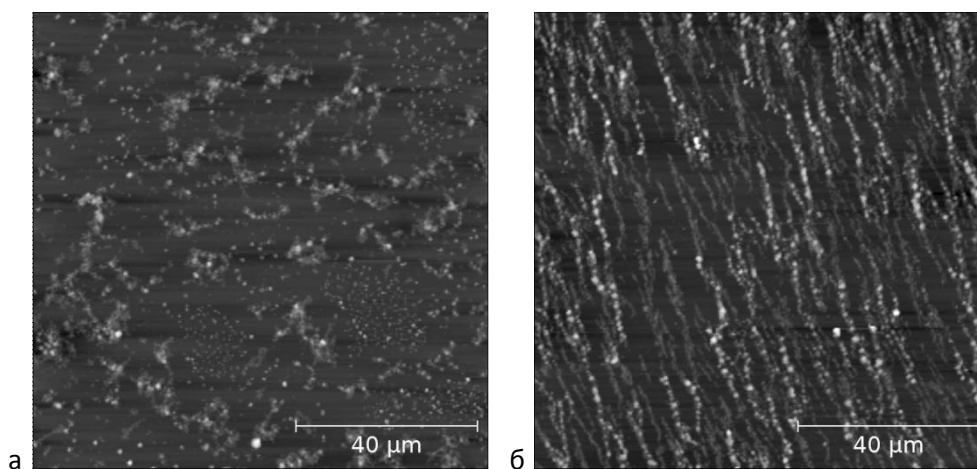
Металлополимерные композиты с CuCl₂ после гидрирования содержат металлическую медь, восстановленную электрохимически из её хлорида, а также оксиды меди. Полученные результаты находятся в хорошем согласии со значениями электрохимических потенциалов исследуемых металлов (φ^0 , В): -0,28 (Co²⁺); -0,234 (Ni²⁺) и 0,522 (Cu²⁺).

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ МАГНИТНОГО МИКРОНОСИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ SiO_2 С ПОМОЩЬЮ ЯМР РЕЛАКСОМЕТРИИ И КОНДУКТОМЕТРИИ

К. Г. Гареев, С. А. Ионин, И. Е. Кононова

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

Одной из проблем, при медицинском использовании магнитных наночастиц в качестве МРТ контрастных средств и для адресной доставки лекарств, является риск тромбоза, в результате агрегации магнитных наночастиц в сильном магнитном поле томографа [1]. Покрытые магнетитом ядра пористого диоксида кремния, полученные по методике золь-гель, чувствительны к воздействию внешнего магнитного поля. По своим контрастирующим свойствам они аналогичны частицам для МРТ диагностики. В коллоидном растворе $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ частицы имеют высокую агрегативную устойчивость [2], которая нарушается при приложении однородного магнитного поля 0,33 Т из-за образования линейных агрегатов. Этот эффект хорошо виден на изображениях, полученных с помощью АСМ микроскопии. Согласно данным ЯМР релаксометрии, формирование данных линейных структур в коллоиде провоцирует увеличение времени спин-спиновой релаксации протонов воды, которые должны привести к артефактным искажениям T_2 взвешенных изображений при МРТ диагностике в области агрегации магнитных наночастиц.



АСМ-изображения Fe_3O_4/SiO_2 слоев, высушенных в магнитном поле 50 мТл (а) и без магнитного поля (б)

Изменение электропроводности коллоидного раствора частиц Fe_3O_4/SiO_2 , под действием постоянного магнитного поля, является вторым фактором возможных нарушений настройки в приемно-передающей части МР томографа.

Сопротивление растворов измеряли с помощью RLC- метр Е7- 20 (ОАО " МНИПИ "). Магнитное поле создавалось цилиндрической катушкой и устанавливалось на период 180 с . При использовании магнитного поля 500 А / м линейное сопротивление коллоида снизилось на 2-4% в зависимости от содержания объемной доли тетраэтоксисилана (ТЭОС) в образце. Агрегаты, сформированные из магнитных наночастиц в коллоидном растворе при воздействии магнитного поля, также зависят от морфологии поверхности ксерогелей диоксида кремния. Была проанализирована зависимость удельной площади поверхности от концентрации ТЭОС в образцах. Для измерений термодесорбции использовался аналитический прибор СОРБИ (ОАО "МЕТА").

Исследование было выполнено при частичной поддержке РФФИ, исследовательский проект № 14-03-31534.

Литература:

1. В. Р. Nikolaev et. al. IEEE Trans. on Magn, 2013. V.49. No. 1. P. 429-435.
2. Yu. V. Bogachev et al. Phys. Sol. St, 2013. V. 55. No. 12. P. 2313-2317.

СОВРЕМЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ПОЛИГРАФИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

М.А. Айтбаева, Т.Г. Кайралиева, Н.К. Кайралиева

КазНТУ им.К.И.Сатпаева, г.Алматы, Казахстан

В мире печатных технологий в полиграфии большое место отводится цифровой печати. Иногда новые открытия приводят к неожиданным результатам. Печатные машины, принтеры и т.д. на сегодняшний день позволят закрепиться на стремительно растущем рынке цветной цифровой печати. Сюда можно отнести и исключительное качество изображения, и великолепные рабочие характеристики, и удивительную гибкость и производительность, а также высочайшую надежность цветной цифровой печатной машины, принтеров с действительно промышленными возможностями.

В результате научных исследований и более тысяч запатентованных открытий современные виды тонера имеют лучшую текучесть, лучше хранятся, лучше подвергаются закреплению и проявлению, обеспечивая четкие, красивые отпечатки. Усовершенствование тонера позволило создать лучшие, менее дорогие и более безопасные фоторецептор и фьюзер, не говоря уже о более скоростных и чистых аппаратах. Одним из достижений в этой области является EA-тонер. EA-тонер представляет собой химический тонер, созданный методом агрегации эмульсии, т.е. в процессе выращивания мельчайших однородных частиц из микроскопических (менее микрона) элементов. Данный процесс позволяет формировать частицы требуемого размера с минимальным отклонением, что требуется для получения высокого качества цветной печати в полиграфии.

Поведение частиц EA-тонера в печатных процессах, малых по размеру и относительно однородных по составу, более предсказуемо, чем частиц в составе обычного тонера, изготовленного по традиционной технологии механической пульверизации пластиковых частиц. Кроме того, новый тонер обладает менее энергоемкостью. Производство обычного тонера состоит из нескольких этапов: выбор пластика, смешивание частиц пластика со специальными ингредиентами для получения пигмента, измельчение полученного состава до состояния мелкой пудры и, последнее, просеивание пудры для удаления очень крупных и очень мелких частиц. В результате этого много-

этапного технологического процесса получают частицы, неоднородные по размеру и форме. Удивительно, что производственные технологические процессы до сих пор не позволяли разработчикам создать тонер, необходимый для новых ксерографических аппаратов, который обладал бы соответствующими характеристиками. Сегодня в полиграфии в ксерографических аппаратах нового поколения применяется EA-тонер, благодаря которому возможности этих аппаратов используются оптимально.

Проведя ранжирование среди полиграфистов, были получены ответы касающиеся требований к цветному тону – это следующие три основные требования:

1. Высокое качество изображений, четкие тонкие линии и текст.
2. Повышение надежности и снижение сервисных расходов
3. Сокращение времени прогрева аппарата – аппарат должен быть всегда готов к работе.

EA-тонер формируется «с нуля», который состоит из очень мелких частиц одного размера и формы. Оно обеспечивает получение четких тонких линий и текста. Для создания и изготовления эмульсии из сверхмалых частиц была использована технология, применяемая для изготовления лакокрасочных материалов на водно-каучуковой основе. Также были добавлены такие компоненты как воск и красители, а затем из этих ингредиентов была сформирована смесь тонера.

Запатентованная технология производства эмульсии в сочетании с технологией формирования смеси позволяет в производстве получить частицы тонера требуемого размера. Из-за малого размера частиц в процессе печати сокращается расход тонера, также и при копировании, на оттисках повышается четкость тонких линий и качество изображения. В полиграфической промышленности технология создания частиц требуемой формы в печатном процессе обеспечивает более эффективное нанесение тонера на бумагу и сокращение его расходов, безмасляное закрепление позволяет делать заметки на отпечатках и наклеивать на них стикеры. В цифровых печатных машинах, в которых используется EA-тонер, имеют более простой и надежный фьюзер, в результате расходы сокращаются на 25-35%.

Снижение температуры закрепления в процессе печати обеспечивает более легкое отделение бумаги от фьюзера и сокращение износа фьюзера. Безмасляное закрепление также позволяет повысить надежность благодаря

тому, что масло не притягивает лишние частицы тонера. На оттисках не возникают масляные полосы, (один из видов брака) на которую обращают заказчики. В процессе печати снижение стартовой температуры на 2% также позволяет сократить расходы на фьюзер, малое время прогрева (имеет более низкую точку плавления) – практически мгновенно – обеспечивает постоянную готовность аппарата к работе, благодаря использованию более тонкого и более легкого ролика фьюзера, поверхность которого прогревается значительно быстрее (практически мгновенно). В полиграфической промышленности на рынке цветной EA-тонер с размером частиц 5-6 микрон представлен впервые.

Выводы: в результате научных исследований и множества открытий были созданы современные виды EA-тонера, которые:

- имеют лучшую текучесть;
- лучше хранятся;
- лучше закрепляются;
- лучше переносятся в процессе проявления;
- позволяют получить четкие, красивые отпечатки;
- мелкие частицы одного размера обеспечивают высочайшее качество цвет-ного изображения;
- удобнее, проще и чище в работе;
- снижают энергопотребление.

В Полиграфии стал доступен процесс “выращивания” малых однородных частиц из еще более мелких (менее микрона) элементов благодаря новому химически выращенному тонеру, созданному методом агрегации эмульсии. В полиграфической промышленности прогресс не стоит на месте и нет предела совершенству!

Идею наночернил ученые позаимствовали у природы. Традиционные технологии цветной печати, будь то струйная или лазерная печать, требуют наличия красок трех основных цветов, которые при наложении в печатном процессе получают оттиск необходимого цвета или оттенка. В полиграфической промышленности разработан совершенно иной процесс цветной печати, используются только одни чернила, наполненные наночастицами с помощью которых получают полноцветные оттиски. Эти новые чернила, называемые M-Ink, приобретают необходимый цвет, изменяя свою физическую структуру, а не

за счет красящих пигментов. Все мы знаем, что, к примеру, крылья некоторых видов бабочек окрашиваются в разный цвет в зависимости от угла, под которым падает на них свет. По такому принципу действуют и новые чернила. Под воздействием магнитного поля наночастицы, находящиеся в чернилах, выстраиваются в упорядоченные структуры, способные к отражению света с определенной длиной волны, т.е. определенного цвета, сила и другие характеристики прилагаемого магнитного поля определяют вид структур, в которые выстраиваются наночастицы и который будет определять цвет поверхности.

Используемые в чернилах наночастицы имеют размеры от 100 до 200 нм. Они взвешены в специальном полимерном составе, который обеспечивает равномерность распределения наночастиц по всему объему и выступает в качестве связующего материала. После воздействия магнитным полем на наночастицы, после чего они упорядочивают свою структуру, поверхность подвергается облучению ультрафиолетовым светом. Этот свет заставляет полимеризоваться полимерный состав, который затвердевает и фиксирует наночастицы.

Цепочки наночастиц, расположенные с определенным интервалом, создают эффект интерференции при попадании света, благодаря чему отраженный свет приобретает определенный цвет в зависимости от интервала между цепочками. Изменение силы магнитного поля позволяет регулировать это расстояние и корректировать цвет поверхности. Чтобы получить на поверхности различные узоры, например кривые линии, нужно обеспечить определенный наклон магнитного поля – для этого разработчики предлагают использовать сразу несколько электромагнитов.

Растворитель создает в магнитном поле силы отталкивания, которые не дают частицам склеиться в единый комок. Как только нужный цвет получен, положение наночастиц можно зафиксировать путем отверждения наполнителя под действием ультрафиолетового излучения. В экспериментальной установке используется система безмасочной литографии - ультрафиолет направляется только на те участки изображения, где текущий цвет должен присутствовать в готовом отпечатке. Последовательное изменение конфигурации магнитов и экспонирование готовых участков под ультрафиолетом позволяет в перспективе получить полноцветное изображение по всей поверхности.

На первом шаге магниты используются для установки красного цвета, а экспонирование в ультрафиолете в течение 0,1 секунды закрепляет красные участки изображения. Затем магниты настраиваются на синий и зеленый цвета. Перенастройка магнитов происходит достаточно медленно, поэтому фактическое время получения отпечатка оказывается порядка нескольких секунд. Применение новых чернил, помимо традиционной полиграфии, может найти применение и в других сферах, например, в борьбе с пиратством.

Наночернила позволяют создать уникальные наклейки, которые во внешнем магнитном поле будут меняться особым образом. Также наночернила можно применять для произвольного изменения цвета на поверхности различных устройств. На данный момент печать одного листа цветного изображения занимает несколько секунд времени. Но ученые утверждают, что в их силах разработать такой состав чернил, применение которых сделает возможным печать листа менее чем за секунду. Вполне вероятно, что в будущем люди избавятся от разноцветных картриджей в своих цветных принтерах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА РЕЗАНИЯ НА СТОЙКОСТЬ ИНСТРУМЕНТА С КОМПЛЕКСНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКОЙ

А.Р. Сейткулов, Т.Г. Кайралиева, Н.К. Кайралиева

КазНТУ им.К.И.Сатпаева, г.Алматы, Казахстан

Многочисленными исследованиями доказано, что для широкого диапазона изменения режимов резания, зависимость стойкости инструмента от элементов режима резания носит немонотонный характер. Немонотонный характер зависимости стойкости инструмента проявляется, особенно при изменениях скорости резания и в значительно меньшей степени при изменениях подачи.

Несмотря на общность силовых и стойкостных зависимостей и закономерностей изнашивания инструмента при различных видах обработки резанием, формулы зависимости скорости резания от стойкости и других параметров зубофрезерования, полученные в исследованиях разных авторов, ориентированы на узкий диапазон условий обработки и колеблются в очень широких пределах, что снижает их практическую ценность. Поэтому установление влияния параметров режима резания (v , s) на работоспособность инструмента, особенно с покрытием и комплексной поверхностной обработкой (КПО), позволяет объяснить характер изнашивания и теплосиловое состояние инструмента с различной упрочняющей обработкой при зубофрезеровании.

В разработанных процессах КПО режущего инструмента ионное азотирование было использовано в качестве предварительной технологической операции формирования термостабильного слоя между инструментальным материалом и износостойким покрытием, осаждаемым ионно-плазменным методом КИБ. Известно, что осаждения ионно-плазменных покрытий является весьма энергоемким процессом, сопровождающимся воздействием высокоэнергетического потока плазмы, особенно в момент ионной бомбардировки, в результате чего характеристики термостабильного слоя в процессе КПО могут значительно изменяться. Отмечается диффузионная миграция ионов и увеличения поверхностных дефектов [1,2].

В результате комплексной поверхностной обработки, включающей в себя азотирование в несамостоятельном разряде и последующего нанесения покрытия из нитрида титана достигаются принципиально новые свойства рабочих поверхностей инструмента, обусловленные взаимным дополнением используемых процессов с характеристиками, недостижимыми при использовании каждого из видов обработки в отдельности.

Эксперименты проводили при попутном фрезеровании с максимальной толщиной среза $a_{cp} = 0,14$ мм и длиной срезаемого слоя $l = 40$ мм на скоростях $v = 33 \div 75$ м/мин. Результаты экспериментов показаны на рис. 1, из которого видно, что кривые стойкости инструментов с покрытием и КПО и без покрытия почти параллельны, однако инструмент с КПО имеет явные преимущества.

При одинаковой подаче и скорости резания 33 м/мин стойкость повышается в 2,5-2,8 и более 4 раз соответственно для вариантов с покрытием и КПО, а с увеличением скорости резания наблюдается снижение стойкости, особенно для инструмента с покрытием (до 2 раз), при одновременном уменьшении продолжительности наработки инструмента на отказ.

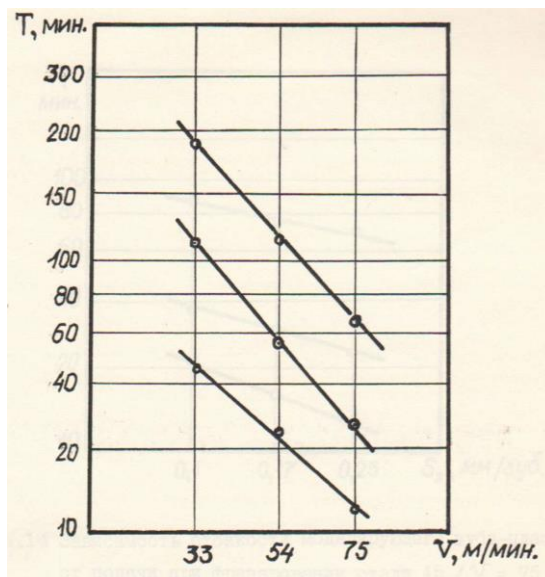


Рис. 1. Зависимость стойкости инструмента от скорости резания при фрезеровании стали 45 / 0,17 мм/зуб /.

—○—P6M5 ; —P6M5- TiN ; —○— P6M5-A- TiN.

Эффективность применения инструментов с КПО по стойкости относительно инструмента без покрытия тем выше, чем больше скорость

резания. Так при скорости 54 м/мин стойкость инструмента без покрытия равна 22 мин., инструмента с покрытием - 48 мин и с КПО - 90 мин., т.е. стойкость увеличивается соответственно в 2,2 и 4,2 раза. При скорости 75 м/мин стойкость инструментов с покрытием и КПО относительно стойкости инструмента без покрытия соответственно в 1,8 и 3,8 раза больше, чем стойкость инструментов при скорости 54 м/мин. Полученные данные свидетельствуют об особой целесообразности применения режущего инструмента с КПО на высоких скоростях резания. При этом необходимо отметить, что с изменением условий резания ($a_{ср}$, t и λ), скорость резания оказывает неоднозначное влияние на интенсивность протекания изнашивания инструмента с покрытием и КПО. Для тяжелых условий резания скорость резания значительно больше влияет на интенсивность изнашивания инструмента.

В отличие от скорости резания, подача в исследованном диапазоне оказывает незначительное влияние на стойкость инструмента (рис. 2). С увеличением подачи нарастание износа столь незначительно, что обусловленное повышением подачи снижение стойкости имеет гораздо меньший вес, особенно для инструментов с покрытием и КПО, чем требуемые параметры шероховатости поверхности. Поэтому выбор подачи ограничивается шероховатостью поверхности профиля зубьев и достижимым качеством зубчатого зацепления, а при обработке под шевингование и жесткостью станочной системы.

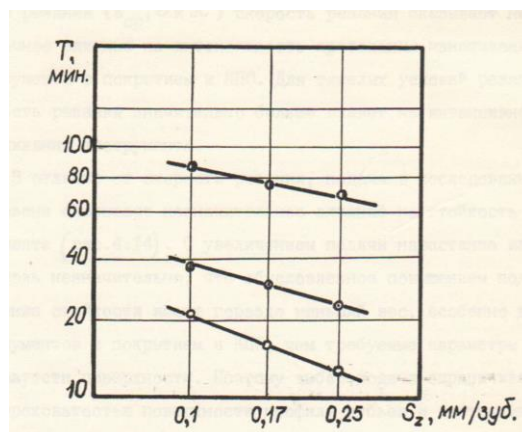


Рис. 2. Зависимость стойкости инструмента от подачи при фрезеровании стали 45 ($V = 75$ м/мин)

—○— P6M5 ; —○— P6M5-TiN; —○— P6M5-A- TiN.

Для инструмента с покрытием TiN и КПО темп падения стойкости является менее интенсивным, особенно при срезании более толстых и длинных стружек, что по-видимому, можно объяснить не только повышением твердости рабочих поверхностей инструмента, снижением влияния температуры на более глубокие приповерхностные слои быстрорежущей стали из-за снижения интенсивности теплового потока в инструмент, из-за роли покрытия, как теплового барьера. В большей степени это касается инструмента с КПО, которые более чем в 3 раза превышает стойкость инструмента без покрытия и с покрытием TiN в 1,7 - 2,2 раза в зависимости от параметров срезаемого слоя.

Таким образом, в исследованной области изменения режимов резания, скорость резания оказывает значительно большее влияние на стойкость инструмента, чем подача. При этом стойкость инструментов с покрытием и КПО в зависимости от параметров режима резания, в среднем в 2-4 раза выше стойкости инструмента без покрытия.

Литература

1. Верещака А.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. М.: «Машиностроение», 1993, 336 с.
2. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Г.А.. Ионная химико-термическая обработка сплавов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 1999. - 400с.
3. Металлические и керамические покрытия. Получение, свойства и применение. / М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки. Под ред. Р.А. Андриевского., М.: Мир, 2000. – 518 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ КЛАССА АРИЛЕНФТАЛИДОВ С ИЗБЫТОЧНЫМ ЗАРЯДОМ

Л.Р. Калимуллина², Р.Г. Рахмеев¹, А.Н. Лачинов¹, А.Р. Юсупов²

¹*Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН*

²*Башкирский государственный педагогический университет им.М.Акмуллы*

В ряде работ отмечалось, что на границе раздела металл/полимер (полимер из класса полиариленфталидов (ПАФ)) величина потенциального барьера не может быть объяснена в рамках классического представления о формировании барьера между диэлектриком и металлом, величина которого должна определяться как разность энергий работы выхода металла и электронного сродства диэлектрика [1]. В частности, экспериментально [2] было установлено, что величина потенциального барьера на границе металл/полидифениленфталид (ПДФ) составляет ~ 0.3 эВ, а не 2 эВ, как можно было бы ожидать для полимеров с шириной запрещенной зоны более 4 эВ.

Целью настоящей работы явилось изучение механизма формирования потенциальных барьеров на границе раздела металл/ПАФ при вариации электронной структуры полимера, а также анализ влияния химической структуры полимеров на величину потенциального барьера.

Для этого были привлечены спектры поглощения и проведена теоретическая оценка методами квантово-химического моделирования ширины запрещенной зоны. По данным, полученным из спектров поглощения, были получены следующие значения ширины запрещенной зоны для полимеров: политерфениленфталида (~ 4.14 эВ); полидифениленсульфидфталида (~ 3.88 эВ); полидифениленоксидфталида (~ 4.34 эВ); поли-N-фенилдифениленфталимида (~ 3.94 эВ).

Для проведения теоретической оценки ширины запрещенной зоны, потенциала ионизации (IP) и сродства к электрону (EA) исследуемых молекул, в качестве квантово-химического метода исследования использовался метод теории функционала плотности UB3LYP/6-31+G(d). Была проведена оптимизация геометрической структуры и рассчитаны энергетические параметры модельных систем (EA, IP, Gap), представляющих собой мономеры исследуемых соединений (Таблица 1).

| Молекула | EA, эВ | IP, эВ | Gap, эВ | Барьер, эВ (эксперимент) |
|------------------------------|-----------|-----------|------------|--------------------------------|
| Дифениленсульфидфталид | 6,13 | 1,72 | 4,41 | 0,23 |
| Терфениленфталид | 6,22 | 1,73 | 4,49 | 0,26 |
| N- фенилдифениленфталимид | 6,15 | 1,57 | 4,58 | 0,27 |
| Дифениленфталид | 6,38 | 1,75 | 4,63 | 0,30 |
| Дифениленоксидфталид | 6,43 | 1,71 | 4,72 | 0,33 |

Таблица 1. Результаты квантово-химических расчетов (величина потенциального барьера определена экспериментально).

В докладе обсуждается возможная корреляция теоретических расчетов и экспериментальных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 14-02-01224-а, 13-03-90727-мол_рф_нр), а также в рамках базовой части государственного задания на выполнение НИР № 744.

¹ I. Musa, W. Eccleston Thin solid films 1999, 43, p. 469.

² Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, Р.Г. Рахмеев Физика и техника полупроводников 2007, 41, с. 1182

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОМАТЕРИАЛОВ

Н. Ю. Ковалько, Л. В. Морозова, М. В. Калинина, М. Ю. Арсентьев, О. А. Шилова

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН

В настоящее время в России и за рубежом разрабатывается и испытывается широкий спектр неорганических материалов с целью их использования в различных областях медицины. Научный подход к проблеме создания биокерамических материалов и разработка инновационных технологий их получения является актуальным.

Керамика на основе тетрагональной модификации диоксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$) представляет интерес для реставрационной стоматологии, так как обладает комплексом уникальных свойств: химической стабильностью, высокой трещиностойкостью и твердостью, низкой теплопроводностью, высокой светопрозрачностью. Кроме того, ZrO_2 биосовместим с организмом человека и не вызывает аллергических реакций.

Цель данной работы – разработка оптимальной технологии синтеза нанопорошков на основе $t\text{-ZrO}_2$ с высокой степенью тетрагональности, а также подбор эффективных условий их спекания для получения плотной керамики с высокими физико-механическими свойствами.

Синтез нанодисперсных порошков в системах $ZrO_2\text{-Y}_2O_3$ и $ZrO_2\text{-Y}_2O_3\text{-CeO}_2$ осуществляли методом химического осаждения с последующим замораживанием осадков при $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (24 ч) [1]. Данный метод является достаточно простым, не требует дорогого оборудования и реактивов, а также обеспечивает высокую степень гомогенности смешиваемых компонентов, что позволяет снизить температуру синтеза и спекания керамики и уменьшить энергетические затраты при получении конечного продукта. В процессе замораживания осадков были получены тонкопористые ксерогели с рентгеноаморфной структурой, из которых при $600\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллизовались твердые растворы на основе ZrO_2 с высокой степенью тетрагональности ($c/a=1.43837$) и средним размером кристаллитов $t\text{-ZrO}_2 \sim 8 - 10$ нм.

Синтезированные нанопорошки спекали при температуре $1350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч в воздушной атмосфере (Рис.1).

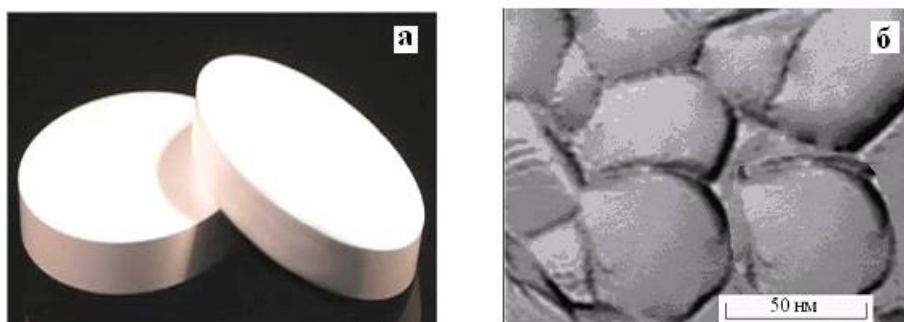


Рис.1. Внешний вид (а) и микроструктура (б) нанокерамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ после спекания при 1350°C (2 ч).

Физико-механические характеристики керамических образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$ приведены в табл. 1

| Свойство | $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$ | $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$ |
|--|--|---|
| Средний размер кристаллитов, нм | 64 | 45 |
| Пористость, % | ≤ 1 | ≤ 1 |
| Прочность на изгиб, МПа | 1000 | 980 |
| Твердость по Викерсу, ГПа | 13 | 12 |
| Трещиностойкость K_{IC} , МПа \cdot м ^{1/2} | 10 | 11 |
| Теплопроводность, Вт \cdot м ⁻¹ \cdot К ⁻¹ | 2 | 3 |
| Коэффициент термического расширения, $10^{-6} \cdot$ К ⁻¹ | 10 | 10 |

Таблица 1. Физико-механические характеристики нанокерамики на основе $t\text{-ZrO}_2$.

Изучена устойчивость керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ во влажной среде. Установлено, что введение комбинированной добавки ($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$) для стабилизации ZrO_2 в тетрагональной модификации позволяет сохранять химическую и структурную стабильность керамики при низкотемпературном «старении» во влажной среде. Исследовано влияние водородного показателя (рН) на химическую и фазовую стабильность $t\text{-ZrO}_2$, выявлено, что в интервале рН от 3 до 9 состав, внешний вид, кристаллическая структура поверхностного и объемного слоев керамики не претерпевает никаких изменений (Рис.2).

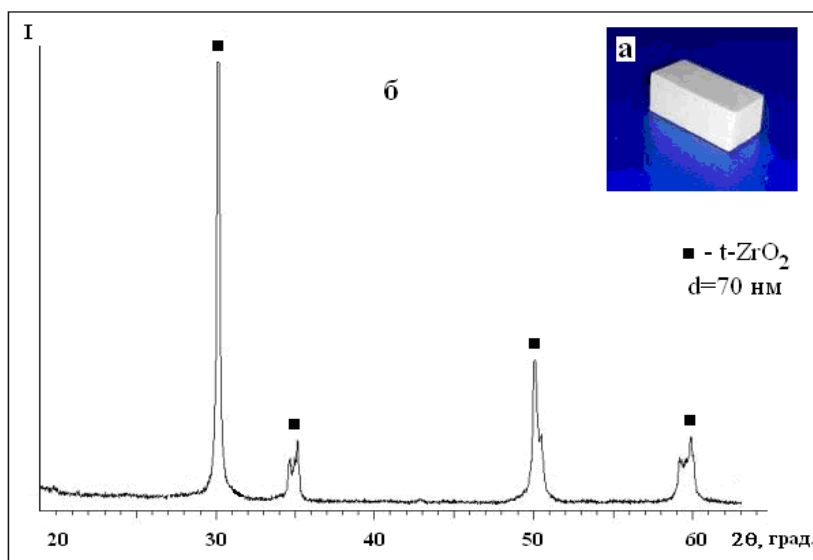


Рис. 2. Внешний вид (а) и кристаллическая структура (б) нанокерамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ после обработки при $23\text{ }^\circ\text{C}$ в кислой среде ($\text{pH}=4\text{-}5$) в течение 700 ч.

Проведена оценка *in vitro* биоинертности керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ в физиологическом растворе (synthetic body fluid), имитирующем плазму крови. Сделано заключение об отсутствии отклика «живой» среды на данную керамику, что свидетельствует об ее биологической инертности.

Разработанная технология синтеза нанопорошков $t\text{-ZrO}_2$ позволила значительно снизить энергетические затраты и повысить химическую чистоту получаемого продукта, а также создать биокерамические материалы с высокими физико-механическими свойствами, стоимость которых на 15-20 % ниже зарубежных аналогов.

Литература

1. Морозова Л. В. Синтез и исследование наноконпозиций на основе диоксида циркония с целью создания новых биоматериалов / Морозова Л. В., Калинина М. В., Ковалько Н. Ю., Дроздова И. А., Шилова О. А. // Физика и химия стекла. – 2012. – Т.38. – № 56. – С. 946–950.

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВА

П. В. Кононов¹, И. Е. Кононова², В. Н. Востров¹

¹*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет*

²*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

Детали с фланцами, значительно удаленными от торца, находят широкое применение в машиностроении, высокие темпы развития отраслей которого требуют совершенствования технологий и, следовательно, создания новых методов диагностики особенностей формообразования созданных деталей. Технологические возможности процессов ограничиваются явлениями разрушения материалов и потерей устойчивости, проявляющейся в искривлении и складкообразовании деформируемой части детали. В связи с этим актуальна разработка методов диагностики напряженно-деформированных состояний.

Процессы пластической деформации, происходящие в объеме нагруженного материала, находят однозначное отражение в изменении рельефа поверхности, что в первую очередь связано с действием поворотных мод деформации. При этом в нагруженном материале развиваются и движутся трехмерные структурные элементы деформации, форма и геометрические размеры которых зависят от вида и условий нагружения и могут быть оценены путем измерения рельефа поверхности.

Для получения информации о распределении рельефа поверхности в настоящее время используются различные способы, в частности сканирующая зондовая микроскопия, применение методов которой позволяет анализировать морфологию и локальные свойства поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением. Поэтому исследование морфологии пластически деформированных поверхностных слоев образцов в работе проводили с применением «полуконтактной» колебательной методики атомно-силовой микроскопии (АСМ). В работе деталь из латуни, была получена с помощью технологии угловой раскатки фланцев трубчатых заготовок [1, 2].

Исследовали пять областей: 1 и 2 – область фланца; 3 и 4 – раскатанная область детали; 5 – нераскатанная область детали. Анализировали средние

профили вдоль оси абсцисс изображений размером 3 мкм x 3 мкм, 7 мкм x 7 мкм, 10 мкм x 10 мкм, 12 мкм x 12 мкм, 20 мкм x 20 мкм, 40 мкм x 40 мкм. Исходные атомно-силовые изображения являются дискретными двумерными функциями, которые имеют некоторый минимальный шаг по оси Z. В таблице приведены результаты анализа гистограмм плотности распределения значений функции Z АСМ-изображений (размер изображения 20 мкм x 20 мкм), где S_y – величина размаха высот, S_z – параметр, выражающий шероховатость поверхности по выбранным пяти максимальным высотам и впадинам.

Чтобы косвенно охарактеризовать поверхность образцов в работе анализировали результаты фрактального анализа [3-5] поверхностей структур с использованием атомно-силовой микроскопии с помощью программы Gwyddion. Для расчета использовали метод подсчета кубов, метод триангуляции и метод спектра мощности.

Таблица

| Область | Анализируемая величина | | | | |
|---------|--------------------------|------------|---|----------------------|------------------------|
| | Статистические параметры | | Значения рассчитанной фрактальной размерности | | |
| | S_y , нм | S_z , нм | Метод триангуляции | Метод подсчета кубов | Метод спектра мощности |
| 1 | 413,967 | 210,384 | 2,31 | 2,39 | 2,51 |
| 2 | 445,211 | 219,952 | 2,29 | 2,36 | 2,38 |
| 3 | 544,404 | 277,927 | 2,27 | 2,33 | 2,30 |
| 4 | 899,796 | 450,899 | 2,24 | 2,30 | 2,26 |
| 5 | 1097,960 | 548,472 | 2,21 | 2,25 | 2,25 |

В [6], используя программно-аппаратный комплекс на основе ANSYS и LS-DYNA, были выполнены расчеты процесса холодной раскатки деталей с фланцами методом конечно-элементного моделирования. Была получена информация о напряженных и деформированных состояниях заготовок. Выявлено, что эквивалентные напряжения в раскатанных и не раскатанных областях детали отличаются в 3-5 раз.

В настоящей работе установлено, что значения величины размаха высот и параметра, выражающего шероховатость поверхности по выбранным пяти

максимальным высотам и впадинам для раскатанных и не раскатанных областей отличаются в 2,5-2,7 раза.

Таким образом, в работе предложен новый метод анализа напряженных и деформированных состояний сплава (металлов) в процессе угловой раскатки фланца трубчатой заготовки. Значения эквивалентных напряжений в раскатанных и нераскатанных областях детали прямопропорциональны значениям фрактальной размерности и обратнопропорциональны значениям величины размах высот и параметра выражающего шероховатость поверхности по выбранным пяти максимальным высотам и впадинам. Причем как эквивалентные напряжения, так и статистические параметры отличаются для раскатанных и не раскатанных областей примерно в 3 раза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-31655 мол_а.

Список литературы

1. Востров В. Н., Кононов П. В. Способ раскатки фланцев трубчатых заготовок / Патент на способ RUS 2 499 648. 25.06.2012.
2. Востров В. Н., Кононов П. В. Устройство для раскатки буртов на трубных заготовках / Патент на полезную модель RUS 116079. 07.12.2011.
3. Грачева И.Е., Мошников В.А., Абрашова Е.В. Обобщение результатов анализа величины фрактальной размерности золь-гель пористых иерархических структур // Материаловедение. 2013. № 6. С. 13-22.
4. Самосборка фрактальных агрегатов системы магнетит–диоксид кремния в постоянном магнитном поле / И.Е.Кононова, К.Г. Гареев, В.А. Мошников, В.И. Альмяшев, О.В. Кучерова // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 75.
5. Грачева И.Е., Мошников В.А. Анализ газочувствительных фрактальных структур на основе диоксида олова методом атомно-силовой микроскопии // Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2008. № 5. С. 3-10.
6. Кононов П. В., Востров В. Н. Конечно-элементное моделирование процесса раскатки фланца на трубчатой заготовке // Молодой ученый. 2013. № 9. С. 46–49.

ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ

К. А. Кузьмина, С. И. Голоудина, В. М. Пасюта

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

Ароматические полиимиды являются одними из наиболее востребованных полимеров для использования в микроэлектронике. Они хорошие диэлектрики, обладают высокой термической стабильностью, механической прочностью и химической стойкостью, что позволяет использовать их в качестве межслойной изоляции и защитных покрытий. В настоящее время полиимиды рассматриваются, как основной материал гибкого субстрата для нанесения микросхем в гибкой электронике. С помощью метода Ленгмюра-Блоджетт можно получать пленки полиимида толщиной 0.5 нм и более, с шагом 0.5 нм. Метод Ленгмюра-Блоджетт позволяет наносить пленки, как на подложки из традиционных для микроэлектроники материалов, так и на поверхность гибких материалов, в том числе полимеров. Наибольшее распространение в технологиях микроэлектроники получил гибкоцепный полиимид марки Kapton. Однако, как показали исследования, проведенные в Институте Высокмолекулярных Соединений РАН, в ряде случаев жесткоцепные полиимиды определенного химического строения в наибольшей степени удовлетворяют требованиям технологии изготовления микросхем. Например, жесткоцепный полиимид, полученный в результате имидизации полиамидокислоты ДФ-оГД, синтезируемой на основе 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и *o*-толидина, имеет более низкий коэффициент термического расширения (до $0.5 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$) и более высокую термическую стабильность (до 560 °С).

Полученные нами с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт пленки жесткоцепного полиимида ДФ-оГД и его преполимера, алкиламмонийной соли полиамидокислоты с мультицепями третичного амина, исследовали методами эллипсометрии, атомно-силовой микроскопии, рентгеновского малоуглового рассеяния и рентгеновской рефлектометрии. На основании анализа изотерм сжатия монослоев преполимера на поверхности воды, условий осаждения их на твердую подложку, исследования структуры

пленок Ленгмюра-Блоджетт и морфологии их поверхности была дана характеристика надмолекулярной структуры пленок и предложен механизм ее формирования. На основании данных рентгеновской рефлектометрии было показано, что пленки полиимида толщиной 3.5 нм (7 слоев) имеют плотность, соответствующую теоретическому значению плотности полиимида.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВЕ ПОЛИТИОФЕНА

Кудешова А.Н.^{1,2}, Иванова А.Г.¹, Загребельный О.А.¹

¹Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова РАН

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)

Полиэлектрофены относятся к обширному классу электропроводящих полимеров. За последние десятилетия проводящие полимеры, такие как полианилин, полипиррол, политифен (ПТ) и их производные привлекают внимание исследователей в связи с их прикладным значением в различных областях [1], в особенности как компоненты электродных материалов энергосберегающих устройств, таких как псевдоконденсаторы и литий-ионные батареи. Среди проводящих полимеров, ПТ получил большое практическое применение, благодаря высокой скорости носителя заряда, мобильности, экологической устойчивости, каталитической активности и широкой длины волны поглощения по сравнению с другими полимерами.

Цель настоящего научного исследования – синтез электропроводящего полимера, его допирование анионами солей, кислот и исследование электрофизических, электрохимических свойств ПТ как компонента электродов псевдоконденсатора. Нами получены в трехэлектродной ячейке на аноде (электролит - четвертичные соли аммония) методом потенциодинамического электроосаждения пленки ПТ, в режиме развертки потенциала 500 - 1900 мВ. Образование полимерной структуры подтверждается наличием дополнительных полос поглощения области 850-1100 нм, что соответствует образованию поляронов и биполяронов – носителей заряда, обуславливающих электропроводность полимера. Полосы с широким максимумом 300- 380 нм отражают электронные переходы π - π^* и n - π^* . Электропроводность политифена достигает значения 10^{-3} См/см, которую в дальнейшем возможно увеличить путем допирования политифена за счет введения в полимер анионов солей BF_4^- , ClO_4^- , MnO_4^- и др., что приведет к проводимости р-типа. В дальнейшем планируется

получать гибридные органо-неорганические пленки ПТ с оксидами переходных металлов в качестве основного компонента электродов псевдоконденсатора.

Литература

[1] B. Senthilkumar, P. Thenamirtham, R. Kalai Selvan Structural and electrochemical properties of polythiophene//Applied Surface Science V.257, 2011, P. 9063– 9067.

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ВАНАДИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕРМОХРОМНЫХ ПОКРЫТИЙ

Е. И. Лебекина

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

Уже в течение нескольких последних десятилетий сохраняется большой интерес к структурам на основе диоксида ванадия. Уникальное свойство этого соединения открывает большой простор для научных исследований в области технологии наноматериалов, наноэлектроники, плазмоники, фотоники. При комнатной температуре оксид ванадия (IV) образует чёрно-синие кристаллы моноклинной сингонии. Такие кристаллы VO_2 обладают диэлектрическими свойствами, но при увеличении температуры до 68°C кристалл оксида ванадия переходит в тетрагональную модификацию, которая проявляет металлические свойства. Подобный фазовый переход изменяет не только такие физические свойства среды как проводимость, показатель преломления, коэффициент поглощения, а также деформирует кристалл, за счет изменения постоянной решетки и углов между связями [1]. Благодаря указанным особенностям, оксид ванадия находит множество применений: термисторы, мемристоры, логические элементы, элементы памяти; оптические переключатели, ограничители, сенсоры [2-5].

Для применения в оптических переключателях и «умных» окнах интересен термохромизм, проявляющийся в тонких пленках диоксида ванадия. Термохромизм – свойство объекта менять свой цвет при изменении температуры. В случае диоксида ванадия при фазовом переходе его из полупроводниковой фазы в металлическую изменяется коэффициент оптического пропускания. Особенно заметно это происходит в инфракрасной области спектра [6]. «Умные» окна позволяют сохранять тепло внутри и одновременно с этим не позволяют солнечному излучению нагревать помещение за счет свойства термохромизма. Для использования VO_2 в «умных» окнах необходимо понижать температуру фазового перехода до комнатных температур, что может быть достигнуто с помощью введения легирующих добавок, например, вольфрама [7]. Но введение добавок может привести к снижению эффективности переключения поглощения в ближнем

инфракрасном диапазоне. Создание структур с низкой температурой перехода и хорошим переключением в ближней инфракрасной области остаётся актуальной задачей.

Для создания коллоидных наночастиц оксида ванадия был приготовлен раствор $\text{VO}(\text{асас})_2$ в бутаноле, который затем резко впрыскивался в раствор 20 мл бутанола, 300 мг лаурилсульфата натрия (SLS) и воды. Для управления размером получаемых наночастиц в каждый из приготовленных растворов было добавлено разное количество дистиллированной воды (100 мкл, 50 мкл, 30 мкл). Затем, после фильтрации непрореагировавших остатков $\text{VO}(\text{асас})_2$ и центрифугирования для отделения наночастиц были получены три конечных раствора для анализа в спектрофотометре. Цвет каждого из растворов, в зависимости от количества дистиллированной воды, изменялся от бледно-желтого до тёмно-оранжевого. Результаты спектроскопии поглощения приведены на рис. 1. Также из полученных растворов была создана серия образцов для анализа в АСМ и оценки размера синтезированных наночастиц (табл. 1). Растворы были нанесены методом центрифугирования на чистые подложки из стекла с дальнейшим отжигом на воздухе при температуре 300°C в течение 30 минут.

Для проведения диагностики полученных наночастиц и их растворов использовался атомно-силовой микроскоп фирмы НТ-МДТ ИНТЕГРА Терма, спектрофотометр ПЭ-5400УФ и рентгендифрактометр ДРОН-2,0.

Таблица 1. Зависимость среднего размера частиц от количества воды в растворе

| № образца | Количество воды, мкл | Средний диаметр частиц, нм |
|-----------|----------------------|----------------------------|
| 1 | 30 | 90 |
| 2 | 50 | 65 |
| 3 | 100 | 45 |

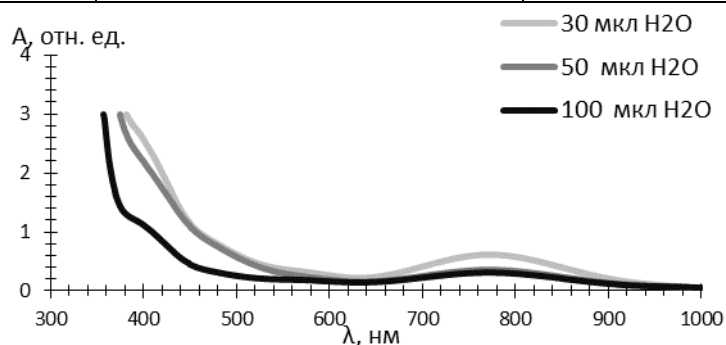


Рис. 1. Спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц V_2O_5 , приготовленных с различной концентрацией воды.

Дополнительно, полученные коллоидные растворы были проанализированы на спектрофотометре и на рис. 1 приведены их спектры поглощения в видимом диапазоне. Спектры наглядно показывают, как в зависимости от размера частиц в растворе сдвигается край полосы поглощения.

В данной работе описана методика получения коллоидных растворов наночастиц оксидов ванадия для дальнейшего получения термохромных частиц VO_2 . Метод позволяет управляемо изменять размер получаемых частиц от десятков до сотен нанометров. Получено три раствора наночастиц оксида ванадия со средним размером частиц 90 нм, 65 нм и 45 нм. Полученные наночастицы пентаоксида ванадия сами по себе являются важным наноматериалом, обладающим интересными электрохимическими свойствами. В данной работе синтез наночастиц V_2O_5 является промежуточным этапом для получения термохромных частиц VO_2 . Посредством отжига уже синтезированных частиц пентаоксида ванадия в атмосфере азота осуществляется их восстановление до двуокиси ванадия.

Литература

1. Goodenough, J.B. The two components of the crystallographic transition in VO_2 [text] / J.B. Goodenough // Solid State Chem. – 1971. №3. – С. 490–500.
2. Stefanovich, G. Electrical switching and Mott transition in VO_2 [text] / G. Stefanovich A. Pergament, D. Stefanovich // Journal of Physics-Condensed Matter. – 2000. №12(41). – С. 8837-8845.
3. Jerominek, H. Vanadium oxide films for optical switching and detection / Jerominek F., Picard F., D. Vincent // Optical Engineering. –1993. №32(9). – С. 2092-2099.
4. Chen, S.H. Smart VO_2 thin film for protection of sensitive infrared detectors from strong laser radiation [text] / S.H. Chen, H. Ma, X. J. Yi // Sensors and Actuators A: Physical. – 2004. №115(1). – С. – 28-31.
5. Rajendra Kumar, R. T. Pulsed laser deposited vanadium oxide thin films for uncooled infrared detectors [text] / R. T. Rajendra Kumar, B. Karunagaran, D. Mangalaraj // Sensors and Actuators A: Physical. – 2003. №107(1). – С. 62-67.
6. Zhenda Lu, Synthesis and thermochromic properties of vanadium dioxide colloidal particles [text] / Zhenda Lu, Chunguang Li, Yadong Yin // J. Mater. Chem. – 2011. – №21. – С. 14776 – 14782.
7. Greenberg, C.B. Undoped and doped VO_2 films grown from $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ [text] / C.B. Greenberg // Thin Solid Films.– 1983.–№110.– С. 73–82.

ОСОБЕННОСТИ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОВ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

В.С. Левицкий¹, А.С. Леншин², П.В. Середин², Е.И. Теруков^{3,4}

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)

² Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

³ Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе»

В настоящее время в России и за рубежом ведутся активные исследования по созданию фотопреобразователей с использованием материалов, содержащих аморфный гидрированный и нанокристаллический кремний [1]. В связи с этим актуальными являются исследования фото и термодеградиационных характеристик пористого кремния, как одного из таких материалов для применения в энергосберегающих технологиях будущего. Исследования образцов мезо (размер пор 50-100 нм) и макропористого кремния (размер пор 150-250 нм) до и после воздействия в течение 72 часов с использованием имитатора солнечного излучения ИС-160 были проведены с помощью методов Рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии на базе микроРамановского спектрометра LabRam HR800 «Horiba Jobin-Yvon» при возбуждении образцов излучением с длиной волны 532 нм в геометрии обратного рассеяния [2]. Исследование морфологии поверхности и сколов образцов проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Jeol JSM-7001F.

Исследование образцов пористого кремния методом Рамановской спектроскопии показали присутствие в образцах полосы, характерной для связей кремний – кремний (для мезопористых образцов максимум находится в районе 516см^{-1} , а для макропористых – 520см^{-1}), которая практически не изменялась при естественном старении образцов на атмосфере в течение нескольких недель. Пик полосы фотолюминесценции образцов пористого кремния наблюдался на длине волны ~ 700 нм, при этом макропористые образцы обладали существенно меньшей интенсивностью ФЛ. В процессе воздействия на образцы модельным источником солнечного

излучения одна из сторон образца (засвеченная) подвергалась прямому воздействию света, вторая сторона оставалась в тени (темная). Температура в камере облучения составляла ~ 50 °С, таким образом, обе стороны подвергались и температурному воздействию. После воздействия на образцы мезопористого кремния модельным источником солнечного излучения наблюдалось значительное падение интенсивности ФЛ «засвеченной» стороны образца и в меньшей степени падение интенсивности ФЛ на «темной» стороне. При этом положением максимума полосы кремний-кремний в рамановском рассеянии от обеих сторон сдвигалось в сторону кристаллического кремния ($520,7\text{см}^{-1}$) примерно с одинаковым смещением. В то же время, макропористый кремний показал хорошую устойчивость своих характеристик к обработке модельным источником солнечного излучения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ВУЗам, при поддержке грантов Президента РФ (МК-4535.2014.2) и программы стратегического развития Воронежского государственного университета.

Литература

1. А.В.Емельянов, Е.А.Константинова, П.А. Форш, А. Г.Казанский, М.В.Хенкин, Н.Н.Петрова, Е.И. Теруков, Д.А.Кириленко, Н.А.Берт, С. Г.Конников, П.К. Кашкаров. Письма в ЖЭТФ, том 97, вып. 8, с. 536 – 540, 2013г.
2. В.С. Левицкий. Обработка рамановских спектров аморфного и микрокристаллического кремния // Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 3, 2013, стр. 3-8.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ВДОЛЬ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ПОЛИМЕР/ПОЛИМЕР

В.С. Любцов, А.Н. Лачинов, И.Р. Набиуллин

Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы

За последние десятилетия было опубликовано много работ, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию уникальных электронных свойств широкозонных полимеров полиарилефталидов [2]. Тонкие пленки полимеров класса полиарилефталидов при определенных условиях способны проявлять высокую электропроводность, сравнимую с металлической. Присутствие молекул кислорода и воды в атмосфере может сильно влиять на электрофизические свойства полимеров. В 2009 году было обнаружено, что вдоль границы двух полярных изоляторов можно сформировать двумерный электронный газ [1]. Хорошо известно, что подобные квантоворазмерные системы используются в качестве химических сенсоров различных веществ. В то же время, механизм влияния кислорода на проводимость вдоль границы раздела полимер/полимер до сих пор не был исследован. Целью настоящей работы явилось изучение влияния окружающей среды на электронные и транспортные свойства вдоль границы раздела полимер/полимер.

В качестве органического изолятора был выбран полимерный диэлектрик полидифенилефталид. Электронные свойства полимера характеризуются большой шириной запрещенной зоны ~ 4.4 эВ и энергией ионизации ~ 6.2 эВ.

Экспериментальные образцы представляли собой многослойную структуру. Граница раздела полимер/полимер формировалась из двух полимерных пленок нижней и верхней. Концентрация раствора полимера, из которого отливалась нижняя пленка, составляла 5%. Верхняя пленка отливалась из растворов 2%, 5%, 8%, 12%, а толщины пленок составили 80 нм, 500 нм, 800 нм, 2550 нм, соответственно. Полимерные пленки были получены методом центрифугирования. Металлические электроды наносились методом термического напыления в вакууме. Медь использовалась в качестве материала электродов.

Было установлено, что при вакуумировании образцов их сила тока возрастает в 2 раза при изменении давления от 10^{-2} мм. рт. ст. до 10^{-5}

мм. рт. ст. в течение 60 мин. Такое изменение силы тока можно объяснить увеличением подвижности носителей заряда [3].

В результате проведенной работы было показано, что за изменение электропроводности в окружающей среде отвечает кислород. Обычным для органических соединений является то, что атомы кислорода создают ловушки для носителей заряда, что ведет к уменьшению электропроводности.

В докладе обсуждаются возможные механизмы влияния кислорода на транспорт носителей заряда вдоль границы раздела полимер/полимер. И предлагаются возможные применения обнаруженному явлению.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №, 14-02-01224-а), а также в рамках базовой части государственного задания на выполнение НИР № 744.

Литература

1. Гадиев Р.М., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Салихов Р.Б., Рахмеев Р.Г., Юсупов А.Р. Аномально высокая проводимость вдоль интерфейса двух полимерных диэлектриков// Письма в ЖЭТФ – 2009. –Т.90. – Вып.11. – С.821-825.
2. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров// Успехи физических наук. – 2006. – Т.176. – Вып.12. – С. 1249–1266.
3. Юсупов А.Р., Тамеев А.Р., Лачинов А.Н., Любцов В.С., Ванников А.В. Влияние атмосферы на транспорт дырок в пленках полидифениленфталида// Письма в Журнал технической физики. – 2012. – Т.38. – Вып. 24. – С. 18-25.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ В РАСТВОРЕ ОКТАДЕЦЕНАС ИЗБЫТКОМ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. М. Бровко, Д. С. Мазинг, Л. Б. Матюшкин

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

Коллоидные квантовые точки (ККТ) являются перспективным материалом для оптоэлектроники и биомедицины. При этом повышенное внимание уделяется полупроводниковому материалу группы A₂B₆ селениду кадмия (CdSe), нанокристаллы которого при изменении размера, и как следствие эффективной ширины запрещенной зоны, проявляют сильную фотолюминесценцию в пределах видимого диапазона.

При том, что ККТ могут быть синтезированы как в полярной, так и в неполярной средах [1], частицы, полученные в органических растворителях, как правило, проявляют лучшие свойства благодаря возможности проведения синтеза при более высоких температурах. Используемая в данной работе методика получения нанокристаллов заключается в быстрой инъекции одного прекурсорного раствора, содержащего ионы кадмия или селена, в другой прекурсорный раствор при температуре более 200°C в присутствии молекул органического стабилизатора. Это приводит к мгновенной нуклеации с последующим ростом образовавшихся частиц, которые не подвергаются агрегации ввиду формирования органической оболочки на их поверхности.

Тенденцией развития технологии получения полупроводниковых кристаллов является использование недорогих и безопасных компонентов. Активное применение находит некоординирующий растворитель октадецен [2], который с одной стороны обеспечивает эффективное растворение компонентов реакции, а с другой – обладает достаточно высокой температурой кипения (315°C) и точкой плавления ниже комнатной температуры. В качестве недорогого стабилизатора могут быть использованы жирные кислоты или алифатические амины. В качестве источников кадмия и селена хорошо подходят оксид кадмия и элементарный селен, причем прекурсорный раствор селена может представлять собой как гомогенный раствор, получаемый при повышенных температурах, так и гетерогенную

смесь мелкодисперсного порошка селена и октадецена. Вторым вариантом может позволить существенно увеличить выход реакции [3].

В данной работе для синтеза ККТ CdSe раствор состоящий из 1 ммоль оксида кадмия, 20 ммоль олеиновой кислоты и 40 мл октадецена был нагрет в трехгорлой колбе до 160°C для образования олеата кадмия. Для приготовления второго прекурсорного раствора 0,5 ммоль элементарного селена были смешаны с 10,7 ммоль олеиновой кислоты и 3,4 мл октадецена, и полученная смесь была подвергнута ультразвуковому воздействию в течение получаса до получения равномерной суспензии. Температура прекурсорного раствора кадмия была повышена до 225°C и суспензия селена была быстро инжестрирована в реакционный объем. Образцы отбирались по ходу реакции через определенные интервалы времени, и частицы выделялись путем добавления в исходный раствор некоторого количества ацетона с последующим центрифугированием и редиспергированием в гексане. На рисунке 1 представлены спектры поглощения полученных частиц.

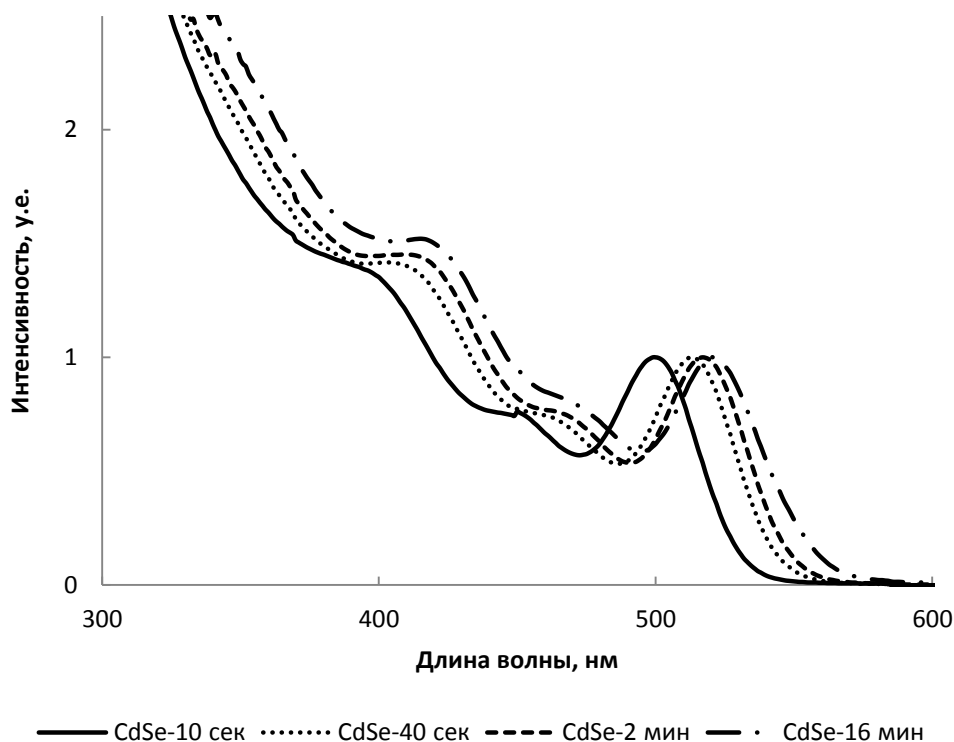


Рис. 1 – Спектры поглощения ККТ CdSe, полученных через 10 сек., 40 сек., 2 и 16 мин. после инжестрирования раствора селена

Из спектров поглощения видно, что в ходе реакции происходит сдвиг края поглощения в длинноволновую область, что указывает на рост

нанокристаллов. Полученные нанокристаллы проявляют яркую фотолюминесценцию в зеленой области спектра с параметром полной полуширины пика на половине максимума от 30 до 40 нм.

Литература

1. Особенности синтеза люминесцирующих полупроводниковых наночастиц в полярных и неполярных средах / Л. Б. Матюшкин, О. А. Александрова, А. И. Максимов и др. // Биотехносфера. 2013. № 2. С. 28–33
2. Peng X., Qu L., Peng Z. A. Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals// Nano Letters. 2001. Vol.1 (6). P.333–337
3. Pu C., Zhou J., Lai R., Niu Y., Nan W., and Peng X. Highly reactive, flexible yet green Se precursor for metal selenide nanocrystals: Se–octadecene suspension (Se–SUS)// Nano Res. 2013. Vol.6 (9). P.652–670

СИНТЕЗ ПОИАНИЛИНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Т. А. Мусеева, Е. Н. Шишляникова, Т. Н. Мясоедова, Н.Ф. Копылова

*Южный федеральный университет
Кафедра химии и экологии*

В последние годы возрастает интерес к использованию электропроводящих полимеров, таких как полианилин, политиофен, полипиррол. Данные материалы могут применяться для создания органических светоизлучающих диодов, «легких» источников тока, солнечных батарей, сенсорных устройств, защиты от электростатических зарядов и коррозии. Полианилин является одним из наиболее перспективным электропроводящих полимеров в силу простоты получения, низкой стоимости исходного мономера и способности изменять свои физико-химические свойства в зависимости от кислотности среды, степени окисления основной цепи полимера и морфологии частиц [1].

В данной работе полианилин был получен двумя способами.

Согласно первому способу, персульфат калия растворяли в дистиллированной воде и перемешивали в течение 15 минут. Анилин добавляли по каплям при постоянном перемешивании. Далее проводили термостатирование при температуре 30 °С в течение 4-24 часов. Порошок полианилина осаждали, погружая реакционную смесь в дистиллированную воду. После осадок фильтровали через фильтр Шотта и промывали дистиллированной водой до нейтрального рН. В завершении полученный осадок проходил термическую обработку при 105 °С в течение 60 мин.

Второй способ заключался в том, что анилин растворяли в водном растворе соляной кислоты. Полученный раствор охлаждали до 0°С, после чего при энергичном перемешивании добавляли водный раствор аммония надсернокислого и смесь перемешивали в течение 30 мин. В результате этого образовался осадок темно – зелёного цвета, который фильтровали через бумажный фильтр, а затем тщательно промывали дистиллированной водой. Полученный осадок помещали в колбу с водным раствором аммиака и выдерживали в течение 48 ч. После осадок снова фильтровали и промывали дистиллированной водой и ацетоном. В завершении осадок сушили в термощкафу при 80 °С.

Для исследования спектров поглощения полианилина синтезированные порошки растворяли в диметилформамиде (ДМФА). Полученные растворы подвергались возбуждению в диапазоне длин волн 330-1100 нм.

Анализ спектров оптического поглощения показывает, что у образцов полученных способом 1 (образцы №1 - №3) наблюдаются пики поглощения в диапазоне длин волн $\sim 400-470$ нм, что свидетельствует о том, что полианилин имеет локализованную катион-радикальную форму [2,3]. На спектре образца №3 имеется не ярко выраженный пик при ~ 780 нм, указывающий на присутствие делокализованных катион-радикалов [2,3], у образца №4, полученного по второму способу наблюдается пик поглощения при $\sim 320-340$ нм, что соответствует аминной форме полианилина [2,3], на этом же спектре видна полоса поглощения в области $\sim 500-700$ нм, соответствующая эмеральдиновому основанию полианилина [2,3].

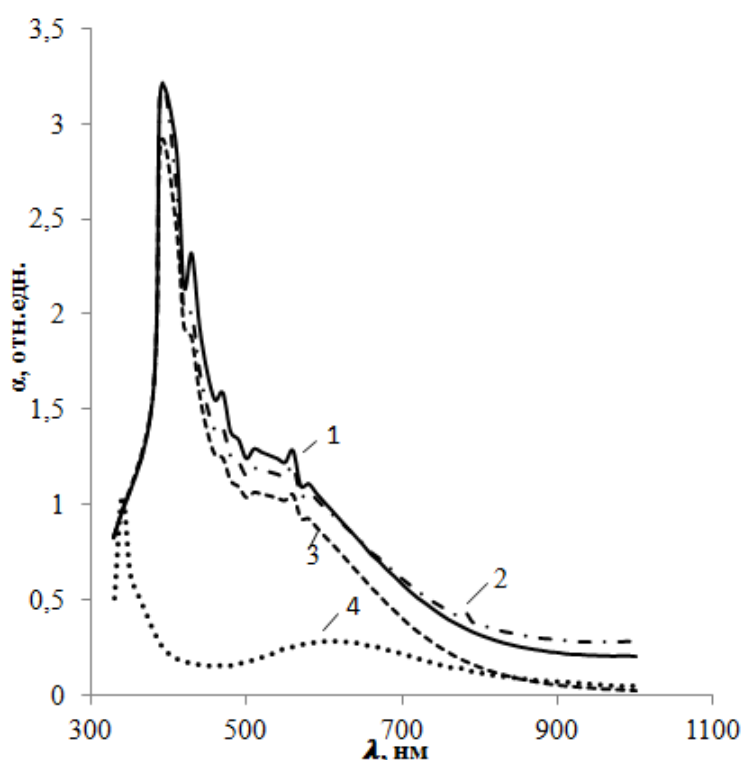


Рис. 1 Спектры растворов полианилина в ДМФА, синтезированных способом 1 при различных условиях: 1-образец №1 ($T=30^{\circ}\text{C}$, $t=5$ ч.); 2- образец №2 – ($T=30^{\circ}\text{C}$, $t=22$ ч.); 3 - образец №3 – ($T=30^{\circ}\text{C}$, $t=48$ ч.) и способом 2, 4 - образец №4 - ($T=25^{\circ}\text{C}$, $t=1$ ч.)

Таким образом, в данной работе были получены порошки полианилина и проведен анализ спектров поглощения растворов полианилина. На основе анализа спектров установлены формы полианилина.

Литература

1. Васильева И. С., Ферментативный синтез, структура и свойства электропроводящего полианилина, автореферат дис. кандидата химических наук: 03.01.04 Ин-т биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва, 2010
2. Xu J., Wang K., Zu S., Han B., and Wei Z.// ACSNano 2010;V.4(9), p.5019-5026.
3. Компан М. Е., Сапурина И.Ю., Шишов М.А., Наблюдение краевой фотолюминесценции органического полупроводника – полианилина, Физика твердого тела, 2013, том 55, вып. 6, С. 1221-1224.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ por-Si С РАЗЛИЧНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ И РАЗМЕРАМИ ПОР, СОДЕРЖАЩИХ Ni

Ю. М. Спивак, А. В. Молчанова

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

Пористый кремний – перспективный материал для создания матриц с различными геометрическими характеристиками пористой структуры [1-3]. Пористый кремний (por-Si) обладает комплексом функциональных возможностей (различных вариантов аналитического отклика), благодаря управлению размерами и конфигурацией пор путем вариации технологических условий получения образцов [4]. Особенностью por-Si является то, что этот материал в зависимости от строения слоя, пористости, конфигурации пор может существенно отличаться по свойствам даже в пределах одного класса размеров пор [5-7]. Это в первую очередь связано с фазовым составом поверхности, который различается в зависимости от условий получения, хранения, а также будет зависеть от времени хранения por-Si , поэтому указанные факторы необходимо учитывать при создании приборных структур на его основе. Стабилизация характеристик por-Si или их контролируемое изменение в процессе хранения позволяет применять его в качестве материала при создании фильтров, молекулярных сит, химических сепараторов, носителей катализаторов и реакторов для проведения химических реакций в нанобъемах. В научной литературе приведены лишь некоторые сведения о свойствах композитов на основе «пористый кремний-металл», как правило, только для одного типа пористого кремния, не рассматриваются вопросы, связанные с влиянием диаметра и формы каналов пор, пористости, фазового состава поверхности por-Si на свойства введенных материалов и композита в целом. Существуют лишь некоторые сведения о введении в матрицу мезопористого кремния металлов Ni, Fe и Co, но для ограниченного типа пористой структуры por-Si (преимущественно колоннообразный) и для относительно узкого диапазона диаметров пор.

Таким образом, данная работа, посвященная получению и исследованию матриц на основе пористого кремния с различными геометрическими характеристиками пористой структуры, а также разработке технологических

приемов по осаждению никеля в такие матрицы, актуальна и представляет научный и практический интерес.

Слои пористого кремния были получены методом электрохимического анодного травления в однокамерной ячейке [8] в электролите на основе водного раствора фтороводорода с добавлением изопропилового спирта. В качестве исходного материала был использован монокристаллический кремний марок КДБ1 (111) и КДБ 10 (111). Осаждение никеля проводилось из водно-спиртового раствор хлорида никеля двумя способами: электрохимическим катодным осаждением и путем выдержки в растворе. Технологические условия получения образцов приведены в Табл. 1.

Таблица. 1

Технологические условия получения слоев por-Si и их обработки в растворе NiCl₂

| № п/п | Условия ЭХТ por-Si | | Условия осаждения Ni | |
|----------|----------------------------|-----------|---|-----------|
| | J_a , мА/см ² | t , мин | U , В | t , мин |
| 1 | 20 | 10 | 10 | 1 |
| 2 | 20 | | Выдержка в растворе, идентичном электролиту | |
| 3 | 2 | | 10 | 1 |
| 4 | 2 | | Выдержка в растворе, идентичном электролиту | |
| 5 | 2 | | 10 | 1 |
| 6 | 2 | | Выдержка в растворе, идентичном электролиту | |
| 7 | 20 | | 10 | 30 |

Исследование матриц por-Si до и после обработки хлоридом никеля проводилось методами оптической и растровой электронной микроскопии, оптической ИК-спектроскопии и методом спектроскопии импеданса в присутствии паров газа-реагента. Регистрация частотных зависимостей полной проводимости осуществлялась в диапазоне от 100 Гц до 1МГц с помощью измерителя полной проводимости Е7-20.

По данным спектроскопии импеданса на переменном токе в присутствии паров газов (изопропанол, ацетон) обнаружено, что образцы por-Si и por-Si, модифицированный никелем, обладают чувствительностью к газам: в присутствии паров газов сопротивление образцов возрастает. При этом

чувствительность образцов, модифицированных никелем к ацетону выше, чем у por-Si того же типа. Обсуждение полученных результаты по высокой газочувствительности por-Si<Ni> проводится в рамках модели Гивена-Мандельброта.

Литература

1. A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, Yu. M. Spivak, V.A. Moshnikov. Investigations of nanoreactors on the basis of p-type porous silicon: Electron structure and phase composition// Materials Chemistry and Physics, Volume 135, Issues 2–3, 15 August 2012, Pages 293-297.

2. V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, A. S. Lenshin, Yu. M. Spivak, M. G. Anchkov, V. V. Kuznetsov, J. M. Olchowik. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications // Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 358, is. 3, 1 February 2012, Pages 590–595.

3. Morphological Feature Analysis of the Prospective Combined Gas Sensitive Sensor Elements. S. S. Nalimova, Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov, N. S. Pshchelko and Y. S. Kadi // Smart Nanocomposites, 2014. Vol. 5, Number 1. 5 p

4. Мошников В.А., Спивак Ю.М. «Электрохимические методы получения пористых материалов для топливных элементов» // Глава в монографии: Основы водородной энергетики / Под ред. В.А. Мошникова и Е.И. Терукова. 2-е изд. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 288с.

5. Леньшин А.С., Кашкаров В.М., Спивак Ю.М., Мошников В.А. Исследование электронного строения и фазового состава пористого кремния// ФХС, 2012, т. 38, вып. 3, с.383-392.

6. Леньшин А.С., Кашкаров В.М., Середин П.В., Спивак Ю.М., Мошников В.А. Исследование электронного строения и химического состава пористого кремния, полученного на подложках n- и p-типа, методами XANES и ИК спектроскопии // ФТП, 2011, т. 45, вып. 9, с. 1229-1234.

7. П.Г. Травкин, Н.В. Воронцова, С.А. Высоцкий, А.С. Леньшин, Ю.М. Спивак, В.А. Мошников. Исследование закономерностей формирования структуры пористого кремния при многостадийных режимах электрохимического травления // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ», № 4, 2011, с. 3-9.

8. Пат. РФ № 122385 U1 / П. Г. Травкин, Е. Н. Соколова, Ю. М. Спивак, В. А. Мошников; Электрохимическая ячейка для получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников; Оpubл. 27.11.2012 Бюл. № 33. МПК C25D11/00 (2006.01), C25D19/00 (2006.01). Решение о выдаче патента от 01.08.12 по заявке на полезную модель № 2012122692, Роспатент.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Н. Р. Нигмадзянова

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

Создание пористых материалов с заданными параметрами (пористостью, распределением пор по размерам, определенной геометрией пористой структуры, контролируемым фазовым составом и др.) является чрезвычайно востребованным и интенсивно развивающимся направлением современного материаловедения.

Пористый кремний (por-Si) обладает рядом свойств, делающих его перспективным материалом для применения в биологии и медицине [1-6]:

- биосовместимость;
- биodeградируемость;
- относительно простая технология получения;
- большие значения удельной площади поверхности;
- возможность управления геометрическими характеристиками пористой структуры (диаметр и геометрия каналов пор, распределение пор по размерам, пористость);

- многофункциональность. Отметим, что специфические оптические и электрические свойства por-Si позволяют использовать его в качестве сенсора для диагностики и лечения заболеваний, а также для лекарственного скрининга;

- пористые контейнеры могут быть использованы для загрузки как гидрофильных, так и гидрофобных молекул;

- кинетика высвобождения лекарств контролируется изменением физико-химических свойств контейнера. Изменяя свойства поверхности контейнера, можно осуществлять контролируемое высвобождение лекарства, продлевая срок эффективного его использования до недель и месяцев.

Можно выделить следующие направления и стратегии применения пористого кремния в медицине.

Лечение онкологических заболеваний [7-15]:

- в качестве сенсоров для обнаружения небольших по размеру опухолей;
- для визуализации не удаленных в процессе хирургической операции остатков опухолевой ткани;

- для брахитерапии, которая основана на локализованной доставке радиоактивного изотопа прямо к месту опухоли. Радиоактивно – устойчивый Si в данном случае является идеальным переносчиком изотопов, снижающим их негативное воздействие на здоровые клетки.

Ортопедия и тканевая инженерия [16-17]:

- переносит ростовые факторы, способствующие росту кости, и встраивается в костную ткань, обеспечивая быстрое ее восстановление;

- переносит стабилизаторы кости, анальгетики, противовоспалительные агенты (для снятия болевых ощущений после операции) и антибиотики.

Лечение диабета [18-19]:

- направленная доставка инсулина;

- векторное перемещение инсулино-подобных лигандов, в том числе и белков,

- имплантация биокапсул, содержащих островки Лангерганса.

Офтальмология [20]:

- имплантация пористого Si, содержащего лекарство, в радужную оболочку глаза.

Размер пор, морфологию и химию поверхности можно менять в процессе получения por-Si и его последующей обработки, таким образом можно обеспечить требуемые сорбционные характеристики для конкретного лекарства. Поэтому важно исследовать взаимосвязь морфологии и состава поверхности пористого кремния в зависимости от технологических условий получения и обработки.

Целью данной работы являлось исследование взаимосвязи морфологии слоев на основе por-Si и технологических условий получения и хранения.

Основным методом получения por-Si является электрохимическое анодное растворение кремния (обычно монокристаллического). Важными достоинствами технологии электрохимического травления (ЭХТ) por-Si являются низкая температура получения образцов, дешевизна и совместимость формирования por-Si с технологическими процессами микроэлектроники. При получении por-Si методом ЭХТ, в зависимости от условий травления и характеристик исходного материала параметры образующегося пористого слоя могут меняться в широком диапазоне значений пористости, диаметров пор, типа пористой структуры и т.п. Массив пор может представлять собой в разной степени упорядоченную систему.

В результате работы было показано, что изменяя плотность тока анодирования можно управлять рельефом поверхности, при этом при увеличении плотности тока увеличивается диаметр пор, но рельеф поверхности более плоский. По-видимому, это связано с тем, что при увеличении плотности тока анодирования условия травления близки к режиму электрополировки кремния. Выявлено, что проведение второго этапа электрохимического травления при меньшей плотности тока анодирования ($j_2 \ll j_1$) приводит к увеличению развитости поверхности. Это может быть удобно для регулировки скорости растворения ПК в физиологической среде. Приведенные результаты исследований могут быть полезны при создании на основе пористого кремния контейнеров для направленной доставки лекарств и при выборе условий хранения контейнеров ПК с лекарствами.

Литература

1. Ксенофонтова О.И., Васин А.В., Егоров В.В. и др. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине // ЖТФ, 2014. Т. 84, вып. 1, с. 67-77.
 2. Porous silicon in drug delivery devices and materials / E. J. Anglin, L.C. Cheng, W. R. Freeman, and all// *Adv Drug Deliv Rev.* – 2008. – Vol. 60. – P.1-32.
 3. Dong-JieGuo, Hao Zhang, Jia-Bo Li, etc., Fabrication and adhesion of a bio-inspired microarray: capillarity-induced casting using porous silicon mold // *J. Mater. Chem. B*, 2013,1, 379-386.
 4. S. Dhanekar, S. Jain, J. M. Islamia, etc. Porous silicon biosensor: Current status // *Biosensors and Bioelectronics*, 2013. Vol 41. Pages 54–64.
 5. M. Arroyo-Hernández, R.J. Martín-Palma, V. Torres-Costa, J.M. MartínezDuart. Porous silicon optical filters for biosensing applications // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006. Vol.352, is. 23–25. Pages 2457–2460.
 6. T. J. Barnes, Karyn L J., C. A. Prestidge. Recent advances in porous silicon technology for drug delivery // *Therapeutic Delivery*, 2013. Vol. 4, No. 7. PP. 811-823.
 7. Arruebo M. // *WIREs Nanomed. Nanobiotech.* 2012. Vol. 4. P. 16–30.
 8. Xiao L., Gu L., Howell S.B., Sailor M.J. // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5. N 5. P. 3651–3659.
 9. Vaccari L., Canton D., Zaffaroni N., Villa R., Tormen M., Fabrizio E. // *Microelectron. Eng.* 2006. Vol. 83. P. 1598– 1601.
 10. Li F.L., Xu J.Y., Xia X.H. // *Int. J. Cardiol.* 2012. Vol. 158. P. 473–474.
 11. Low S.P., Williams K.A., Canham L.T., Voelcker N.H. // *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2010. Vol. 93. P. 1124–1131.
 12. Zhang K., Loong S.L.E., Connor S., Yu S.W.K., Tan S., Ng R.T.H., Lee K.M., Canham L., Chow P.K.H. // *Clin. Cancer Res.* 2005. Vol. 11. P. 7532–7537.
 13. Goh A.S., Chung A.Y., Lo R.H., Lau T., Yu S.W., Chng M., Satchithanatham S., Loong S.L., Ng D.C., Lim B., Connor S., Chow P.K. // *Int. J. Radiat. Oncol.* 2007. Vol. 67. P. 786–792.
 14. Sailor M.J., Wu E.C. // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. P. 3195–3208.
 15. Fan J., Chu P.K. // *Small*. 2010. Vol. 6. N 19. P. 2080–2098.
 16. Kumar D.S., Banji D., Madhavi B., Bodanapu V., Dondapati S., Sri A.P. // *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 2009. Vol. 1. P. 8–16.
 17. Colilla M., Izquierdo-Barba I., Vallet-Regi M. // *Expert Opin. Ther. Pat.* 2008. Vol. 18. N 6. P. 639–656.
 18. Foraker A.B., Walczak R.J., Cohen M.H., Boiarski T.A., Grove C.F., Swaan P.W. // *Pharmaceut. Res.* 2003. Vol. 20. N 1. P. 110–116.
 19. Ravaine V., Ancla C., Catargi B. // *J. Control. Release*. 2008. Vol. 132. P. 2–11.
 20. Cheng L., Anglin E., Cunin F., Kim D., Sailor M.J., Falkenstein I., Tammewar A., Freeman W.R. // *Br. J. Ophthalmol.* 2008. Vol. 92. P. 705–71
 21. Мошников В.А., Спивак Ю.М. «Электрохимические методы получения пористых материалов для топливных элементов» // Глава в монографии: Основы водородной энергетики / Под ред. В.А. Мошникова и Е.И. Терукова. 2-е изд. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 288с
 22. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур: Учеб. пособие. В. А. Мошников, Ю. М. Спивак, В.А. Алексеев, Н.В. Пермяков СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2013.

НАНОТЕХНОЛОГИИ В МЕДИЦИНЕ. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ - МАРКЕРЫ РАКА

А.В. Никифорова, Л.Б. Матюшкин

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

Одна из самых страшных болезней нашего века является «злокачественная опухоль» или «рак». Ученые всех стран мира уже давно ищут способ избавить человечество от этого заболевания, главной причиной которого является канцерогенез. Каждый день проводят все новые и новые опыты для исследования рака и выявления методов его лечения.

В настоящее время известно, что рак - злокачественная опухоль, развивающаяся из малодифференцированных или недифференцированных клеток эпителия. Основные особенности злокачественной опухоли – инвазивность и генетическая нестабильность (нарушение работы систем, которые контролируют целостность генома). Сейчас различают около 9 видов микроскопических форм раковой опухоли, и основная задача врачей: как можно раньше обнаружить развивающееся онкологическое заболевание, тем более, если опухоль является злокачественной. За последние десять лет решающим инструментом в постановке диагноза болезни стала визуализация (возможность с помощью приборов видеть изменения органов и тканей), где активно используются достижения нанотехнологий. Сегодня стало возможным применение в визуализации *квантовых точек*. Именно об этих типах наночастиц и будет идти речь в моем докладе.

Определяющими критериями выбора этих нанокристаллов является ряд их преимуществ:

- Эффективность как источника света (из-за способности поглощать электромагнитное излучение в широком диапазоне длин волн, а излучают в узком);
- Фотостабильность (на много порядков больше чем у лучших органические флуорофоров);
- Биосовместимость.

Для получения квантовых точек использует два метода «CU dot» и «Qdot». Предпочтение отдается первой технологии, т. к. квантовые точки, полученные технологией «CU dot», имеют такие особенности как:

- Низкая химическая активность;

- Высокая яркость;
- Адресное присоединение.

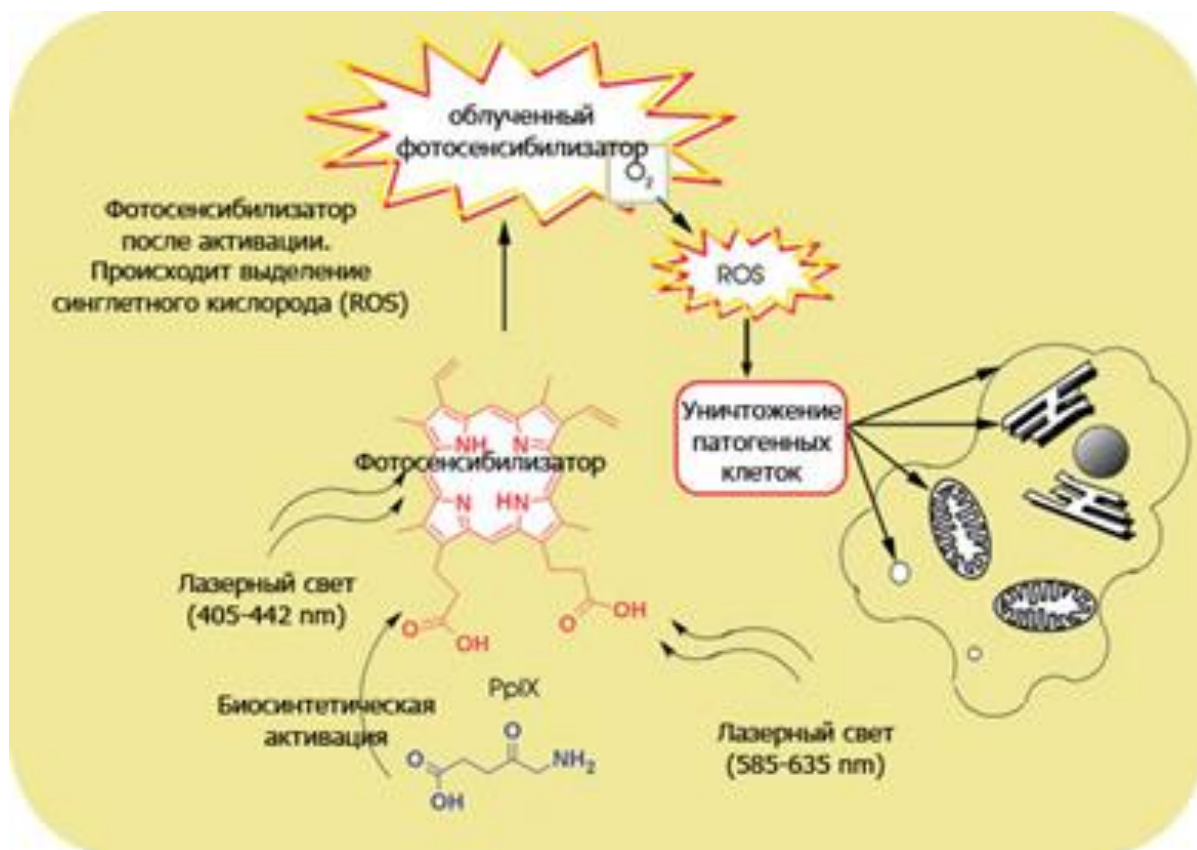


Рис. 1. Процесс ФДТ

Следующий этап после распознавания опухоли - терапия. Ярким её примером является фотодинамическая терапия. При выполнении фотодинамической терапии (ФДТ) специальный препарат, называемый фотосенсибилизирующим агентом, вводится в кровоток.

В нашем случае фотосенсибилизатором являются квантовые точки.

Наночастицы, запрограммированные на присоединение к раковым клеткам, задерживаются в них, подвергаются облучению лазером, затем, излучая свет, нагреваются и нагревают окружающих их ткани (процесс представлен на рис.1). Т.к. раковые клетки более чувствительны к нагреванию, чем здоровые, они начнут гибнуть при температуре $+43^{\circ}\text{C}$... $+45^{\circ}\text{C}$ и сравнительно небольшом времени нагрева. Для ФДТ может быть использован, например, аргоновый лазер.

Говоря про терапию, стоит также обратить внимание на то, почему нагрев внедренных в организм квантовых точек происходит именно лазером.

Сегодня применение лазера является одним из наиболее распространенных методов лечения рака, благодаря его особенностям:

1) спектр излучения лазера намного уже, что позволяет избирательно воздействовать на больные клетки, не задевая при этом здоровые;

2) лазерное излучение можно сфокусировать в достаточно маленькое пятно, что позволяет проводить лечение небольших объектов;

3) лазерные лучи обладают более высокой плотностью мощности, что позволяет использовать их в хирургических операциях;

4) свет лазера (направленный пучок) можно доставить в любые области организма (для проведения операций без больших разрезов), при этом, не передвигая саму установку - медицинский лазер.

На данный момент широким применением обладают полупроводниковые лазеры (рис. 2), которые осуществляют свою работу посредством p-n перехода.

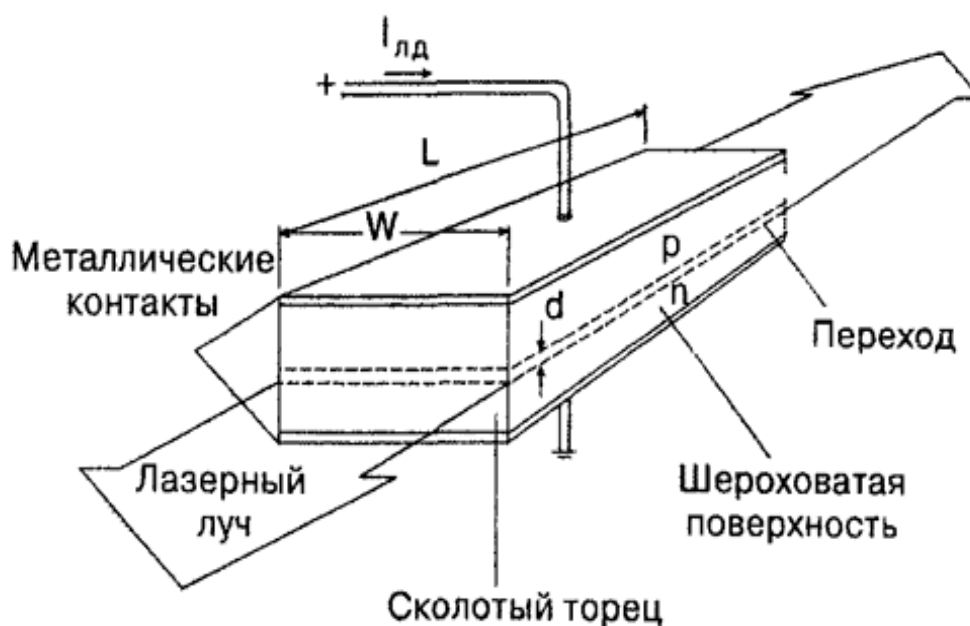


Рис. 2. Контроль фазового состава порошков методом РФА

В результате можно сделать вывод, что несмотря на недостатки метода (материалы, из которых изготавливают флуоресцирующие метки, могут быть токсичными; применение лазера в этой методике, например, грозит сильным облучением, при неосторожной работе специалиста), преимуществ можно увидеть гораздо больше (для уменьшения токсичности применяются пассивирующие покрытия; из-за биосовместимости квантовых точек не

существует негативного влияния на клетки; при клеточном делении эти частицы переходят в обе родственные клетки, таким образом, что потери метки не происходит; квантовые точки в форме коллоидных нанокристаллов являются перспективнейшими объектами нано -, бионано – и биомеднанотехнологий и т.д.).

При внимательной оценке всех аспектов этой методики, можно с уверенностью сказать, что это только первые шаги в объединении электроники и медицины на уровне молекул. Если обратить внимание на развитие современных технологий, можно сделать вывод, что эта система будет совершенствоваться.

INFLUENCE OF SOL-GEL PROCESS PARAMETERS ON MICROSTRUCTURE OF NANOCOMPOSITES

A.A. Ponomareva¹, V.A. Moshnikov¹, G. Suchaneck²

¹*St. Petersburg State Electrotechnical University (LETI), Saint-Petersburg, Russia*

²*TU Dresden, 01062 Dresden, Germany*

Gas sensitive nanocomposites based on tin dioxide are among the most promising materials to be used as fire detectors, leakage detectors, alarm devices warning the overcoming of threshold concentration values of hazardous gases in mines, controllers of ventilation in cars and planes etc. Significant improvement of gas sensitivity and a reduction of the elevated operation temperatures were achieved by using nanostructures exhibiting a characteristic size in order of the thickness of the surface space charge layer (several nanometers). The sol-gel method is one of most important techniques for the synthesis of various functional coating films [1] because it possesses a number of advantages, such as low temperature processing, easy coating of large surfaces, and possible formation of porous films and homogeneous multicomponent oxide films. In general, many independent factors play a prominent role in forming the final physical properties of sol-gel coatings.

Earlier the effect of different solvents on sol-gel deposited SiO₂-SnO₂ nanocomposites film structure, optical and gas sensing properties [2, 3] and the surface topography evolution of sol-gel deposited SiO₂-SnO₂ nanocomposite films annealed in the temperature range of 200 to 600°C [3] were investigated. The present study was undertaken to examine the effect of various solvents on sol-gel film formation and local fractal properties of deposited nanocomposite films as well as the effect of sol-gel process parameters such as the number of deposited layers on nanocomposites film structure (bulk and surface).

Nanocrystalline SnO₂-SiO₂ thin films were fabricated using a polymeric sol-gel process. Tin (II) chloride dihydrate SnCl₂•2H₂O (M = 225.63 g/mol) was used as a tin precursor and tetraethylorthosilicate (TEOS) C₈H₂₀O₄Si as a silica source. The solvents used were water (H₂O), ethanol (CH₃CH₂OH), propanol (CH₃CH₂CH₂OH), isopropanol ((CH₃)₂CHOH), butanol (CH₃CH₂CH₂CH₂OH) and mixed solution of ethanol and n-butanol in a ratio of 1:1. The solutions were aged 24 h at room temperature and spin-coated onto quartz glass, oxidized silicon and glass substrates without an adhesion promoter. The films were calcined at about

550°C in air for 5 minutes by transferring the wafer into a hot furnace. Cooling down was performed in the furnace within 12 to 14 hours. In the present work, films with a composition of 20 mol. % SiO₂ - 80 mol. % SnO₂ were obtained.

Microstructure of the deposited porous SnO₂-SiO₂ films was investigated by atomic force microscopy using an NTEGRA Thermo scanning probe microscope (NT-MDT, Zelenograd, Russia). Tapping mode imaging was performed in air using silicon cantilevers (Type NSG01, NDT-MDT, Zelenograd, Russia). AFM provides already a digitized image of 256x256 pixels suitable for numerical evaluation. One-dimensional power spectral density function PSD(*k*) where *k* is the wavenumber (the spatial frequency in reciprocal space), of the surface topography was calculated using the Open Source Software Gwyddion 2.21 [4]. Thin film surfaces are known to be self affine, e.g., they are well modelled using anisotropic fractals and their topography is well described using the *k*-correlation model (also called ABC model) of the PSD.

Chemical bonding in the fabricated SnO₂-SiO₂ nanocomposites was investigated by infrared (IR) spectroscopy. IR transmission spectra were recorded in the range 7800 cm⁻¹ to 370 cm⁻¹ with a resolution 2 cm⁻¹ using a Perkin Elmer S2000 FTIR spectrometer each spectrum consisting of 10 scans.

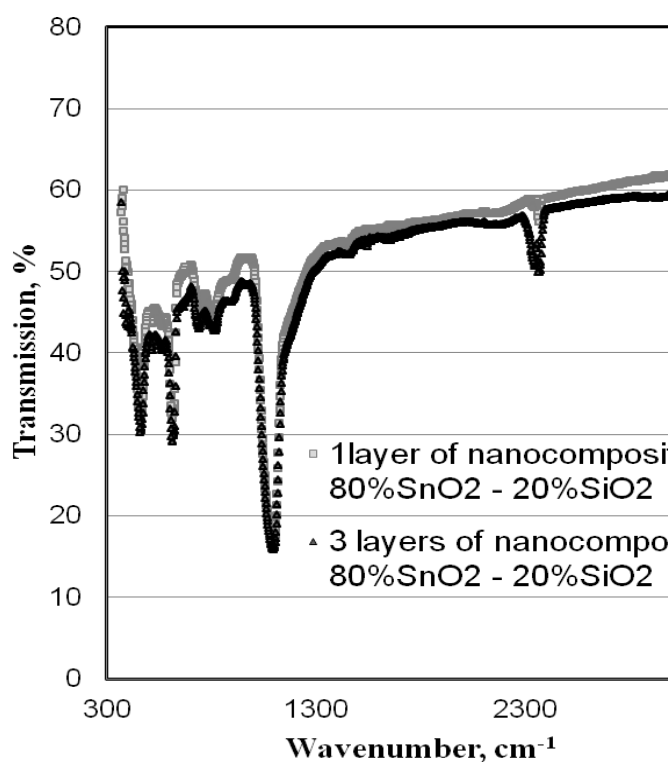


Fig. 1. IR absorbance of a 20%SiO₂-80%SnO₂ nanocomposite films

IR absorption spectroscopy is a tool providing information about the vibrational modes of chemical bonds. Therefore, it is used to investigate the evolution of the microstructure of sol-gel materials as a function of processing parameters. The full description and discrimination of IR absorption peaks which are typical for 20 mol. % SiO₂ - 80 mol. % SnO₂ nanocomposites (see fig. 1) are given in [3]. It is clear from fig. 1, the number of deposited layers does not affect on position of IR peaks but only on their intensity.

The investigation of power

spectral density fractal properties shows that the samples fabricated using propanol, isopropanol, butanol and mixed solution of ethanol and n-butanol in a ratio of 1:1 have the value of fractal dimension near to value of 2.5. That means in these cases we have the high-developed surface topography of the nanocomposites. Nonetheless, the parameter B which defines a correlation length (beyond this length the surface height fluctuations are not correlated) is minimal in cases of using butanol as a solvent. In another words the geometric parameters of agglomerates on the surface as well as the distance between agglomerates are lower for samples based on butanol. Thus, butanol is more preferable solvent which can used as a single solvent and as a component in mixed solution.

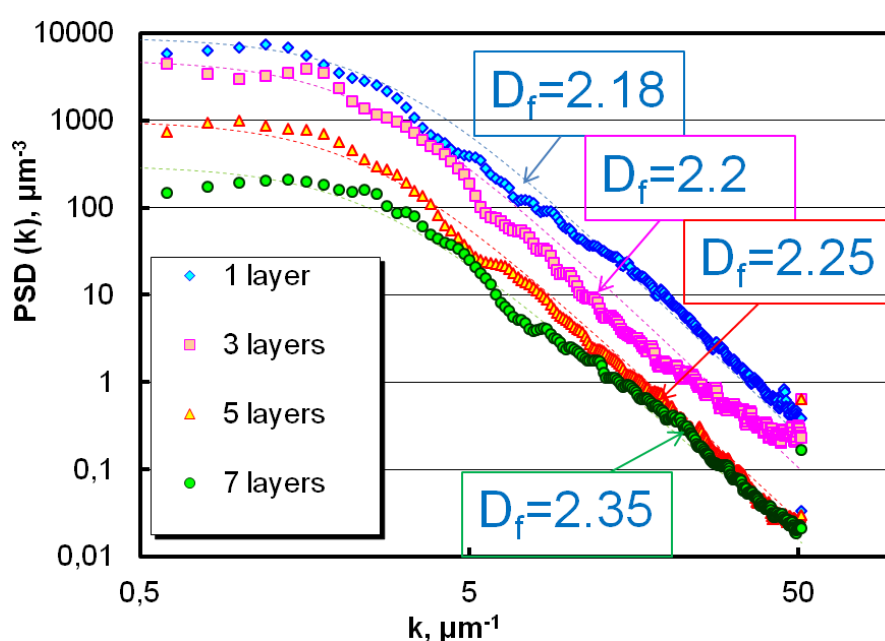


Fig. 2. Power spectral density of the AFM-images of sol-gel films with different numbers of layers

Power spectral density study of the AFM-images of sol-gel films with different numbers of layers (fig. 2) shows that the fractal dimension is increasing with numbers of deposited layers. The parameter B of the k-correlation model (also called ABC model) for all samples is nearly the same ($\sim 0.4 \mu\text{m}$).

This work was supported by contracts 16.740.11.0211 and P2279 of the Federal Target Program “Scientific and Scientific-Pedagogical Personnel of Innovative Russia for the period 2009-2013”, and by the Erasmus Mundus External Co-operation Window Programme of the European Union (A.P.).

References

- [1] L.C. Klein, Coating Technology Handbook, Third Edition: Sol-Gel Coatings. Taylor & Francis Group, LLC, 2006, pp. 96-1 – 96-4.
- [2] Ponomareva A.A., Moshnikov V.A. Influence of solvents on sol-gel deposited SnO₂ gas-sensitive film formation. // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE-2012, Lviv, Ukraine, 2012. – P. 23-24.
- [3] Ponomareva A., Moshnikov V.A., Suchanek G.: Sol-gel deposited SnO₂-SiO₂ nanocomposites for gas sensing applications. Chapter 11 in: Handbook of Functional Nanomaterials. Volume 2 – Characterization and Reliability /Ed. M. Aliofkhaeaei. Hauppauge (NY): Nova Science Publishers, 2013, pp. 265-293. ISBN: 978-1-62948-168-5
- [4] Gwyddion – data analysis software: <http://gwyddion.net>

ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}/\text{In}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ МЕТАМОРФНЫХ НЕМТ-СТРУКТУР МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Д.С. Романовский¹, С.А. Тарасов¹, Г.Б. Галиев², С.С. Пушкарев²

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)

² Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН

Метаморфные НЕМТ-структуры на основе твердых растворов $\text{InAlAs}/\text{InGaAs}$, выращенные на подложке GaAs , привлекают значительный интерес ввиду более низкой стоимости подложки, более отработанной технологии обработки и значительной гибкости в плане «проектирования» энергетического зазора. При проектировании физических свойств полупроводниковых гетероструктур III-V групп часто возникает необходимость использования эпитаксиальных слоев с сильно отличающимся от подложки параметром решетки. Для устройств на основе полупроводников III-V групп в качестве подложки обычно используется GaAs , т. к. он доступен в виде 150 мм полуизолирующих пластин. Более того, по сравнению с InAs , InP и GaSb он более прочен и имеет более совершенную структуру.

В псевдоморфных структурах с толщинами слоев, превышающими некоторую критическую величину, в результате пластических релаксаций возникают сети дислокаций несоответствия. Этого можно избежать при использовании метаморфного буфера. Метаморфный буфер выступает в качестве виртуальной подложки, которая позволяет совместить параметры решетки вышележащих слоев и реальной подложки. Такие буферы позволяют уменьшить плотность дислокаций несоответствия, связывая или замыкая их в ограниченных областях структуры на достаточном удалении от активных слоев. Метаморфные буферы могут иметь постоянный или изменяющийся вдоль оси роста структуры состав, линейный или ступенчатый профиль изменения состава. В данной работе исследуется эффективность линейного и ступенчатого буферов, с включенными в их состав напряженными сверхрешетками для замыкания прорастающих дислокаций несоответствия [1-3].

Образцы для исследований представляют собой одиночную квантовую яму, выращенную на структуре с метаморфным буфером методом

стандартной молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке GaAs. Подробно конструкция образцов представлена на рисунке 1.

| Слой | Толщина, nm |
|--|-----------------|
| $\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ (защитный слой) | 7 |
| $\text{In}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ (барьер) | 22 |
| Si (дельта-слой) | – |
| $\text{In}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ (спэйсер) | 6 |
| $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ (квантовая яма) | 16 |
| $\text{In}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ (барьер) | 46 |
| $\text{In}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ (заглаживающий слой) | 115 |
| $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, $x = 0.75 \rightarrow 0.70$ (обратный шаг) | 50 |
| $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ (МБ) | $h_{\text{МБ}}$ |
| $\{\text{AlGaAs}/\text{GaAs}\} \times 5$ (CPI) | {2.0/1.5} |
| GaAs (подложка) | – |

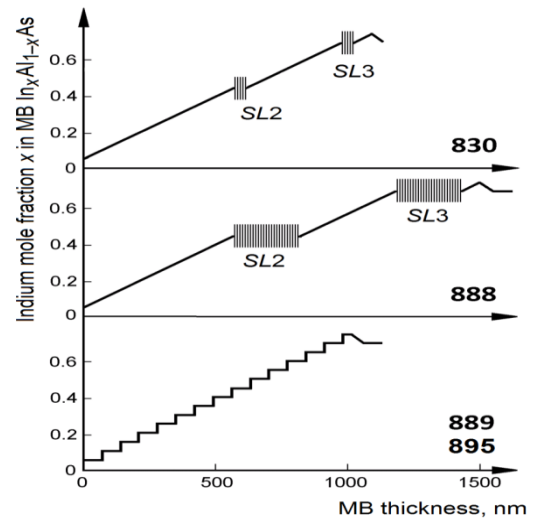


Рисунок 1 общая конструкция образцов и дизайн буферов

Для исследования фотолюминесценции (ФЛ) и фотоотражения (ФО) использовалась стандартная аппаратура для светлой схемы [4]: светосильный дифракционный монохроматор МДР-2, InGaAs-фотодетектор (диапазон 0.5 – 1.1 эВ), Nd:YVO₄ лазер для возбуждения с длиной волны 5320 Å, сопряженный с механическим прерывателем. Во избежание эффектов, связанных с дифракцией высоких порядков, использовались широкополосные фильтры. Для проведения низкотемпературных измерений образцы помещались в гелиевый криостат замкнутого цикла. Электрофизические параметры измерены методом Ван дер Пау через эффект Холла.

В результате исследований были получены спектры фотолюминесценции и фотоотражения гетероструктур. На основании анализа этих спектров наиболее удачным в плане конструкции метаморфного буфера является образец 889 со ступенчатой конструкцией буфера. Отличие в концентрации InAs между «ступеньками» составляет 5%. Таким образом, можно предположить, что метаморфный буфер такой конструкции наиболее эффективно замыкает/связывает прорастающие дислокации и имеет наименьшие механические напряжения. Данное предположение хорошо согласуется с холловскими измерениями.

Наиболее интенсивные спектральные линии около 0.7 и 0.84 эВ соответствуют переходам со 2 уровня размерного квантования в КЯ в подзону тяжелых дырок и межзонному переходу в верхней части

метаморфного буфера, соответственно. Данные пики становятся более интенсивными при понижении температуры, в то время как пик около 0.65 эВ проявляет обратную тенденцию. Это предположительно связано с сильной локализацией носителей на 1 уровне размерного квантования из-за встроенного электрического поля [5]. С понижением температуры локализация становится сильнее, и, следовательно, вероятность излучательных переходов с данного уровня понижается.

Образец 889 имеет наименьшую полуширину спектральных линий, а также наилучшую температурную динамику изменения интенсивности с температурой. Данный факт говорит о хорошем качестве интерфейса яма-барьер и малой концентрации дефектов и центров безызлучательной рекомбинации в материале барьера [6].

Литература:

- [1] I.J. Fritz, P.L. Gourley, L.R. Dawson, J.E. Schirber. Electrical and optical studies of dislocation filtering in InGaAs/GaAs strained layer superlattices // Appl. Phys. Lett. – 1988. – Vol. 53. – P. 1098–1100.
- [2] Patent US 7009224 B2. Metamorphic long wavelength high-speed photodiode / R.H. Johnson, J.K. Guenter, J.R. Biard ; Finisar Corporation. – Appl. No. 10/413186; filing data 14.04.2003 ; publication date 07.03.2006.
- [3] G.B. Galiev, I.S. Vasil'evskii, S.S. Pushkarev, E.A. Klimov, R.M. Imamov, P. A. Buffat, B. Dwir, E. I. Suvorova. Metamorphic InAlAs/InGaAs/InAlAs/GaAs HEMT heterostructures containing strained superlattices and inverse steps in the metamorphic buffer // J. Cryst. Growth. – 2013. – Vol. 366. – P. 55–60.
- [4] S. A. Tarasov, I. E. Gracheva, K. G. Gareev, O. E. Gordyushenkov, I. A. Lamkin, E. A. Men'kovich, V. A. Moshnikov, A. V. Presnyakova. Atomic Force Microscopy and Photoluminescence Analysis of Porous Metal Oxide Materials // Semiconductors, 2012, Vol. 46, No. 13, pp. 1584–1588.
- [5] Особенности фотолюминесценции гетероструктур $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ с двусторонним легированием [Текст]//А.Ф. Цацульников, В.М. Устинов, А.Ю. Егоров и др.// Физика и техника полупроводников. – 1996. – Vol. 30. – issue 10.– P. 1814–1821.
- [6] The effect of potential fluctuations on the optical properties of InGaAs/InAlAs superlattices [Текст] / L.C. Pocs, E.M. Lopes, J.L. Duarte et al.//Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 97. – P. 103518.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДНК-ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

А. Р. Самсонова¹, А. Д. Протопопова²

¹*МГУ имени М. В. Ломоносова*

²*НИИ физико-химической медицины*

ДНК-аптамерами называют олигонуклеотиды, обладающие определенной пространственной структурой и взаимодействующие с объектами, не имеющими участков нуклеиновых кислот.

Известно, что работоспособность аптамера зависит от его пространственной структуры. Однотяжевая ДНК может находиться в растворе в различных конформационных состояниях. Например, G-богатые последовательности формируют G-квадруплексы [1], а комплементарные участки могут образовывать двойную спираль. Существуют различные методы контроля трехмерной структуры таких объектов [2, 3], но прямых наблюдений аптамеров в микроскопии до сих пор не было получено.

Одними из хорошо изученных функциональных олигонуклеотидов являются тромбин-связывающие аптамеры. Они имеют участок последовательности, формирующий структуру антипараллельного G-квадруплекса, который способен связываться с белком тромбином. Таким образом, данные аптамеры проявляют антикоагулянтные свойства.

В настоящей работе предпринята попытка визуализировать ДНК-аптамеры к тромбину при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Мы исследовали G-квадруплексы ДНК-олигонуклеотидов при адсорбции на поверхности модифицированного высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) [4]. Исследование проводилось в резонансном режиме сканирования [5]. Ранее большинство экспериментов по визуализации вторичных структур ДНК было проведено на слюде, показано ее влияние. Публикаций, где опыты проводились с графитом, значительно меньше.

В эксперименте использовали 3 типа олигонуклеотидов, формирующих 2-, 3- и 4-полочные G-квадруплексы. Было показано, что при адсорбции на модифицированный графит 2-полочный квадруплекс разворачивается частично, 3-полочный сохраняет структуру квадруплекса, а 4-полочный

разворачивается полностью (рис. 1). Такие результаты были получены при помощи измерения высот и объемов частиц, адсорбированных на поверхности графита, а также длин развернутых молекул олигонуклеотидов. Объемы квадруплексов варьируются в пределах 15-20 нм³. Полученные длины развернутых аптамеров – 10 нм (образующий 4-полочный G-квадруплекс) и 13 нм (образующий 2-полочный G-квадруплекс).

Также в настоящей работе была исследована зависимость сорбирующей активности модификатора ВОПГ от времени. Показано, что он теряет способность связывать биомолекулы через 12 суток после нанесения на графит, что объясняется возможностью поглощения из воздуха CO₂, H₂O и др. соединений.

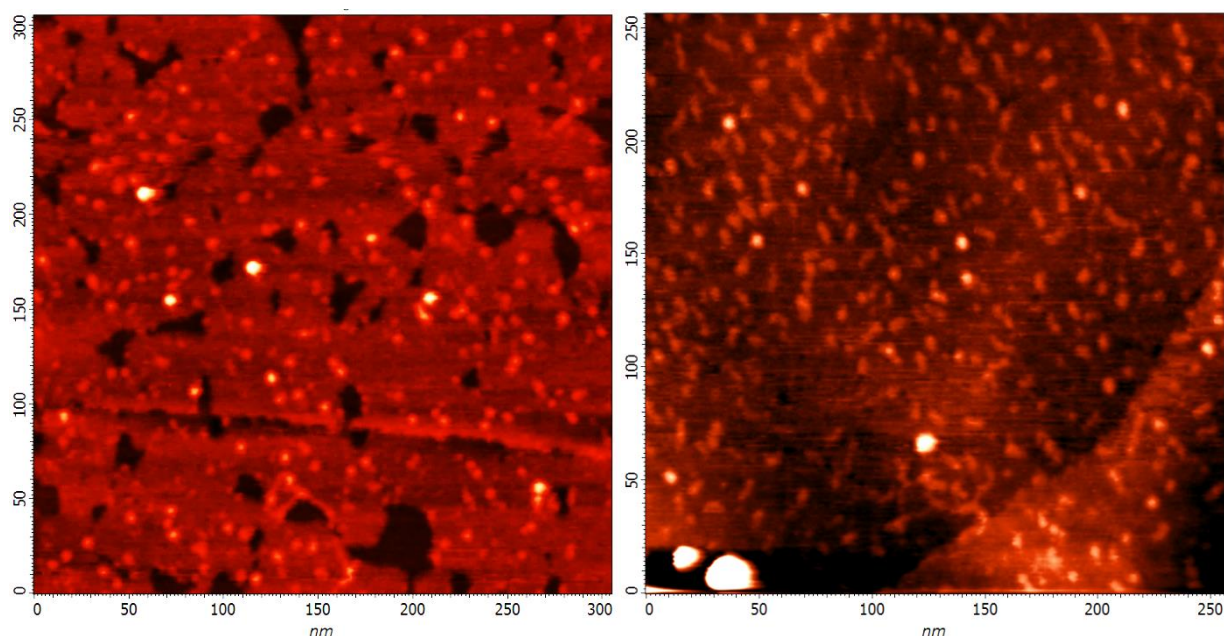


Рис. 1. Изображения ДНК-олигонуклеотидов, адсорбированных на поверхности ГМ: 3-полочные (слева) и 4-полочные (справа).

Полученные результаты поведения аптамеров на поверхности модифицированного ВОПГ мы связываем с тем, что разворачиванию квадруплекса способствуют длинные петли – спейсеры. Им энергетически выгодно взаимодействовать с положительно заряженной подложкой, что влечет за собой разворачивание всей молекулы аптамера. У представленного в работе олигонуклеотида, формирующего 3-полочный квадруплекс, петель практически нет – их длина составляет всего 1 основание, поэтому ему

энергетически выгодно сохранять вторичную структуру и при адсорбции на подложку.

Стоит продолжить исследования, используя другие аптамеры, у которых участки последовательностей, отвечающие за формирование G-квадруплексов, будут разделены большим числом нуклеотидов. Также мы ожидаем, что на частично потерявшем активность состаренном модификаторе ВОПГ 2- и 4- полочные квадруплексы могут сохранять свою структуру.

Литература

- 1) Juskowiak B. Analytical potential of the quadruplex DNA-based FRET probes.// *Analytica Chimica Acta*. 2006. V. 568. P. 171–180.
- 2) Nazarenko I, Pires R, Lowe B, Obaidy M, Rashtchian A. Effect of primary and secondary structure of oligodeoxyribonucleotides on the fluorescent properties of conjugated dyes.// *Nucleic Acids Res*. 2002. V. 30. P. 2089–2195.
- 3) Satoru Nagatoishi, Yoshikazu Tanaka, Kouhei Tsumoto. Circular dichroism spectra demonstrate formation of the thrombin-binding DNA aptamer G-quadruplex under stabilizing-cation-deficient conditions.// *Abstract Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2007. V. 352. P.812–817.
- 4) Adamcik J, Klinov DV, Witz G, Sekatskii SK, Dietler G. Observation of single-stranded DNA on mica and highly oriented pyrolytic graphite by atomic force microscopy.// *FEBS Letters*. 2006. V.580. P.5671–5675.
- 5) Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород: РАН, Институт физики микроструктур, 2004. С. 62-87.

МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ТИПА «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК»

А. И. Семенов, К. А. Кузьмина

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

Введение.

Сенсоры представляют собой привлекательный аналитический инструмент для анализа растворов благодаря таким характеристикам, как экспрессность анализа, возможность миниатюризации и автоматизации, простота их применения и невысокая стоимость.

1. Модификации прибора.

Электронный язык – аналитический прибор, состоящий из массива неселективных (перекрестно-чувствительных) химических сенсоров, обладающих чувствительностью к различным компонентам в растворе, и методов обработки данных – распознавания образов и многомерных калибровок.

К наиболее важным характеристикам сенсора относятся:

- стабильность отклика
- перекрестная чувствительность, которая может быть определена как воспроизводимый отклик сенсора к максимально большому числу компонентов раствора.

1.1 Лабораторная версия прибора.

Эта система состоит из набора отдельных сенсоров, что позволяет быстро изменять состав массива, делая его гибким, и точно настраиваемым под конкретную задачу. Массив сенсоров погружается в измерительную ячейку (белый цилиндр), которая помещается на магнитную мешалку. Для управления всей системой и обработки данных используется персональный компьютер.

1.2 Версия для проточно-инжекционного анализа.

Система состоит из проточной ячейки с сенсорами, перистальтического насоса, пластиковых и тефлоновых трубок, многоходовых переключателей и смесителей, сосудов с растворами и многоканального электронного интерфейсного устройства. Для управления системой и обработки данных используется настольный персональный компьютер или ноутбук. К

достоинству этой системы относится возможность проводить многократные и часто повторяющиеся измерения в автоматическом режиме.

1.3 Мобильная версия.

Одна из самых последних и наиболее совершенных, миниатюрная версия электронного языка, собранная как единое, компактное устройство, включающее массив сенсоров, измерительную ячейку, электронное интерфейсное устройство и механическую мешалку. В данной версии используется двенадцать сенсоров. Для управления системой и обработки данных используется персональный компьютер или ноутбук.

1.4 Проточная версия.

Эта экспериментальная версия проточной ячейки, содержащей массив сенсоров позволяет анализировать всего лишь 300 микролитров исследуемого вещества. В случае необходимости объем пробы образца может быть существенно уменьшен. Данная ячейка содержит 12 сенсоров, но, при необходимости, может включать в себя и больше, например, 20.

2. Работа прибора.

Существуют различные способы детектирование состава исследуемого образца, но принцип работы прибора у них общий. В специальную емкость заливается изучаемый образец. **Опускаются химические сенсоры. На них – специальное покрытие с использованием нанотехнологий.** Данные поступают на компьютер, обрабатываются, и система выдает ответ. Например, какая на вкус жидкость: сладкая, горькая, соленая и т.д. Сейчас «Электронный язык» научили распознавать разные жидкости.

3. Обработка результатов.

Если химические сенсоры являются «сердцем» любой мультисенсорной системы, то электронным «мозгом» системы служит другая очень важная составляющая электронного языка — адекватные методы обработки данных от массива сенсоров. Отклик перекрестно-чувствительного сенсора при анализе многокомпонентного раствора сложный, он содержит информацию о различных компонентах, присутствующих в среде. Для того чтобы извлечь эту информацию, необходимо анализировать отклики всех сенсоров системы вместе. Для этого могут использоваться различные методы, в том числе методы распознавания образов и многомерной калибровки. Производство «электронных языков».

Учёные из Парижского университета и их коллеги попробовали найти способ дальнейшего упрощения дизайна и собственно производства электронных языков. Так, они предложили создавать рецепторы на основе смеси нескольких молекулярных «строительных блоков» с разными физико-химическими свойствами. Полученный таким образом детектор использовался для обнаружения различных протеинов.

4. Перспективы развития.

- Анализ продуктов питания
- Клинический анализ
- Экологический контроль
- Промышленный анализ

Главная проблема разработчиков «электронного языка» в том, что система еще не пригодна для массового использования.

5. Заключение.

Мультисенсорные системы типа «электронный язык» представляют собой перспективную междисциплинарную область науки. В наше время и, очевидно, в ближайшие годы в этой области происходит и будет происходить бурный прогресс.

Литература

- 1) М. Рыбалкина Нанотехнологии для всех. Изд.: Nanotechnology News Network, 2005. 444 с.
- 2) Нано- и микросистемная техника. 2006. № 3. РАН, Новые технологии.
- 3) Ю. Г. Власов, А. В. Легин, А. М. Рудницкая. «Электронный язык — системы химических сенсоров для анализа водных сред»
- 4) <http://electronic tongue.com>
- 5) <http://www.nanonewsnet.ru>

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФЕРРИТ-КРЕМНИЕВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ДАТЧИКОВ

Е. А. Соболева¹, И. Е. Кононова¹, К. Г. Гареев¹, А. С. Леньшин², В. А. Мошников¹

¹ *Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

² *Воронежский государственный университет*

Определяющим фактором при синтезе газочувствительных сенсорных материалов является развитость поверхности, достигаемая путем создания наноструктур, имеющих большую площадь поверхности [1,2]. В сенсорах на основе многокомпонентных систем повышение газочувствительности связано с различной природой адсорбционных центров и взаимодействием между ними [3].

Феррит-кремниевые наноконпозиты получали осаждением феррита никеля на подложках пористого кремния. Пористый кремний формировали электрохимическим травлением монокристаллических пластин кремния, легированного фосфором КЭФ (111), n-типа проводимости с удельным сопротивлением 1 Ом·см. Ферриты никеля синтезировали из золь. Золи распределяли на поверхности пористого кремния с помощью центрифуги и подвергали термической обработке при температуре 600°C при введении частиц диоксида кремния и при температуре 1000°C при введении частиц ферритов. Исходные компоненты, использованные для приготовления золь, представляли собой легкогидролизующиеся соединения, которые в результате взаимодействия с водой образовывали полимолекулы или полисольватированные группы. Для получения частиц диоксида кремния был выбран ТЭОС. Реакции гидролиза проводили в присутствии неорганических солей железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В качестве растворителей неорганических солей металлов использовали изопропиловый и бутиловый спирты. Золи распределяли на поверхности пористого кремния с помощью центрифуги (3000 об/мин). Термическую обработку образцов проводили при температуре 1000°C в течение 30 минут.

Микрофотографии поверхности образцов получали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6380LV. Показано, что пористый кремний на подложке кремния (111) имеет разветвленную систему пор. Выявлено, что толщина пористого слоя составляет порядка 10 мкм при диаметре крупных пор порядка 1 мкм. Установлено, что ни покрытие

образцов диоксидом кремния и ферритами, ни отжиг не изменяют их морфологию (рис. 1–2).

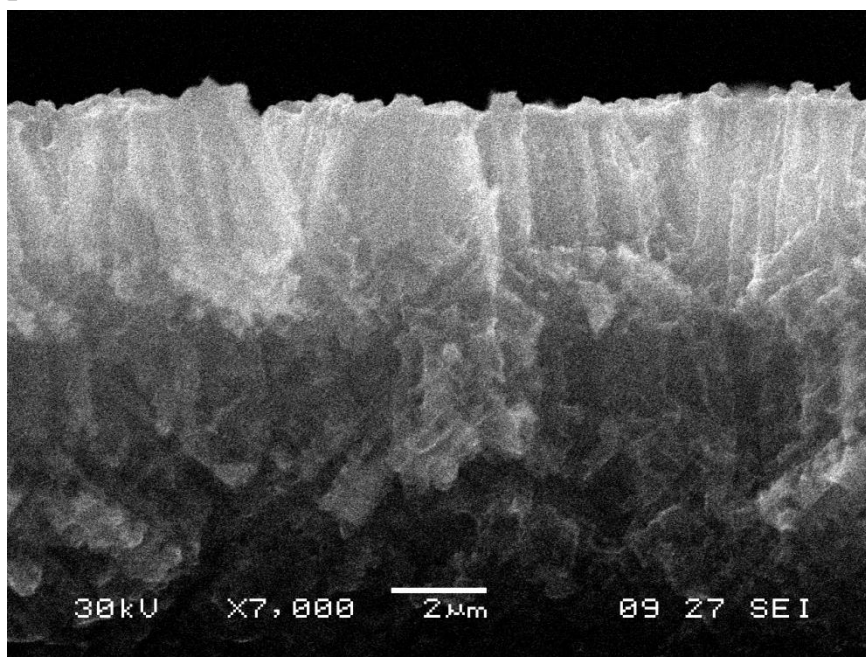


Рис. 1 – РЭМ – изображение скола образца пористого кремния

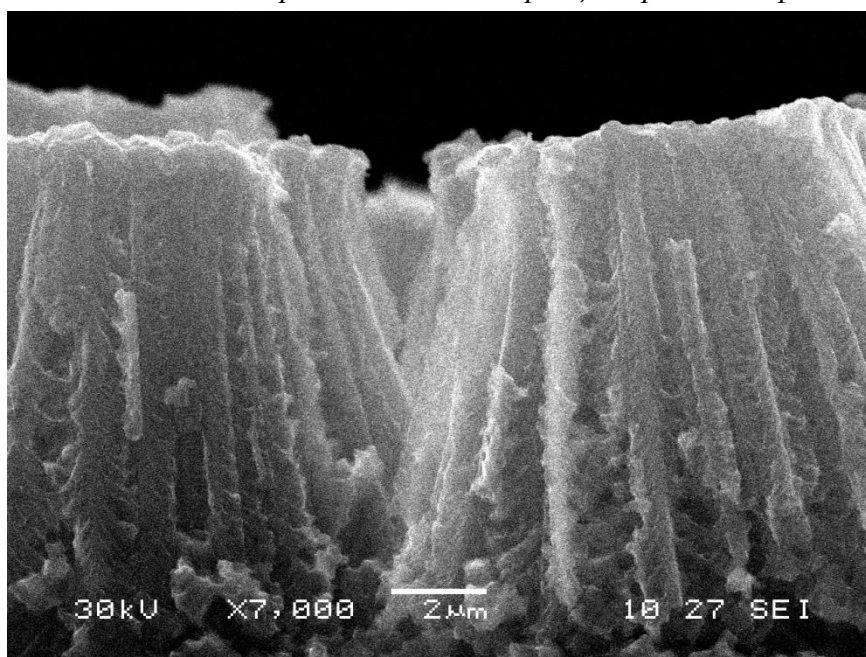


Рис. 2 – РЭМ-изображение скола образца пористого кремния, обработанного в ТЭОС и отожженного при 600 °С в течение 30 минут

Исследования электрических свойств полупроводниковых нанокomпозитов проводили с помощью метода спектроскопии импеданса, представляющей средство изучения электрических свойств поверхностей раздела и основанной на изучении электрического воздействия с переменной частотой. Измерение частотных зависимостей модуля комплексного

сопротивления и угла фазового сдвига между током и напряжением в емкостной цепи производили в диапазоне частот от 1 Гц до 500 кГц на комбинированной лабораторной установке, сочетающей возможности исследования наноструктур методом спектроскопии импеданса в условиях изменения газовой среды и температуры детектирования газов-реагентов. Для описания резистивно-емкостных свойств материалов в эквивалентной схеме использовали резистор R и элемент постоянной фазы (CPE – constant phase element).

Показано, что пористый кремний, сформированный на монокристаллической пластине кремния, проявляет газочувствительные свойства, но после подачи импульса восстанавливающего газа-реагента восстановления сопротивления материала не происходит. При этом данные спектроскопии импеданса можно интерпретировать в рамках одной параллельной $R - CPE$ - цепочки. В атмосфере воздуха годограф импеданса представляет собой полуокружность с центром, лежащим ниже оси абсцисс, а в присутствии восстанавливающего газа элемент CPE соответствует элементу Варбурга.

Выявлено, что формирование пористого кремния с ферритом никеля приводит к полному восстановлению сопротивления образцов после подачи импульса восстанавливающего газа-реагента. Данные спектроскопии для образца пористого кремния, покрытого ферритом никеля, интерпретировали двумя параллельными $R - CPE$ - цепочками, соединенными последовательно. При этом одну цепь связывали с объемом частиц ферритов, а вторую – с областью, характеризующей межзеренные границы частиц ферритов. Показано, что положение релаксационного максимума, лежащего в более высокочастотной области, в атмосфере воздуха и в присутствии газов-реагентов не изменяется, и значение характеристического времени накопления заряда составляет 0,8 мкс.

Изменение характера аналитического отклика на воздействие восстанавливающими газами свидетельствует о существенных изменениях в энергетике адсорбционных центров, протекающих в контактных областях между матрицей пористого кремния и ферритовыми частицами.

Установлено, что время релаксации, связанное с контактной областью частиц (межзеренными границами), более чувствительно к изменению условий в воздушной атмосфере и в присутствии восстанавливающих газов-

реагентов уменьшается в 2,2 – 2,5 раза, при этом значение предэкспоненциального частотно-независимого множителя для межзеренных границ в присутствии восстанавливающих газов-реагентов уменьшается в 1,3 раза, а сопротивление межзеренных границ частиц ферритов – в 1,9 – 2,1 раз.

Величина чувствительности к восстанавливающим газам, рассчитанная по вещественной и по мнимой составляющей комплексного сопротивления, составила 0,8–4,1, что позволяет использовать указанную наногетерокомпозицию для создания газочувствительных датчиков.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013г., соглашение № 14.В37.21.1089 от 13.09.2012.

Литература

- [1] Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes / I. E. Gracheva, V. A. Moshnikov, E. V. Maraeva et. al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – V. 358, № 2. – P. 433–439.
- [2] Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, V. V. Kuznezov et.al. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. V. 356, № 37–40. P. 2020–2025.
- [3] S. S. Karpova, V. A. Moshnikov, S. V. Mjakin, and E. S. Kolovangina Surface Functional Composition and Sensor Properties of ZnO, Fe₂O₃, and ZnFe₂O₄ // Semiconductors, 2013, Vol. 47, No. 3, pp. 392–395.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ИНДИЯ(III)

С. С. Туленин, В. Ф. Марков

УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

В настоящее время значительное внимание уделяется перспективным широкозонным материалам, которые нашли широкое применение в области опто- и микроэлектроники. Одним из таких материалов является трисульфид индия. Благодаря ряду уникальных электро-физических свойств, таких как высокая поглощающая способность, *n*-тип проводимости, значительная ширина запрещенной зоны (2.03 эВ), повышенная радиационная устойчивость и экологическая безопасность, он широко используется в качестве буферного слоя для солнечных элементов, заменяя сульфид кадмия. В тоже время In_2S_3 является одним из компонентов такого соединения для солнечных преобразователей как CuInS_2 (кпд около 14 %).

Получение сульфида индия в виде тонких пленок возможно как физическими, так и химическими методами. Однако наибольшее предпочтение стоит отдать методу химического осаждения из водных сред благодаря его простоте, экономичности и эффективности.

Целью данного исследования являлось получение тонких пленок трисульфида индия методом гидрохимического осаждения и их исследование.

Для определения условий осаждения нами были проведены термодинамические расчеты граничных условий образования твердой фазы In_2S_3 при осаждении различными халькогенсодержащими соединениями. Полученные данные позволили сделать вывод, что тиацетамид является наиболее оптимальным халькогенизатором, поставщиком сульфид-ионов, в области рН от 1 до 12. Наиболее благоприятной стоит считать область рН от 1 до 4. Одновременно с этим для проведения химического осаждения необходима повышенная температура синтеза, которая облегчает образование сульфида.

На основе расчетов методом химического осаждения из водных сред были получены наноструктурированные тонкие пленки In_2S_3 на ситалловых подложках марки СТ-50-1 из раствора, содержащего нитрат индия, тиацетамид, винную кислоту и гидроксилламин солянокислый. Подложки

предварительно обрабатывались, промывались дистиллированной водой и закреплялись в держателях. Осаждение проводилось в молибденовых реакторах в термостатируемых условиях при температуре 353 К.

Установлено, что изменение толщины слоев от концентраций реагентов носит экстремальный характер. Максимальная толщина пленок In_2S_3 составила 3.6 мкм. Рентгеновской дифракцией определена кубическая структура образовавшегося сульфида индия с параметром решетки a равным 1.0734 нм. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в приповерхностных слоях пленок присутствуют незначительные количества кислорода и углерода в виде различных органических загрязнений и окислов. Травление полученных пленок аргоновым пучком на глубину 12 нм подтвердило образование соединения состава In_2S_3 .

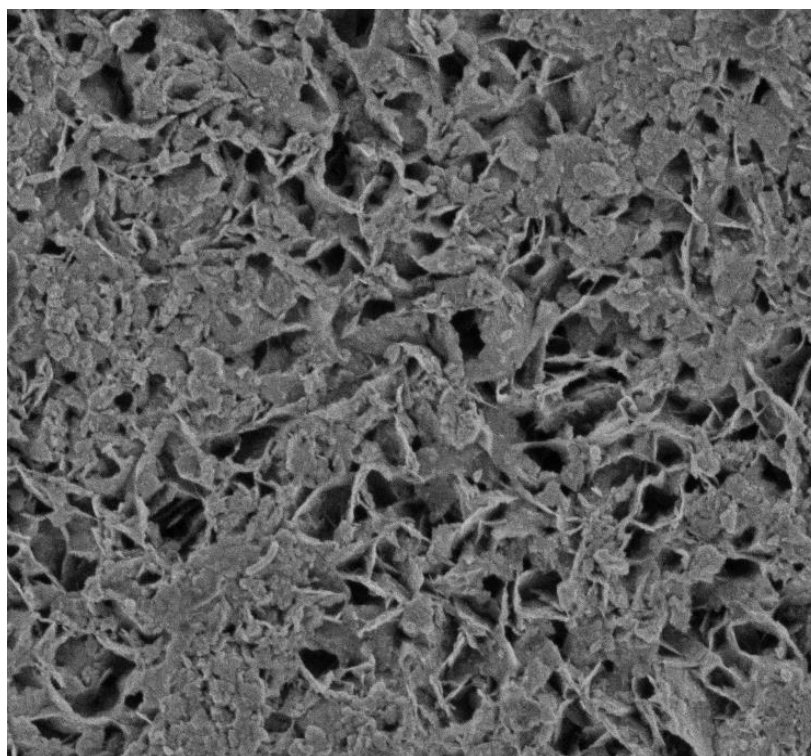


Рис. 1. Электронное микроскопическое изображение поверхности свежесозданной пленки In_2S_3 полученной при 353 К

Поверхность пленок сульфида индия имеет лепестковую разупорядоченную структуру (рис. 1). Толщина агрегатов составляет 30 нм, длина колеблется до 400 нм.

Измерение оптических свойств и пропускания пленок In_2S_3 проводилось в области от 300 до 1000 нм на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ при температуре 298 К. Для этого на фотостекле были получены слои In_2S_3

толщиной около 300 нм. Для определения оптической ширины запрещенной зоны E_g была построена зависимость величины $(\alpha h\nu)^2$ от энергии падающих фотонов $h\nu$. Проекция касательной к построенному графику на ось абсцисс определила значение оптической ширины запрещенной зоны E_g для тонкой пленки In_2S_3 , величина которой для свежесажженных образцов составила 2.35 эВ, что вполне соответствует литературным данным. Увеличенное значение оптической ширины запрещенной зоны по сравнению с 2.03 эВ для объемного материала In_2S_3 можно объяснить меньшим размером гранул пленки и возникновением на них квантово-размерных эффектов с одной стороны, и химическим составом пленки с другой. Согласно проведенным EDX и XPS исследованиям на поверхности пленок содержится кислород, который свидетельствует о наличии окисного слоя, включающего In_2O_3 , который в свою очередь увеличивает значение E_g , сдвигая край поглощения в коротковолновую область спектра.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК КОМПОЗИТА (Ba_xCa_{1-x})TiO₃*Ba(Sn_yTi_{1-y})O₃ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОКАЛОМЕТРИИ

А. К. Фоминых, Е. В. Абрашова

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

Нарастающие темпы развития современной науки влекут за собой как создание принципиально новых устройств, так и значительное совершенствование уже существующих приборов. Одним из основных путей развития является уменьшение габаритов современной техники, до сих пор подчиняющееся закону Мура. С одной стороны, это позволяет повышать производительность техники, уменьшать её цену и качество, с другой – это создает большое количество инженерных задач, которые необходимо решить. Ярким примером подобной задачи является теплоотвод и охлаждение миниатюрных приборов и их компонентов, например процессоров смартфонов. Так как традиционные методы охлаждения являются неэффективными для подобных целей, то разработка новых охладителей для миниатюрных приборов будет иметь большое значение для развития микро и наноэлектроники. Самым перспективным, на данном момент, принципом охлаждения считается электрокалорический эффект. В настоящее время, основными материалами для создания побочных устройств служат вещества, со структурой родственной перовскиту, многие из которых содержат соединения свинца, известного своими токсичными свойствами.[1]

Целью данной работы является подробное изучение электрических свойств тонких пленок композита (Ba_xCa_{1-x})TiO₃*Ba(Sn_yTi_{1-y})O₃, ранее полученных нами методом золь-гель, который не содержал бы соединений свинца. Метод широко используется для получения функциональных слоев в перспективных направлениях, таких как создание катализаторов, волокон, функциональных покрытий, газочувствительных слоев и др. [2, 3]

Был получен ряд образцов, отличающихся составом и временем созревания золя. Полученные растворы наносились на подложки из стекла, центрифугировались, а затем отжигались при температуре 600 градусов Цельсия. Единственными требованиями к материалу подложки являются жаропрочность, что обуславливается высокотемпературным отжигом, и высокое удельное сопротивление, что бы подложка не шунтировала пленку. Получаемые пленки имеют толщины порядка 100нм.

Морфология поверхности исследовалась с применением полуконтактной колебательной методики атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью нанолаборатории Ntegra Teema. Электрические свойства пленок исследовались методом спектроскопии иммитанса на приборах Z500Ри E7-20 для набора температур от 20 до 310 градусов Цельсия. Диапазон частот: 1-500КГц. Анализ температурных зависимостей показал резкое изменение свойств материала при температурах порядка 170-230 градусов Цельсия для всех образцов.

По результатам исследований, пленки имеют R_{sq} порядка единиц ГОм. Характер зависимости мнимой части сопротивления образцов от ее действительной части говорит о наличии вклада дипольно-релаксационной и упруго-дипольной поляризации, что подтверждает наличие диполей в полученных пленках. Пленки прозрачны для света видимого и ИК диапазонов.

Литература

1. BiaolinPeng, Huiqing Fan, Qi Zhang /A Giant Electrocaloric Effect in NanoscaleAntiferroelectric and Ferroelectric Phases Coexisting in a Relaxor $Pb_{0,8}Ba_{0,2}ZrO_3$ Thin Films at Room temperature/ Adv. Funct. Mater./2013/
2. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А Основы золь-гель-технологии нанокompозитов 2 изд. СПб.: СПб.: ООО Техномедиа / Изд-во Элмор, 2008. 255 с. <http://www.twirpx.com/file/500118/>
3. Абрашова Е.В., Барановский М.В. /Получение и анализ спектральных характеристик нанокompозитов на основе широкозонных проводящих металоксидов системы $ZnO-SnO_2-SiO_2$ / Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ», 2013. Т5. С 16-21

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ CdS – PbS

Н.А. Форостяная, Л.Н. Маскаева

Уральский Федеральный Университет имени первого Президента Б.Н. Ельцина

В настоящее время весьма перспективным является синтез твердых растворов замещения $Pb_xCd_{1-x}S$. Их преимуществом является возможность плавного регулирования ширины запрещенной зоны, и, следовательно, оптических и электрофизических свойств, путем изменения состава. Однако сульфиды свинца и кадмия образуют твердые растворы замещения $Pb_xCd_{1-x}S$ лишь при сравнительно малых количествах замещающего компонента, за счет чего имеют ограниченную область взаимной растворимости. Согласно фазовой диаграмме растворимость PbS в сульфиде кадмия составляет при 1203 К менее 0.1 мол % [1].

Известно [2], что одним из путей формирования твердых растворов на основе халькогенидов металлов и варьирования тем самым их свойств является процесс ионообменного замещения в кристаллической структуре при выдержке тонкой пленки халькогенида одного металла в водном растворе соли другого. Метод имеет широкие перспективы для изменения состава и электрофизических свойств тонких пленок.

Целью настоящей работы являлось изучение физико-химических закономерностей получения тонких пленок на основе сульфидов кадмия и свинца с применением техники ионообменного замещения на межфазной границе “пленка CdS– водный раствор соли свинца”, исследование взаимосвязей между условиями их образования, составом, структурой, морфологией.

Объектами исследования являлись тонкие пленки сульфида кадмия, полученные методом химического осаждения из реакционной смеси, содержащей хлорид кадмия $CdCl_2$, цитрат натрия $Na_3C_6H_5O_7$, водный раствор аммиака NH_4OH и тиокарбамид CH_4N_2S . Осаждение вели в течение 120 мин при температуре 353 К на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-50.

Модифицирование поверхности сульфида кадмия осуществляли путем выдерживания гидрокхимически осажденной пленки CdS в растворе соли свинца(II), в качестве которой использовали ацетат $Pb(CH_3COO)_2$. Продолжительность выдержки синтезированных слоев CdS в водном

растворе $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при температуре 368 К варьировалась от 60 до 540 минут.

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения поверхности плёнок индивидуальных сульфидов CdS, PbS и пленок CdS, выдержанных различное время в водном растворе ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при температуре 368 К. По результатам растровой электронной микроскопии в морфологии поверхности образцов CdS, модифицированных в растворе соли свинца, были отмечены значительные изменения по сравнению с исходными пленками CdS и PbS. Уже через 60 минут выдержки пленки CdS, сформированных из глобул размером около 1 мкм, в водном растворе соли свинца на микроизображении слоя наблюдается измельчение овальных образований до 10 – 50 нм, а при продолжительности контакта 180 – 540 минут можно увидеть хорошо сформированные кристаллические структуры, размеры которых в 30 – 50 раз меньше кристаллитов сульфида свинца. По данным электронной микроскопии можно сделать качественный вывод о формировании соединения на основе CdPbS кубической структуры.

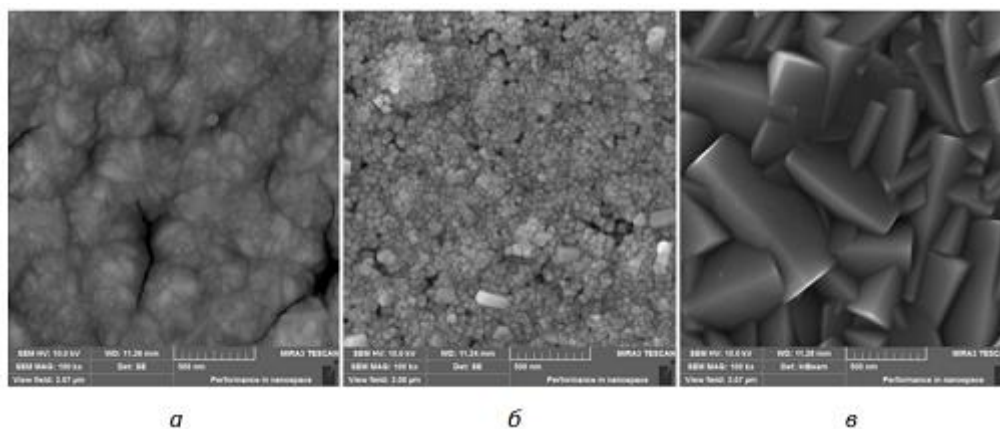


Рис.1. Электронно–микроскопические изображения пленок CdS (а), PbS (в) и CdS, выдержанных в растворе соли свинца при температуре 363 К в течение 9 (б) часов

Данные элементного анализа свидетельствуют о вхождении свинца в пленку. Можно заключить, что увеличение продолжительности ионного обмена приводит к росту содержания свинца и уменьшению содержания кадмия в пленке, содержание серы при этом изменяется в пределах ошибки анализа. При увеличении времени контакта пленки CdS с раствором соли свинца с 60 до 540 минут, содержание свинца в составе пленки при 368 К возросло в пять раз, с 8.27 ат.% до 42.6 ат.% .

На рис. 2 представлены спектры комбинационного рассеяния в области частот $50\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ индивидуальных пленок CdS, PbS и сульфида кадмия,

выдержанного в течение 300 минут в растворе ацетата свинца при температуре 368 К. На спектрах комбинационного рассеяния в спектре сульфида кадмия присутствует интенсивный пик 322 см^{-1} , характерный для CdS [3]. Наиболее интенсивным является характеристический пик сульфида свинца 138 см^{-1} [4], сместившийся в высокочастотную область до 140 см^{-1} для модифицированной пленки CdS в течение 300 минут в водном растворе соли свинца. Это, вероятно, обусловлено замещением атомов свинца на более легкие атомы кадмия, что позволяет сделать качественный вывод о возрастании электрон-фононного взаимодействия с образованием твердого раствора со стороны сульфида свинца, обусловленного замещением атомов свинца на более легкие атомы кадмия.

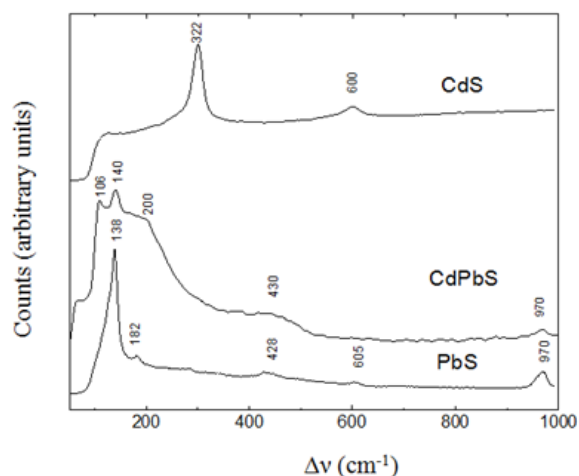


Рис.2. Спектры комбинационного рассеяния пленок CdS, PbS и сульфида кадмия, выдержанного в водном растворе ацетата свинца при 368 в течение 300 минут

Литература

1. Bethke P.M., Barton P.B. Sub-solidus relations in system PbS – CdS// The American mineralogists.-1971.-V.56.-P.2034-2039.
2. Синтез тонких пленок твердых растворов ионообменным/З.И. Смирнова, Л.Н. Маскаева, В.И. Воронин, В.Ф. Марков//Бутлеровские сообщения, Т.21.-2010.-№7-С.29-33.
3. Prabhu Rajeev R. Study of optical phonon modes of CdS nanoparticles using Raman spectroscopy//Bull. Mater. Sci.-2008.-V. 31.-№ 3.-P.511 - 515.
4. Effect of isotope substitution and doping on the Raman spectrum of galena (PbS)/ R. Sherwing, R.J.H. Clark, R. Lauck, M. Cardona//Solid State Comm. -2005. -V. 134.- P. 565-570.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА ПЛЕНОК ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВАКУУМНОМ НАПЫЛЕНИИ

Чу Чонг Шы

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина) (СПБГЭТУ)*

Роль компьютерного моделирования в решении задач в области микро- и нанотехнологии постоянно возрастает. Отвечать на требования повышения качества целевой функции получаемых пленок достаточно актуально и важно для применения в различных жизненных областях. Попытка моделирования процессов их получения современным методом, выяснение сути и управляемых параметров является крайне актуальной и интересной.

Процесс термического вакуумного напыления (ТВН) удобно разделить на четыре этапа [1]: образование пара вещества, перенос частиц от испарителя к подложкам, конденсация и рост пленок. Авторы работы [2], при слежении и объединении этих этапов с помощью компьютерного моделирования, уже показали и объяснили факторы, влияющие на качество получаемых пленок до третьего этапа. И в данной работе автор продолжает рассматривать процесс на четвертом этапе (роста пленки), при условии, что частицы прилетают на подложку и будут конденсировать на ней без отражения. Задача моделирования роста действительно важна и позволяет в дальнейшем рассчитать такие важные параметры качества пленок как: шероховатость, пористость, фрактальная размерность и структура пленки. С другой стороны эти параметры будут говорить о степени адекватности модели. В зависимости от отношения связей между испаряемыми частицами и испаряемой частицей и частицей на подложке, существует три режима (модели) роста пленки [1]: Островковый (Фольмера-Вебера), послойный (Франка – Ван-дер-Мерве) и промежуточный режим (Странского – Крастаного). До тех пор авторам удавалось построить две модели роста пленки, в послойный и промежуточный режимы.

Алгоритм роста пленки в послойном режиме можно кратко изложить следующим образом: частица рассматривается как цилиндр, имеет радиус r_{00} и высота $2 \cdot r_{00}$, частицы вертикально опускаются на гладкой поверхности, если следующая частица (позднее опускается) встречает предыдущую частицу, которая уже лежала на 3D поверхности, то она будет лежать выше,

связями между частицами пренебрегаем. Влияющие факторы на данном этапе: можем отметить то, что плотность частиц в разных местах на подложке неоднородная.

При моделировании процесса в промежуточном режиме модель основана на методе Монте-Карло. Частицы вертикально опускаются во временной системе частиц, частицы выбираются случайно и эти частицы сами определяют оптимальное направление движения, такое чтобы (потенциальная) энергия системы была минимальная. Число частиц во временной системе частиц постепенно увеличивается до последней частицы, сохраняемую в 2-ом этапе.

Рост пленки в промежуточном режиме. Очевидно, что он ближе к реальным условиям, что позволяет нам испытывать и реализовать разные условия и данные, и в работе авторы уже испытывали важные следующие компьютерные эксперименты:

1. Путь потенциального поля в подложке в разных точках равен закону влияния – Функция от расстояния до подложки.
2. Путь известной структуры подложки: не гладкая, аморфная, разные типы кристаллизации. Структура подложки неподвижная во времени. Потенциальное поле рассчитывается как сумма парного потенциала Ленарда-Джонсона [3, 4].

При этом рассматривается поведение конденсированных пленок в разных моментах времени, интересно видеть борьбу в процессе кристаллизации и роль (тепловой) флуктуации, фрактальную структуру и дефект структуры. Влиянием температуры в модели либо пренебрегаем, либо считаем, что тепловой шум имеет неоднородное поле - чем ближе к центру, тем сильнее тепловой шум. Кроме того, среди влияющих факторов в данной модели следует отметить: интенсивность потока частиц определяет их конденсацию, степень активности перемещения частиц (энергия частиц), отношение связи между напыляемыми частицами к связи между напыляемой частицей и подложкой и радиус частиц, шаг движения частиц (сетка, компьютерный фактор).

Вывод: с помощью современных мощных компьютеров и их технологии задача совершения технологии и повышения степени сложности задач при этом осуществляется параллельно. Базируясь на получаемых результатах, автор уверен в правильном пути решения. С повышением уровня интереса

автор продолжает моделировать процесс роста пленки методом молекулярной динамики. В заключение автор выражает благодарность руководителю работы доктору технических наук Тупику Виктору Анатольевичу и консультанту доктору технических наук Марголину Владимиру Игоревичу.

Литература

1. *В. И. Марголин, В. А. Жабров, В. А. Тупик* Физические основы микроэлектроники : учебник для студ. высш. учеб. заведений.- М.: Издательский центр "Академия", 2008.- 400 с.
2. *Чу Чонг Шы, Бабичев Д. А.* Моделирование процессов массопереноса при термическом вакуумном напылении тонких пленок. Сборник докладов 67-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава университета ЛЭТИ, ст.29-33.
3. *Michael Rieth.* Series on the Foundations of Natural Science and Technology – Vol.6/ Nano-Engineering in Science and Technology: An Introduction to the World of Nano-Design. World Scientific 2003.
4. *Ибрагимов И. М., Ковшов А. Н., Назаров Ю. Ф.* Основы компьютерного моделирования наносистем, С-Пб., изд-во "Лань", 2010, 376 с.

ФОРМИРОВАНИЕ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПАОА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

В.В. Шиманова, Е.Н. Муратова, Р.Ш. Самигуллин

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина) (СПБГЭТУ)*

В настоящее время активно развиваются методы создания наноструктурированных материалов, основанные на использовании самоорганизации и самоформирования – нелитографические методы. Среди всех наноструктурированных материалов следует выделить пористые материалы, так как они являются основой для создания новых материалов с заданными структурными, электронными и оптическими характеристиками [1]. Одним из востребованных пористых материалов является пористый оксид алюминия (ПАОА). Особенностью ПАОА является то, что его структура представляет собой самоупорядоченный массив вертикальных пор, размерами которых управлять [2]. Благодаря этому мембраны на основе ПАОА находят широкое применение в современной электронике: их можно использовать в качестве шаблона в темплатном синтезе, в качестве фильтров для механической очистки, разделения и обогащения жидкостей и газов, в качестве пылеулавливателей, увлажнителей, фокусирующих матриц для ионных пучков [3], селекционной среды для микробиологии [4].

В нашей лаборатории пористый оксид алюминия получают методом электрохимического травления в кислотных электролитах. Известно, что анодирование алюминия в кислотных электролитах может происходить с различными скоростями, эффективностью и стабильностью, в общем случае зависящими от условий анодирования (природы электролита, его концентрации, температуры и плотности анодного тока).

С целью получения пористого анодного оксида алюминия и мембран на его основе проводилось электрохимическое анодирование алюминиевой фольги толщиной 10 мкм в электролитах на основе водных растворов ортофосфорной (H_3PO_4) и серной (H_2SO_4) кислот в потенциостатическом режиме. Для получения сквозных автозакрепленных мембран обратная сторона полученного пористого слоя (барьерный оксид алюминия и непрореагировавший алюминий) стравливалась либо химическими (концентрированной соляной кислотой), либо электрохимическими

методами. Полученные сквозные мембраны исследовались методами РЭМ. Для оценки степени упорядоченности полученных слоев была написана программа на языке графического программирования [3]. Для исследования прозрачности образцов (в оптическом и ИК - диапазонах) применялись фотометрические методы.

В результате работы были получены высокоупорядоченные слои ПАОА с сотовой структурой пор (диаметр пор $\approx 20...150$ нм, коэффициент упорядочивания $K \approx 98\%$) на различных подложках и сквозные мембраны ПАОА, автозакрепленные в алюминиевой фольге. Результаты фотометрических исследований доказывают, что данные мембраны являются прозрачными в оптическом диапазоне $T=5\%$, в ИК - области $T=15..20\%$. С помощью РЭМ – диагностики была выявлена экспоненциальная зависимость диаметра пор, межпорного расстояния и толщины пористого слоя от температуры травления. Кроме того, по результатам программы были построены диаграммы распределения количества пор по размерам. Разброс значений составляет $\approx 20\%$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта: договор № НК 14-08-31609\14 от 10.02.2014.

Литература

1. Мошников В.А, Соколова Е.Н., Спивак Ю.М. Формирование и анализ структур на основе пористого оксида алюминия / Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011, вып. 2, с. 13-19.
2. Muratova E.N., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A., Petrov D.V., Shemukhin A.A., Shimanova V.V. Influence of technological parameters of nanoporous Al_2O_3 layers' preparation on their structural characteristics / Glass Physics and Chemistry.2013. Vol. 39.No. 3.P. 320-328.
3. Шемухина А.А., Муратова Е.Н. Исследование прохождения пучков 1.7 MeV He^+ через мембраны пористого оксида алюминия / ПЖТФ, 2014, том 40, выпуск 5, с. 67-74.
4. Муратова (Соколова) Екатерина Н. Формирование пористых слоев на основе оксида алюминия для целей микробиологии / Молодой ученый, 2012. №10. С. 14-17.
5. Спивак Ю.М., Соколова Е.Н., Петенко О.С., Травкин П.Г. Определение параметров пористой структуры в por-Si и $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ путем компьютерной обработки данных растровой и атомно-силовой микроскопии / Молодой ученый. 2012. № 5. С. 1-4.

СИСТЕМА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ИОНИЗАЦИИ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ

М. В. Шимусюк

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

В лаборатории «Импульсные электротехнологии» СПбГЭТУ разработан экспериментальный вариант технологической установки, позволяющей получить ультрадисперсные частицы металлов и наносить их на поверхности разного рода подложек. В работе этой установки реализован принцип ускорения плазменного сгустка в магнитном поле тока, протекающего по протяженным в одном направлении электродам.

Разработка и создание этой установки потребовала решения целого ряда технических задач. Одна из этих задач связана с разработкой новой системы инициализации разряда, которая бы обеспечивала устойчивый пробой межэлектродного промежутка. Для этого необходимо получить на поверхности катода область с температурой, достаточной для возникновения эффекта термоэлектронной эмиссии, и обеспечить существование проводящего канала между электродами основного разряда. Существующие системы, основанные на электровзрыве замыкающей электроды проволоки при подаче на неё высокого напряжения, не применимы при создании производительной технологической системы. Подобная ситуация потребовала разработки и создания новой системы предварительной ионизации.

В ходе работы над созданием подобной системы были:

1. Создана математическая модель, которая описывала процессы в импульсном высоковольтном источнике и системе в целом;
2. Определены параметры отдельных элементов источника на базе результатов численных экспериментов на разработанной математической модели;
3. Создан экспериментальный образец источника предварительной ионизации, оснащённый выносным пультом управления
4. Разработаны меры по экранированию системы, что позволило избавиться от её несанкционированного срабатывания

5. Проведены экспериментальные исследования режимов работы системы;
6. Проведены экспериментальные исследования работы системы предварительной ионизации в составе технологической системы. Определены области параметров установки, которые не позволяют зажечь основной разряд;
7. Показано, что предложенная математическая модель адекватно описывает процессы, происходящие в импульсном высоковольтном источнике и плазме искрового разряда;
8. Проведены ресурсные испытания системы электродов.

Разработанная система состоит из двух частей: силовой и управляющей. Силовая часть предназначена для формирования импульсов напряжения, достаточного для пробоя воздушного промежутка между вспомогательными и основными электродами (15кВ). Управляющая часть предназначена для формирования управляющих импульсов (одного или «пачки» импульсов) с длительностью 18 мс и амплитудой 5 В (при нагрузке 50 Ом).

На рисунке 1 приведена осциллограмма изменения напряжения на электродах технологической установки во время её работы. Энергия, предварительно запасённая в конденсаторной батарее, после коммутации тиристора преобразуется высоковольтным трансформатором в импульс напряжения (15 кВ). Данный импульс подаётся на вспомогательные электроды, приводя к искровому пробую областей «вспомогательный – основной электрод» (момент времени t_1). Искровой пробой приводит к появлению тока в контуре, содержащем конденсаторную батарею, основные электроды, плазму искрового пробоя, вспомогательные электроды и вторичную обмотку высоковольтного импульсного трансформатора. При этом напряжение на электродах медленно уменьшается (промежуток времени $t_1 - t_2$). Ток в этом контуре приводит к разогреву газа в приэлектродных областях и образованию вблизи электродов высокотемпературных электрически заряженных облаков. В момент времени t_2 происходит пробой между облаками и формирование самостоятельного дугового разряда между основными электродами. Сформировавшийся разряд перемещается вдоль электродов под действием градиента магнитного поля. При этом происходит интенсивное выделение энергии в разряде и диспергирование электродов. Наличие индуктивности в системе согласования конденсаторной батареи и

электродов, приводит к тому, что в момент времени t_3 катод и анод в технологической установке меняются местами. В момент t_4 – напряжение на конденсаторной батарее оказывается не достаточным для поддержания разряда и он гаснет.

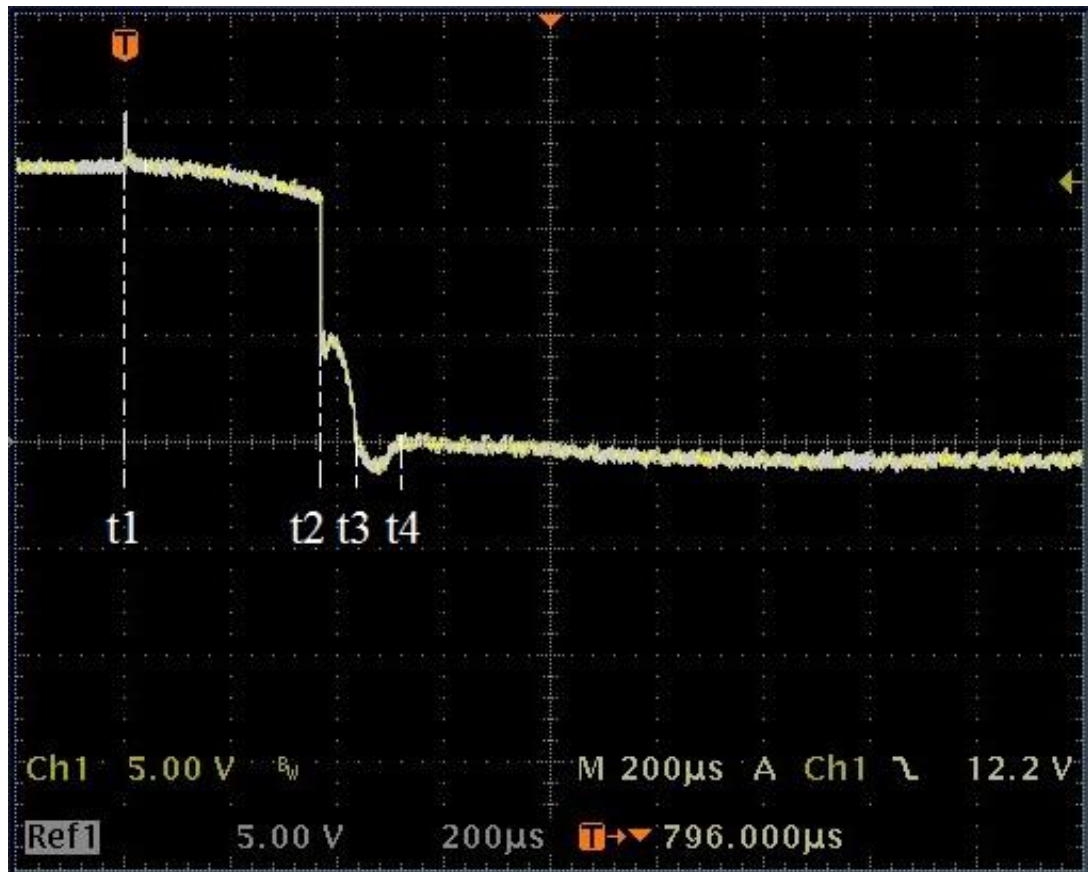


Рис.1.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ И НАНОСТРУКТУР, ОБЛАДАЮЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ФУНКЦИЕЙ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОВ-НИКЕЛЬ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ

А.В. Шмигель, П.А. Тихонов, М.Ю. Арсентьев

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

Катализаторы, содержащие активный компонент - наноструктурированный материал на основе металлов широко используются в важнейших процессах нефтехимии, нефтепереработки, основного и тонкого органического синтеза. Высокую актуальность приобретают разработки катализаторов принципиально новых процессов, позволяющих использовать дешевые нетрадиционные источники сырья (природный и нефтяной газ, CO, тяжелые остатки нефти, уголь). Создание современных научных основ подбора катализаторов, направленное регулирование их свойств является одной из центральных задач катализа. Для ее решения необходимо выяснение факторов, определяющих активность, селективность и стабильность металлосодержащих катализаторов.[1]

В данной работе был исследован процесс получения наноструктурного материала на основе никеля, молибдена, вольфрама электрохимическим методом.

Новизна работы заключается в систематическом исследовании процесса получения наночастиц гидроксидов и оксидов никеля, молибдена, вольфрама.

Преимуществом данного метода является доступность, а также низкая энергоемкость процесса анодирования и его экологическая чистота, простота используемых приборов, возможности получения пленок с разной морфологической структурой и сложных геометрических форм, высокой степени управляемости процессом роста пленок, позволяющей получать пленки с воспроизводимыми и стабильными характеристиками.

В качестве анода использовались металлические пластины вольфрама и молибдена размером 60×20×1 и пластина пеноникеля, материал с экстремально высокой сообщающейся пористостью 96-97% и экстраординарными свойствами размером, 60×20×2. Растворы-электролиты были следующие: гидроксид калия и оксалат аммония.

Полученный наноструктурированный материал был исследован: с помощью рентгенодифракционного анализа для определения состава и

размера наночастиц. Рентгенофазовые исследования выполнены на порошковом рентгеновском дифрактометре D8-Advance "Bruker. С использованием международной базы данных ICDD-2006. По данным рентгенографии (Cu - излучение), с учетом инструментального уширения, методом Дебая - Шеррера определили средний размер нанокристаллитов. Электронно-зондовым рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) был проведен качественный анализ синтезированных частиц, осажденных на металлическую подложку, на установке «САМЕВАХ». С помощью просвечивающего электронного микроскопа был определен размер частиц на ЭМ-125 К оснащенной цифровой системой вывода изображений SEO-SCAN.

В данной работе разработана методика получения наноструктурированного материала. Наилучшие результаты по данным РДА: на основе никеля с размером частиц гидроксида никеля 50 нм, на основе вольфрама с размером частиц оксида вольфрама 20 нм (Рис.1) и на основе молибдена - 35 нм.

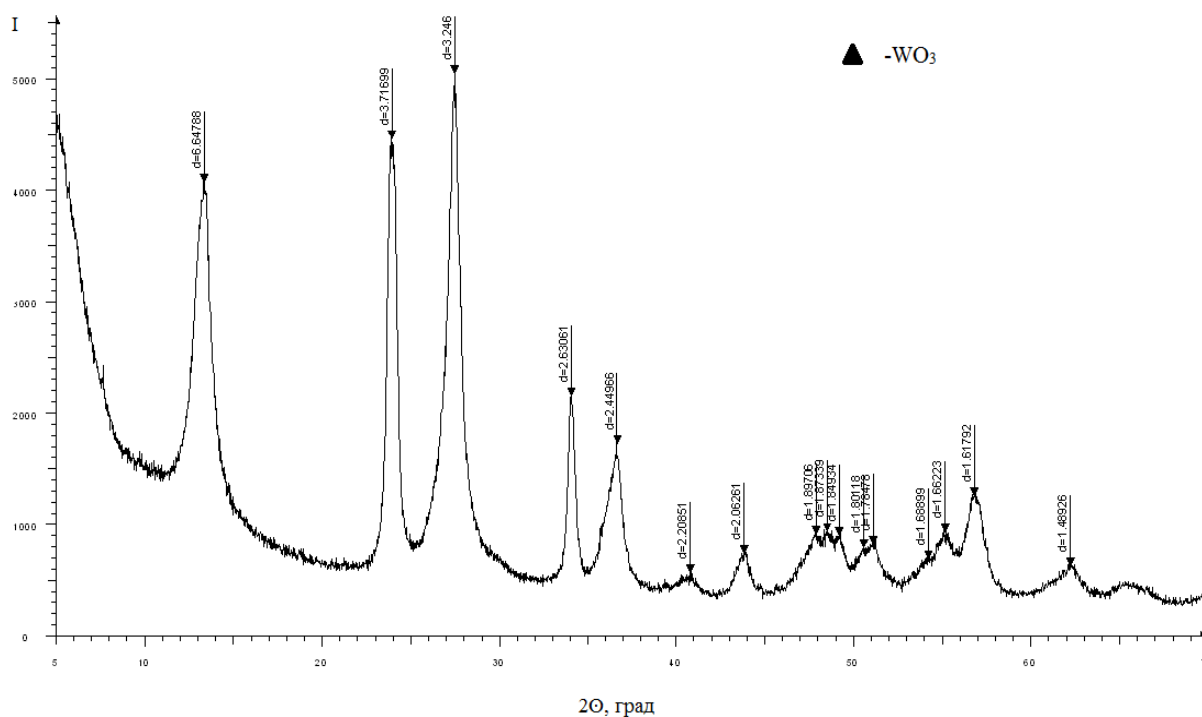


Рис. 1. Дифрактограмма полученного образца с использованием вольфрама в качестве анода.

Данный электрохимический метод можно использовать для разработки электродов топливных элементов, состоящий из металлической подложки и нанесенных на нее электрохимическим методом слоев на основе наночастиц оксидов и гидроксидов никеля, молибдена или вольфрама, перспективных для использования водородной энергетики.

Литература

1. Шмигель А.В. Электрохимическое получение наноструктурированных материалов на основе никеля/ Шмигель А.В.,Тихонов П. А., Лапшин А.Е.//5 Межвузовский сборник «Физико-химические аспекты изучения нанокластеров, наструктур и наноматериалов» г.Тверь ноябрь 2013 г .с. 42-46

УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В ИМПУЛЬСНОМ ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

*Р. В. Яшкардин, А. А. Архипов, Н. П. Горбачев, С. А. Калинин, К. С. Сорокин,
М. В. Шимусюк*

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)*

В настоящее время всё более широкое применение находят материалы, в которых используются ультрадисперсные частицы (УДЧ). К таким материалам относятся разного рода катализаторы от традиционных уже дожигателей топлива в автомобилях до слоёв, которые обеспечивают расщепление молекул водорода и кислорода в водородных топливных элементах. Современные полимерные стоматологические пломбировочные материалы, нано добавки в которые существенно изменяющие свойства этих материалов. Более широкие применения подобных материалов сдерживается их высокой ценой и относительно малой производительностью установок, которые их производят. Подобное положение делает актуальным разработку новых технологических систем для производства УДЧ.

Сотрудниками лаборатории УНП «Импульсные Электротехнологии» СПбГЭТУ (ЛЭТИ) был предложен свой метод получения УДЧ, основанный на ускорении плазменного сгустка в магнитном поле тока, протекающего по протяженному в одном направлении электроду.

Экспериментальная технологическая установка для получения УДЧ, реализующая предложенный метод состоит из:

1 Накопительной конденсаторной батареи и автоматизированного комплекса для её быстрого заряда до нужного значения напряжения. Основными элементами комплекса является трансформатор, который обладает крутопадающей внешней вольтамперной характеристикой, выносной пульт управления, 3 ступенчатая система защиты конденсаторов от перенапряжения.

2 Системы предварительной ионизации межэлектродного промежутка, состоящей из импульсного высоковольтного источника (который позволяет получить короткие импульсы напряжения амплитудой в 15 кВ), вспомогательных электродов и выносного пульта управления.

3 Системы контроля параметров установки, основанной на измерении формы импульса напряжения. Подобная система позволяет в реальном

времени оценить параметры получаемых УДЧ, путем анализа представляемых системой осциллограмм изменения импульсов напряжения. Система является двухканальной, цифровая часть реализована на микроконтроллере архитектуры ARM-7, а для развязки цифровой и высоковольтной части применена дифференциальная оптронная развязка.

Автоматизированный комплекс обеспечивает заряд конденсаторной батареи до значения напряжения, которое задаётся оператором с выносного пульта управления. Конденсаторная батарея связана с системой основных электродов с помощью устройства согласования.

Система предварительной ионизации, позволяет подать высоковольтные импульсы напряжения на вспомогательные электроды, которые расположены в непосредственной близости от основных (1-2 мм). Т.о. осуществляется искровой пробой промежутков между вспомогательными и основными электродами. В результате, образуется замкнутый контур из конденсаторной батареи, основных электродов, плазмы искрового пробоя, вспомогательных электродов и вторичной обмотки высоковольтного импульсного трансформатора. Протекание значительного тока (более 100А) в этом контуре, приводит к выделению энергии в приэлектродном пространстве, разогреву газа в этих областях и, через промежуток времени 10⁻⁵-10⁻⁴ с, появлению разряда между основными электродами установки. пламенного сгустка. Ток, протекающий от батареи по электродам к месту возникновения плазменного сгустка, приводит к появлению сильного магнитного поля. Воздействие этого поля на плазменный сгусток приводит к его ускоренному перемещению по поверхности электродов (средняя скорость 200-400 м/с)

В плазменном сгустке выделяется исключительно большая мощность (10⁷ Вт). Материалы электродов под воздействием части этой мощности нагреваются, частично оплавляются, испаряются и образуют микрокапли (диспергируются). Условия, при которых происходит диспергирование, делают капли электрически заряженными. В процессе переноса капель от электрода на подложку размер капель уменьшается под действием силы Кулона (Рэлеевская неустойчивость). Процессы, которые происходят в системе, подробнее описаны в работе [3].

В процессе предварительных экспериментов с помощью сканирующего зондового микроскопа исследовались результаты нанесения УДЧ на

подложки при разных параметрах технологической системы (напряжении и ёмкости конденсаторной батареи, расстояния электрод – подложка). Проведённые исследования показали, что:

1. Технологическая установка позволяет получать УДЧ с линейным размером от 10 до 500 нм,

2. Количество и размер частиц зависит от технического состояния установки, о котором можно судить по форме импульса напряжения на основных электродах.

3. Для исследования результатов нанесения можно использовать стеклянные подложки, неоднородности поверхности которых оказались на порядок меньше наносимых частиц,

4. Оптимальное расстояние между электродом и подложкой находится в диапазоне от 5 до 11 см. При меньшем расстоянии не успевают пройти диспергирование частиц, в результате, их размер составляет от 0.2 до 3 мкм, и часть из них, оплавливая поверхность подложки, проникают внутрь её на расстояние 30-100 нм. При большем расстоянии существенно (20-40% при увеличении этого расстояния на 1 см) уменьшается объём наносимых частиц.

Литература

1. Забродский А. Г. «Физика, микро- и нанотехнологии портативных топливных элементов», УФН, 2006, т.174, №4, с. 444-449.

2. Барченко В. Т., Гончаров В. Д., Лисенков А. А. «Вакуумный метод получения порошков», «Вакуумная техника и технология», 2009, т. 19, №3

3. Способ обработки поверхности материалов и устройство для его осуществления. Гончаров В.Д., Самсонов Д.С., Фискин Е.М. Патент на изобретение 2471884 15.04.2011.

Сборник материалов
II Научно-технической конференции с международным участием
«НАНОИНДУСТРИЯ И ТЕХНОЛОГИИ БУДУЩЕГО»
для студентов, аспирантов и молодых ученых,
состоявшейся 10 апреля 2014 г. в Санкт-Петербурге