

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

**VII НАУЧНО- ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
«НАУКА НАСТОЯЩЕГО И БУДУЩЕГО»
ДЛЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**



**Сборник материалов конференции
16 – 18 мая 2019**

Том III

Санкт-Петербург
2019

ННБ VII, Санкт-Петербург, 16 – 18 мая 2019

УДК 001.2

VII НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «НАУКА НАСТОЯЩЕГО И БУДУЩЕГО» ДЛЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ. Том 3. Сборник материалов конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2019. 166 с.

Организаторы:

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), ПАО «Светлана», Национальный медицинский исследовательский центр имени В. А. Алмазова, Компания ООО «ОПТОСЕНС», АО «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ «ВЕКТОР», ООО «Ультразвуковая техника - ИНЛАБ», ООО «ЭС ЭМ СИ Пневматик», дочерние общества и организации ПАО «Газпром»

Тематика конференции включает следующие направления

- Радиотехника и инфокоммуникационные технологии
- Электроника и оптоэлектронные приборы
- Наноматериалы и нанотехнологии
- Информатика в технических системах и вычислительная техника
- Системный анализ и информационная безопасность
- Прикладная математика и программная инженерия
- Механотроника и робототехника
- Электропривод, автоматика и энергосбережение
- Приборостроение
- Биомедицинская инженерия
- Управление качеством и инноватика

Сборник материалов содержит доклады, представленные на VII Научно-практической конференции с международным участием «Наука настоящего и будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых, состоявшейся 16 – 18 мая 2019 года в Санкт-Петербурге. Основной задачей конференции является развитие творческой активности студентов, привлечение их к решению актуальных задач в области науки и техники. Все доклады проходят рецензирование.

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

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЭЛЕКТРОНИКА И ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБОРЫ	7
Методы ограничения доступа к данным на кристалле интегральной схемы.....	7
<i>В.В. Артеменков, А.О. Гасников, М.И. Ершов, В.В. Трушлякова</i>	
Разработка устройства стабилизации тока накала рентгеновской трубки с использованием оптического канала управления.....	11
<i>В.В. Вовк, А.М. Володин</i>	
Изготовление ФПЗС с электронным умножением и освещением с обратной стороны подложки.....	14
<i>П.С. Герций, В.С. Дюмин</i>	
Оптимизация рабочего режима ФПЗС с встроенным регистром умножения	17
<i>В.С. Дюмин, Н.С. Чепилко</i>	
Фототок в структурах со слоем пористого кремния.....	19
<i>Н.В. Латухина, Д.А. Лизункова, И.А. Шишкин, А.С. Ерофеев</i>	
Перспективные характеристики памяти на основе Резистивной ячейки	23
<i>Д.Д. Калязин, А.О. Гасников, В.В. Трушлякова</i>	
Исследование многослойных радиопоглощающих материалов с введенным полимерным волокном	26
<i>С.А. Леухин, Н.В. Соннов, А.С. Мигненко</i>	
Формирование двухслойных структур Cu/Ag для устройств гибкой электроники	28
<i>А.В. Пудова, И.В. Мандрик, В.А. Никонова, В.А. Старцев, П.В. Афанасьев, О.С. Бохов</i>	
Исследование влияния температуры на контактные явления в тонких пленках.....	31
<i>Д.Ю. Попов.....</i>	<i>31</i>
Исследование фотоэлектрических свойств структур сегнетоэлектрик / полупроводник на основе цирконата-титаната свинца.....	33
<i>Г.А. Коноплев, Н.В. Мухин, Э.К. Фазалова</i>	
НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ	36
The study of magnesium-containing amorphous structures in the cellulose acetate matrix	36
<i>E M Tikhomirov, J Lindh</i>	
Композитные материалы на основе горелой породы в сочетании с угольным и полимерным сырьем в условиях волнового воздействия	39
<i>А.Х. Жакина, О.В. Арнт, Е.П. Василец</i>	
Морфологические особенности наноструктурированных слоев на основе наностержней оксида цинка для адсорбционных газовых сенсоров	42
<i>А. Артыкбаева, А.А. Рябко</i>	
Исследование свойств композитов на основе пористого кремния и никеля	43
<i>В.П. Безверхний, П.Ю. Семенова</i>	
Строение и электрокаталитические свойства ферритов никеля (II) и меди (II)	47

<i>Я.А. Висурханова, Е.А. Соболева, Н.М. Иванова</i>	
Биосенсор на основе пористого кремния	49
<i>К.А. Ганичкина, Н.В. Латухина</i>	
Гальваномагнитные явления в ультратонких пленках чистого висмута.....	52
<i>В.А. Гереза, В.М. Грабов, В.А. Комаров, А.Н. Крушельницкий, Н.С. Каблукова</i>	
Пик-эффект в намагниченности $(Pb_zSn_{1-z})_{1-x}In_xTe$ в сверхпроводящем состоянии.....	56
<i>Д.В. Денисов, Н.Ю. Михайлин, Д.В. Шамиур</i>	
Инжекционные токи в поликристаллических пленках C_{60}	59
<i>Д.И. Долженко, И.Б. Захарова, Н.Т. Сударь</i>	
Исследование возможности управления электродинамическими характеристиками материалов внешним магнитным полем.....	62
<i>В.А. Дьякова, В.А. Ломоносов, Е.О. Хорошенкова</i>	
Исследование самоорганизации порфириновых наноструктур	65
<i>М. А. Елистратова, И. Б. Захарова, О.Е. Квятковский</i>	
Влияние подслоя сурьмы на гальваномагнитные свойства тонких плёнок висмут-сурьма (Зат.% Sb).....	69
<i>Д.Д. Ефимов, Н.С. Каблукова, В.А. Комаров, Е.С. Макарова</i>	
Исследование пленок нитрида кремния, выращенных методами плазмо-химического и газофазного осаждения.....	74
<i>В.И. Жарков, Б.И. Селезнев, К.О. Воропаев</i>	
Деградация ионных диэлектриков под влиянием миграционной поляризации	77
<i>М.Е. Журавлев, А.А. Калинин, Н.С. Пщелко</i>	
Анализ силовых характеристик электростатических крепежных устройств для различных применений.....	81
<i>Г.Ю. Цобенко, Д.Д. Забегалов, Н.С. Пщелко</i>	
Применение конфокальной лазерной сканирующей микроскопии для исследования спектров флуоресценции природных пигмент-белковых комплексов.....	84
<i>С.А. Иванова, А.С. Перков, Т.Р. Жангиров</i>	
Разработка и создание измерительных ячеек для исследования диэлектрической проницаемости	87
<i>М.Г. Иваница, И.О. Тестов</i>	
Изучение и анализ адсорбционных свойств станната цинка методом кислотно-основных индикаторов.....	91
<i>А. Кузнецов, А.А. Семенова</i>	
Формирование систем на основе станната цинка для сенсорных устройств.....	92
<i>Е.А. Левкевич, А.И. Максимов, С.А. Кириллова</i>	
Разработка и исследование протонпроводящих мембран на основе поливинилового спирта, допированного NH_2SO_3H и SiO_2	95
<i>О.С. Лёзова, О.А. Загребельный, А.Г. Иванова, О.А. Шилова</i>	
Иерархический подход к описанию квазикристаллических структур	98
<i>П.А. Мадисон</i>	

ННБ VII, Санкт-Петербург, 16 – 18 мая 2019

Исследование спектров фотолюминесценции одиночных квантовых ЯМ InGaAs/GaAs ...	99
<i>С.Д. Малко, О.С. Комков</i>	
Разработка лабораторного стенда для определения заряда частиц пористого кремния....	103
<i>О. В. Мирошниченко</i>	
Определение размеров наночастиц оксида цинка сорбционными методами	106
<i>А.О. Мохнаткина, Р. Уалиханов, Л.В. Гриценко, Е.В. Мараева</i>	
Исследование температурных режимов работы полупроводниковых элементов на алюминиевых платах с нанопористым анодным оксидом.....	109
<i>Н.В. Лушпа, Е.Н. Муратова, К.В. Чернякова, И.А. Врублевский</i>	
Локализация ионизирующего излучения с помощью керамических матриц с наноразмерными капиллярами	113
<i>Е.Н. Муратова, А.А. Шемухин, Ю.В. Балакишин</i>	
Исследование начальных стадий формирования слоев стannата цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	116
<i>С.С. Налимова, З.В. Шомахов, З.Х. Калажоков, А.А. Рябко</i>	
Исследование влияния частиц серебра на газочувствительные свойства структуры из ограниченных наностержней оксида цинка.....	119
<i>Г.В. Ненашев, А.А. Бобков</i>	
Трехмерная печать учебных макетов для использования в процессе обучения по курсам "Наноматериалы" и "Зондовые и пучковые нанотехнологии"	120
<i>Н.В. Пермяков</i>	
Формирование нанометровых и субмикронных металлических частиц при плазменной обработке пленок халькогенидов металлов.....	124
<i>А.С. Питкова, К.Е. Гусева</i>	
Особенности адсорбции органических молекул в пористом кремнии по данным ик- спектроскопии	128
<i>М. Сатторов, К. Беспалова, М. Ф. Панов, Ю.М. Спивак</i>	
Фотохимически индуцированный круговой дихроизм полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS.....	132
<i>Ф.М. Сафин, В.Г. Маслов</i>	
Электрохимический синтез наноструктур оксида цинка и их применение в линейках газовых сенсоров хеморезистивного типа	138
<i>М.А. Соломатин, Ф.С. Федоров, Н.М. Ушаков, В.В. Сысоев</i>	
Исследование погрешности измерения коэффициента поглощения в зависимости от габаритов образцов	141
<i>Н.В. Соннов, С.А. Леухин, Е.А. Кузнецов, А.П. Маленин, А.В. Рейнюк</i>	
Современные методы получения и особенности применения гидроксипатита.....	144
<i>К.Н. Халугарова, Е.В. Мараева</i>	
Исследование встроенных электрических полей на интерфейсе GaSe/GaAs	148
<i>С.А. Хахулин, А.О. Михин, Д.Д. Фирсов, О.С. Комков</i>	

ННБ VII, Санкт-Петербург, 16 – 18 мая 2019

Использование хитозановой оболочки в качестве спейсера для иммобилизации флуоресцентных красителей и квантовых точек на наночастицах.....	150
<i>М.С. Чуро, М.С. Истомина, Г. А. Шульмейстер, Д. В. Королев</i>	
Применение пористого кремния: электроника и энергетика	153
<i>Н.В. Латухина, Д.А. Лизункова, Г.А. Рогожина, И.А. Шишкин, И.М. Жильцов</i>	
Исследование возможности применения углеродосодержащих материалов объемной печати для защиты от электромагнитного излучения.....	156
<i>Р. Шоев, С.Ю. Овчинников</i>	
Синтез наночастиц коллоидного серебра для биомедицинского применения.....	159
<i>М.В. Шумило, Д.В. Королев, Г.А. Шульмейстер, К.Г. Гареев</i>	
Исследование морфологии, состава и газочувствительных свойств композитов por-Si<Ni> с использованием нового метода РФА в условиях полного внешнего отражения рентгеновского излучения в схеме с волноводом-резонатором (РФА ПВОВР)	162
<i>Ю.М. Спивак, Е.М. Лукьянченко, В.Н. Руденко, В.А. Мошников</i>	
Атомно-силовая микроскопия тонких фоточувствительных оксидных пленок на Inp	165
<i>Е.А. Чернов, Ю.М. Спивак, В.А. Шутаев, Е.А. Гребенищикова</i>	
Углеродные квантовые точки- новый материал для применения в биомедицине.....	169
<i>М.С. Зятькова, М.С. Истомина, Д.В. Королев</i>	

ЭЛЕКТРОНИКА И ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБОРЫ

МЕТОДЫ ОГРАНИЧЕНИЯ ДОСТУПА К ДАННЫМ НА КРИСТАЛЛЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ СХЕМЫ

В.В. АРТЕМЕНКОВ, А.О. ГАСНИКОВ, М.И. ЕРШОВ, В.В. ТРУШЛЯКОВА

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

Аннотация. В настоящее время вопрос защиты данных в различных технических устройствах стоит достаточно остро. Представленная статья посвящена анализу методов защиты данных на кристалле микроконтроллеров. В настоящее время на рынке представлена продукция около 30 крупных производителей, которые предлагают более 40 тысяч моделей микроконтроллеров различного назначения. Эти устройства имеют разную архитектуру, разрядность шин, технологию, систему защиты и т.д. Авторами статьи проведена работа по анализу и систематизации данных об производителях интегральных микросхем и наиболее распространенных методах защиты.

Интегральная схема (ИС) — микроэлектронное устройство, электронная схема которого располагается на полупроводниковой подложке (кристалле), обладающая как простой (датчики, преобразователи сигналов, фильтры и др.), так и сложной функциональностью (микроконтроллеры, микропроцессоры, однокристальные микрокомпьютеры).

В настоящее время, широкое распространение имеют программируемые интегральные микросхемы — микроконтроллеры. Микроконтроллеры широко используются в бытовой технике (стиральные машины, микроволновые печи, телефоны), в промышленной техника (системы управления станками, промышленная автоматика), а также в военной технике (системы наведения, системы предупреждения о ракетном нападении). Долю произведенных микроконтроллеров различными компаниями можно посмотреть на рис. 1.

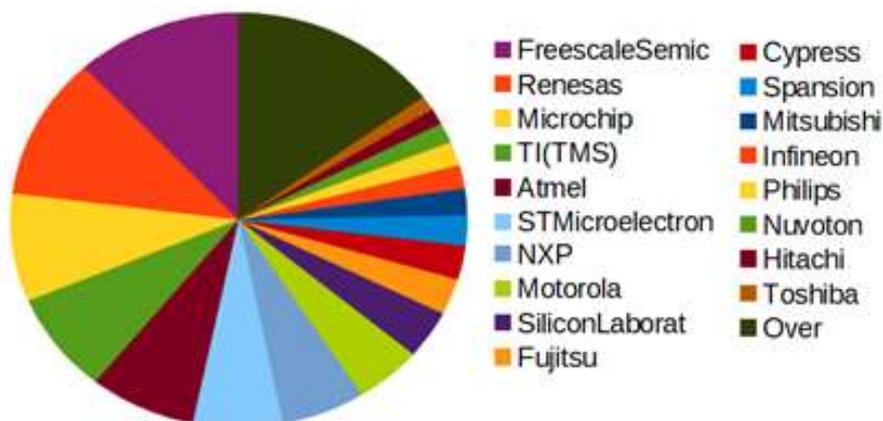


Рис. 1. Доля микроконтроллеров, изготовленных компаниями-производителями

При создании микроконтроллеров используется архитектура фон-Неймана, Гарвардская архитектура и их различные модификации (рис. 2). Принципиальное различие между архитектурами в том, что в архитектуре фон-Неймана данные и команды расположены в одной области данных (процессор одновременно может считывать либо данные, либо команду), а в Гарвардской архитектуре память данных и память команд

используют разные области данных (процессор одновременно может считывать и данные, и команды).



Рис. 2. Общее устройство микроконтроллера гарвардской архитектуры (а) и архитектуры фон-Неймана (б)

Алгоритм работы определяется специальной программой, записанной в память микроконтроллера. Наличие функции чтения содержимого микроконтроллера влечет за собой необходимость защиты программного обеспечения (ПО) от возможности несанкционированного доступа.

Для ограничения доступа к данным, используются несколько видов защиты: Программная, Аппаратная и Защита топологии кристалла ИС (рис. 3).

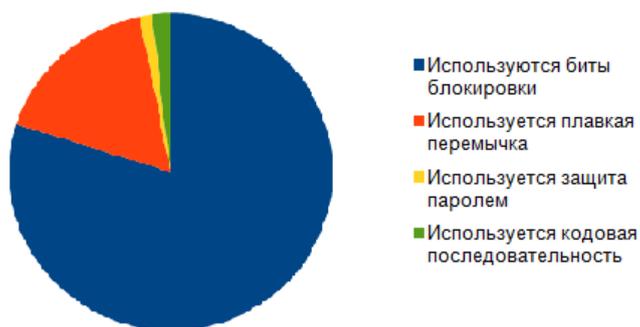


Рис. 3. Доля используемых методов защиты в микроконтроллерах

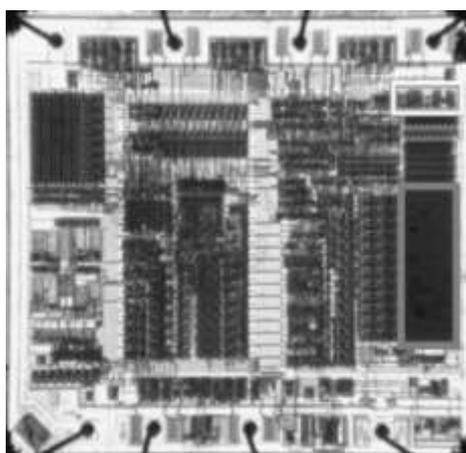


Рис. 4. Средство защиты, входящее в состав массива ПЗУ

Программная защита, в простейшем виде, может осуществляться через блокировку функции чтения ПО с помощью специального бита защиты (рис. 4). Более совершенные

технологии используют пароль или кодовую последовательность для разрешения доступа к памяти (рис. 5).

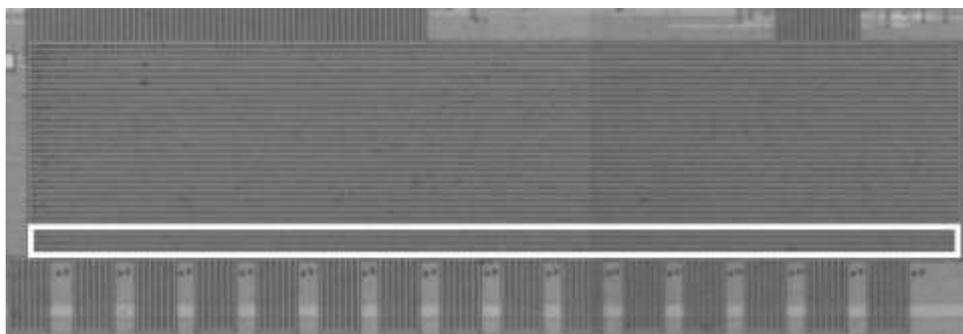
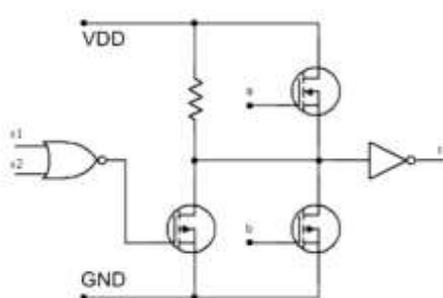
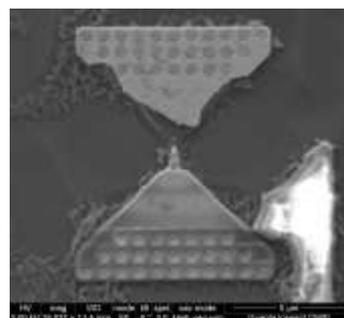


Рис. 5. Область адресного пространства Flash памяти МК, содержащая 256-битную кодовую последовательность для доступа к ПЗУ

Аппаратная защита осуществляется через блокировку доступа к интерфейсу ввода/вывода данных ПЗУ (Постоянное запоминающее устройство). Реализовать блокировку можно как документированным способом, так и недокументированным.



(а)



(б)

Рис. 6. Типовая схема включения плавкой перемычки (а) и её внешний вид (б)

К документированному способу относят пережигание плавкой перемычки (рис. 6) при подаче кратковременного импульса на специализированный вывод.

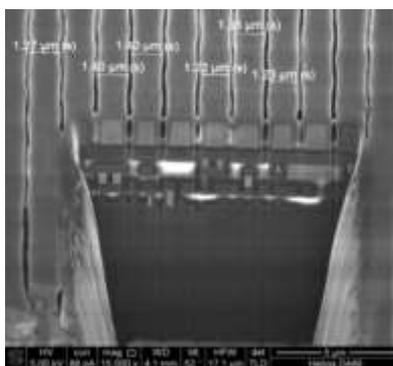


Рис. 7. Внешний вид активного экранирования

К недокументированному способу относят выжигание одного или нескольких выводов микросхем, используемых для чтения и записи данных в ПЗУ. Выжигание выводов происходит путем подачи на вывод микросхемы напряжения, превышающее предельно допустимое.

Защиту топологии кристалла ИС можно разделить на активные методы и пассивные.

Активные методы основаны на уничтожении данных, либо элементов ИС при обнаружении факта несанкционированного доступа (рис. 7).

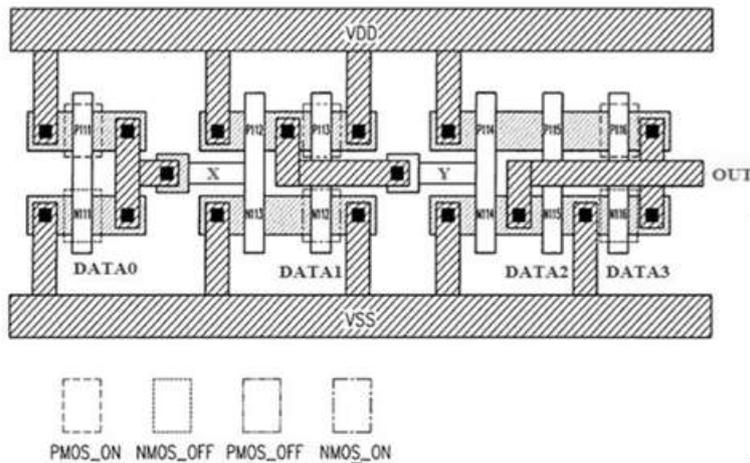


Рис. 8. Функционально избыточные элементы топологии

Пассивные методы подразумевают использование защитных слоев, которые препятствуют анализу структуры ИС. К пассивному методу можно отнести: включение в топологию кристалла избыточных элементов (рис. 8), которые имитируют функционирующие элементы; дополнительные межсоединения, затрудняющие восстановление истинной электрической схемы и алгоритма функционирования ИС.

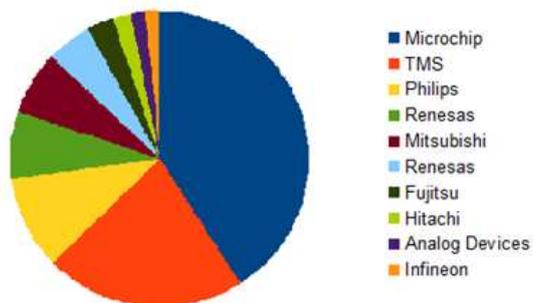


Рис. 9. Доля производителей, использующих защиту с плавкой перемычкой

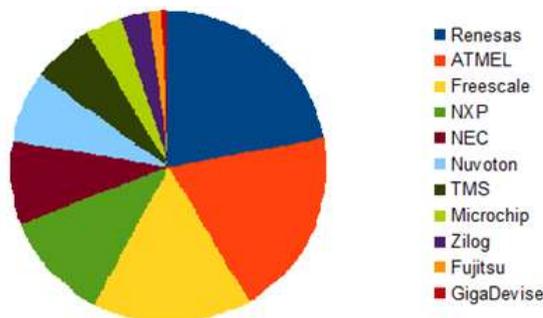


Рис. 10. Доля производителей, использующих защиту с кодовой последовательностью

Можно заметить, что наиболее популярным методом защиты, является использование битов блокировки и плавкой перемычки. Практически, каждый производитель микроконтроллеров использует бит блокировки как способ защиты данных.

Среди производителей, использующих плавкую перемычку (рис. 9) в качестве защиты, наибольшую долю имеет компания Microchip Technology. Среди производителей, использующих кодовую последовательность (рис. 10), наибольшую долю имеет компания Renesas Electronics. А среди производителей, использующих защиту паролем (рис. 11), наибольшую долю имеет компания Texas Instruments.

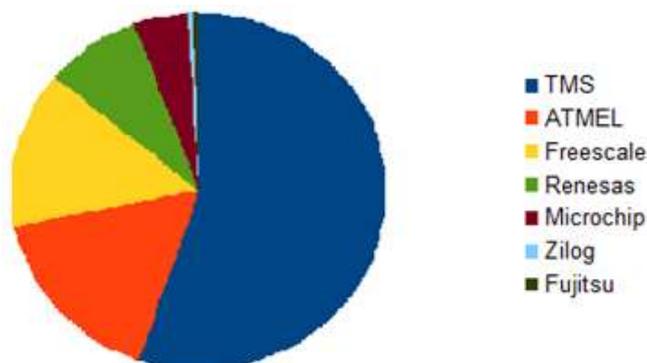


Рис. 11. Доля производителей, использующих защиту паролем

В настоящее время, существуют эффективные способы защиты микроконтроллеров, которые повышают затраты, как временные, так и экономические, на получение защищенных данных ИС.

Список литературы

1. М.И. Ершов, К.К. Кондрашов, А.О. Гасников Защита микроконтроллеров от несанкционированного доступа // ИЗВЕСТИЯ СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2016, вып. № 2, УДК 621.382;
2. Интегральная схема [Электронный ресурс] // Википедия: свободная энцикл. – Электрон. дан. – [Б.м.], 2019. – URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Интегральная_схема (дата обращения 20.04.2019).

РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВА СТАБИЛИЗАЦИИ ТОКА НАКАЛА РЕНТГЕНОВСКОЙ ТРУБКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОПТИЧЕСКОГО КАНАЛА УПРАВЛЕНИЯ

В.В. Вовк, А.М. Володин

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

им. В.И. Ульянова (Ленина)

Аннотация. В наше время, одной из основных проблем управления рентгеновскими трубками, является управление трубок с заземленным анодом или при заземлении с общей точкой. При таком подключении возможность контролировать ток накала имеет сложности в схеме подключения и ограничения по мощности, сейчас используют высоковольтные трансформаторы, чтобы косвенно контролировать ток накала. Устройство, которое здесь рассматривается, имеет перспективы для решения данной проблемы, оно будет иметь оптический канал управления с помощью протокола USART, такой подход значительно уменьшит габариты схемы управления и стоимость схемы.

Ключевые слова: Инфракрасные беспроводные оптические системы, USART, Рентгеновская трубка, Стабилизация тока.

В промышленности, для дефектоскопии, источником рентгеновского излучения, является рентгеновская трубка (Рисунок 1), это устройство, состоящее из двух электродов, которые находятся в вакуумной оболочке.

Под действием разности потенциалов электроны передвигаются от катода вдоль трубки, после чего происходит их торможение на аноде, вследствие этого электроны выделяют большую часть своей энергии в тепло и оставшуюся часть в виде квантов рентгеновского излучения. Это излучение проходит через выпускное окно, вмонтированное в вакуумную оболочку, и далее используется для просвечивания объектов.

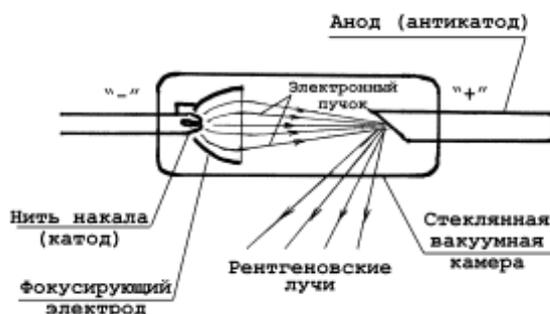


Рис. 1 Устройство рентгеновской трубки

Разность потенциалов в рентгеновской трубке обычно порядка десятка-сотен киловольт. Источником такого напряжения является высоковольтный трансформатор. Как правило, на первичную обмотку подаётся напряжение от высокочастотного импульсного источника напряжения в 220-380 В. Далее вторичная обмотка подсоединяется к умножителю напряжения, а он, в свою очередь, к рентгеновской трубке. [1]

Предлагается управление рентгеновской трубкой согласно блок-схеме, представленной на рисунке 2.

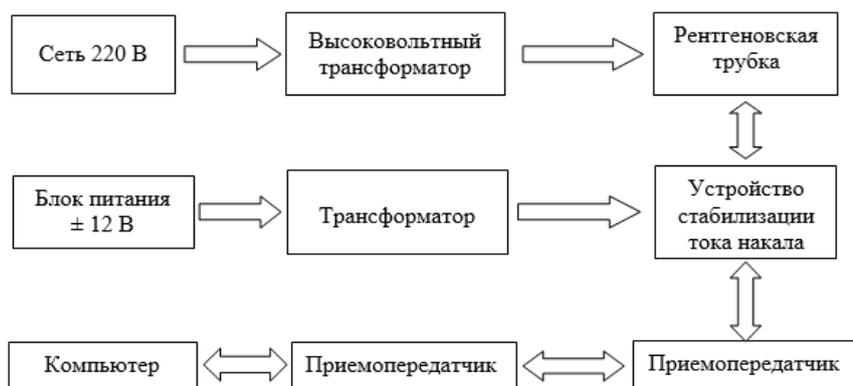


Рис. 2 Устройство рентгеновской трубки

В устройстве будет использоваться передача данных с помощью инфракрасного светодиода. Таким образом будет осуществляться точный контроль и регулировка тока накала, в схеме с заземленным анодом.

Модуляция происходит с помощью мигания светодиода, с частотой в 36 кГц, если фотоприемник фиксирует сигнал с частотой в 36 кГц – логическая единица, иначе – ноль. Этот кодированный в двоичном коде массив данных принимается фотоприёмником, а затем дешифруется, методами, которые описаны в [2] и поступает на устройство.

Чтобы обеспечить передачу информации было решено использовать протокол USART (Universal Synchronous/Asynchronous receiver/transmitter) – универсальный синхронный/асинхронный приемопередатчик. Это протокол передачи данных, RX – receiver

data - приемник и TX – *transmitted data* – передатчик. В качестве передатчика сигнала будет выступать инфракрасный светодиод, а принимать сигналы будет фотоприёмник.

Передача данных происходит путем формирования потока данных в двоичной системе. Обычный сигнал несет в себе 10 бит, первый бит – стартовый, он равен логическому нулю и служит сигнализатором начала передачи данных, за ним следуют 8 бит, которые несут нужную нам информацию, за ним идет стоповый бит, который прекращает передачу информации. Ниже на рисунке 3 представлена 3D-модель готового устройства.

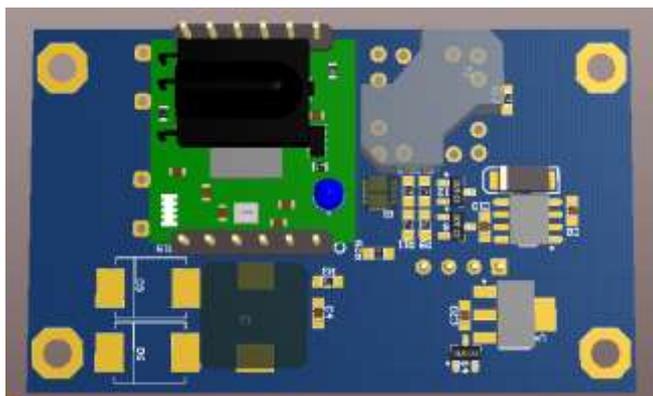


Рисунок 3 – 3D-модель готового устройства.

Плата, изображенная на рисунке 3 монтируется в непосредственной близости корпуса рентгеновской трубки и вместе с ней погружается в трансформаторное масло. Устройство выставляет необходимый уровень мощности и способно измерять ток накала.

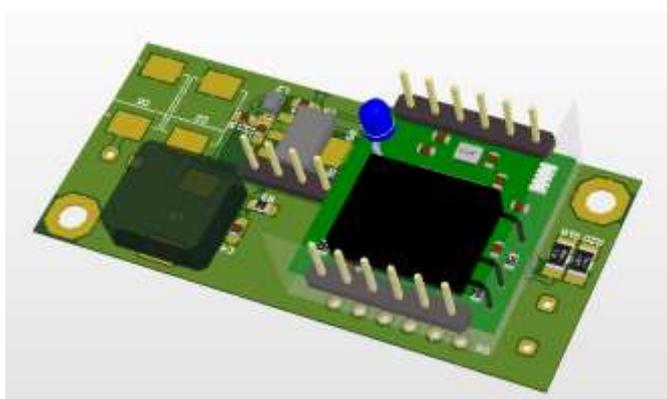


Рис. 4 3D-модель упрощенного и более миниатюрного варианта

Плата снабжена отдельным модулем, который отвечает за прием и передачу сигналов (зеленого цвета). Все печатные платы снабжены микроконтроллерами STM32 каждый из которых имеет независимое программное обеспечение. Таким образом мы можем упростить управление, не создавая одного общего программного обеспечения, которое управляло бы всеми платами.

На рисунке 4 также представлена 3D модель упрощенного и еще более миниатюрного варианта устройства. Эта модель лишена возможности измерения тока на накале трубки, а управление происходит не мощности, а протекающего тока.

Схема на рисунке 5, понижает напряжение от источника питания в 24 В до 12 В и питает мостовой преобразователь, который управляет поочередным открытием/закрытием транзисторов, с помощью которых подаётся напряжение на трансформатор. Также плата

снабжена схемами понижения напряжения до 3.3 В, для питания микроконтроллера и понижением до 5 В, для управления коммуникатором.

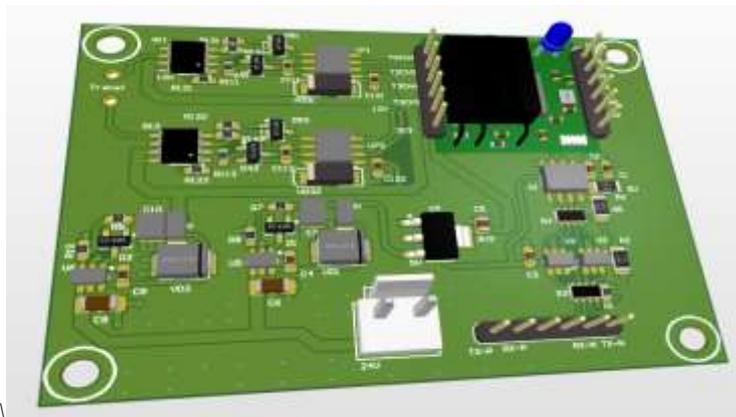


Рис. 5 3D модель блока питания на 12В

Заключение

Разрабатываемое устройство позволяет увеличить точность контроля накала при работе с рентгеновской трубкой. В перспективе использования данного устройства мы получим уменьшение габаритов, за счет упрощения схем управления, использование светодиодов позволяет не создавать дополнительную изолированную схему управления и значительно уменьшает себестоимость данного устройства.

Сейчас проект находится в разработке, однако уже первые опыты дают надежду на положительный результат.

Список литературы

1. Шмелёв В.К. Рентгеновские аппараты. Изд. 4е, перераб. М., «Энергия» 1973 г. 472 с;
2. Петрусь И.П. Гузенкова Е.А. Аспекты практического использования беспроводной оптической технологии передачи данных. Интернет журнал «Науковедение» Вып.2 март-апрель 2014 г. 10 с;

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ФПЗС С ЭЛЕКТРОННЫМ УМНОЖЕНИЕМ И ОСВЕЩЕНИЕМ С ОБРАТНОЙ СТОРОНЫ ПОДЛОЖКИ

П.С. Герций, В.С. Дюмин

АО «НПП «ЭЛАР»

Аннотация. В статье рассмотрены некоторые технологические аспекты создания матрицы ФПЗС с электронным умножением и освещением с обратной стороны подложки, предназначенной для работы в условиях низких уровней освещенности. Особое внимание уделено технологии изготовления утоненных кристаллов ФПЗС, освещаемых с обратной стороны (backside-illuminated).

Ключевые слова: матрица с обратной засветкой, backside технология, химическое утонение кремния, ФПЗС с ЭУ, электронное умножение, низкие уровни освещенности.

В условиях низких уровней освещенности (10⁻⁴-10⁻⁵ лк) чувствительность фотоматриц лимитируется шумовым сигналом, большую часть которого составляет шум выходного устройства [1]. Получение информативного изображения и распознавание объекта становятся затруднительными или просто невозможными. Для решения имеющейся проблемы был разработан ФПЗС с умножением электронов (УЭ), в котором реализовано

усиление сигнала благодаря процессам ударной ионизации в специальном регистре умножения, происходящее до считывания зарядовых пакетов в зарядочувствительном выходном устройстве. Появляется возможность увеличения отношения сигнал-шум SNR в условиях малых фотонных потоков путем регулировки напряжения на усилительных электродах регистра умножения.

Благодаря вышеописанному принципу обработки зарядовых пакетов, SNR можно увеличить лишь в несколько раз, что позволяет получить значение пороговой освещенности в районе 10-5 лк. Единственным способом дальнейшего уменьшения порогового значения освещенности является повышение квантовой эффективности матрицы. В ФПЗС с лицевой стороны матрицы квантовая эффективность лимитируется поглощением в поликремниевых электродах и отражением от многослойной электродной структуры, причем вследствие сложной структуры ячейки последний фактор не может быть эффективно минимизирован за счет применения антиотражающих покрытий. Наиболее радикальным способом повышения квантовой эффективности является создание матрицы с обратной засветкой, в которой отсутствует поглощение в поликремниевых электродах, а отражение от плоской поверхности кремния может быть сведено к минимуму за счет применения оптимизированных антиотражающих покрытий.

Для того, чтобы при обратной засветке не ухудшалась частотно-контрастная характеристика (ЧКХ) за счет диффузии сигнальных носителей в квазинейтральной области, толщина подложки должна быть уменьшена до величины не более 15–20 мкм. Для обеспечения механической прочности прибора был разработан и реализован технологический процесс адгезионного сращивания (бондинга) приборной пластины с кристаллами ФПЗС и пластины-носителя (носитель), при этом приборная пластина сращивается с носителем стороной, на которой сформированы кристаллы ФПЗС. Для осуществления технологического процесса сращивания использовалась установка (бондер) AML AWB-04. Таким образом, в полученной сэндвич-структуре пластина с кристаллами сохраняет механическую прочность, а рабочая зона матрицы защищена от механического и химического воздействия, что значительно упрощает процессы последующего механического и химического утонения.

Кристаллы ФПЗС изготавливались на кремниевых пластинах с эпитаксиальным слоем структуры P+–P, при этом толщина эпитаксиального слоя составляла около 20 мкм. Сэндвич-структуры должны быть утонены до границы эпитаксиального слоя. Это означает, что пластина утонялась более чем на 500 мкм. Такую толщину довольно быстро можно утонить механическим способом (шлифовка с последующей полировкой), но механические способы утонения не имеют селективности к эпитаксиальному слою. Поэтому приборная пластина предварительно шлифовалась до толщины около 150 мкм, а оставшаяся часть толщины пластины удалялась за счет селективного химического травления в растворе, состоявшем из смеси азотной, плавиковой и уксусной кислот. Селективность травления по отношению к слаболегированному эпитаксиальному слою обеспечивалась за счет применения метода Мураока [2,3]. Для уменьшения микрошероховатости утоненной поверхности кремния на финишной стадии травления использовался травитель, состоящий из плавиковой, азотной и уксусной кислот в таких соотношениях, при которых раствор имеет оптимальные полирующие свойства.

Так как при исполнении прибора в виде сэндвич-структуры рабочая зона матрицы получается скрытой, требуется вскрыть контактные окна к металлическим площадкам матрицы сквозь всю остаточную толщину кристалла. Для этого был разработан ряд химико-

литографических процессов, включающих в себя контактную фотолитографию с совмещением по скрытым слоям и щелочное анизотропное травление кремния. Для осуществления литографии по скрытым слоям была модернизирована установка контактной литографии ЭМ–576А. Вместо штатной оптической системы использовались две видеокамеры, оснащенные ФПЗС-матрицами с повышенной чувствительностью в ближнем ИК диапазоне, и осветитель из ИК светодиодов с длиной волны излучения около 930 нм, что позволило использовать в качестве меток совмещения металлизацию кристаллов.

Для вскрытия контактных окон был подобран состав травителя и температурный режим процесса травления. Было проведено сравнение водных растворов КОН и ТМАН (тетраметилиаммоний гидроксид) в разных концентрациях и при разных температурах. Раствор выбирался исходя из полученных данных о селективности к слою SiO₂, используемому в качестве маски для травления, скорости травления и качестве поверхности после травления. Как показали опыты, наиболее подходящим по данным параметрам оказался раствор ТМАН, имеющий высокую селективность к диоксиду кремния, достаточно большую скорость травления (около 0,8 мкм/мин) при температуре 70°C, а поверхность в процессе травления была наиболее гладкой, что снизило время финишных этапов травления.

Одной из завершающих технологических операций создания кристаллов является процесс нанесения антиотражающего покрытия. В качестве такого покрытия использовались четвертьволновые покрытия диоксида гафния HfO₂. Конкретная толщина покрытия выбиралась в зависимости от длины волны, на которой требовалось оптимизировать просветление. Пленки HfO₂ изготавливались на установке вакуумного напыления Alcatel EVA-600 методом реактивного магнетронного распыления гафниевой мишени в смеси аргона и кислорода.

В результате вышеперечисленных операций была получена сэндвич-структура, размер и толщина которой мало отличается от исходной толщины матрицы с фронтальной засветкой (~550 мкм), при этом была сохранена механическая прочность утоненной матрицы и возможность стандартных методов сборки и измерений кристалла.

В результате работы были получены работоспособные экспериментальные образцы кристаллов ФПЗС с обратной засветкой, что подтвердило правильность примененных конструктивно-технологических решений.

Список литературы

1. Казначеев С.А. Разработка телевизионного приёмника, использующего эффект внутреннего электронного умножения для повышения эффективности регистрации и исследований малофотонных изображений: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. технических наук (05.11.07) / Казначеев Сергей Александрович; Национальный исследовательский университет «МЭИ» (ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ») – Москва, 2015. – 20 с.
2. H. Muraoka et al. "Controlled Preferential Etching Technology", in Proc. of Semiconductor Silicon 1973, edited by H. R. Huff and R. R. Burgess, Princeton, N.J., Electrochemical Society, Softbound Sym. Series, p. 327-338 (1973).
3. H. Muraoka, T. Ohashi, T. Sumitomo. US Pat. 3,767,494. "Method for Manufacturing a Semiconductor Photosensitive Device". Oct. 23, 1973.

ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО РЕЖИМА ФПЗС С ВСТРОЕННЫМ РЕГИСТРОМ УМНОЖЕНИЯ

В.С. Дюмин, Н.С. ЧЕПИЛКО

АО «НПП «ЭЛАР»

Аннотация. Данная статья посвящена исследованию эффекта электронного умножения (ЭУ) в фоточувствительном приборе с зарядовой связью (ФПЗС). Продемонстрировано увеличение отношения сигнал-шум в условиях низких уровней освещенности. Проанализированы измеренные характеристики полученные путем варьирования температуры кристалла и напряжения на усилительном электроде. Выполнена оптимизация параметров рабочего режима прибора.

Ключевые слова: ФПЗС с ЭУ, электронное умножение, низкие уровни освещенности, отношение сигнал-шум, коэффициент умножения.

ФПЗС с встроенным регистром умножения, или, так называемый ФПЗС с ЭУ, – устройство, с помощью которого можно вести динамическое наблюдение местности с кадровой частотой около 24 Гц в условиях освещенности 10⁻⁴-10⁻⁵ лк. Стандартные ФПЗС не справляются с такой задачей, так как при малых фотонных потоках их чувствительность сильно ограничивается шумовым сигналом, обусловленным с одной стороны фундаментальным источником шума - дробовым шумом, с другой стороны конструкцией прибора - шумом выходного устройства. Причем шум выходного устройства является доминирующим источником при малом уровне освещенности (при условии, что кристалл поддерживается при пониженной температуре, и доля темновых токов невелика).

Принципиальная особенность ФПЗС с ЭУ заключается в наличии специального регистра умножения, встроенного между горизонтальным регистром переноса и выходным устройством. Таким образом появляется возможность усилить слабый информационный сигнал до процесса считывания, и, следовательно, вклад шума выходного устройства в общий зарядовый пакет резко сокращается. Стоит отметить, что при увеличении напряжения на усилительных электродах в регистре умножения эффективность прибора (отношение сигнал-шум SNR) возрастает, но данное высказывание справедливо только при работе в «предпробойном» состоянии, когда вероятность умножения при переносе из одного каскада умножения в другой составляет менее 1,5 % [2].

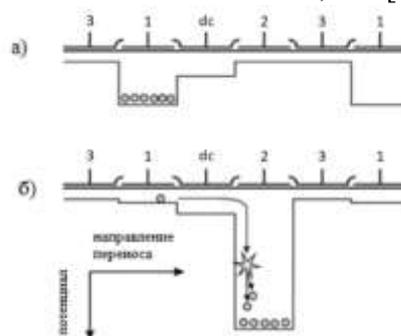


Рис. 1 Процесс умножения зарядового пакета в регистре умножения: а – на усилительный электрод подано отрицательное напряжение; б – на усилительный электрод подано большое положительное напряжение

Объектом исследования и оптимизации является ФПЗС с ЭУ, изготавливаемый на АО «НПП «ЭЛАР». Матрица прибора состоит из секции накопления и секции хранения форматами 704 элементов по горизонтали на 526 элементов по вертикали с размерами

элементов 19 на 19 мкм. Фоточувствительная часть матрицы находится в секции накопления и составляет массив 680 элементов по горизонтали на 510 элементов по вертикали. Длина горизонтального сдвигового регистра, как и длина регистра умножения, составляет 704 ячейки. Данный прибор работает при пониженной температуре. Выходное устройство двухкаскадное в виде истокового повторителя со встроенным генератором тока. Кадровая частота прибора составляет 24,8 Гц.

Процесс тактирования в каждом каскаде умножения осуществляется с помощью четырех электродов, как показано на рисунке 1. На электрод dc подается постоянное смещение (около 4 В относительно потенциала подложки), на усилительный электрод 2 – импульсы тактирования с увеличенной амплитудой (от -5 В до +30 В), на электроды 1, 3 стандартные импульсы тактирования (от -12 В до +9 В).

При различных температурах матрицы прибора (от -36 °С до 10 °С) и при освещенности поверхности матрицы $5 \cdot 10^{-5}$ лк были проведены измерения по определению зависимости SNR от коэффициента умножения G (рисунок 2). Из рисунка 2 видно, что наибольшее значение SNR достигается при коэффициенте умножения больше 10. При этом увеличение коэффициента умножения связано с подачей больших напряжений на усилительный электрод и, следовательно, с большим энергопотреблением прибора. Таким образом, оптимальный коэффициент умножения равен 10. В таком случае SNR увеличивается в 3 раза, по сравнению с первоначальным значением (без электронного умножения).

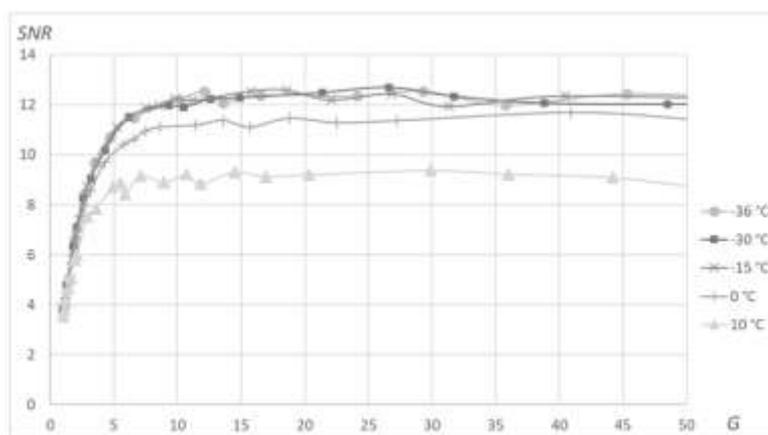


Рис. 2 Зависимость отношения сигнал-шум от коэффициента умножения при различных температурах кристалла

Также были проведены измерения зависимости отношения сигнал-шум от температуры при напряжениях на усилительном электроде 5 В, 20 В, 21 В, 22 В, которые показали, что фоточувствительную матрицу необходимо поддерживать при пониженной температуре для уменьшения темнового сигнала и, соответственно, шумов темнового тока. Другим полезным эффектом, который можно наблюдать при уменьшении температуры кристалла, является увеличение эффективности электронного умножения за счет увеличения длины свободного пробега в кремнии и, следовательно, вероятности умножения носителей заряда.

Наиболее эффективный режим работы, с точки зрения увеличения SNR, достигается при температуре кристалла ниже 0 °С. В таком случае SNR увеличивается в 2 раза, по сравнению с начальным значением (при 10 °С). При дальнейшем уменьшении температуры прирост SNR не происходит.

По полученным данным была построена графическая зависимость коэффициента умножения от напряжения на усилительном электроде (рисунок 3).

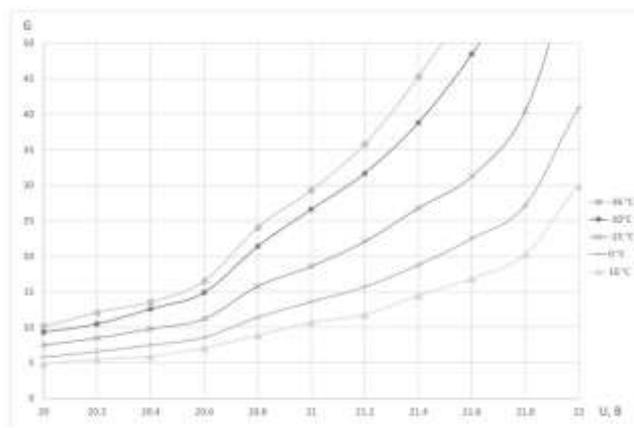


Рис. 3 Зависимость коэффициента умножения от напряжения на усилительном электроде при различных температурах кристалла

Для достижения коэффициента умножения $G = 10$ при температуре кристалла $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ следует подавать на усилительные электроды напряжение $20,7\text{ В}$. Таким образом, для оптимальной эксплуатации ФПЗС с ЭУ следует поддерживать температуру кристалла при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и подавать на усилительный электрод $20,7\text{ В}$ для электронного умножения.

Список литературы

1. Казначеев С.А. Разработка телевизионного приёмника, использующего эффект внутреннего электронного умножения для повышения эффективности регистрации и исследований малофотонных изображений: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. технических наук (05.11.07) / Казначеев Сергей Александрович; Национальный исследовательский университет «МЭИ» (ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ») – Москва, 2015. – 20 с.
2. The LLLCCD: low-light imaging without the need for an intensifier / P. Jerram, P. Pool, R. Bell [et al.] // Proc. SPIE. Sensors and Camera Systems for Scientific, Industrial, and Digital Photography Applications II. – 2001. – Vol.4306. – P. 178-186.

ФОТОТОК В СТРУКТУРАХ СО СЛОЕМ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Н.В. ЛАТУХИНА, Д.А. ЛИЗУНКОВА, И.А. ШИШКИН, А.С. ЕРОФЕЕВ

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П.Королева

Аннотация. Объектом исследования являются многослойные фоточувствительные структуры с рабочим слоем пористого кремния. Цель работы заключается в исследовании влияния рельефа поверхности пористого слоя на сбор генерированных излучением носителей заряда. Были изучены ампер-ваттные и спектральные характеристики многослойных фоточувствительных структур с рабочим слоем пористого кремния, созданного на поверхности монокристаллических пластин кремния с различной обработкой поверхности

Ключевые слова: фототок, солнечный элемент, пористый кремний.

Многослойные структуры на основе пористого кремния перспективны для солнечных элементов на кремниевой подложке, так как применение подобных структур позволяет заметно повысить их КПД [1]. Кремний продолжает оставаться главным материалом фотовольтаической солнечной энергетики, что обусловлено широкой распространенностью исходного сырья и развитой технологией изготовления самого материала и приборов на его основе, что обеспечивает существенно меньшую стоимость

кремниевых солнечных элементов по сравнению с аналогичными устройствами на основе материалов $A_{1-x}B_xV_5$. Поэтому актуальной проблемой кремниевых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) является повышение их КПД. Применение нанокристаллического кремния позволяет это сделать за счет расширения области спектральной чувствительности ФЭП в более коротковолновую часть спектра солнечного излучения по сравнению с традиционными кремниевыми ФЭП [2].

Эффективной системой нанокристаллов кремния может быть слой пористого кремния (ПК), так как стенки пор представляют собой неупорядоченную систему квантовых ям, нитей и квантовых точек различного размера [3]. Наличие этих квантово-размерных образований обеспечивает высокую чувствительность пористого кремния в коротковолновой части спектра, вплоть до ультрафиолетовой его части, к тому же, благодаря развитой системе пор, площадь поглощающей поверхности фотоприемника значительно увеличивается. Однако существует ряд проблем, которые препятствуют широкому использованию пористого кремния в ФЭП. Это низкая воспроизводимость результатов из-за неконтролируемых факторов технологического процесса, нестабильность параметров ПК из-за остающегося в его порах реактива, а также высокое электрическое сопротивление ПК.

Решением этих проблем может быть создание пористого слоя локально на поверхности с затравками порообразования, а также использование стабилизирующих покрытий. Таким покрытием может быть слой карбида кремния или диэлектрические пленки соединений редкоземельных элементов.

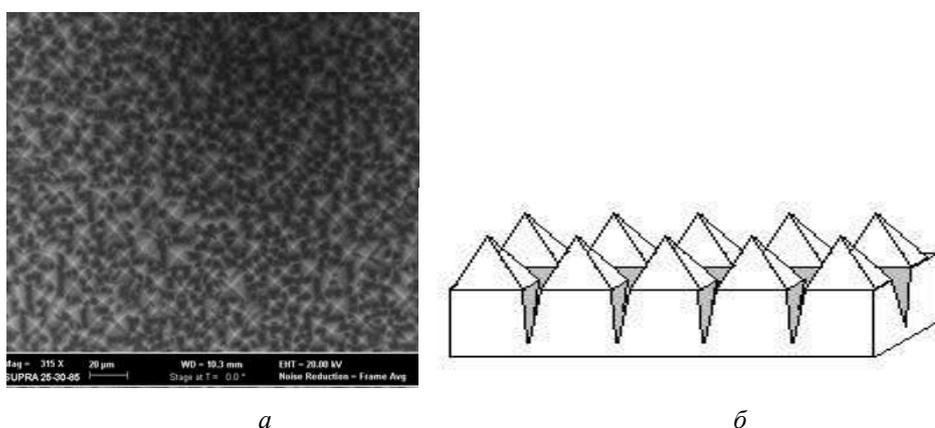


Рис.1. (а) РЭМ-изображение текстурированной поверхности с пористым слоем (б) схема образования щелевидных пор на текстурированной поверхности

В данной работе для создания фоточувствительных структур использовались монокристаллические пластины кремния с р-п переходом и разной обработкой рабочей поверхности: текстурированной, шлифованной или полированной. Текстурированная поверхность имела микрорельеф в виде правильных четырехугольных пирамид (рис.1). Во время анодного травления такой поверхности порообразование начинается в местах углубления микрорельефа, далее пора растет вглубь кремниевого электрода. Таким образом можно получить отдельно стоящие колонны вертикальных диодов, отделенных друг от друга высокоомными областями пористого кремния (темные области на рис.1). Затем на рабочую поверхность наносились контакты и диэлектрическое, полупроводниковое или проводящее покрытие. В качестве диэлектрического использовались пленки фторида диспрозия, полупроводникового - сульфида цинка, проводящего – сплава оксидов индия и олова (ИТО)

Исследования включали измерение люкс-амперных и спектральных характеристик и квантовой эффективности образцов (рис. 2). Для исследования фоточувствительности структур проводились измерения зависимости фототока от уровня освещенности рабочей поверхности структуры белым светом от лампы накаливания, имеющей спектр излучения, наиболее близкий к солнечному.

На рис. 2 приведены люкс-амперные характеристики полученных образцов фоточувствительных структур с пористым слоем в сравнении с характеристикой структуры без пористого слоя. Из рисунка видно, что величина фототока структур с пористым слоем превышает величину фототока структур без пористого слоя в несколько раз при одинаковых значениях освещенности

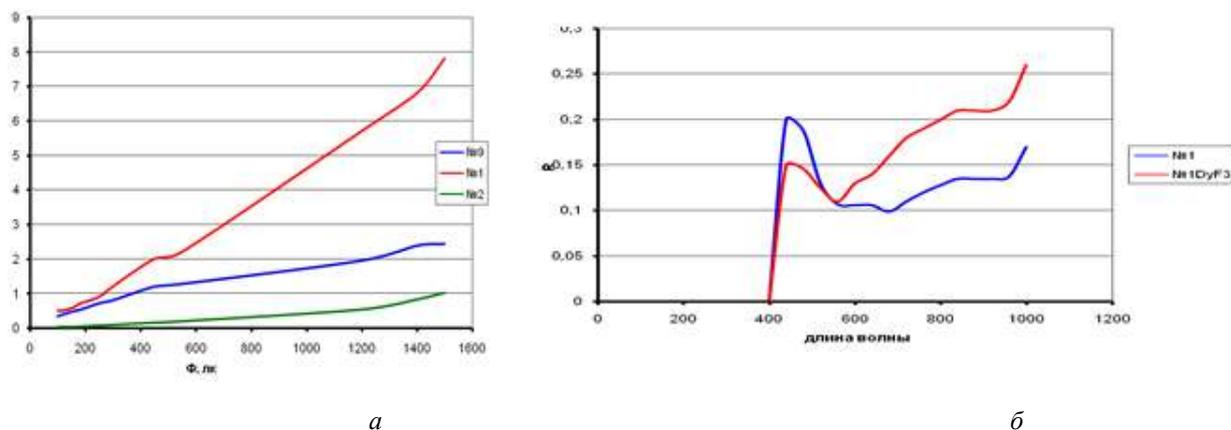


Рис.2. Люкс-амперные (а) и спектральные (б) характеристики образцов фоточувствительных структур: и №1 – с пористым слоем, №2 – без пористого слоя, №9 с пористым слоем и покрытием из фторида диспрозия.

Для исследования спектральных зависимостей фоточувствительности структур проводилось измерение фототока при освещении рабочей поверхности образца монохроматическим светом известной мощности. Фоточувствительность R рассчитывалась как отношение фототока I_{ph} (в мкА) к мощности падающего излучения P (в Вт):

$$R = \frac{I_{ph}}{P}, \quad (1)$$

На рис. 2,б приведены спектральные характеристики образцов структур без покрытия и с покрытием из фторида диспрозия. Видно, что при небольшом снижении фоточувствительности структуры в коротковолновой части спектра нанесение пленки фторида диспрозия значительно увеличивает ее длинноволновой части

Хороший эффект оказывает также нанесение на рабочую поверхность проводящего прозрачного покрытия ИТО, заметно увеличивающее квантовую эффективность. На рис. 3 приведены спектральные характеристики квантовой эффективности образцов с пористым слоем, с покрытием ИТО и без него. Видно, что нанесение проводящего покрытия значительно увеличивает квантовую эффективность в длинноволновой части спектра. Это объясняется тем, что в пористом слое сбор на контактах генерированных светом вблизи поверхности носителей заряда затруднен из-за наличия в порах непроводящей среды. Это подтверждает опыт по локальному освещению поверхности пористой структуры. На поверхности создавался полосковый контакт, который освещался белым светом через раздвижную диафрагму, позволяющую изменять освещаемую площадь. На рис.4 приведены зависимости фототока от расстояния от края контакта до края диафрагмы. Из

рисунков видно, что на текстурированной поверхности, где пирамидки отделены друг от друга шелевидными порами, сбор фотоносителей с расстояния более 10 мм не осуществляется, т.к. фототок не увеличивается. Для полированной поверхности такого эффекта не наблюдается вплоть до расстояния в 2 мм.

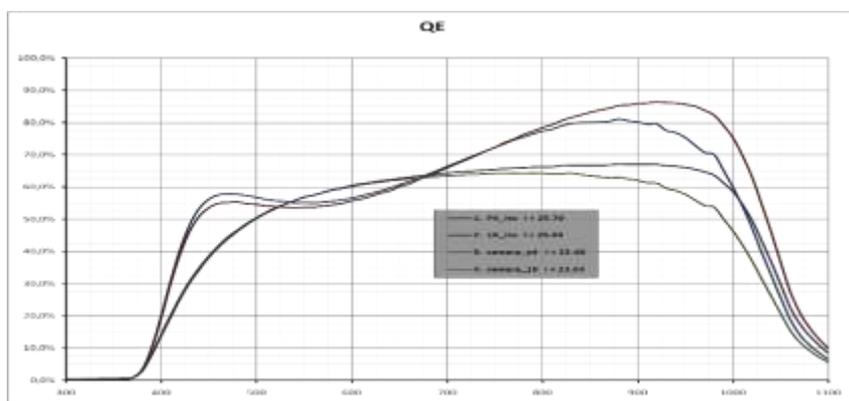


Рис. 3. Спектральные характеристики квантовой эффективности образцов с пористым слоем, с покрытием ITO и без него

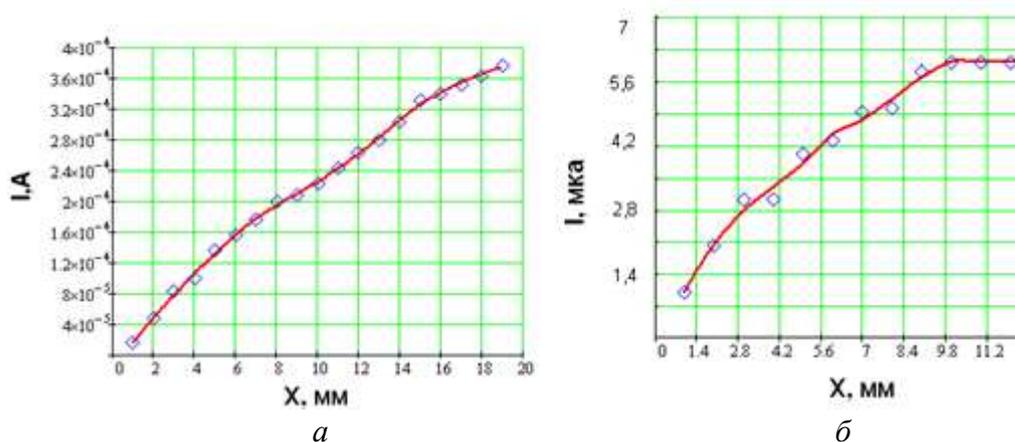


Рис. 4. Зависимости фототока от расстояния от края контакта до края диафрагмы для образцов с полированной (а) и текстурированной (б) поверхностью

Из приведенных результатов видно, что использование многослойных структур с пористым слоем и различными покрытиями позволяет создать фоточувствительные структуры с достаточно высокими фотоэлектрическими параметрами, которыми можно управлять, меняя режимы изготовления.

Таким образом, можно сделать вывод, что применение в конструкции ФЭП на кремниевой подложке слоев пористого нанокристаллического кремния, перспективно для повышения его эффективности. В то же время технология изготовления таких структур не сильно отличается от традиционной технологии изготовления кремниевых ФЭП, сохраняя ее очевидные преимущества: доступность сырья, экономичность, экологичность, безопасность, развитая индустрия производства.

Список литературы

1. Latukhina N V. // Procedia Engineering, T. 104, 2015, 157-161;
2. N. V. Latukhina, etc. // Photonics Russia, 2018, V.12, No.5. P 508 – 513;
3. С.П. Зимин /СОЖ. – 2004. - № 1.-С. 101-107.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАМЯТИ НА ОСНОВЕ РЕЗИСТИВНОЙ ЯЧЕЙКИ

Д.Д. КАЛЯЗИН, А.О. ГАСНИКОВ, В.В. ТРУШЛЯКОВА

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

Аннотация. Статья посвящена анализу характеристик резистивной памяти. Рассмотрен принцип функционирования ячеек, проведено сравнение с существующими элементами хранения информации и проанализированы перспективы применения в современной электронике.

Ключевые слова: память, ReRAM, мемристор

ReRAM (Resistive random-access memory) – тип энергонезависимой памяти, основанной на эффекте обратимого изменения сопротивления ячейки при пропускании через неё электрического тока (мемристивный эффект).

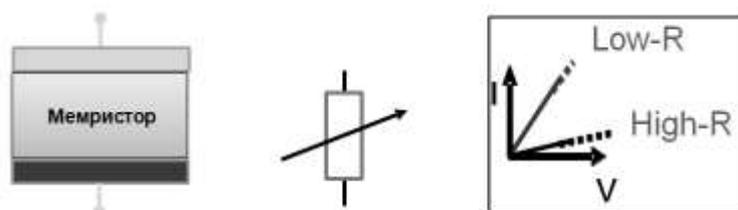


Рис. 1. Мемристор

Таким образом, ячейка может находиться в состоянии с высоким (High-R) и низким (Low-R) сопротивлением (рис. 1). Считывание данных осуществляется путем измерения сопротивления ячейки по значению протекающего через неё тока при подаче электрического потенциала на электроды.

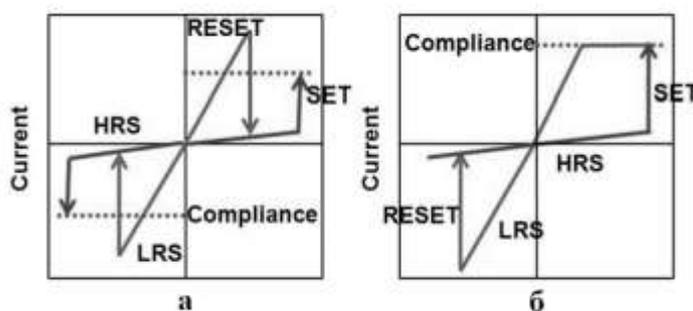


Рис. 2. Вольтамперная характеристика ячейки: (а) – униполярная ячейка; (б) – биполярная ячейка

Различают два основных типа переключения: биполярный и униполярный (рис. 2). При биполярном переключении переход из состояния с высоким сопротивлением в низкое происходит при подаче напряжения разной полярности. В униполярном наоборот используется напряжение одной полярности.

Структура элементарной ячейки представляет собой два электрода и активный слой между ними. В качестве материалов активного слоя чаще всего используют халькогениды, оксиды металлов и твердые электролиты. Существенная трудность в выборе материала связана с возможностью их внедрения в технологию производства и подбором электродов.

Основной теорией, объясняющей возникновение мемристивного эффекта, является теория филаментов (нитей). При приложении напряжения в активном слое образуется пучок нитеобразных проводящих каналов (рис. 3). Причем при переключении может быть

сформировано несколько тонких нитей, и только некоторые из них находятся в проводящем состоянии.

Установлено, что филаментная модель переключения мемристора на основе твердого электролита имеет отличную возможность масштабируемости. Это связано с селективным характером возникновения проводящих каналов между электродами вследствие приложенного потенциала.

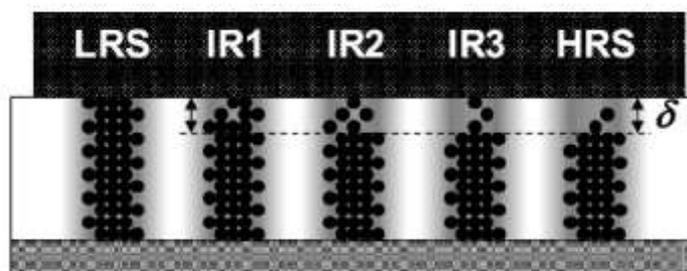


Рис.3. Филаментная модель резистивного переключения

Наличие экспериментальных данных, подтверждающих локальность резистивного переключения, стимулировало в научном сообществе в дополнение к механизму изменения валентности материала диэлектрика по всей площади структуры разработку модели переключения на основе образования локальных проводящих каналов. Так, принимая во внимание важность генерации кислородных вакансий для процессов резистивного переключения, была предложена модель резистивного переключения, объясняющая, в том числе, и возможность получения целого набора промежуточных сопротивлений (IR1-IR3 на рис. 3) структуры в зависимости от прикладываемого к ней напряжения (собственно мемристивный эффект).

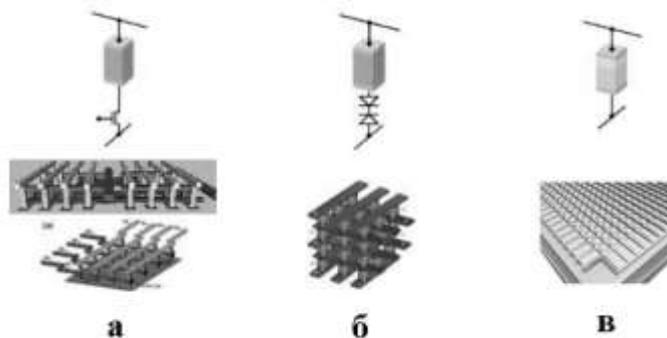


Рис. 4. Конфигурации памяти ReRAM: (а) – с управляющим транзистором, (б) – с управляющим диодом, (в) – без управляющего элемента

ReRAM память представляет собой подложку, состоящую из множества нижних электродов, перпендикулярных им верхних электродов и активного слоя между ними (рис. 4).

Ячейки памяти могут быть соединены с линиями данных в кристалле тремя способами: напрямую, через диоды (1D1R) и через транзисторы (1T1R). Диоды и транзисторы добавляются для ограничения токов утечки, которые возникают из-за разницы состояний (уровней проводимости) ячеек в строке или столбце. Однако наличие дополнительных управляющих элементов увеличивает потребление энергии и увеличивает площадь, занимаемую ячейкой на кристалле.

Вся эта конструкция образует классическую матрицу со строками и столбцами (и слоями, для многослойной памяти). Управление каждой конкретной ячейкой происходит при приложении напряжения к определенному столбцу и определенной строке.

Данная технология памяти позволяет объединить достоинства традиционных видов памяти: это и высокая скорость работы, и побитовый доступ, и сохранность информации при пропадании напряжения, и долговечность, и отсутствие необходимости очистки ячейки перед записью в нее новых данных.

Перспективные характеристики ReRAM наиболее заметны в сравнении с популярной Flash-памятью.

Таблица 1

	Flash-память		Прототип ячеек ReRAM
	NOR	NAND	Результат
Размер элемента, F	90 нм	22 нм	80-450 нм
Напряжение записи	10 В	15 В	0,75-2 В
Напряжение чтения	1,8 В	1,8 В	0,1-0,5 В
Скорость записи	10 мс -1 мкс	100 мкс	< 50 нс
Число циклов перезаписи	10^5	10^4	$>10^5$

Резистивная память хорошо подходит для длительного хранения больших массивов данных. Ток переключения составляет менее 10 мкА, что позволяет значительно снизить энергопотребление систем на резистивной основе. Также ReRAM вполне может быть реализована в качестве оперативной памяти, что обуславливается высокой скоростью записи данных.

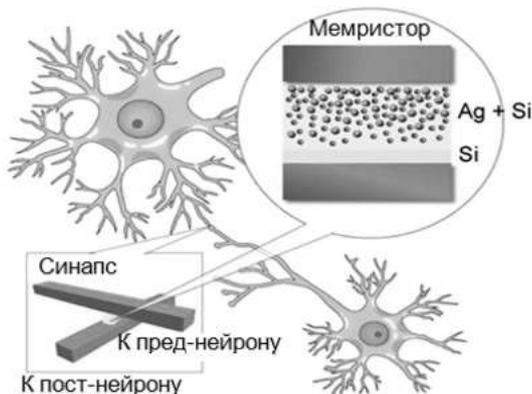


Рис. 5. Использование мемристора в качестве синапса

ReRAM или мемристор могут использоваться не только для хранения бинарных данных. Исследования показывают, что возможна запись промежуточных значений сопротивления. Этот факт обуславливает применение мемристоров в нейронных сетях. Искусственные нейронные сети, которые в настоящий момент активно разрабатываются, имеют гибридную аналогоцифровую архитектуру. В данном случае двухполюсные мемристоры коммутационной матрицы, образованные в точках схождения проводов, соединяют пресинаптические и постсинаптические нейроны, построенные на полупроводниковых элементах. Нейроны изготавливают на основе обычных полевых транзисторов, а роль синапса играет мемристор (рис. 5).

Сейчас ведутся исследования по применению ReRAM в системах машинного обучения на базе нейронных сетей, которые предлагают Facebook, Google и ряд других компаний.

ReRAM имеет большие перспективы в масштабировании ячеек и увеличении плотности их расположения на кристалле. Уже на сегодняшний день по плотности массивов данных технология ReRAM превосходит другие типы памяти. Также для данного типа памяти характерно большое количество циклов запись/стирание и высокая устойчивость к деградации. Ячейка может сохранять свое состояние на протяжении 20 лет.

Имея достойные характеристики как памяти, ReRAM может найти свое применение : в искусственных нейронных сетях, в гибкой электронике, в больших массивах данных с побитовым доступом, в вычислительной технике (замена DRAM и SRAM), в ракетно-космической промышленности благодаря своей устойчивости к неблагоприятным внешним воздействиям.

Список литературы

1. Chen A., Hutchby J., Zhirnov V., Bourianoff G. Emerging nanoelectronic devices. – Wiley, 2015. – P. 5.
2. Chua L.O. Resistance switching memories are memristors // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 102. – No. 4. – P. 765–783.
3. Chua L.O. Memristor – the missing circuit element // IEEE Trans. Circuit Theory. – 1971. – Vol. 18. – No. 5. – P. 507–519.
4. Strukov D., Snider G., Duncan R. The missing memristor found // Nature. – 2018. – Vol. 453. – P. 80.
5. Conference papers of Flash memory summit (Santa Clara, 2015). – 2015. – URL: https://www.flashmemorysummit.com/English/Conference/Proceedings_Chrono.html (дата обращения: 15.04.2019).
6. Qureshi M.K., Srinivasan V., Rivers J.A. Scalable high performance main Memory system using phasechange memory technology // ISCA'09 (Austin, Texas, USA, 2017) – P. 24–33.
7. Beneventi G.B. Characterization and modeling of phase-change memories. – LAMBERT Academic Publishing. – 2012. – P. 1–109.
8. Белов А.Н., Перевалов А.А., Шевяков В.И. Мемристорные структуры для микро- и нанoeлектроники. Физика и технология. Обзор // Изв. вузов. Электроника. – 2017. – Т. 22.

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ВВЕДЕННЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ВОЛОКНОМ

С.А. ЛЕУХИН^{1,2}, Н.В. СОННОВ^{1,2}, А.С. МИГНЕНКО^{1,2}

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

²ОАО «Завод Магнетон»

Аннотация. В работе рассмотрено влияние полимерного волокна на поглощающие свойства одно- и многослойных радиопоглощающих материалов при его введении в диэлектрическую матрицу поглотителей. Представлены частотные зависимости коэффициента отражения в диапазоне частот от 3 до 12 ГГц.

Ключевые слова: многослойные радиопоглощающие материалы, поглотители электромагнитных волн, измерение коэффициента отражения, волноводный метод.

Проблема защиты технических и биологических объектов от вредного электромагнитного излучения (ЭМИ) становится все более актуальной в связи с развитием СВЧ-электроники и радиотехники [1]. Одним из способов решения данной проблемы является применение многослойных радиопоглощающих материалов (РПМ). При реализации РПМ основными задачами являются расширение рабочего диапазона частот и увеличение поглощающих свойств.

Целью работы являлось исследование влияния введения полимерного микроволокна в диэлектрическую матрицу поглотителя на поглощающие свойства одно- и многослойных РПМ.

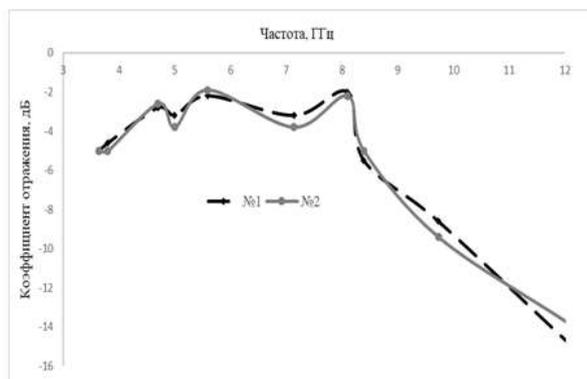


Рис. 1. Частотные зависимости коэффициента отражения однослойных РПМ с толщиной 1 мм и массовой долей наполнителя 80 %: 1 – образец без микроволокна, 2 – образец с микроволокном.

Для исследования использовались образцы РПМ прямоугольной формы с размерами 75,8x38,3 мм, толщиной 1 мм. В качестве наполнителя в РПМ применялось карбонильное железо (КЖ) марки Р-20 (ГОСТ 13610-79), а в качестве связующего был выбран хлорированный полиэтилен марки СРЕ135А. Было изготовлено 2 партии образцов по 3 шт. с массовой долей наполнителя 70/80/90% по одному на каждый % наполнения. Также во вторую партию за счет уменьшения % связующего было добавлено полимерное микроволокно.

Многослойные образцы РПМ были изготовлены путем соединения образцов с толщиной 1 мм таким образом, что концентрация наполнителя постепенно увеличивалась по направлению проникновения ЭМИ в толщу материала.

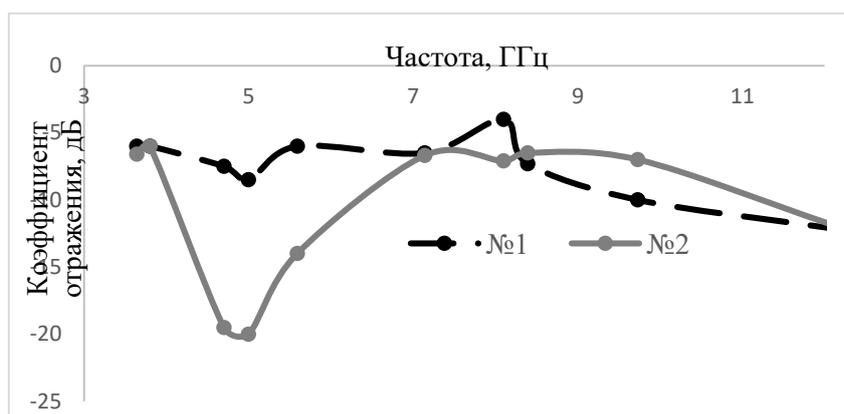


Рис. 2. Частотные зависимости коэффициента отражения многослойных РПМ с толщиной 3 мм: 1 – образец без микроволокна; 2 – образец, содержащий микроволокно

Измерение коэффициента отражения проводилось волноводным методом на панорамных измерителях КСВН. Результаты измерений представлены на рисунках 1 и 2.

Эксперимент показал, что введение полимерного микроволокна позволяет увеличить поглощающие свойства РПМ. Причиной этого является уменьшение волнового сопротивления при введении волокна, что позволяет достичь лучшего согласования с импедансом свободного пространства [2,4]. Также было подтверждено преимущество многослойных РПМ над однослойными, что соответствует данным, приведенным в работе [1,3].

В ходе работы было проведено исследование влияния введения полимерного микроволокна в диэлектрическую матрицу поглотителя на поглощающие свойства одно- и многослойных РПМ и выявлено положительное влияние микроволокна на поглощающие свойства.

Список литературы

1. Латыпова А. Ф., Калинин Ю. Е. Анализ перспективных радиопоглощающих материалов // Вестник ВГТУ. — 2012. — №6. — С. 70–76;
2. А.С. Мигненко Создание гибких радиопоглощающих материалов и изделий на их основе. // VI НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «НАУКА НАСТОЯЩЕГО И БУДУЩЕГО» ДЛЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ. Сборник материалов конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2018. 613-614 с;
3. С.А. Леухин, А.Е. Щербаков, А.В Черкашин Многослойные композиционные поглотители электромагнитных волн с распределенной неоднородностью. // Электронный журнал «Электроника и микроэлектроника СВЧ», 2018. С. 143–147;
4. Л.М. Лыньков, В.А. Богуш, Т.В. Борботько, Е.А. Украинец, Н.В. Колбун Новые материалы для экранов электромагнитного излучения // Доклады БГУИР.

ФОРМИРОВАНИЕ ДВУХСЛОЙНЫХ СТРУКТУР CU/AG ДЛЯ УСТРОЙСТВ ГИБКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

А.В. ПУДОВА, И.В. МАНДРИК, В.А. НИКОНОВА, В.А. СТАРЦЕВ,
П.В. АФАНАСЬЕВ, О.С. БОХОВ

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

Аннотация. Сформированы двухслойные структуры Cu/Ag на гибких подложках методом высокоразрешающей каплеструйной печати серебряных наночастиц с последующим химическим меднением. Исследованы толщина слоя меди и удельное поверхностное электрическое сопротивление двухслойных структур в зависимости от параметров химического осаждения меди и от геометрических размеров слоя серебра.

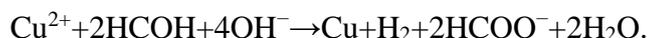
Ключевые слова: Каплеструйная печать, InkJet, наночастицы серебра, химическое меднение, electroless deposition (ELD), микрокристаллические слои, структуры Cu/Ag.

Двухслойные структуры Cu/Ag применяются в устройствах гибкой печатной электроники при формировании токопроводящих дорожек, планарных пассивных электронных компонентов и др.

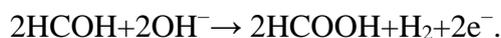
Целью работы было создание двухслойных структур для устройств гибкой печатной электроники с применением технологии высокоразрешающей каплеструйной печати.

Технология InkJet (каплеструйной печати) обеспечивает создание токопроводящих слоев серебра и других материалов, таких как золото, медь, никель и др. [1–3] Химическое осаждение меди (химическое меднение) позволяет формировать конформный слой меди развитой топологии на любые подложки, в том числе сложного рельефа. Серебряный слой, сформированный методом высокоразрешающей каплеструйной печати, может выступать в качестве каталитического затравочного элемента для химического осаждения меди без дополнительных покрытий [4], что делает сочетание этих методов технологически и экономически выгодным. Химическое осаждение меди на серебряный слой позволяет создавать металлические межсоединения с удельным сопротивлением, намного меньшим, чем у печатных серебряных линий.

Основная катодная реакция восстановления меди может быть представлена уравнением:



Анодная реакция заключается в окислении формальдегида:



Обе реакции протекают на поверхности меди.

Химическое меднение слоев серебра проводилось с применением растворов быстрого действия и медленного действия. Варьируемыми параметрами нанесения медного слоя были: продолжительность процесса осаждения и концентрация реагентов раствора меднения.

Эксперименты по формированию слоя меди проводились в химической ванне в вытяжном шкафу. Слой меди формировался с использованием щелочного раствора, содержащего соль двухвалентной меди, восстановитель (формалин), щелочь для поддержания оптимальной величины pH, комплексообразователь и стабилизаторы.

На рисунке 1 представлено РЭМ-изображение, полученное при исследовании сформированной двухслойной структуры Cu/Ag на FIB-станции. Видно, что слой серебра имеет пористую структуру, а структура слоя меди близка к сплошной. В течение 5 мин на слое серебра сформировался однородный и непористый слой меди, толщина которого более 1 мкм.

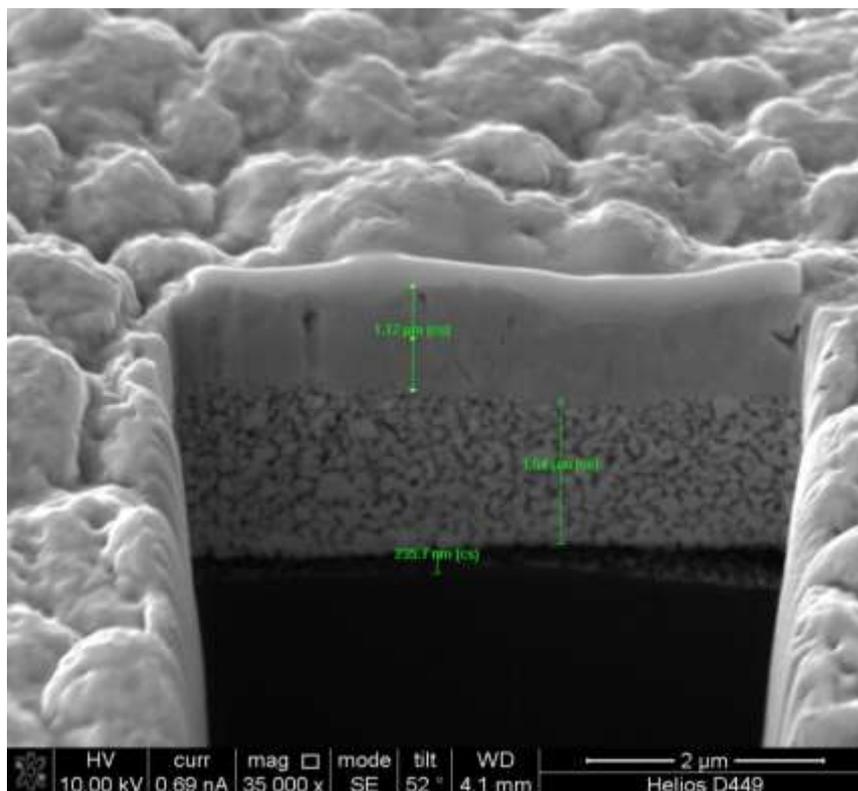


Рис. 1. FIB-изображение образца после химического осаждения меди в течение 5 мин

Зависимость толщины слоя меди от продолжительности процесса была исследована погружением серебряных слоев в растворы быстрого и медленного действия в течение 1–15 мин. Толщины полученных структур были определены при помощи оптического микроскопа высокого разрешения NYROX 7700.

Была исследована зависимость электрического сопротивления образцов от параметров химического осаждения меди, а именно концентраций растворов меднения и времени осаждения. На рисунке 2 представлен график зависимости поверхностного сопротивления структур от времени осаждения с использованием растворов медленного и быстрого действия (раствор 1 и 2 соответственно), а на рисунке 3 — график зависимости удельного сопротивления двухслойных структур от времени осаждения в сравнении с эталонным (удельное сопротивление меди).

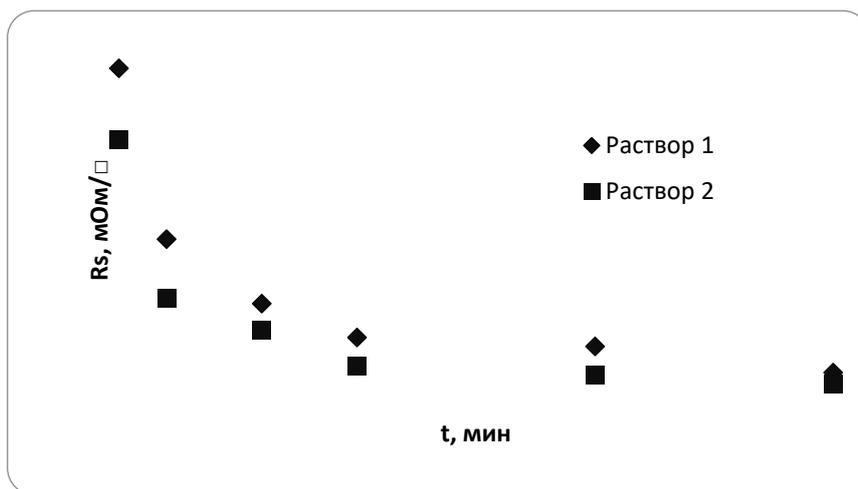


Рис. 2. Зависимость поверхностного сопротивления от продолжительности процесса

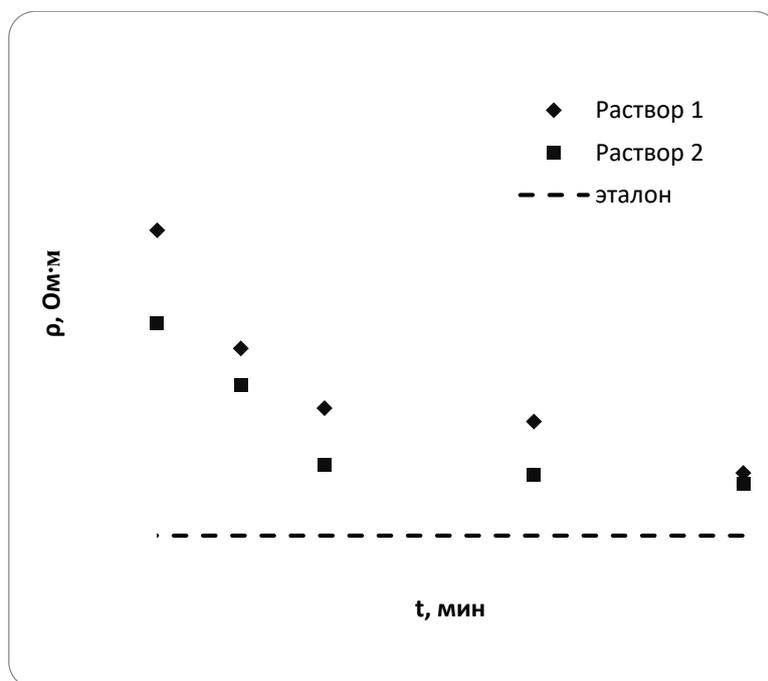


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления двухслойных структур Cu/Ag от времени осаждения

При обработке серебряных слоев серебра, сформированных методом капле струйного нанесения вещества, раствором химического меднения, медь осаждается на поверхностные серебряные частицы и проникает в поры, выходящие на поверхность слоя. В результате этого процесса поверхность пористого слоя становится сплошной, что приводит к резкому уменьшению электрического сопротивления в начале процесса (первые 2–3 минуты) осаждения меди. При дальнейшей выдержке серебряных слоев в растворе меднения

толщина медного слоя растет тем быстрее, чем выше концентрация соли меди в растворе. Как следствие, сопротивление структуры уменьшается обратно пропорционально толщине слоя меди [5]. Процесс меднения лимитирован концентрацией реагентов в растворе: при истощении восстанавливающих компонентов рост слоя меди прекращается. Максимальная толщина слоя меди, полученного в ходе экспериментов составила 3,4 мкм, сопротивление полученной структуры Cu/Ag составило 5,7 мОм/□.

Исследования показали, что химическое осаждение меди на слои из наночастиц серебра, сформированные методом высокоразрешающей каплеструйной печати, позволяет значительно снизить поверхностное сопротивление образцов, а именно более чем в 5 раз при подборе оптимальных параметров осаждения.

Было обнаружено, что поверхностное сопротивление образцов резко уменьшается с начала процесса осаждения, когда медь начинает заполнять поверхностные поры слоя серебра, тем самым сглаживая поверхность пористого серебра. После заполнения пор удельное сопротивление уменьшается с ростом толщины слоя меди. При увеличении времени осаждения удельное сопротивление сформированных структур Cu/Ag асимптотически приближается к удельному сопротивлению объемных материалов.

Список литературы

1. Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics / A. Kamyshny, J. Steinke, S. Magdassi // The Open Applied Physics Journal – Vol. 4 – 2011. – p.19 – 36;
2. Nanomaterials for 2D and 3D printing / Edited by S. Magdassi, A. Kamyshny – Wiley-VCH, 2017. – 353 p;
3. Fundamentals of Inkjet Printing. The Science of Inkjet and Droplets / Edited by S. D. Hoath – Wiley-VCH, 2016. – 473 p;
4. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий / С. А. Вишенков – М. : «Машиностроение», 1975 – 312 с;
5. Пасынков, В. В. Материалы электронной техники / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – СПб. : Лань, 2001. – 368 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Д.Ю. Попов

Поволжский государственный технологический университет «ПГТУ»

Аннотация. Статья посвящена исследованию контактных явлений между тонкими пленками из разных металлов. Тонкие плёнки в работе были получены методом магнетронного распыления. Данная работа актуальна, потому что тонкоплёночная электроника занимает всё больше места в мире, но в литературе достаточно мало информации о том, как проявляются контактные явления в плёнках толщиной менее 1 мкм. В статье представлены технологические режимы получения контакта между тонкими плёнками титана и хрома. Были проведены исследования температурной зависимости ЭДС, возникающей между этими контактами.

Ключевые слова: тонкие плёнки, контактная разность потенциалов, магнетронное распыление

На данный момент проведено большое количество исследований объемных контактов металлов, снято большое количество зависимостей и многое изучено, но в тонких плёнках свойства материалов изменяются – это называется размерным эффектом. В настоящий момент контактные явления металлов в тонких плёнках мало изучены и представляют научный интерес. Метод магнетронного распыления активно развивается и завоевывает все

большее распространение в производстве. Данный метод позволяет получать ортогонально ориентированные волокнистые структуры которые имеют отличные от объемных свойства[1]. Данная работа является актуальной, потому что значительно место в современном мире занимает тонкоплёночная электроника.

Целью данной научной работы является получение и исследование влияния температуры на тонкоплёночный контакт двух металлов. Для реализации цели необходимо разработать технологию получения этого контакта и провести измерения.

Для исследования влияния температуры на контактные явления тонких плёнок было решено получать контакт тонких плёнок титана и хрома, так как они имеют большую разницу в работе выхода[2]. На свойства получаемых плёнок оказывают влияние структурные дефекты плёнки (дефекты в кристаллитах, пористость, размер кристаллитов, внутренние микронапряжения).

Напыление производилось при технологических параметрах, которые приведены в таблице 1. В качестве материала подложки использовалось стекло. Для того чтобы получить контакт при напылении были использованы маски из термостойких материалов

Таблица 1

Параметры технологического режима напыления плёнок	Виды плёнок	
	Cr	Ti
Время напыления, t мин.	10	40
Температура нагревателя, Tн, °C	100	100
Ток, А	8	7
Напряжение, В	450	365
Концентрация аргона, Ar, %	100	100
Давление, P, Па	0,5	1

У полученной плёнки были измерены такие параметры как толщина и температурные зависимости ЭДС, которые представлены на рис. 1. Толщина для пленки хрома составила 216 нм а для плёнки титана 324 нм.

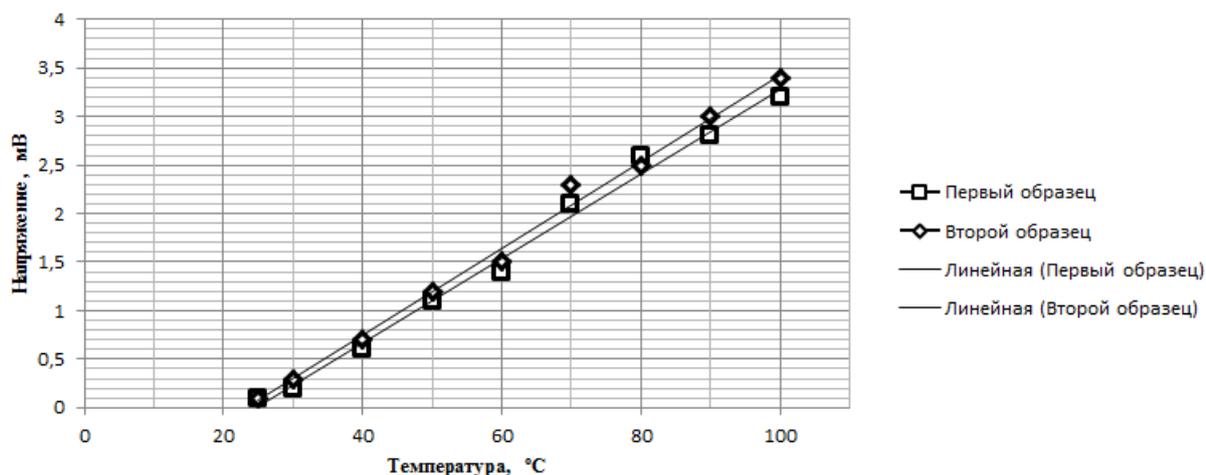


Рис. 1. Температурные зависимости ЭДС

Полученная линейная зависимость контактной ЭДС от температуры позволяет использовать их в качестве тонкоплёночной термопары для контроля температурного

режима в микросхемах. Особенно актуальны такие термопары в гибридных высокомоощных СВЧ микросхемах, так как технология формирования такой структуры практически не усложняет процесс производства.

Список литературы

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнология. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
2. Периодическая система Д.И. Менделеева свойства металлов [Электронный ресурс]. URL: http://femto.com.ua/articles/part_1/2241.html (Дата обращения 17.04.19)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУР СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК / ПОЛУПРОВОДНИК НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

Г.А. Коноплев¹, Н.В. Мухин, Э.К. Фазалова²

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

Аннотация. The photoelectric properties of lead zirconate-titanate / copper oxide (PZT/CuO) heterostructures under irradiation with different wavelengths in the visible and near IR spectral regions are investigated. The structures were fabricated by RF magnetron sputtering of copper oxide on the surface of pre-polarized ferroelectric ceramics; the direction of polarization was parallel with the film plane. Measurements of the photocurrent in the short circuit mode revealed the presence of the photovoltaic effect, the spectral dependence of the photocurrent is consistent with the optical absorption spectrum of copper oxide. It was shown that PZT/CuO heterostructures potentially could be used in solar photovoltaics.

Ключевые слова: lead zirconate-titanate, copper oxide, photovoltaic effect, ferroelectric-semiconductor structures

Введение

Уже многие десятилетия основным сырьем для производства солнечных элементов является кремний [1]. Он считается монополистом из-за своих хороших электрофизических свойств, широкого распространения и, соответственно, дешевизны. Однако в поисках альтернативных перспективных материалов исследователи рассматривали и оксиды металлов (например, оксид меди (I) и (II), оксид цинка и другие). Cu₂O и CuO имеют неплохие шансы на будущее в качестве активного слоя солнечного элемента (СЭ) из-за широкого распространения на Земле, относительной дешевизны и хорошего согласования спектра поглощения со спектром излучения Солнца (ширина запрещенной зоны колеблется в диапазоне от 1,2 до 2,2 эВ) [2]. Кроме того, они являются нетоксичными материалами, а их теоретическая эффективность преобразования солнечной в электрическую энергию может достигать 18 % [2,3].

К существенным недостаткам оксида меди как материала для фотоэлектрических преобразователей можно отнести высокую степень дефектности и, как следствие, большие сложности при формировании электронно-дырочных переходов. В качестве решения данной проблемы в [3] было предложено использовать гетероструктуру сегнетоэлектрик/полупроводник на основе цирконата-титаната свинца и оксида меди (PZT / CuO), где фото генерация носителей заряда происходит в слое оксида меди, а их последующее разделение обеспечивается электрическим полем, возникающим за счет сегнетоэлектрической поляризации PZT.

Исследуемые структуры сегнетоэлектрик-полупроводник

Методом ВЧ магнетронного распыления тонкие пленки оксида меди осаждались на подложки из предварительно поляризованной сегнетокерамики PZT. Были изготовлены образцы гетероструктур PZT / CuO с различной толщиной фоточувствительной пленки оксида меди 25, 50 и 100 нм при давлении кислорода в камере $1 \cdot 10^{-2}$ Па и $2.5 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. На поверхность пленок наносились планарные электроды с зазором 0,5 мм.

В идентичных технологических режимах были изготовлены образцы пленок оксида меди на стеклянных подложках для последующего исследования их оптических характеристик.

Важной особенностью исследованных структур являлся тот факт, что сегнетоэлектрик был заполяризован в плоскости контакта с полупроводником.

Исследование оптических характеристик пленок оксида меди

Были измерены спектры отражения R_λ и пропускания T_λ пленок оксида меди CuO толщиной $d = 100$ нм, полученной методом ВЧ магнетронного распыления на стеклянной подложке. Измерения проводились на спектрофотометре быстрого сканирования AvaSpec-2048 в видимой области спектра 400...1000 нм с использованием оптоволоконного модуля для измерения спектров отражения. В качестве эталона сравнения при измерении спектров пропускания использовался воздух, при измерении спектров отражения – алюминированное зеркало. На полученных спектрах вблизи длины волны 700 нм наблюдался край собственного поглощения, в области больших длин волн – чередование максимумов и минимумов обусловленных интерференцией излучения, отраженного от верхней и нижней сторон пленки.

В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера из спектров пропускания и отражения был рассчитан спектральный показатель поглощения материала α_λ и спектральная зависимость глубины проникновения излучения в пленку $\Delta = 1/\alpha_\lambda$ (рис. 1).

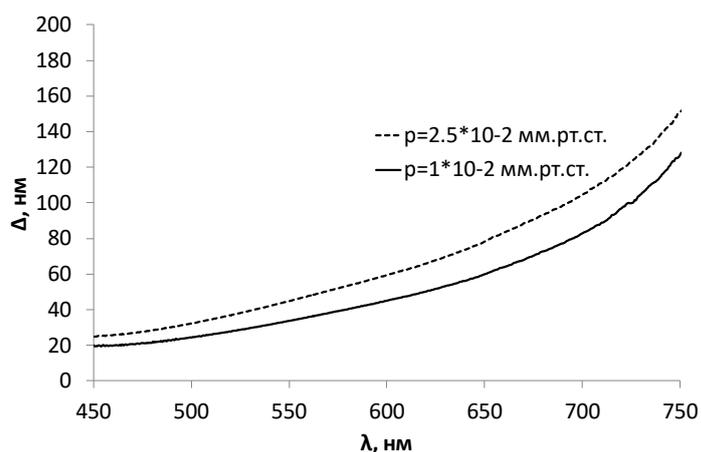


Рис. 1. Зависимость глубины проникновения оптического излучения в оксиде меди от длины волны

Из теории фотопроводимости известно, что наилучшие условия взаимодействия излучения с пленкой достигаются в случае, когда глубина проникновения соизмерима с толщиной. Применительно к рассматриваемым структурам PZT/CuO при облучении на длине волны 550 нм, соответствующей максимуму в спектральном распределении излучения Солнца, оптимальная толщина пленки CuO, при которой может быть достигнута наибольшая эффективность преобразования энергии излучения, составляет 40...50 нм

Исследование фотоэлектрических явлений в гетероструктурах PZT/CuO

Для исследования фотоэлектрических явлений использовался двухканальный пикоамперметр / источник напряжения Keithley 6482 и набор светодиодов, излучающих на различных длинах волн в ближней УФ, видимой и ближней ИК областях спектра (404, 470, 520, 650 и 880 нм). Токи в цепи питания каждого из светодиодов были подобраны таким образом, чтобы обеспечить равную плотность потока фотонов на поверхности образцов

$$W = 1.2 \cdot 10^{14} \frac{\text{фотонов}}{\text{с} \cdot \text{см}^2}.$$

Выбор спектрального диапазона обусловлен положением края собственного поглощения оксида меди CuO ($E_g=1.5...1.8$ эВ) и цирконата-титаната свинца PZT ($E_g=3.3...3.7$ эВ). С одной стороны, фотоэлектрические эффекты в рассматриваемых структурах обусловлены собственным поглощением в пленке CuO, что естественным образом определяет длинноволновую границу рабочей спектральной области. С другой стороны, падающее излучение не должно поглощаться в подложке PZT, что накладывает ограничения на коротковолновую границу спектральной области

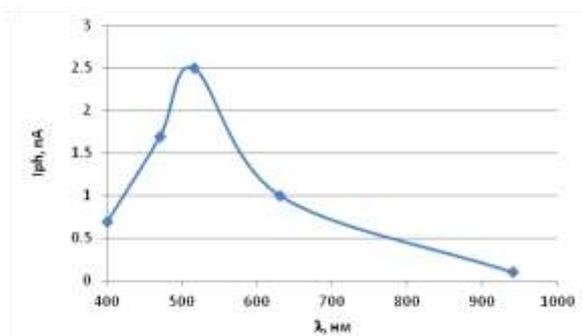


Рис.2. Спектральная зависимость фототока короткого замыкания в гетероструктуре PZT/CuO

Измерение фототоков в режиме короткого замыкания (КЗ) проводилось при освещении со стороны сегнетоэлектрической пленки.

Максимальный фототок наблюдался на длине волны 515 нм (рис. 1); спад фоточувствительности в коротковолновой области вероятнее всего обусловлен увеличением поглощения излучения вблизи верхней поверхности пленки оксида меди и ростом влияния поверхностной рекомбинации. В длинноволновой области фоточувствительности постепенно спадает с уменьшением поглощения пленки; в ИК области на длине волны 940 нм отклика практически не наблюдается, что позволяет исключить влияние пироэлектрического эффекта в ЦТС.

Представленные результаты показывают, что исследуемые структуры PZT/CuO потенциально могут использоваться в качестве преобразователя солнечной энергии.

Выражение признательности

Авторы выражают благодарность Д.А. Чигиреву за предоставленные образцы.

Список литературы

1. Green M. Thin-film solar cells: Review of materials, technologies and commercial status // Journal of Materials Science Materials in Electronics. V. 18. pp. 15-19;
2. Akimoto K., Ishizuka S., Yanagita M., Nawa Y., Paul G., Sakurai T. Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells // Sol Energy. V. 80. pp. 715-722;
3. Song Y., Li L., Chen Y., Zheng H.. Fabrication of PZT/CuO composite films and their photovoltaic properties // Journal of Sol-Gel Science and Technology. V. 87. pp. 285-291.

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

THE STUDY OF MAGNESIUM-CONTAINING AMORPHOUS STRUCTURES IN THE CELLULOSE ACETATE MATRIX

E M TIKHOMIROV^{1,2,3}, J LINDH²

¹*Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI",*

²*Uppsala University,*

³*Lappeenranta-Lahti University of Technology "LUT",*

Annotation. This paper describes a method for obtaining three-dimensional structures using the method of additive printing. This technology is based on the creation of successive monolayers of a given thickness. As a result, several samples were prepared with the presence of amorphous mesoporous material, in order to create matrixes of drug carriers. An important criterion for assessing the potential of use is the uniform distribution and composition of the mesoporous material in the tablet structure.

Key words: Upsalite, nano, mesoporous structures, drug delivery systems, binder jetting.

Precursors

The main objective of the project, in which research was carried out, is the production of drugs using the ink jet technology. This approach allows to produce drugs with precisely defined characteristics, taking into account many parameters, such as: parameters of the human body, dosage of the drug, type of mesoporous matrix, etc. A number of studies have been conducted in "LETI" to study the properties of drug delivery systems based on porous silicon [1,2], including the study of surface properties [3,4]. In this project the printing process uses two main components: powder and binder. The powder used in the process of spraying the binder, serves as a filler and has a mesoporous structure suitable for loading active pharmaceutical ingredients (APIs). It is known that the mesoporous structure stabilizes the amorphous state of the API and will be useful for increasing the solubility of the API with low solubility in water. As the mesoporous amorphous material was chosen magnesium-containing Upsalite [5], with an average pore diameter of 6 nm. To create a solid structure, 1 part of Upsalite was added to 4 parts of cellulose acetate, which is widely used in the pharmaceutical industry for the manufacture of medicinal shells. Acetone serves as a binder, which is a good solvent for cellulose acetate with a high rate of evaporation.

Methods

To create a three-dimensional structure was used layer-by-layer method using inkjet printing. XAAR 128 was used as a printhead, which allows high-precision printing with 124 nozzles. The front view of the construction scheme is shown in Figure 1(a). The base of the printer are three divided containers for loading powder (hoppers), made of sheet metal (1). In the top part is linear guide (4) for movement spreader and linear guide (2) for movement gantry with printhead holder (5) for movement along the y-axis. Linear guides are fixed with holders made using 3D-printing. On the top view (Fig. 1(b)) there is a spreader (1), the main task of which is layering powder of a given thickness. This process is due to the displacement of the feeder plate (2) and the base plate (4) with the help of integrated pistons. When creating a new layer, feeder plate is shifted up and the base plate is down, after which the spreader is rolled, and the layer is applied. Excess powder is thrown off into the space on the storage plate (5). Directly the process of printing and obtaining the final sample occur on the base plate. Printing occurs by moving the gantry with printhead along the x-axis linear guide (3).

The method used allowed us to obtain three-dimensional structures with a specified number of applied layers. Samples with different number of layers were obtained, the average layer thickness is 200 microns. In addition, after the application process, drying was carried out using a furnace at a temperature of 70 °C, with the result that each sample lost an average of 40% of its weight relative to the initial, measured immediately after printing.

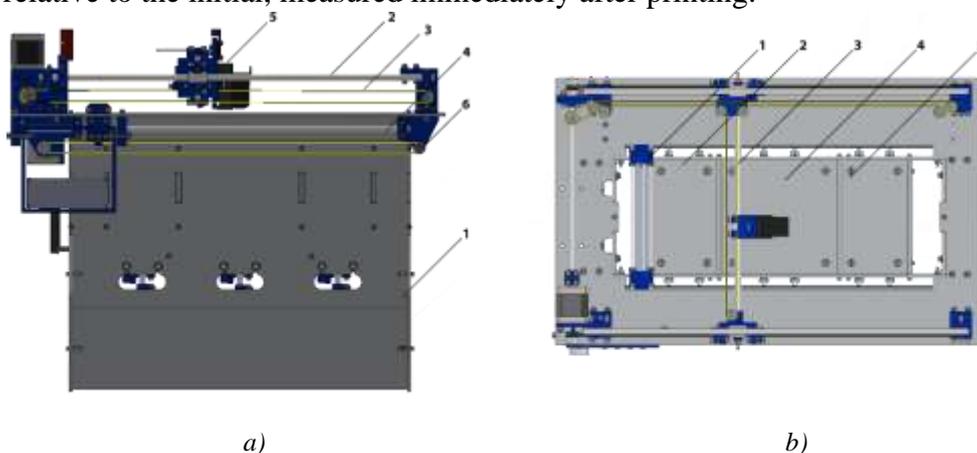


Fig. 1. Scheme of the construction – a) front view, b) top view

Estimation of the mass of samples with different numbers of layers made it possible to determine that the dependence of the mass of the structure obtained on the number of layers is linear. This relationship allows estimating the proportion for predicting the number of the loaded medicinal product with its subsequent release. Further, electronic scanning microscopy (ESM) [6] was used to study the surface morphology. And to determine the distribution of atoms of the magnesium-containing component was used energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) [6].

Results

The sample was studied using an ESM, which allowed obtaining images of the surface and cross-section with high resolution.

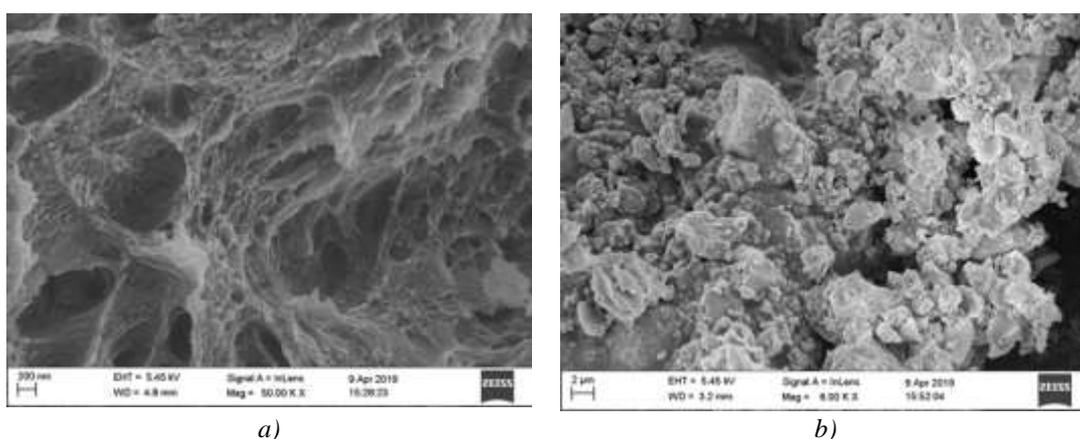


Fig. 2. SEM image of the sample – a) cross-section, b) surface

From the photo of the cross-section it is possible to see the presence of a porous structure with an uneven distribution, but at the same time with a rigid and elastic framework. Analysing the surface, one can note the presence of undissolved powder distributed over the solid surface of the sample in the form of granules. But the obtained images do not allow us to estimate the presence and degree of distribution of magnesium-containing amorphous Upsalite within the structure,

therefore, the EDS method was used. At the first stage, a layer of an alloy of gold and palladium was deposited to remove static charge from the surface, after which a image of the surface (Fig. 3(a)) was taken. Then an EDS was carried out and an atomic distribution spectrum was obtained on the surface (Fig. 3(b)).

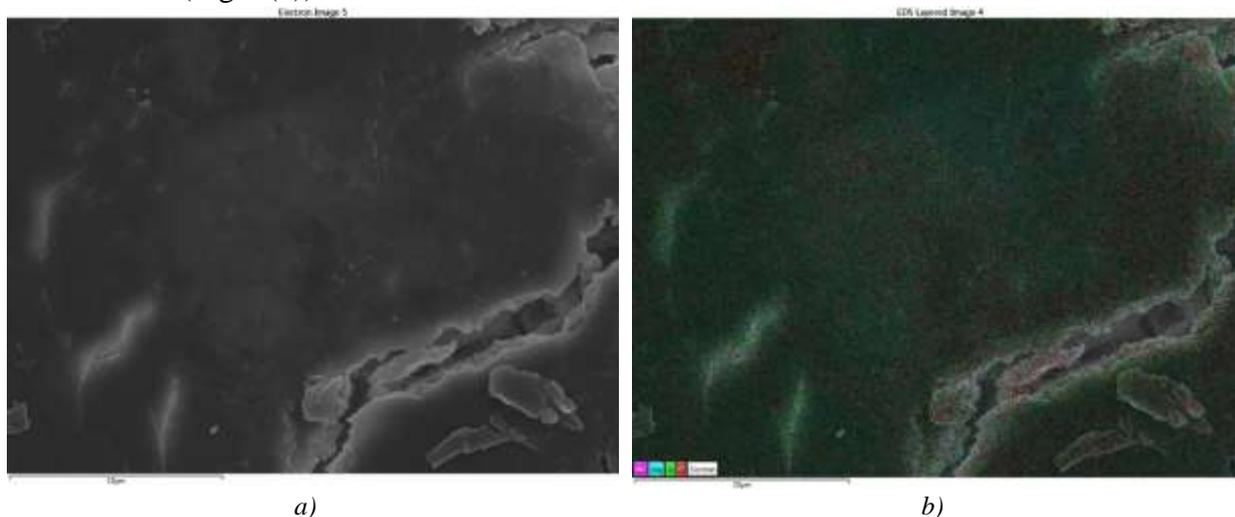


Fig. 3. Results of the: a) SEM, b) EDS

In the resulting image, we can see the presence of magnesium corresponding to amorphous mesoporous materials; gold and palladium atoms corresponding to the deposited conductive layer; the presence of oxygen and carbon, which are the basis of cellulose acetate and the carboxyl group of the Upsalite. The greatest interest is the degree of uniformity of the distribution of amorphous material, which is described by the uniform distribution of magnesium atoms, which is clearly seen in Figure 4.

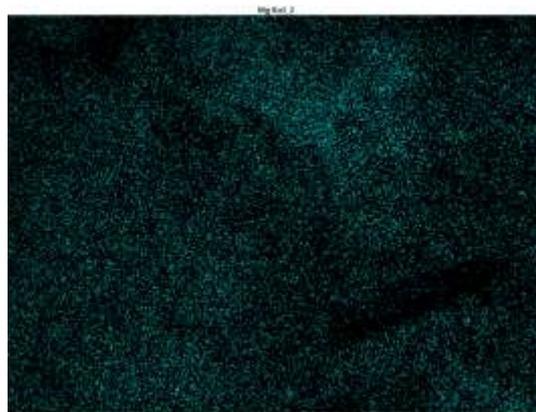


Fig. 3. Atom distribution of Mg on the sample cross-section

The figure shows a uniform distribution, which indicates a high-quality mixing and application of sample layers. This observation suggests the possibility of predicting the amount of amorphous mesoporous material in the sample structure. According to the data obtained, the mass fraction of magnesium was 20% and the atomic fraction was 12%. That speaks about the compliance of the predictable concentration with the obtained one.

References

1. Spivak, Y. M., Belorus, A. O., Panevin, A. A., Zhuravskii, S. G., Moshnikov, V. A., Bepalova, K. Porous Silicon as a Nanomaterial for Disperse Transport Systems of Targeted Drug Delivery to the Inner Ear //Technical Physics. – 2018. – T. 63. – №. 9. – C. 1352-1360;

2. Spivak Y. M. et al. Porous silicon nanoparticles for target drug delivery: structure and morphology //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2015. – Т. 643. – №. 1. – С. 012022;
3. Spivak Y. M. et al. Preparation and investigation of porous silicon nanoparticles for targeted drug delivery //Smart Nanocomposites. – 2013. – Т. 4. – №. 1. – С. 115;
4. Spivak, Y. M., Mjakin, S. V., Moshnikov, V. A., Panov, M. F., Belorus, A. O., Bobkov, A. A. Surface functionality features of porous silicon prepared and treated in different conditions //Journal of Nanomaterials. – 2016. – Т. 2016;
5. Zhang P., Forsgren J., Strømme M. Stabilisation of amorphous ibuprofen in Upsalite, a mesoporous magnesium carbonate, as an approach to increasing the aqueous solubility of poorly soluble drugs //International journal of pharmaceutics. – 2014. – Т. 472. – №. 1-2. – С. 185-191;
6. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. – Springer, 2017.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГОРЕЛОЙ ПОРОДЫ В СОЧЕТАНИИ С УГОЛЬНЫМ И ПОЛИМЕРНЫМ СЫРЬЕМ В УСЛОВИЯХ ВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

А.Х. ЖАКИНА, О.В. АРНТ, Е.П. ВАСИЛЕЦ

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК»

Аннотация. Впервые с использованием ультразвука получены новые композитные материалы на основе горелой породы в сочетании с угольным и полимерным сырьем. В качестве матрицы для композитных материалов использован гумат натрия из окисленных углей Шубаркольского месторождения, в комбинации с синтетическим полимером тиомочевинформальдегидной смолой (ТМФС). В качестве наполнителя в составе композитных материалов использована горелая порода (ГП) – продукт окислительного самообжига пустых пород.

Ключевые слова: горелая порода, гумат натрия, тиомочевинформальдегидная смола ультразвук.

Работа выполнена по теме целевой программы BR05236438 при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

К основным отходам угледобычи относятся горелые породы, которые складированы в отвалы разной формы и размеров. В промышленной зоне Карагандинской области повсеместно можно увидеть множество отвалов, терриконов и карьеров. Однако, горелые породы угольных месторождений, как и угли, следует отнести к перспективным полезным ископаемым, которые могут использоваться как сырье для переработки в различные продукты. В состав горелых пород входят глинистые водосодержащие минералы – монтмориллонит, каолинит, гидрослюда, хлорит, сера, фосфор и алюминий. Важность горелых пород как сырья для переработки в различные продукты строительного и фильтрационного назначения подтверждено литературными данными [1-2].

Как и другие обожженные глинистые материалы, горелые породы обладают активностью по отношению к извести и используются как гидравлические добавки в вяжущих известково-пуццоланового типа, портландцементе и автоклавных материалах. Высокая адсорбционная активность и сцепление с органическими вяжущими позволяют применять их в асфальтовых и полимерных композициях. Некоторые горелые породы имеют пониженную среднюю плотность, что позволяет использовать их в качестве заполнителей для легких растворов и бетонов [3]. Особенно ценное свойство вяжущих из горелых пород и изделий на их основе - их химическая устойчивость по отношению к ряду агрессивных сред и реагентов, что делает их весьма ценным при повышенной коррозии в условиях подземного шахтного строительства [4].

Вопросы долговечности и стойкости новых видов строительных материалов, к которым относятся материалы из горелых пород, являются весьма важными. В связи с этим, создание эффективных и экологически безопасных технологий по переработке углеотходов и разработка на их основе методов получения промышленно важной, ценной химической продукции, конкурентоспособной на мировом рынке, актуальна для нашего региона. К числу перспективных направлений по переработке угольного сырья, используемых в последнее время в углехимии, относится волновая активация углей с помощью токов высокой частоты и акустических колебаний. Эти способы позволяют значительно ускорить процессы деструкции, окисления и восстановления угольного вещества, увеличить его поверхностную активность и пористость.

Продукты переработки углеотходов, их модификация в комбинации с полимерами, и создание на их основе композитных материалов, состоящих, как правило, из пластичной основы (матрицы), армированной наполнителями, обладающими высокой прочностью, жесткостью и т.д. является для Республики востребованными. Технологии ультразвукового воздействия на выбранные объекты относятся к малоизученным.

Для получения композитного материала на основе отходов угледобычи и синтетического полимера использована тиомочевинформальдегидная смола, горелая порода, отобранная с терриконов шахты, фракция 0,1 мм. и гумат натрия, извлеченный из окисленных углей Шубаркольского месторождения. Характеристика ГNa: $\sum \text{COOH} + \text{OH} - 4,5$ мг-экв/г, $\sum \text{COOH} - 3,0-3,5$ мг-экв/г, А – 13-15%, $W^a - 10-12\%$, содержание азота – менее 1%.

Для получения тиомочевинформальдегидных смол проведен синтез исходной смолы. Исходным сырьём для синтеза смолы использованы тиомочевина, представляющая собой белые кристаллы, $t_{пл} 180-182^\circ\text{C}$, умеренно растворимая в воде, метаноле, пиридине, и 37%-ный водный раствор формальдегида с молярной массой 30,03 г/моль. Тиомочевинформальдегидная смола (ТМФС) получена по стандартной методике поликонденсации тиомочевины с формальдегидом при молярном соотношении тиокарбамид:формальдегид = 1:2.

Выбор тиомочевинформальдегидной смолы обусловлен ее доступностью, водорастворимостью, наличием достаточного количества протоноакцепторных центров, способных к комплексообразованию с гуматом натрия. ТМФС, как и мочевиноформальдегидные смолы, широко используются в качестве клеев в деревообрабатывающей промышленности, связующих в производстве пресс-материалов и слоистых пластиков [5-6]. Известно, что при создании смол, важна их способность к отверждению, то есть, к переходу в нерастворимое, сшитое состояние при повышенных температурах или под действием кислотных катализаторов при комнатной температуре.

В качестве источника волновой активации использована ультразвуковая установка ИЛ-100-6/2 с максимальной мощностью 1200 Вт и цилиндрическим волноводом. Установка оснащена ультразвуковым генератором ИЛ-10 с магнитострикционным преобразователем рабочей частотой 22 кГц.

Сополиконденсация горелой породы, модифицированной гуматом натрия в комбинации с тиомочевинформальдегидной смолой проводилась при соотношении ТМФС+ГП+ГNa 2:1:1 и 3:2:1. Процесс сополиконденсации проводили при 80°C в течение получаса и завершали в кислой среде (HCl, pH = 3). В аналогичных условиях получены композиты с заранее облученным ультразвуком комплексов ГП+ГNa ($УЗО = 10$ минут). Полученный продукт промывали от минеральной кислоты. В ходе исследования установлено, что температура оказывает большое влияние на реакцию сополиконденсации композита. При

сравнительно низкой температуре, например до 60°C, образуются, главным образом, начальные, низкой степени конденсации продукты, полностью растворяющиеся в воде и содержащие наибольшее количество свободного формальдегида.

При повышении температуры реакции до 80-90°C образуются более сложные смолообразные соединения, содержащие меньше свободного формальдегида и быстрее отверждающиеся. рН реакционной среды также влияет на процесс поликонденсации. В зависимости от величины рН меняются скорость и глубина процесса сополиконденсации, а также свойства готового продукта. Установлено, что взаимодействие тиомочевины с формальдегидом в составе с гуматом натрия и горелой породой в щелочной среде протекает значительно медленнее. Образующиеся композиты при рН>7 хорошо растворяются в воде. Вместе с тем, такие композиты после изготовления быстро теряют текучесть и превращаются в пастообразную массу. Композиты, получаемые в кислой среде, вследствие глубокой степени поликонденсации плохо растворяются в воде и сравнительно быстро подвергаются отверждению. В процессе конденсации с переменным значением рН, т. е. сначала в щелочной, а затем в кислой, или сначала в кислой, а затем в щелочной средах, образуются композиты с лучшими свойствами. Ультразвуковая обработка композита позволяет добиться равномерного распределения гумата натрия с горелой породой по объёму тиомочевиноформальдегидной смолы и повышения выхода.

Сополиконденсация тиомочевиноформальдегидной смолы с гуматом натрия и горелой породой протекает через ряд стадий последовательно-параллельных реакций и приводит к образованию композита, состав которого определяется соотношением исходных реагентов, а также порядком их смешения. При последовательном введении исходных реагентов получают метилолтиомочевина и метилолпроизводные ГП:ГNa. Затем соединения образуют метилпроизводные.

Можно предположительно сделать вывод, что наиболее полно сополиконденсационный процесс протекает по двухстадийному механизму. Первая стадия – получение метилолпроизводных ГП:ГNa в щелочной среде. Вторая стадия – кислотная доконденсация метилольных и тиоамидных производных. Полученные композиты представляют собой гомогенные, не расслаивающиеся комплексы различного состава. Их устойчивость к расслаиванию обусловлена действием межмолекулярных сил. При их поливе на стеклянные подложки образуются достаточно прочные композиты. При снижении рН раствора до 3 композиты переходят в нерастворимое состояние, образуя сшитые полимерные комплексы.

Список литературы

1. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение: учебное пособие для строительных спец. вузов. – М.: Высшая школа, 2003. – 701 с;
2. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.Н., Халиулин В.И., Бупаков В.А. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учебное пособие. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с;
3. Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д., Монастырев П.В., Ярцев В.П. Строительно-технологическая утилизация техногенных отходов как комплексная системная эколого-экономическая проблема развития территорий и градостроительства // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2016. – № 4(62). – С. 67-86;
4. Панова В.Ф., Панов С.А. Отходы углеобогащения как сырье для получения строительных материалов // Вестник Сибирского государственного университета. – 2015. – № 2 (12). – С. 71-75;
5. Балакин В.М., Трошин А.В., Тимошенко Н.Л. Карбамидоформальдегидные смолы для производства древесностружечных плит // Деревообрабатывающая промышленность. – 1998. – № 4. – С. 21;

6. Смирнова О.В., Церажков П.И., Спиридонова Р.Р., Галибеев С.С., Кочнев А.М. Влияние рН среды на свойства тиокарбамидоформальдегидных смол // Тезисы докл. 4 Всеросс. Каргинской конф. – Казань, 2007. – С. 227.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ АДСОРБЦИОННЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

А. АРТЫКБАЕВА, А.А. РЯБКО

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

Аннотация. В работе представлены результаты влияния морфологии слоев, состоящих из наностержней оксида цинка на их газочувствительные свойства. Формирование наноструктурированных слоев осуществлялось низкотемпературным гидротермальным методом с использованием затравочных слоев оксида цинка, полученных ультразвуковым спрей-пиролизом. Показано, что использование затравочных слоев, полученных методом спрей-пиролиза ведет к формированию плотного слоя у основания наностержней, который обуславливает основной вклад в токопроводность и ограничивает газочувствительность данных наноструктурированных слоев.

Ключевые слова: оксид цинка, наностержни, газовые сенсоры

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №17-79-20239

Адсорбционные газовые сенсоры на основе оксидов металлов, как правило работают при повышенных температурах (порядка 400 °С), что приводит к увеличению энергопотребления, а значит и к ограничению их автономности и возможности использования адсорбционных резистивных сенсоров в мобильных устройствах [1]. Кроме того, повышенные температуры работы таких сенсоров ограничивают их применение в объектах с легковоспламеняющимися веществами. Поэтому одной из основных задач в области развития адсорбционных газовых сенсоров является уменьшение рабочей температуры. А основными направлениями являются переход к наноструктурированным материалам и к использованию электромагнитного излучения вместо нагрева [2].

Среди множества оксидов металлов и их композиций [3-4] для газовой сенсорики оксид цинка представляет особый интерес, благодаря возможности получения одномерных нанокристаллов при пониженных температурах. А использование поверхностно-активных веществ позволяет еще больше увеличить аспектное отношение наностержней ZnO [5-6]. В данной работе низкотемпературный гидротермальным синтез проводился с использованием водного раствора гексаметилентетрамина и нитрата цинка с эквимолярными концентрациями 0,025 моль/л. Дополнительно для подавления нуклеации в объеме раствора добавлялись гидроксид аммония и полиэтиленимин. При подавлении нуклеации в объеме раствора рост наностержней происходит только на затравочном слое, что приводит к увеличению скорости синтеза, а также отсутствию преципитата на поверхности образца. Температура гидротермального синтеза составляла 85 °С, длительность синтеза составляла 1 час. Формирование затравочного слоя оксида цинка на керамической подложке с золотыми встречноштыревыми контактами производилось методом ультразвукового спрей-пиролиза. Где в качестве раствора был использован водный раствор ацетата цинка с концентрацией 0.05 моль/л, который преобразовывался в аэрозоль с помощью ультразвукового распылителя. Температура нагревателя подложки поддерживалась при температуре 380 °С. Длительность синтеза составляла 5, 15 и 30 минут.

Исследование морфологии затравочных слоев производилось с помощью атомно-силовой микроскопии, а исследование морфологии слоев, состоящих из наностержней оксида цинка производилось с помощью растровой электронной микроскопии. Также для подтверждения гипотезы о вкладе нижнего слоя массива наностержней в токопроводность был сформирован дополнительный образец путем седиментации наностержней оксида цинка на подложку. Исследование газочувствительности образцов в парах изопропилового спирта при нагреве подложки до 220 °С показало уменьшение чувствительности слоев при уменьшении времени формирования затравочного слоя. Данные атомно-силовой и растровой электронной микроскопии показали, что уменьшение чувствительности связано с формированием затравочного слоя островковой структуры при уменьшении длительности синтеза и увеличению расстояния между затравочными центрами. Увеличение расстояния между затравочными центрами приводит к увеличению диаметра наностержней оксида цинка из-за улучшения массопереноса в диффузионно-лимитированном режиме. Результаты исследования газочувствительности образца, полученного методом седиментации наностержней оксида цинка подтвердили значительный вклад плотного слоя у основания наностержней оксида цинка в токопроводность и уменьшения газочувствительности в образцах сформированных на затравочных слоях.

Список литературы

1. Ильин А.С., Фангина Н.П., Мартышов и др. Влияние квантовых точек селенида кадмия на проводимости фотопроводимость нанокристаллического оксида индия // ФТП. – 2016, Т.50. № 5. С. 619-623;
2. A.A. Bobkov, D. S. Mazing A. A. Ryabko et al. Study of Gas-Sensitive Properties of Zinc Oxide Nanorod Array at Room Temperature // 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech) – 2018, p. 219 – 221;
3. Налимова С.С., Мошников В.А., Максимов А.И. и др. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ на их газочувствительность по отношению к парам этанола // ФТП. 2013. Т.47. № 8. С.1022-1026;
4. Карпова С.С., Мошников В.А., Мякин С.В., Коловангина Е.С. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ // ФТП. 2013, Т.47. № 3. С.369-372;
5. A.A. Semenova, O. Yukhnovets, A.I. Maximov et al. Cys-modified zinc oxide 1D-nanostructures formation for gas sensors application // EAI Endorsed Transactions on Energy Web and Information Technologies – 2019, p.1-4
6. A A Bobkov, V I Gorsharov Gas sensing properties of nanocomposites with ZnO nanowires // J. Phys.: Conf. Ser. 1038 012047 – 2018.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И НИКЕЛЯ

В.П. БЕЗВЕРХНИЙ, П.Ю. СЕМЕНОВА

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

Аннотация. Получены никельсодержащие слои пористого кремния методами электрохимического осаждения и импрегнации. Исследуется влияние условий обработки пористого кремния никельсодержащим электролитом на его морфологию, оптические и электрофизические свойства.

Ключевые слова: композиционные материалы, пористый кремний, никель, морфология поверхности

Композиты – неоднородные материалы, состоящие из нескольких других с четкой границей раздела между ними. Свойства многокомпонентной структуры композиционных материалов количественно и качественно отличаются от свойств материалов, из которых

она создана, что позволяет достигать уникальных физико-химических характеристик. Один из видов композитов, актуальных сегодня, – функционализированные пористые материалы, поверхность которых модифицирована другими веществами [1, 2]. Сейчас влияние морфологии поверхности пористого вещества на характер заполнения пор разными материалами и свойства полученного композита недостаточно изучено. Кроме того имеется ряд особенностей, связанных с неоднородностью осаждения в порах на разной глубине: диффузионные ограничения приводят к тому, что наиболее активно осаждение происходит на поверхности и в верхней части пор.

Большой интерес представляют пористые материалы на основе кремния, т.к. это одно из самых распространённых веществ на земле, технологии изготовления и обработки которого в настоящее время близки к совершенству. Перспективность пористого кремния как матричного материала обусловлена тем, что размеры, глубина пор и их конфигурация могут варьироваться в широких пределах в зависимости от условий и технологий его получения [3].

Никель в качестве встраиваемого материала интересен тем, что это переходный металл. Он и его оксид обладают и каталитическими свойствами, а также низкой ценой и распространённостью в природе по сравнению с благородными металлами [4]. Никель может использоваться в сенсорике, изменяя оптические свойства пористого кремния, например, усиливая его фотолюминесценцию [5]. Являясь ферромагнетиком, никель также интересен в получении магнитных композитов [6] для создания магнитно-оптических устройств интегрального типа.

Поэтому, целью данной работы является изучить влияние технологических условий обработки пористого кремния никелем на его оптические и электрофизические свойства.

Пористый кремний получен путем электрохимического анодного растворения монокристаллического кремния марки КДБ-10 (111) в водно-спиртовом растворе фтороводорода [7].

Таблица 1

Параметры получения пористого кремния функционализированного никелем

Номер серии	Марка кремния	Условия получения		Параметры пористого кремния	Параметры функционализации кремнием			
		J_A , мА/(с·м ²)	t, мин		$D_{пор}$, мкм	Метод	Раствор	U, В
1	КДБ-10 (111)	20	10	30-40	ЭХО	1:10:10 NiCl ₂ :H ₂ O:C ₃ H ₇ OH	10	30
2					ЭХО		15	5
3					Импregnация		-	Время пропитки

Функционализация пористого кремния никелем произведена методом электрохимического катодного осаждения и импregnации. Эти методы просты и дешевы, но вместе с тем производительны и эффективны при функционализации пористых сред[8]. Использован водно-спиртовой раствор хлорида никеля. Концентрация изопропилового спирта выбиралась так, чтобы раствор электролита полностью смачивал поверхность пористого кремния. При импregnации образцы выдерживались в растворе заданное время и затем сушились на воздухе. Электрохимическое катодное осаждение проводилось в

двухэлектродной химической ячейке, потенциал осаждения контролировался с помощью потенциостата-гальваностата Elins ПИ-50-Pro-3 (ООО «Элинс»).

Для исследования морфологии поверхности полученных композитов использовался двулучевой электронный микроскоп (Dual Beam) Helios Nanolab D449 (FEI Company). Параметры микроскопа: ускоряющее напряжение 10 кВ, ток 0,17 нА. Изображение получено под углом 52° , регистрировались обратно-рассеянные и вторичные электроны (BSE, SE).

На рисунке представлены изображения мезо-макропористого кремния, полученного в работе. Диаметр пор варьируется от 20-30 нм (мезопоры) до 220-260 нм (макропоры). Каналы пор имеют дендритный характер. Наблюдается равномерная пористость по толщине слоя и чёткая, однородная граница с монокристаллическим кремнием. Толщина в среднем около 30-40 мкм и изменяется в зависимости от расстояния до электрода, что связано с геометрией электрохимической ячейки для травления.

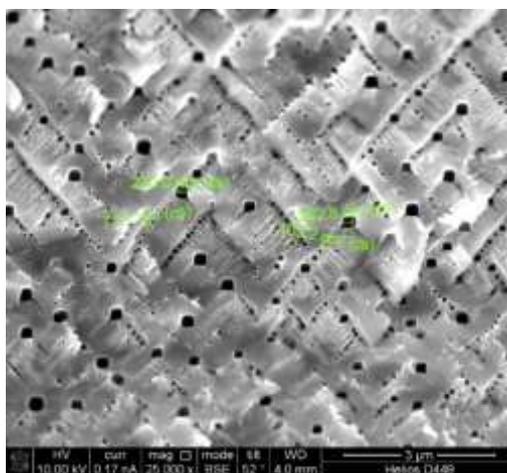


Рис.1 Поверхность пористого кремния. КДБ-10 [111] $J_A=20 \text{ mA/cm}^2$, $t=10 \text{ мин}$.

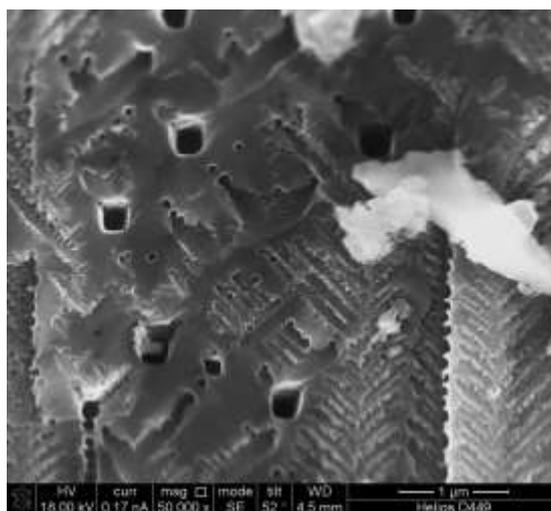


Рис.2 Поверхность пористого кремния. КДБ-10 [111] $J_A=20 \text{ mA/cm}^2$, $t=10 \text{ мин}$.

В работе также применялся метод отражательной эллипсометрии, состоящий в анализе изменения поляризационного состояния электромагнитного излучения при отражении от исследуемого объекта. Метод использовался для определения оптических характеристик (коэффициента преломления) композитных образцов пористого кремния, функционализированного никелем. Для этого решалась обратная задача эллипсометрии,

когда по заданным геометрическим параметрам образца (толщина слоя) определялись эффективные оптические характеристики слоя (n).

Таблица 2

Образец	Метод введения Ni	Время выдержки, дни	Коэффициент преломления
Por-Si	Импregnация	-	1,414
		-	1,586
7		2,540	
21		2,723	
Por-Si <Ni>		36	3,107

Методом импregnации получена серия никельсодержащих слоев пористого кремния. Варьируемым параметром являлось время выдержки (7, 21 и 36 дней).

Оценка показателя преломления никельсодержащих слоев пористого кремния показала, что его значение у таких образцов более 2,54, что существенно больше, чем исходного пористого кремния (1,45-1,54). Обнаружено, что при увеличении времени выдержки por-Si в растворе хлорида никеля, увеличивается значение показателя преломления.

Таким образом, в работе были получены композиционные никельсодержащие слои мезо-макропористого кремния методами электрохимического осаждения и импregnации. Методом отражательной эллисометрии пористого кремния также показано, что показатель преломления por-Si близок к значениям, характерным для SiO₂. Что происходит из-за активного окисления кремния на развитой поверхности большой удельной площадью. Также, было обнаружено, что при обработке слоев никельсодержащим раствором происходит существенное изменение показателя преломления, при этом, при увеличении времени выдержки в растворе, коэффициент увеличивается.

Список литературы

1. Handbook of porous silicon. Ed. by L. Canham // Springer International Publishing Switzerland. 2014. P. 1017.
2. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design. X.Y. Yang, L.-H. Chen, Y. Li. // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46, №2. P. 481-558;
3. V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, A. S. Lenshin, Yu. M. Spivak, M. G. Anchkov, V. V. Kuznetsov, J. M. Olchowik // Journal of Non-Crystalline Solids 2012. Vol. 358. P. 590;
4. Magnetically interacting low dimensional Ni-nanostructures within porous silicon. K.Rumpfa, P.Granitzera, G.Hilscherb, M.Albuc, P.Poelt // Microelectronic Engineering. 2012. Vol. 90. P. 83–87;
5. Magnetic Characteristics of Ni-Filled Luminescent Porous Silicon // Front. Chem., 29 January 2019 | <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00041>;
6. Magnetic interactions between metal nanostructures within porous silicon // Nanoscale Research Letters. 2014| <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-412>;
7. Наноструктурированные материалы. Особенности получения и диагностики. Ю.М. Спивак // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. 2013. Т.9. С. 54-64;
8. Nanostructured Materials in Electrochemistry. Ed. by A. Eftekhari. // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008. P. 463.

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ НИКЕЛЯ (II) И МЕДИ (II)

Я.А. ВИСУРХАНОВА, Е.А. СОБОЛЕВА, Н.М. ИВАНОВА

Институт Органического Синтеза и Углекислотной РК

Аннотация Образцы ферритов никеля (II) и меди (II) получены совместным со-осаждением солей металлов в водном растворе добавлением гидроксида натрия с дальнейшей термической обработкой при 500⁰С, 700⁰С и 900⁰С. Их строение и морфологические особенности исследованы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Установлено, что термически обработанные образцы NiFe₂O₄ не восстанавливаются в электрохимической системе и не обладают электрокаталитической активностью в электрогидрировании ацетофенона. Слабую активность в этом процессе проявляет смешанный феррит NiCuFe₂O₄, обработанный при 500⁰С и 700⁰С. Наиболее электрокаталитически активными показали себя образцы CuFe₂O₄ за счёт формирования меди и железа в нуль-валентном состоянии в ходе электрохимического восстановления феррита меди (II).

Ключевые слова: никель- и медьсодержащие ферриты, нуль-валентные частицы меди и железа, электрокаталитическое гидрирование, ацетофенон

Ферриты металлов находят широкое применение в приборостроении, радиоэлектронике, электротехнической промышленности, в катализе и других отраслях науки и техники. В катализе используют как ферриты переходных металлов, обладающие магнитными свойствами, благодаря которым их можно легко удалить из реакционной системы, так и продукты их восстановления – частицы отдельных металлов или их железосодержащих сплавов. Чаще всего, для получения последних применяют способ термического восстановления водородом при температурах 200-1000⁰С.

В данной работе предпринята попытка электрохимического восстановления ферритов никеля (II) и меди (II) (NiFe₂O₄, CuFe₂O₄, NiCuFe₂O₄), приготовленных методом со-осаждения при температуре 40⁰С с применением водных растворов Ni(NO₃)₂·3H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, FeCl₃·6H₂O и NaOH. Мольное соотношение нитрата металла и хлорида железа (III) составляло 1:2. В случае смешанного Ni-Cu- феррита мольное соотношение их нитратных солей было задано 1:1. Полученные образцы ферритов металлов подвергли термической обработке (ТО) при 500⁰С, 700⁰С и 900⁰С в течение 2 часов. Электрохимическое восстановление проводили в водно-щелочной среде католита при силе тока 1,5 А и температуре 30⁰С и нанесении образцов ферритов металлов на поверхность медного катода (анод – Pt-сетка). Электрокаталитические свойства восстановленных ферритов металлов были протестированы в электрогидрировании ацетофенона (АФ), продуктом которого является известное душистое вещество метилфенилкарбинол.

Фазовые составы полученных образцов ферритов никеля (II) и меди (II) были изучены методом рентгенофазового анализа (РФА) до и после их электрохимического восстановления и применения в электрогидрировании АФ в качестве электрокатализаторов. По результатам РФА было установлено, что в составе образцов феррита никеля, термически обработанных при трёх температурах, присутствуют кристаллические фазы феррита никеля (II) с соответствующими пиками высокой интенсивности на рентгенограммах, а также гематита (α-Fe₂O₃) с пиками малой интенсивности. В составе термически обработанных образцов феррита меди CuFe₂O₄ имеются кристаллические фазы феррита меди и оксида меди (II). Установлено, что с повышением температуры до 900⁰С кристалличность этих фаз возрастает. Подобное строение имеют и образцы смешанного Ni-Cu-феррита после ТО, их составы содержат

кристаллические фазы $\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$ с соответствующими пиками высокой интенсивности на рентгенограммах, оксида меди CuO и хлорида натрия в небольшом количестве.

Строение и морфологические особенности термически обработанных образцов феррита никеля (II) и меди (II) были изучены методом электронной микроскопии на растровом сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU. Микроскопические исследования показали, что частицы во всех образцах ферритов металлов имеют широкое распределение по размерам: от 20-40 до 100 нм и больше (рисунок 1). С повышением температуры ТО размеры частиц возрастают.

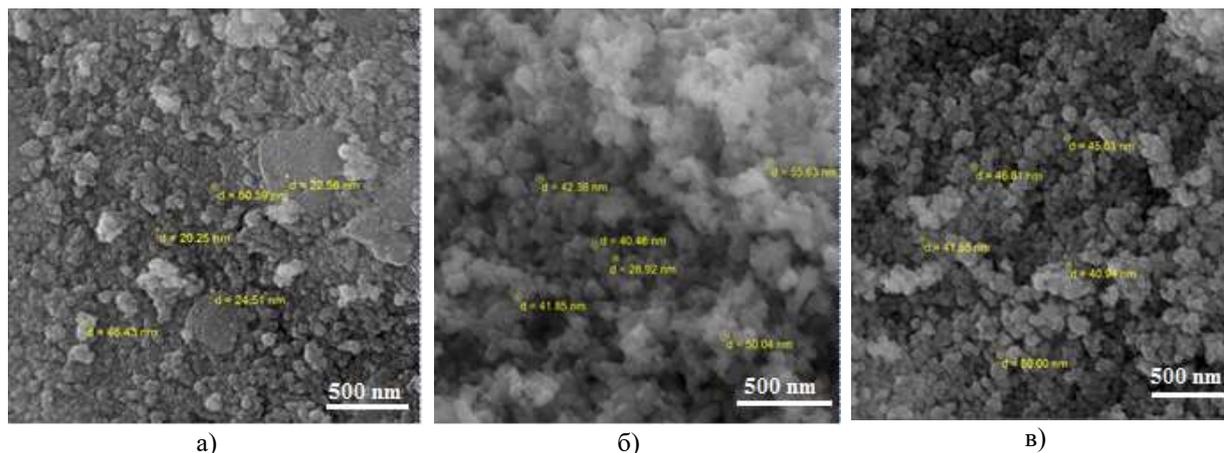


Рис.1. Микроснимки образцов NiFe_2O_4 (700°C) (а), CuFe_2O_4 (700°C) (б) и $\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$ (700°C) (в) после термической обработки

Фазовые составы образцов NiFe_2O_4 после попыток их электрохимического восстановления никаких изменений не претерпевают, и эти образцы не проявляют электрокаталитических свойств в исследуемом процессе. Образец смешанного феррита $\text{Ni-CuFe}_2\text{O}_4$, термически обработанный при 500°C, оказался электрокаталитически активным, повысив скорость гидрирования АФ в 3 раза по сравнению с его электрохимическим восстановлением на медном катоде, по-видимому, за счёт осуществления электрохимического восстановления катионов меди в незначительном количестве. Более низкую активность показал образец $\text{NiCuFe}_2\text{O}_4(700^\circ\text{C})$, а в присутствии образца $\text{Ni-CuFe}_2\text{O}_4(900^\circ\text{C})$ электрогидрирование АФ совсем не пошло.

Выполненными экспериментами установлено, что все термически обработанные образцы феррита меди (II) восстанавливаются в электрохимической системе, и образующиеся частицы меди и железа обладают электрокаталитической активностью в электрогидрировании АФ. На фазовые составы формирующихся Fe-Cu-катализаторов оказывает влияние температура ТО образцов CuFe_2O_4 . В образце $\text{CuFe}_2\text{O}_4(500^\circ\text{C})$ электрохимически восстанавливаются только катионы Cu^{2+} , в образце $\text{CuFe}_2\text{O}_4(700^\circ\text{C})$ восстановлению подвергаются катионы обоих металлов с образованием Cu^0 и Fe^0 почти в равных количествах и кристаллических фаз Fe_3O_4 (магнетита) с малым содержанием. В составе образца $\text{CuFe}_2\text{O}_4(900^\circ\text{C})$ присутствуют частицы обоих восстановленных металлов, причем $\text{Fe}^0 > \text{Cu}^0$. Все образцы феррита меди являются электрокаталитически активными в электрогидрировании АФ: скорость гидрирования возрастает в 3,5-5,7 раз по сравнению с его электрохимическим восстановлением, степень превращения АФ достигает максимальных значений.

БИОСЕНСОР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

К.А. ГАНИЧКИНА, Н.В. ЛАТУХИНА

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П.Королева

Аннотация. Объектом исследования данной работы являются наноструктурированные композитные системы на основе пористого кремния с глюкозой, слезой и NaCl. Цель работы заключается в определении возможности изготовления биоматериала на основе пористого кремния для датчика глюкозы, например, измеряющего уровень глюкозы в крови. Были изучены электрические и оптические свойства пористого кремния и нанокompозитов. Было проведено исследование методами ИК-спектроскопии состава образцов пористого кремния (ПК) и нанокompозитов: ПК с глюкозой. Сравнительный анализ полученных результатов показывает заметное отличие ИК-спектров нанокompозитов от ИК-спектра исходного пористого кремния и позволяет идентифицировать вещество в порах ПК.

Ключевые слова: ПК, глюкоза, нанокompозит, ИК-спектроскопия, биосенсор.

В последние десятилетия происходит активное внедрение наноматериалов в область биомедицины. Окружающая нас природа содержит значительное количество биологических молекул, вирусов, бактерий и других микроорганизмов, многие из которых негативно влияют на экологию, качество продуктов питания, продолжительность жизни людей. В настоящее время важное значение имеет разработка методов детектирования таких биологических нанообъектов. Поэтому одной из наиболее перспективных и быстро развивающихся областей науки является нанобиосенсорика.

Биосенсор — это аналитический прибор, в котором для определения химических соединений используются реакции этих соединений, катализируемые ферментами, иммунохимические реакции или реакции, проходящие в органеллах, клетках или тканях. Биосенсор состоит из следующих составных частей: биорецептор, биорецепторный элемент, биораспознающий элемент, трансдьюсер, блок регистрации и обработки данных[1].

Проблема выбора материала для создания биосенсора является актуальной на сегодняшний день. До сих пор исследуют новые материалы для использования в качестве чувствительного слоя. Пористый кремний является перспективной материалом для создания биосенсоров. Из-за развитой поверхности материала, его можно применять в качестве биочувствительного слоя. Пористый кремний обладает такими свойствами как прочность, биодоступность, способность к биодеградации, биоустойчивость, биосовместимость. Благодаря этим свойствам материал используют для решения биологических и медицинских задач в области диагностики и лечения заболеваний. Перспективными областями применения ПК в медицине может стать создание микроципа искусственной сетчатки глаза [4], уничтожение раковых клеток с помощью наночастиц ПК, выращивание на поверхности ПК биологических тканей[5], создание наноструктурированных контейнеров для доставки лекарств[6], сверхчувствительных биосенсоров[7] и многое другое.

Характерной чертой пористого кремния является большая суммарная площадь его внутренней поверхности. В зависимости от величины пористости и геометрии пор она может составлять для макропористого кремния от 10 до 100 м²/см³. Наличие развитой химически активной поверхности определяет возможность пористого кремния в качестве чувствительного элемента биосенсоров[3]. Принцип действия таких датчиков основан на влиянии внешних молекул на электронное состояние поверхности. В случае пористого

кремния за счет высокой удельной поверхности это влияние становится очень эффективным и сенсоры обладают высокой чувствительностью.

Для получения образцов пористого кремния использовался метод горизонтального электрохимического травления [2]. Образцы изготавливались из кремния р-типа со шлифованной, полированной и текстурированной поверхностью. Все образцы прошли электрохимическое травление в электролите $H_2O + (CH_3)_2CHOH + HF + NH_4F$.

Травление происходило при токах 60 мА, 80 мА и длилось в течение 15, 20 и 30 минут.

Исследование поверхностей и сколов ПК с глюкозой методами оптической микроскопии. Исследования проводились на оптическом микроскопе Neophot. Определенные величины толщины пористого слоя использовались для гравиметрических расчетов. В ходе исследования выявлено, что образцы с текстурированной поверхностью имеют более высокую степень насыщенности веществом, нежели образцы с полированной поверхностью. Они более пригодны для создания нанокompозитов.

В данной работе исследовалась возможность использования пористого кремния как материала биосенсора глюкозы. Для различных образцов пористого кремния с NaCl; 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 10%, 12% растворами глюкозы были измерены вольтамперные характеристики и рассчитана проводимость в темноте и при освещении белым светом (Рис.1).

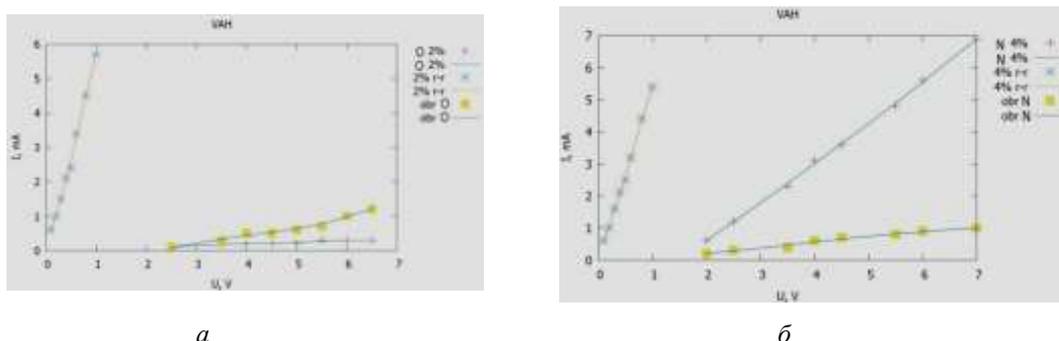


Рис. 1. ВAX образцов: а) образец ПК O+2% раствор глюкозы, 2% раствор глюкозы, образец ПК - O; б) образец ПК N+4% раствор глюкозы, 4% раствор глюкозы, образец ПК - N

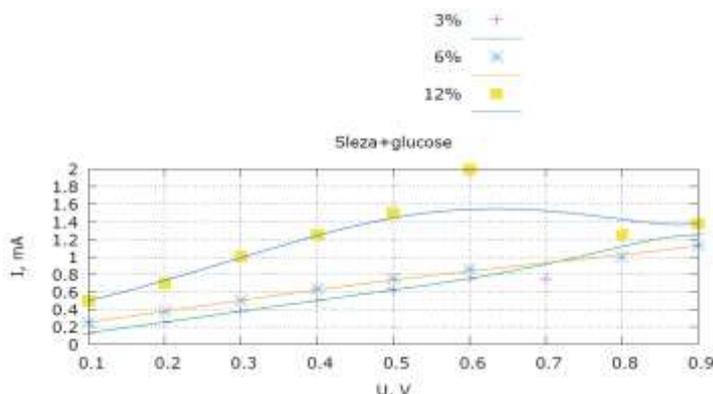


Рис. 2 ВAX образцов нанокompозитов ПК+ слеза натуральная + раствор глюкозы (3%,6%,12%)

В ходе эксперимента выявлено, что наличие на пористом слое глюкозы показывает значительное увеличение темновой и световой проводимости. Наличие NaCl в образце существенно не изменяет проводимость, порядок остается тем же.

Также было решено изучить ВАХ образцов ПК + 3,6,12 % с натуральной слезой (Рис.2). Натуральная слеза приобретена в аптеке, предназначена для увлажнения роговицы, и восполнения дефицита слезной жидкости. Т.к. В Германии исследователи из института Фраунгофера разработали новый биосенсор, который способен проводить измерения без участия воздействия на кожу. Идея создания заключается в том, что нужно анализировать уровень глюкозы не в крови человека, а в содержании слез пациента. Он измеряет концентрацию перекиси водорода и еще некоторых химических веществ. Данные компоненты возникают вследствие действия глюкозы. Значит, их концентрации прямо зависят от наличия глюкозы.

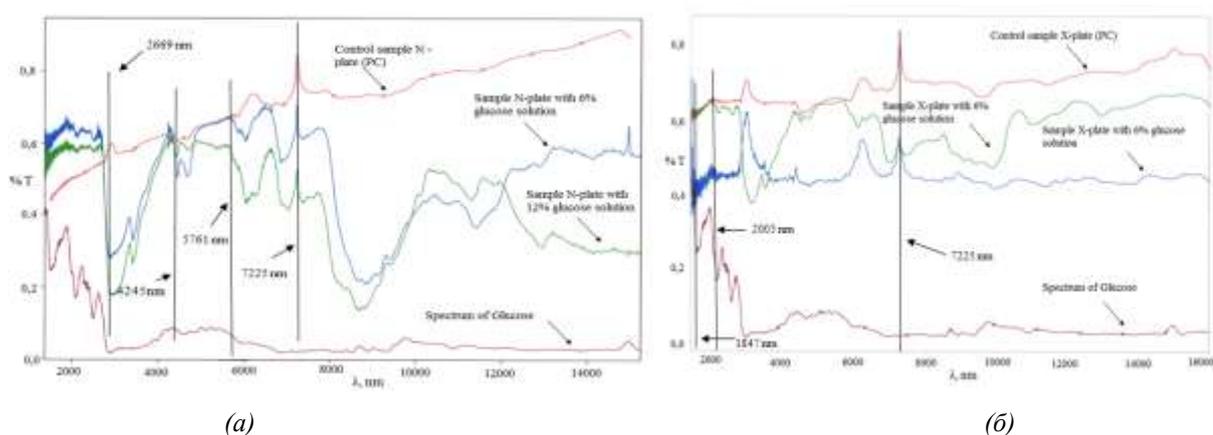


Рис.3. (а) ИК - спектры для N-пластинки со шлифованной поверхностью; (б) ИК - спектры для X-пластинки с полированной поверхностью.

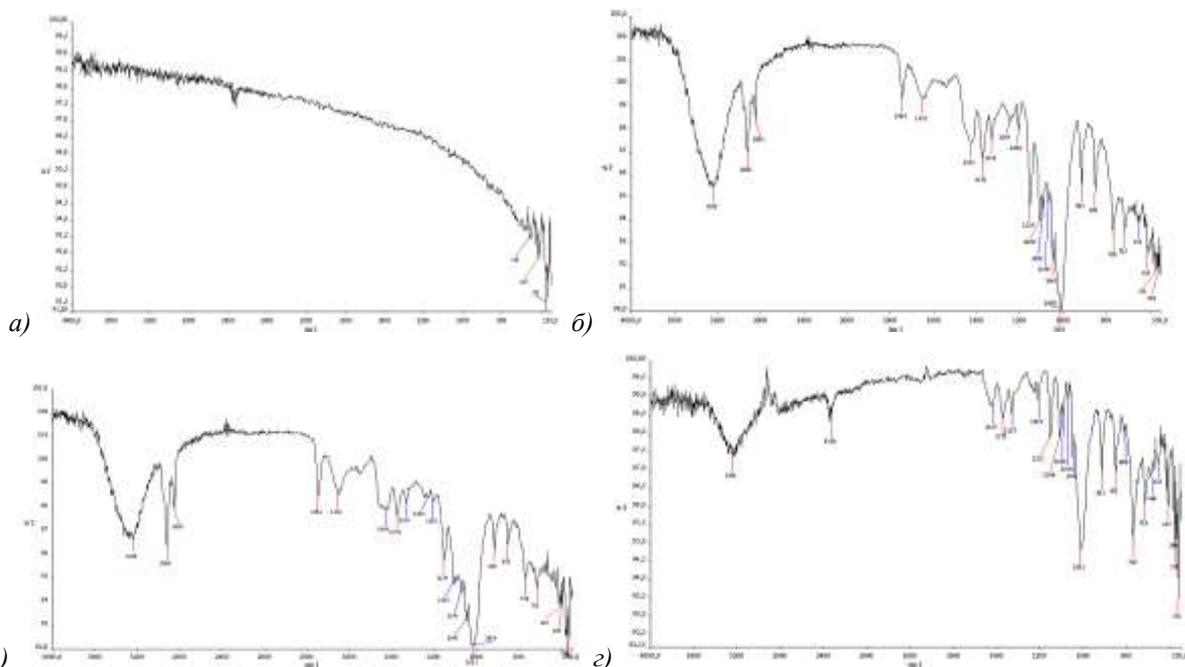


Рис. 4 ИК-спектры: а) ИК-спектр N – пластинки (контрольный образец), б) ИК-спектр N – пластинки (образец с 6% раствором глюкозы), в) ИК-спектр N – пластинки (образец с 12% раствором глюкозы), г) ИК-спектр порошка глюкозы

Состав образцов исследовался методом ИК-спектроскопии. Исследования проводились на ФСМ 2201 с помощью приставки диффузного отражения и на Фурье-спектрометре Perkin Elmer «Spectrum 100» с помощью приставки нарушенного полного внутреннего

отражения. ИК-спектры различных образцов пористого кремния приведены на рис. 3,4. На рисунке красным цветом обозначены контрольные образцы шлифованный (обозначен буквой N) и полированный (обозначен буквой X), синим цветом - образцы с 6% раствором глюкозы, зеленым - образцы с 12% раствором глюкозы, а розовым - спектр порошка глюкозы.

На рисунке 4 представлены ИК-спектры пористого кремния N-образца (контрольный образец, с 6% раствором глюкозы, с 12% раствором глюкозы) измеренные на спектрометре Perkin Elmer. Сравнение данных с двух спектрометров показывает качественное совпадение спектров, но анализ спектров Perkin Elmer дает дополнительную информацию о том, что поверхность пористого кремния покрыта кремнийорганическими соединениями. Для определения наличия глюкозы в порах был снят отдельно ИК – спектр порошка глюкозы. Анализ этого спектра показывает наличие одних и тех же пиков в спектрах порошка глюкозы и образцов ПК с глюкозой, но их положение и интенсивность немного изменяются.

Исследование ИК спектроскопией нанокмозитов ПК + глюкоза показывает, что наличие глюкозы в порах заметно изменяет спектры пропускания образцов. На спектрах видно, что у пористого кремния благодаря наличию глюкозы появляются новые полосы пропускания на 1847 нм, 2005 нм, 2669 нм. Для разработки материала на основе ПК, подходящего для использования в биосенсоре глюкозы, необходимо предусмотреть унификацию поверхности образцов. Отсюда можно сделать общий вывод, что пористый кремний является перспективным материалом для создания биосенсора глюкозы.

Список литературы

1. Ксенофонтова О.И. и др. Журнал технической физики, 2014, 84, 67-78;
2. Зимин С. П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами /С.П. Зимин//СОЖ. – 2004. - № 1.- С. 101-107;
3. Fan D., Akkaraju G.R., Couch E.F. et al. // Nanoscale, 2011, 10; 354-61;
4. Латухина Н.В. Писаренко Г.А., Волков А.В., Китаева В.А. Фоточувствительная матрица на основе пористого микрорекристаллического кремния // Вестник Самарского государственного университета. Естественно-научная серия, 2011, №5 (86) с.115 -121;
5. Barnes T. J., Karyn L. J., Prestidge C. A. Recent advances in porous silicon technology for drug delivery /Barnes T. J., Karyn L. J., Prestidge C. A. // Therapeutic Delivery. – 2013. –V. 4. – № 7. – P. 811–823;
7. Спивак Ю. М. Получение пористого кремния для применения в адресной доставке лекарств/ Ю. М. Спивак, Н. Р. Нигмадзянова // Молодой ученый. — 2014. — №10. — С. 208-212;
8. Carlisle E.M. Silicon as a trace nutrient / Carlisle E.M // Sci. Total Environ. 1988. № 73. P. 95–106.

ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ ЧИСТОГО ВИСМУТА

В.А. ГЕРЕГА, В.М. ГРАБОВ, В.А. КОМАРОВ, А.Н. КРУШЕЛЬНИЦКИЙ, Н.С. КАБЛУКОВА

РГПУ им. А.И. Герцена

Аннотация. В представленной работе обсуждаются результаты исследования гальваномагнитных свойств пленок чистого висмута в диапазоне толщин 10–50 нм на подложке из слюды (мусковит), полученных методом непрерывного термического испарения в вакууме. Проанализированы зависимости их удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла от температуры. В ходе исследования выяснено, что при уменьшении толщины образца происходит изменение характера зависимости его удельного сопротивления и относительного магнетосопротивления от температуры.

Ключевые слова: висмут, тонкие пленки, удельное сопротивление, относительное магнетосопротивление, коэффициент Холла.

Отличительной особенностью развития физики твердого тела в последние годы стал интерес к исследованию объектов нанометрового размера, что обусловлено их уникальными физическими и химическими свойствами, отличающими низкоразмерные структуры от массивных кристаллов. Одним из перспективных направлений развития наноэлектроники является получение и исследование тонких пленок полуметаллов, что обусловлено их уникальными характеристиками, к которым относятся большие значения длины свободного пробега и длины де Бройля носителей заряда. Для формирования базы фундаментальных знаний, описывающих физику подобных структур, необходимы комплексные исследования их свойств и параметров, к которым относится изучение структурных особенностей поверхности, электронных свойств и связанных с ними эффектов.

Настоящая работа посвящена рассмотрению результатов исследования зависимости гальваномагнитных свойств тонких пленок чистого висмута от толщины образца. В работе исследованы образцы, полученные методом непрерывного термического испарения в высоком вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст. В процессе получения образцов было установлено, что оптимальными для пленок такой толщины являются температуры напыления и отжига более низкие, чем для образцов большей толщины. А именно температура подложки при напылении составила 100°C , температура отжига – 180°C , время отжига – 1 час [5].

Исследование микрорельефа поверхности, отражающей объемную структуру тонких пленок, полученных пленок висмута производилось методом атомно-силовой микроскопии с помощью сканирующего зондового микроскопа SOLVER P47 PRO фирмы NT-MDT на базе лаборатории физики полуметаллов НИИ физики РГПУ им. А.И. Герцена. Исследование показало, что структурные неоднородности аналогичны тем, что наблюдаются на поверхности пленок большей толщины. К наблюдаемым особенностям рельефа относятся бугры, границы блоков и фигуры роста [3]. По форме фигур роста можно сказать, что тригональная ось перпендикулярна плоскости подложки, а направления бинарной и биссекторной осей для различных кристаллитов антипараллельны [1]. Размер кристаллитов пленок толщиной 50–35 нм равен в среднем 1 мкм. Их границы хорошо видны после окисления пленки на воздухе. С уменьшением толщины пленки ниже 35 нм уменьшается и размер кристаллитов, а также уменьшаются размеры бугров и фигур роста и концентрация бугров. На пленках менее 20 нм они практически не встречаются (рис. 1–2).

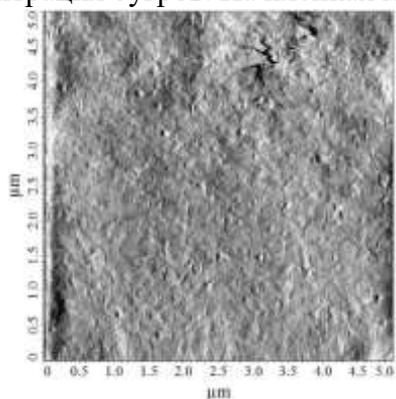


Рис 1. Микрорельеф поверхности 5×5 мкм пленки чистого Bi 15 нм

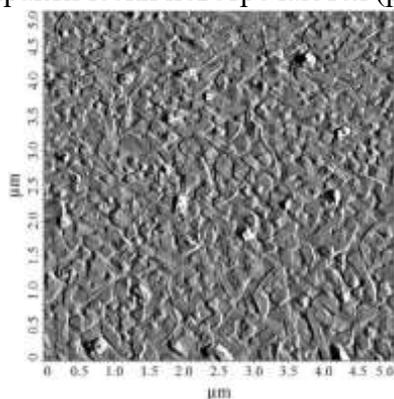


Рис 2. Микрорельеф поверхности 5×5 мкм пленки чистого Bi 50 нм

При исследовании гальваномагнитных свойств использовался классический метод измерений при постоянном токе и постоянном магнитном поле [5]. Измерения при различных направлениях постоянного тока и магнитного поля позволяют исключить влияние сопутствующих эффектов.

Данные о зависимости гальваномагнитных свойств исследуемых образцов от температуры были получены при помощи установки, разработанной в НИИ физики РГПУ им. А.И. Герцена. Измерения на данной установке проводятся при постоянной температуре, постоянном магнитном поле и постоянном электрическом токе. Такой подход позволяет исключить влияние термоэлектрических и термомагнитных эффектов, возникающих вследствие высокой термоэлектрической эффективности висмута. Установка позволяет произвести измерения и с помощью специального программного обеспечения рассчитать удельное сопротивление, магнетосопротивление, коэффициент Холла в семнадцати температурных точках, расположенных в диапазоне от 77 К до 300 К, при этом каждой точке соответствует шесть значений магнитного поля от 0 до 0,6 Тл. Представленные далее результаты приведены для максимального значения индукции магнитного поля.

Толщина образцов, которая вносит вклад в абсолютное значение удельного сопротивления и коэффициента Холла, рассчитывалась из известных соотношений с массой напыляемого вещества. Результаты исследования зависимости удельного сопротивления от температуры представлены на рисунке 3. Анализируя график, можно отметить, что в диапазоне толщин 50–35 нм наблюдается монотонное возрастание удельного сопротивления с понижением температуры. Для образцов толщиной 20–30 нм характерен более плавный рост зависимости с понижением температуры, переходящий в насыщение в области низких температур. При этом с уменьшением толщины пленки насыщение наступает при более высоких температурах. В диапазоне толщин 10–15 нм зависимость приобретает вид характерный для металлов, т.е. сопротивление падает с понижением температуры.

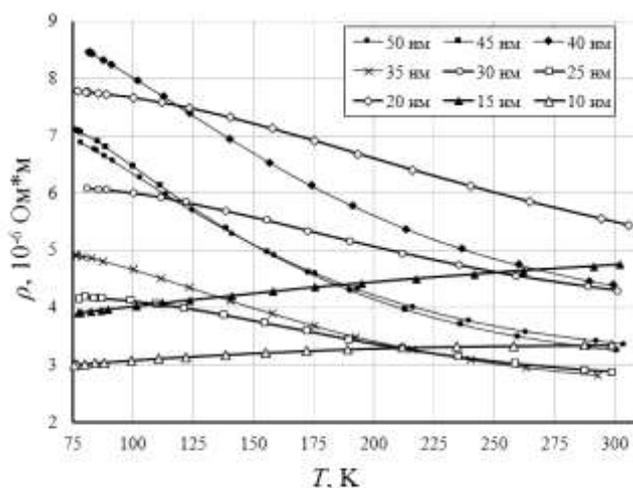


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления

На рисунке 4 представлена зависимость относительного магнетосопротивления от температуры. Из графика видно, что магнетосопротивление образца 50 нм монотонно возрастает с понижением температуры, что аналогично для более толстых пленок висмута, в которых подвижность носителей заряда остается постоянной при изменении температуры.

Зависимости образцов меньшей толщины имеют максимум, который с уменьшением толщины смещается в область более высоких температур, не характерно для монокристаллов висмута [2]. Это указывает на то, что подвижность носителей заряда в этих

образцах уменьшается, начиная с некоторого значения температуры, соответствующего максимуму на зависимости.

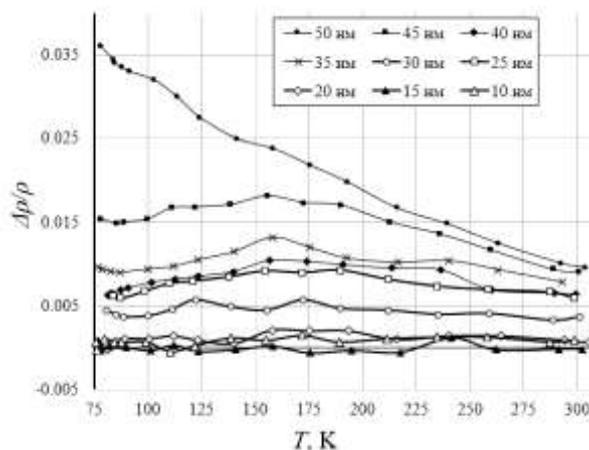


Рис. 4. Температурная зависимость относительного магнетосопротивления

На рисунке 5 представлены зависимости коэффициента Холла исследованных образцов от температуры. Видно, что коэффициент Холла всех образцов положителен, что наблюдается и в массивных монокристаллах чистого висмута соответствующей ориентации. Так как в чистом висмуте имеются только собственные носители заряда, то этот факт указывает на бóльший вклад в коэффициент Холла подвижности дырок в данном кристаллографическом направлении. На всех температурных зависимостях наблюдается максимум, который смещается в область более высоких температур с уменьшением толщины пленки, указывающий на изменение вклада подвижности дырок с понижением температуры.

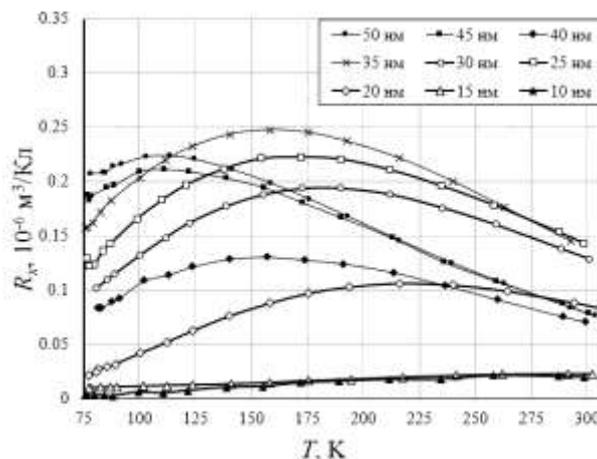


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента Холла

Исходя из анализа экспериментальных результатов исследования гальваномагнитных свойств тонких пленок, можно сказать, что при уменьшении толщины образца происходит изменение характера зависимости его удельного сопротивления и относительного магнетосопротивления от температуры. Из уменьшения магнетосопротивления следует вывод, что подвижность носителей электрического заряда с уменьшением толщины пленки уменьшается [6]. Сочетание уменьшения удельного сопротивления и подвижности свидетельствует о росте концентрации носителей заряда с уменьшением толщины образца, что подтверждается формой температурной зависимости коэффициента Холла.

Список литературы

1. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. Атомно-силовая микроскопия пленок висмута // Физика твердого тела, 2008. – Т. 50. – № 7. – С. 1312–1317;
2. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. Гальваномагнитные и термоэлектрические явления в тонких пленках висмута и сплавов висмут-сурьма: монография. – СПб.: РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. – 124 с;
3. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Климантов М.М., Матвеев Д.Ю., Слепнев С.В., Усынин Е.В.,
4. Христинич Е.Е., Константинов Е.В. Особенности структуры пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме // Известия Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена, 2009. – № 95. – С. 105–120;
5. Грабов В.М., Комаров В.А., Худякова И.И., Яковлева Т.А. Физика полуметаллов и низкоразмерных структур на их основе: учебное пособие. – СПб: Издательство РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. – 293 с;
6. Демидов Е.В. Блочная структура пленок висмута и ее влияние на подвижность носителей заряда: дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – СПб, РГПУ им. А.И. Герцена, 2009. – 150 с;
7. Крушельницкий А.Н. Влияние размерных эффектов на гальваномагнитные явления в тонких пленках висмута: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – СПб, РГПУ им. А.И. Герцена, 2009. – 152 с.

ПИК-ЭФФЕКТ В НАМАГНИЧЕННОСТИ $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ СОСТОЯНИИ

Д.В. ДЕНИСОВ,^{1,2} Н.Ю. МИХАЙЛИН,¹ Д.В. ШАМШУР¹

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,

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

Аннотация. Изучены магнитополевые и температурные зависимости магнитного момента в полупроводниковом твердом растворе $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ с содержанием индия $x = 0.2$ и свинца $z = 0.3, 0.4, 0.5$ в сверхпроводящем состоянии. Установлено, что на зависимостях магнитного момента от магнитного поля наблюдается пик-эффект, т.е. дополнительный максимум в магнитных полях, близких ко второму критическому магнитному полю материала. Обнаружено, что в области магнитных полей пик-эффекта на температурных зависимостях магнитного момента также наблюдается экстремум. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых эффектов.

Ключевые слова: сверхпроводимость, магнитный момент, пик-эффект, магнитное поле, центры пиннинга, плавление вихревой решетки

PbTe и SnTe образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения. Ширина запрещенной зоны E_g соединений $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}$ линейно меняется с составом. Прямой зонный спектр в PbTe сменяется обратным расположением термов (L_6^+ , L_6^-) в SnTe ($z = 0$), проходя через точку инверсии ($E_g = 0$) при $z = 0.65$. Добавление примеси In в твердый раствор образует полосу примесных состояний на фоне сплошного спектра (зоны проводимости в $\text{PbTe}:\text{In}$ с последующим смещением по мере добавления олова в валентную зону $\text{SnTe}:\text{In}$) с высокой плотностью, заметно превышающей зонную. Определяющую роль в реализации сверхпроводящего (СП) состояния в $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ играет энергетическое положение примесной зоны индия, зависящей от концентрации Pb (z) и In (x), и ее заполнение носителями [1]. Температура СП перехода в изученных образцах $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}:\text{In}$ на порядок превышала значения, наблюдающиеся в других СП полупроводниках ($T_c \text{ SnTe} \leq 0.3 \text{ K}$), и достигала величины $T_c \geq 4 \text{ K}$ ($(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}$) (Рис. 1 [1]).

Нами исследовались магнитные свойства твердых растворов $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}$ с содержанием свинца $z=0.3, 0.4, 0.5$, а именно температурные и магнитопольевые зависимости магнитного момента $M(T, H)$ в области сверхпроводящего состояния ($T < 4 \text{ K}$). На рис. 2а показана магнитопольевая зависимость магнитного момента $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}$ при различных температурах $T = 2 \text{ K}, 5 \text{ K}$.

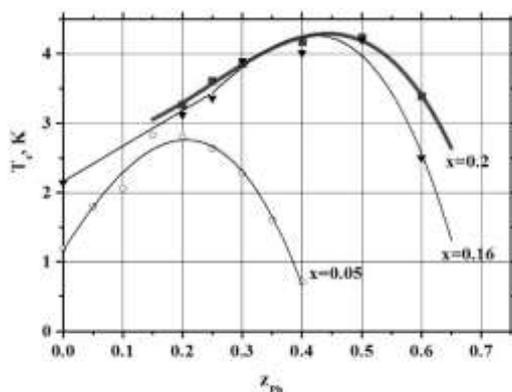


Рис.1. Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода T_c в объемных поликристаллических образцах $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ с различной концентрацией индия x (указано около соответствующей зависимости) от концентрации свинца z в твердом растворе [1].

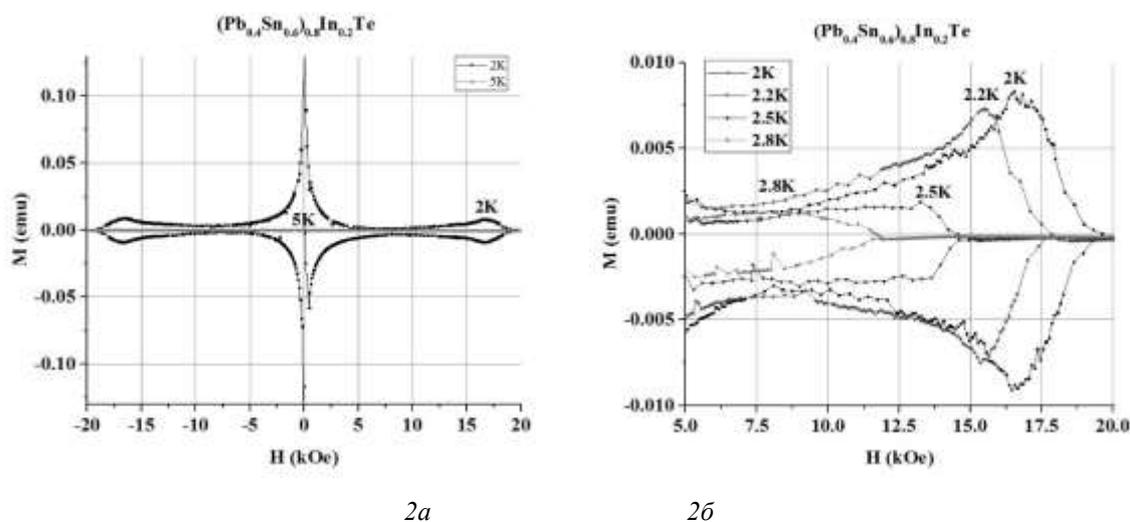


Рис.2а. – Магнитопольевая зависимость магнитного момента $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}$ при различных температурах $T = 2 \text{ K}, 5 \text{ K}$; 2б – Фрагмент магнитопольевой зависимости магнитного момента $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}$ при различных температурах $T = 2 \text{ K}, 2.2 \text{ K}, 2.5 \text{ K}, 2.8 \text{ K}$.

В СП состоянии образца ($T < 4 \text{ K}$) на зависимостях $M(H)$ наблюдается гистерезис, связанный с захватом магнитного потока на центрах пиннинга; в нормальном состоянии ($T = 5 \text{ K}$) зависимость $M(H)$ носит слабый диамагнитный характер. В магнитных полях ($H \sim 10 \text{ kOe} - 20 \text{ kOe}$), близких к критическому (H_{c2}) был обнаружен дополнительный максимум амплитудой до 10% от $M(H = 0)$ (рис 2а, б), интерпретируемый нами как пик-эффект, наблюдавшийся ранее в некоторых СП 2 рода например $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ [2], однако в данном соединении он был установлен впервые [3]. В образце $z = 0.5$ наблюдается пик-эффект с меньшей амплитудой, а в образце $z = 0.3$ наблюдается гистерезис без пик-эффекта.

На рис. 3 представлена температурная зависимость магнитного момента $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}$, измеренная в режиме охлаждения при $H = 0$ (ZFC) в магнитных полях $H = 1 \text{ kOe}, 2 \text{ kOe}, 3 \text{ kOe}, 11 \text{ kOe}, 13 \text{ kOe}, 15 \text{ kOe}, 17 \text{ kOe}$. При увеличении магнитного поля

до $H \leq 9$ kOe наблюдается постепенное уменьшение диамагнитного вклада. В больших полях $H \geq 9$ kOe наблюдается экстремум с переходом в парамагнитную область (рис. 4) («парамагнитный эффект Мейснера» [4]).

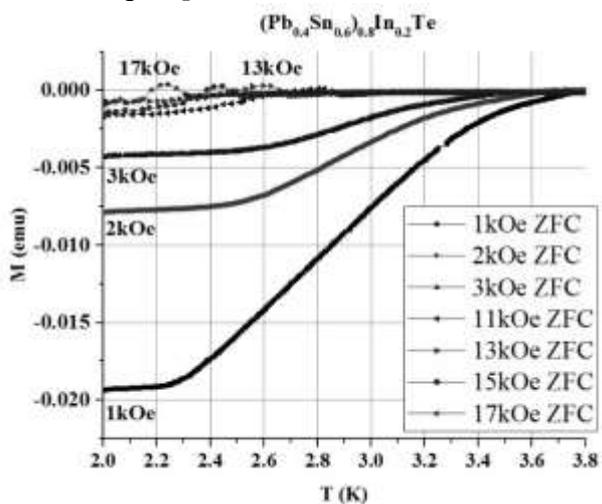


Рис.3. Температурная зависимость магнитного момента $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{0.8}In_{0.2}Te$, измеренная в режиме охлаждения при $H = 0$ (ZFC) в магнитных полях $H = 1$ Oe, 2 kOe, 3 kOe, 11 kOe, 13 kOe, 15 kOe, 17 kOe.

Отметим, что экстремум на зависимости $M(T)$ наблюдается в той же области температур и магнитных полей, что и пик-эффект в $M(H)$. С повышением температуры происходит смещение положения пиков на зависимостях $M(T)$ и $M(H)$ в область меньших магнитных полей и уменьшение амплитуды пиков. В образцах с $z = 0.3, 0.5$ особенностей на зависимостях $M(T)$ не наблюдается.

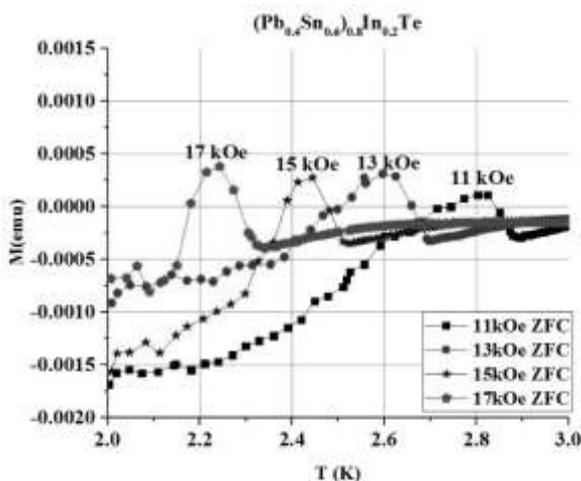


Рис.4. Фрагмент температурной зависимости магнитного момента $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{0.8}In_{0.2}Te$, измеренная в режиме охлаждения при $H = 0$ (ZFC) в магнитных полях $H = 11$ kOe, 13 kOe, 15 kOe, 17 kOe.

Пик-эффект в $(Pb_zSn_{1-z})_{1-x}In_xTe$ на зависимости $M(H)$ связан, по-видимому, с “плавлением” вихревой решетки при приближении ко второму критическому магнитному полю H_{c2} [5]. Можно предположить, что возникновение максимумов на зависимости $M(T)$ в $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{0.8}In_{0.2}Te$ также связано с изменением степени упорядоченности решетки вихрей при повышении температуры образца.

По итогам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Изучены магнитные характеристики СП состояния в поликристаллических образцах $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}$, $z = 0.3, 0.4$ и 0.5 . Для всех составов на зависимости магнитного момента от магнитного поля $M(H)$ в СП состоянии наблюдается гистерезис.

2. Установлено, что в образцах с содержанием свинца $z = 0.4$ и 0.5 при приближении к критическому полю H_{c2} наблюдается выраженный диамагнитный пик на зависимости $M(H)$ (пик-эффект). С понижением температуры до $T = 2$ К амплитуда максимума $M(H)$ возрастает, а поле пика увеличивается. Наличие пик-эффекта свидетельствует об увеличении критического тока разрушения СП состояния в данной области температур и магнитных полей.

3. Обнаружено, что на зависимости $M(T)$ в области температур и магнитных полей, соответствующих пик-эффекту в $M(H)$, наблюдается ярко выраженный экстремум.

4. Появление пик-эффекта связывается со смягчением (возможно, вплоть до плавления) решетки вихрей вблизи H_{c2} , что способствует подстройке вихрей к хаотическим центрам пиннинга. Однако описание пик-эффекта в $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ осложняется наличием большого количества дефектов разного типа. В качестве дефектов могут выступать как границы зерен, так и различные дефекты кристаллической структуры отдельных зерен.

Список литературы

1. Р.В. Парфеньев et al, ФТТ, 43, вып. 10, 1772 (2001);
2. Z F Wu et al Supercond. Sci. Technol. 29 (2016);
3. Н.Ю. Михайлин et al, Low Temperature Physics, 45, № 2, 219 (2019);
4. Mai Suan Li, Physics Reports, 376, 133 (2003);
5. R. Toft-Petersen et al, Nature Communications, 9, 901 (2018).

ИНЖЕКЦИОННЫЕ ТОКИ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ C_{60}

Д.И. ДОЛЖЕНКО, И.Б. ЗАХАРОВА, Н.Т. СУДАРЬ

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Аннотация. Вольт-амперные характеристики сэндвичевых структур: Si n-типа — поликристаллическая пленка C_{60} — In-Ga эвтектика измерены при изменении напряженности электрического поля от 40 кВ/м до 40 МВ/м при температурах от 22 до 60 °С. Установлено влияние полярности электродов на величину регистрируемого тока. Наибольшее значение тока было зарегистрировано, когда катодом являлась кремниевая подложка. Показано, что нагрев исследуемых структур приводит к возрастанию регистрируемого тока, причем влияние температуры на ВАХ в наибольшей степени проявляется в слабых электрических полях. В диапазоне частот от 10 Гц до 1 МГц получены данные о значениях тангенса диэлектрических потерь исследуемых структур при различных значениях постоянного электрического поля.

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , поликристаллические пленки, диэлектрическая проницаемость, тонкие пленки

Введение

В настоящее время наблюдается рост активности исследований электрических и диэлектрических характеристик тонких пленок C_{60} , что обусловлено увеличением интереса к материалам для электронных компонентов устройств органической электроники. Пленки фуллерена C_{60} являются перспективным органическим полупроводником для использования в диодах, транзисторах, фотоэлементах [1, 2] и мемристорах из-за наличия эффекта резистивного переключения [3, 4].

Поликристаллические пленки фуллерена C_{60} – это полупроводниковые органические материалы с проводимостью n-типа. При эксплуатации в электронных компонентах пленки

фуллерена могут подвергаться воздействию сильных электрических полей [1, 5], а также повышенных температур. Поэтому целью работы было изучение влияния сильного электрического поля на электрические и диэлектрические характеристики тонких пленок фуллерена C₆₀ при различных температурах.

Структура образцов и методика измерений

Для получения тонких пленок толщиной ~ 250 нм на кремниевой подложке n-типа использовался метод вакуумного испарения фуллерена C₆₀ из ячейки Кнудсена. В качестве нижнего контакта выступала подложка Si марки КЭФ-1, верхний контакт представлял собой зонд из индий-галлиевой эвтектики диаметром 100 мкм. Использование жидкого зонда позволяло избежать механического повреждения пленки [6], а также обеспечивало стабильный и надежный контакт с образцом.

Температурная зависимость ВАХ поликристаллической пленки фуллерена C₆₀

На рисунке 1 представлена вольт-амперная характеристика (ВАХ) пленки C₆₀ толщиной порядка 250 нм, нанесенной на кремний с электронным типом проводимости, при температурах 22 и 60 °С и разной полярности электродов. Экспериментальные данные были получены после электроформовки образца, которая заключалась в длительном воздействии на пленку постоянного сильного электрического поля. При этом происходит возрастание проводимости на несколько порядков [3, 4]. После электроформовки ВАХ демонстрирует высокую степень стабильности тока. В полях напряженностью 105-106 В/см вольт-амперная характеристика формованных пленок определяется током, ограниченным пространственным зарядом с гауссовым распределением ловушек. Следует отметить, что кривые являются полностью воспроизводимыми независимо от количества циклов подъема-снижения напряжения. Влияние эффекта электроформовки, особенность формы и наклона различных участков ВАХ, а также параметры ловушек были подробно рассмотрены нами в работе [3, 4].

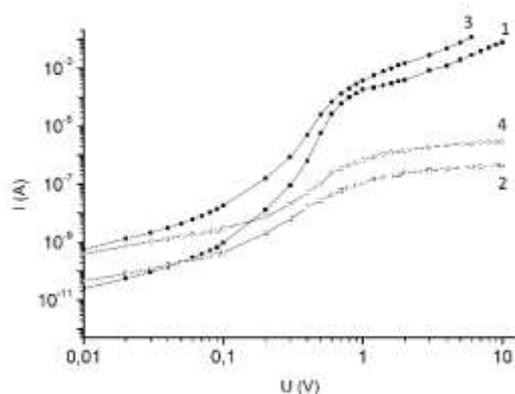


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика поликристаллической пленки C₆₀ толщиной порядка 250 нм. Кривые 1,2 – T= 22 °С, кривые 3, 4 T= 60 °С. Кривые 1,3 – соответствуют полярности (+) на пленке C₆₀, 2,4 – полярности (-) на пленке C₆₀.

Независимо от полярности, повышение температуры образца приводит к увеличению протекающего тока. Показано, что температура оказывает более сильное влияние на величину тока в области низких напряжений. Это может быть связано как с особенностями прыжкового механизма переноса заряда [7–9], так и с меньшим нагревом образца при уменьшении плотности тока. Можно также заметить, что в области низких напряжений значения тока не зависят от полярности приложенного напряжения.

Для фуллерена C₆₀ на кремнии n-типа были построены энергетические диаграммы [10] в отсутствие внешнего электрического поля, а также при различной полярности приложенного напряжения (рис.2). Следует отметить, что высота потенциального барьера на интерфейсе Si-C₆₀ и C₆₀-InGa практически не зависит от полярности, что объясняет примерно одинаковые значения токов при малых приложенных напряжениях различной полярности.

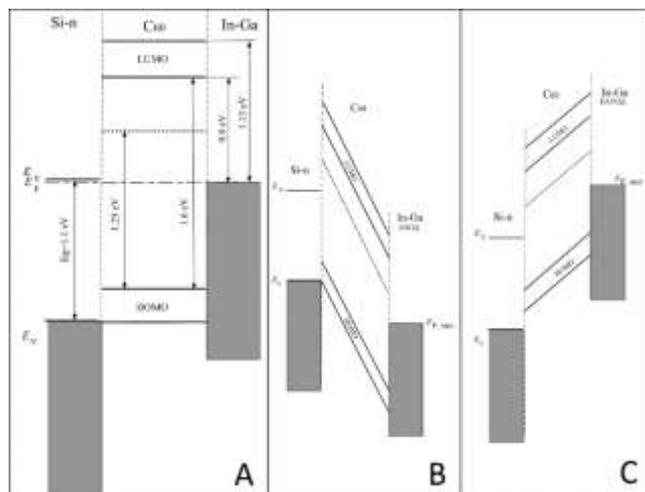


Рис. 2. Энергетическая диаграмма поликристаллической пленки C₆₀ на подложке кремния n-типа. А – в отсутствие внешнего электрического поля, В – InGa зонд анод, С – InGa зонд катод

Тангенс угла диэлектрических потерь поликристаллической пленки C₆₀

На рисунке 3 представлен график зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от частоты в диапазоне приложенных напряжений прямого смещения от 0,2 до 2,1 В. Показано, что увеличение напряжения в области низких частот приводит к уменьшению диэлектрических потерь и соответственно к ухудшению проводящих свойств фуллерена. При увеличении частоты, ситуация плавно меняется на противоположную. Изменение напряжения в пределах 2 В в низко – и высокочастотных областях изменяет тангенс угла диэлектрических потерь почти на 2 порядка величины. Наименьшее влияние напряжения зафиксировано в области частот около 10 кГц.

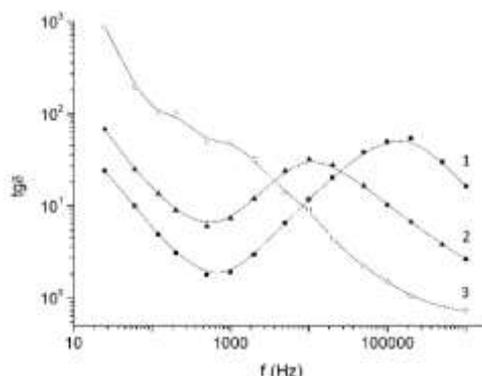


Рис. 3. График зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от частоты при различных прямых напряжениях смещения. Кривая 1 – 2,04 В, кривая 2 – 0,55 В, кривая 3 – 0,29 В

Можно полагать, что такое поведение пленок C₆₀ в переменном электрическом поле связано с поляризацией вследствие наличия в молекуле C₆₀ делокализованной системы π-электронов, при условии стабильности σ-электронной системы [11]. Также свой вклад вносит дипольный момент, который увеличивается с ростом электрического поля.

Заключение

Изложенные результаты демонстрируют, что температура оказывает влияние на вольт-амперную характеристику поликристаллической пленки C60 и данный эффект проявляется сильнее в слабых полях, пока выполняется режим предельного заполнения ловушек в режиме ТОПЗ. Диэлектрические характеристики поликристаллических фуллереновых пленок имеют сложную зависимость от частоты и зависят от приложенного к структуре напряжения, которое определяет направление изменения диэлектрических потерь из-за эффектов, вызванных поляризацией делокализованных π -электронов.

Список литературы

1. Jin-Peng Y., Qi-Jun S., Yonezawa K., Hinderhofer A. Interface optimization using diindenoperylene for C60 thin film transistors with high electron mobility and stability // *Organic Electronics*, v. 15, 11, 2014, p. 2749–2755;
2. Тучин А.В., Битюцкая Л.А., Бормонтов Е.Н. Квадратичный эффект Штарка в фуллерене C60 при низкосимметричных ориентациях в поле // *Физика твердого тела*, том 56, вып. 8, 2014, с. 1632–1635;
3. Dolzhenko D. I., Zakharova I. B., Borodzulya V. F., Sudar N. T. Electroforming and resistive reversible switching effect in fullerene C60 polycrystalline films // *Journal of Physics: Conference Series*, v. 1199, 1, 2019, 012023;
4. Захарова И.Б., Долженко Д.И., Борозюля В.Ф., Сударь Н.Т. Эффект электроформовки в поликристаллических пленках фуллерена C60 // *Письма в журнал технической физики*, том 45, вып. 4, 2019, с. 21–23;
5. Tuchin A. V., Bityutskaya L. A., Bormontov E. N. Quadratic stark effect in the fullerene C60 at low symmetry orientation in the field // *Physics of the Solid State*, v. 56, № 8, 2014, p. 1632–1635;
6. Borodzulya V. F., Moshnikov V. F., Permyakov N. V. Patent RU 2654385C1;
7. Makarova T. L. Electrical and Optical Properties of Pristine and Polymerized Fullerenes // *Semiconductors*, v. 35, № 3, 2001, p. 243–278;
8. Kaneto R., Yamanaka K., Rikitake K., Akiyama T. and Takashima W. Transport mechanisms in evaporated C60 film evaluated by means of field effect // *Jpn. J. Appl. Phys.* v. 35, issue 1, № 3, 1996, p. 1802–1805;
9. Subhash S., Jitendra G. High Thermal Conductivity Materials // Springer, 2006, p. 21–31;
10. Mishori B., Shapira Y., Belu-Marian A., Manciu M., Devenyi A. Studies of C60 thin films using surface photovoltage spectroscopy // *Chemical Physics Letters*, v. 264, 1997, p. 163–167;
11. Тучин А. В., Битюцкая Л. А. Поляризация фуллерена C60 в постоянном электрическом поле // *Конденсированные среды и межфазные границы*, т. 12, № 2, с. 168–172.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ МАТЕРИАЛОВ ВНЕШНИМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

В.А. ДЬЯКОВА, В.А. ЛОМОНОСОВ, Е.О. ХОРОШЕНКОВА.

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

ИЦ «ЦМИД»

Аннотация. Рассмотрено влияние постоянного магнитного поля на электродинамические характеристики водных суспензий магнитных частиц. Получены и проанализированы зависимости коэффициента поглощения электромагнитного излучения от напряженности магнитного поля и взаиморасположения постоянного магнита и кюветы с образцом.

Ключевые слова: суспензия, магнитные частицы, радиопоглощающие материалы, коэффициент поглощения, копланарная линия передачи, магнитное поле

Введение

Радиопоглощающие материалы (РПМ) в настоящее время широко применяются для решения различных задач: защиты объектов от паразитного электромагнитного излучения, обеспечения информационной безопасности в вычислительной технике, в военном комплексе – для снижения радиолокационной заметности техники, и др. [1]. В связи с этим разработка эффективных, технологичных, стабильно сохраняющих свои свойства во времени материалов представляется актуальной задачей. Промышленно выпускаемые РПМ обеспечивают постоянное во времени значение коэффициента поглощения электромагнитного излучения. В свою очередь, водные суспензии позволяют реализовать управление коэффициентом поглощения при помощи внешнего воздействия, например – магнитного поля. В одном материале могут быть совмещены радиопрозрачные и радиопоглощающие свойства. Подобные решения могут применяться в антенной и другой технике.

Описание эксперимента

В качестве исходных материалов использовались: дистиллированная вода и ферриты-шпинели марок 800ВНРП, 6000НМ, гексаферрит бария марки Д1 (ОАО «Завод Магнетон», Россия) с размером частиц не более 300 мкм. Характеристики ферритов представлены в таблице 1.

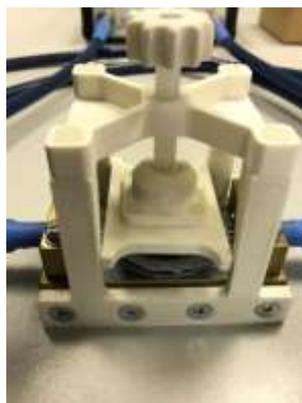
Таблица 1

Характеристики ферритов

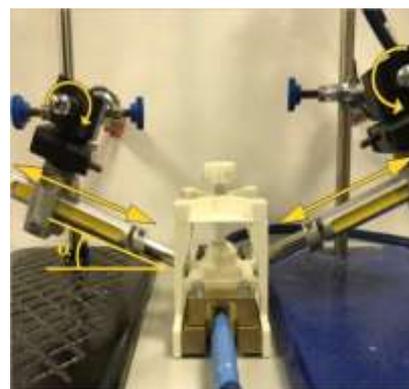
Марка феррита	μ_n при $T=20^\circ\text{C}$	μ_{max}	B , Тл при $H_m = 800$ $A/m, T = 20^\circ\text{C}$	ρ , Ом·м	Тип феррита	Формула
800ВНРП	800	2200	0,31	10^5	Шпинель	$\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$
6000НМ	6000	10000	0,35	0,1		$\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$
Д1	-	-	-	-	Гексаферрит	$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$



а



б



в

Рис. 1. Вид: а – кювета с образцом; б – измерительной ячейки; в – измерительной ячейки с магнитами

Образцы для исследования получались смешиванием дистиллированной воды, взятой в количестве 5 г, и феррита в количестве 1 г. Далее образцы помещались в кювету, представляющую собой стакан, изготовленный из неполярного полимера – полиэтилена. Кювета герметизировалась пленкой толщиной 25 мкм, закрепляемой цианакрилатным клеем (рис. 1а). В качестве источника магнитного поля использовался магнит

цилиндрической формы, имеющий длину 40 мм и диаметр 10 мм, изготовленный из сплава NdFeB (неодим-железо-бор) марки «N33». Коэрцитивная сила магнита составляет не менее 836 кА/м, удельная магнитная энергия – 247 кДж/м³. Магнит устанавливался в держатель, изготовленный из немагнитных материалов и позволяющий регулировать расстояние до измерительной ячейки (рис. 1б) и угол α (рис. 1в).

Результаты эксперимента

В ходе исследований была проведена серия экспериментов. Кювету с образцом устанавливали на копланарную линию передачи и проводили измерения частотной зависимости коэффициента поглощения без влияния магнитного поля ($H = 0$ кА/м). После этого магнит устанавливался при различных значениях угла α и расстояния l до измерительной ячейки.

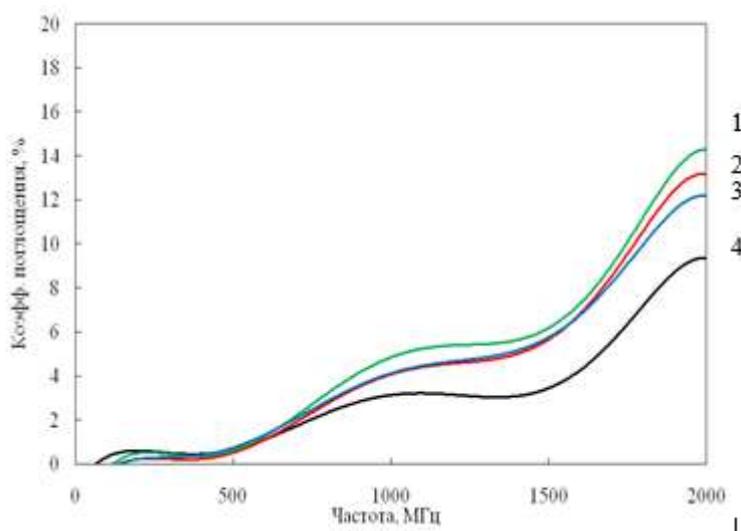


Рис.2. Зависимость коэффициента поглощения от частоты для феррита 800ВНРП:
 1 – $l = 15$ мм, $\alpha = 45^\circ$, $H = 20$ кА/м; 2 – $l = 0,1$ мм, $\alpha = 0^\circ$, $H = 320$ кА/м;
 3 – $l = 1$ мм, $\alpha = 90^\circ$, $H = 280$ кА/м; 4 – $H = 0$ кА/м.

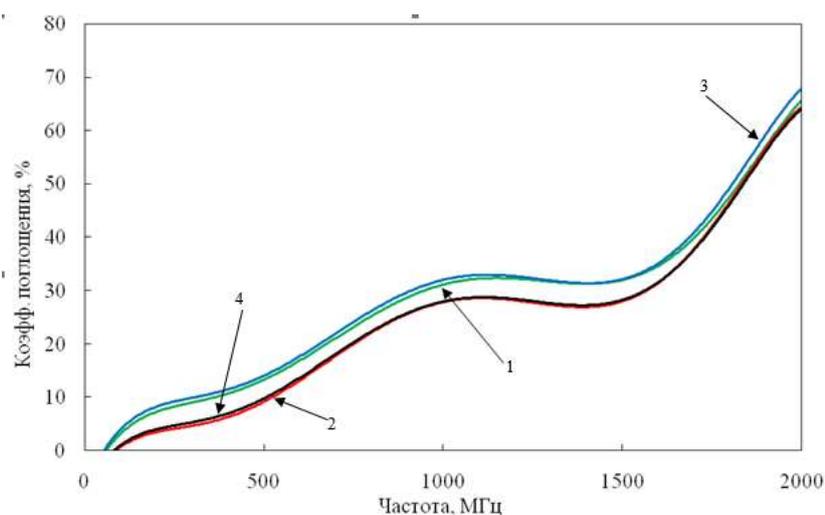


Рис.3. Зависимость коэффициента поглощения от частоты для феррита 6000НМ:
 1 – $l = 15$ мм, $\alpha = 45^\circ$, $H = 20$ кА/м; 2 – $l = 0,1$ мм, $\alpha = 0^\circ$, $H = 320$ кА/м;
 3 – $l = 1$ мм, $\alpha = 90^\circ$, $H = 280$ кА/м; 4 – $H = 0$ кА/м.

На рисунках 2–4 приведены частотные зависимости коэффициента поглощения. Как видно из рисунков при изменении l и α коэффициент поглощения меняется. По

экспериментальным данным можно сделать вывод о том, что максимальное изменение коэффициента поглощения достигается при приложении магнитного поля под углом 45 градусов.

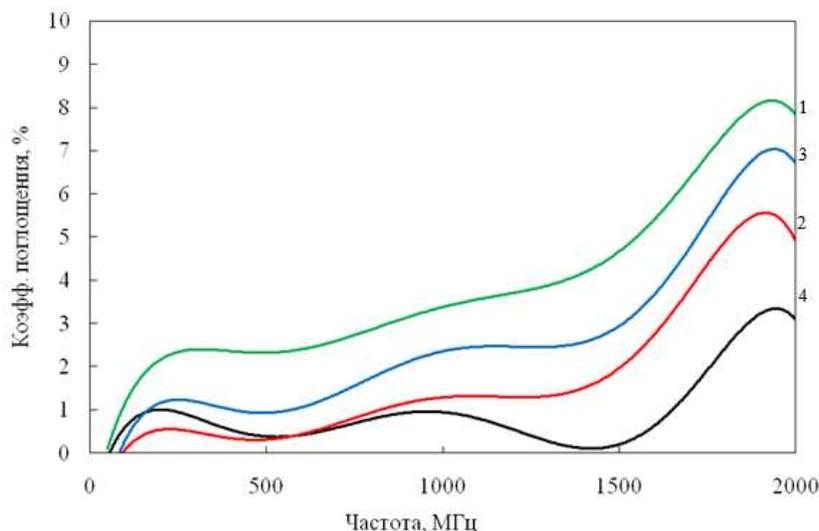


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения от частоты для Д1:
1 – $l = 15$ мм, $\alpha = 45^\circ$, $H = 20$ кА/м; 2 – $l = 0,1$ мм, $\alpha = 0^\circ$, $H = 320$ кА/м;
3 – $l = 1$ мм, $\alpha = 90^\circ$, $H = 280$ кА/м; 4 – $H = 0$ кА/м.

Вывод

Таким образом, в результате работы было определено, что с помощью изменения магнитного поля можно управлять значениями коэффициента поглощения.

Список литературы

1. Гареев К.Г., Гасников А.О., Ершов М.И., Кондрашев К.К., Лучинин В.В., Петров А.А., Тестов О.А. Обеспечение электромагнитной безопасности объектов биотехносферы. Биотехносфера. 2017. № 6(54). С. 28–54;
2. Шлиомис М.И. Магнитные жидкости. УФН. 1974. Т. 112. С. 427–458;

ИССЛЕДОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ ПОРФИРИНЫХ НАНОСТРУКТУР

М. А. ЕЛИСТРАТОВА¹, И. Б. ЗАХАРОВА¹, О.Е. КВЯТКОВСКИЙ²

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

Аннотация. В работе представлены результаты исследования свойств самоорганизации наноструктур тетрафенилпорфиринов различных типов и определены различия в способности к самоорганизации в тонких пленках порфиринов в зависимости от вида порфирина. Показано, что некоторые порфирины не проявляют способности к самоорганизации в линейные наноструктуры (нанонити и др.). Методами квантово-химических расчетов дано объяснение самоорганизации, наблюдающейся у некоторых материалов из группы тетрафенилпорфирина и отсутствующей у других. Рассчитана энергия формирования, а также оптимальная геометрия упорядоченных наноструктур, показана связь выигрыша в энергии при образовании нековалентно-связанных димеров и тримеров со свойствами самоорганизации выбранных материалов.

Ключевые слова: самоорганизация, тетрафенилпорфирин, димеры, тримеры, квантово-химические расчёты, нанонити, наностержни.

Введение

Порфирины – класс тетрапирольных циклических соединений, в основе которых лежит молекула порфина. Различные типы порфирина и его производных, являющихся органическими полупроводниками, широко используются в устройствах органической электроники. В тетрафенилпорфирине четыре фенильные группы располагаются в положении 5,10,15,20 тетрапирольного макроцикла. В центре макроцикла вместо двух атомов водорода может быть помещен атом металла в двухвалентном состоянии, образуя различные тетрафенилпорфирины металлов. Одиночные молекулы и двумерные комплексы порфиринов достаточно хорошо изучены [1-2] в растворах, однако трехмерные образования остались вне поля зрения экспериментаторов.

Процессы самоорганизации порфиринов представляют интерес в прикладной фотонике и оптоэлектронике [3,4], как перспективный подход к созданию органических светоизлучающих приборов [5], сенсоров и фотоэлементов [6]. Методика получения порфириновых наноструктур не требует высоких вакуума и температур, а простые методы изготовления пленок и низкая стоимость материалов делает их привлекательными для применения в различных оптоэлектронных приборах.

Самоорганизация относительно новый и перспективный подход к созданию наноструктур, представляющий собой процесс упорядочения молекул за счёт внутренних факторов, без внешнего специфического воздействия. Принципиальное отличие от традиционных методов состоит в том, что желаемая структура создается с нуля и минимальный возможный размер сопоставим с размерами молекул (десятки ангстрем). В методах стандартной полупроводниковой технологии напротив, желаемая структура изготавливается из большего объема материала и требует многих этапов (травление, литография и др.), что значительно увеличивает размеры и стоимость готового изделия.

Твердотельные пленки из группы порфиринов, полученные как жидкостными методами, так и с помощью вакуумного напыления, проявляют способность к самоорганизации, позволяя получать различные структуры и управлять их ростом, изменяя технологические параметры.

Методы

В качестве материалов для исследования были выбраны 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (H_2TPP) (рис.1.) и его комплексы с металлами $MeTPP$, где $Me=Co, Cu, Zn$, комплекс $Fe-Cl$. Образцы для исследований были изготовлены методом полива из раствора в толуоле, а также методом термического напыления на различные подложки (промышленный кремний, слюда, стекло, KBr). Пленки изучались методом РЭМ и АФМ. Для объяснения полученных результатов по самоорганизации наноструктур были проведены квантово-химические расчеты методом DFT с гибридным функционалом B3LYP на уровне (6-311G(2df,2pd)) для димеров и тримеров из молекул порфирина. Для теоретического изучения были выбраны два порфирина: тетрафенилпорфирин H_2TPP и тетрафенилпорфирин цинка $ZnTPP$, отличающийся тем, что в центре порфиринового макроцикла вместо двух атомов водорода располагается Zn .

В экспериментальном рассмотрении эти образцы показывают противоположное поведение. H_2TPP в случае обоих методов получения тонких пленок кристаллизуется в виде нанонитей, а $ZnTPP$ в виде планарных структур. Целью проведения квантово-химического расчёта являлось получение оптимальной геометрии и энергии формирования димеров и

тримеров из молекул порфиринов, на основании которых можно сделать выводы об особенностях формирования кристаллов. Пример оптимальной геометрии димера $(ZnTPP)_2$ по данным расчётов приведен на рис. 2.

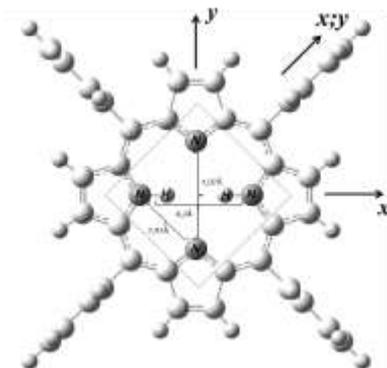


Рисунок 1. Оптимизированная геометрия молекулы тетрафенилпорфирина H_2TPP .

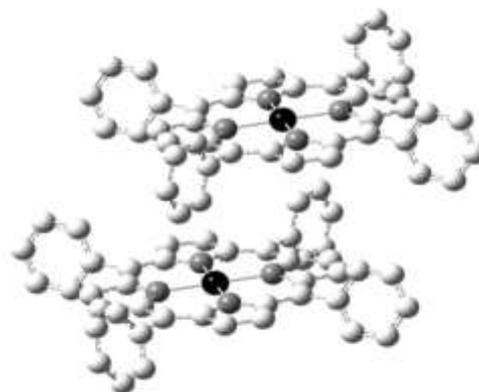


Рисунок 2. Оптимизированная геометрия димера $(ZnTPP)_2$

Результаты и выводы

В результате изучения структуры и морфологии поверхности пленок порфиринов было показано, что некоторые порфирины проявляют способность к самоорганизации, что проявляется в разрастании линейных кристаллических структур (нанонитей, наностержней и др.) независимо от метода получения образцов. Образующиеся наноструктуры приведены на рис. 3. Видно, что из изученных материалов $ZnTPP$ и $FeClTPP$ не проявляют способности к росту линейных наноструктур, в то время как безметалловый тетрафенилпорфирин и комплексы с медью и кобальтом образуют линейные структуры в широком диапазоне технологических параметров.

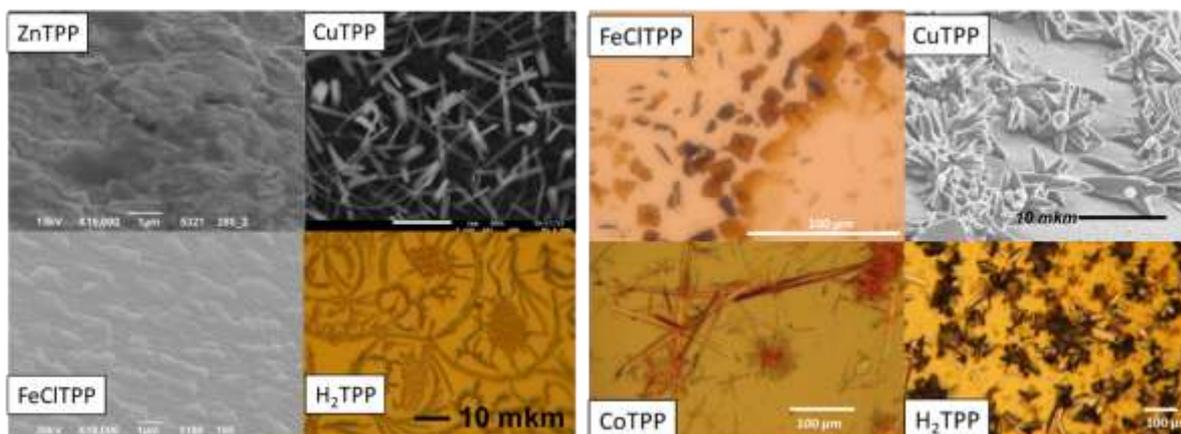


Рисунок 3. Изображения тетрафенилпорфиринов полученных методом термического напыления (слева) и методом полива из раствора в толуоле (справа) на подложки кремния.

Для объяснения причин появления самоорганизации у одних порфиринов и отсутствия ее у других были проведены квантово-химические расчеты. За основу модели построения кристаллов были взяты нековалентно связанные структуры димеров и тримеров (соединения двух и трех молекул порфирина соответственно) H_2TPP и $ZnTPP$. Были рассмотрены различные возможные конфигурации, для которых определены оптимальная гео-

метрия, полная энергия и энергия формирования структуры E_{form} , определяемая как разность полных энергий составляющих комплекс молекул в свободном состоянии и энергии комплекса оптимизированной конфигурации.

Показано, что при образовании нековалентно-связанных комплексов тетрафенилпорфиринов (димеров и тримеров) имеется большой выигрыш в энергии основного состояния по сравнению с набором одиночных молекул. При увеличении числа молекул (с 2 до 3), составляющих нековалентно-связанный комплекс, увеличивается выигрыш в энергии, приходящийся на одну молекулу, как для ZnTPP так и для H₂TPP, что объясняет формирование различных самоорганизованных структур.

При этом склонность ZnTPP к образованию при конденсации твердотельных планарных структур связана с тем, что основным, наиболее энергетически выгодным состоянием тримера является структура типа «зигзаг» - такая, при которой молекулы смещаются по спирали после выбранного изначально направления. Такая структура при всех методах изготовления не способствует росту линейные кристаллов (нанонитей). Энергетический выигрыш при формировании такого тримера – 574 мэВ, что составляет 191 мэВ на одну молекулу. Значительная разница между основным состоянием с минимальной полной энергией и неосновными состояниями с другой конфигурацией (порядка 60 мэВ) затрудняет возможность управления ростом структур путем изменения технологических условий роста пленок, и . при стандартных методах изготовления образцов образование нанонитей маловероятно.

H₂TPP, напротив, имеет другую конфигурацию основного состояния тримера – типа «прямой лестницы», при котором вторая и последующие молекулы смещаются в направлении фенильных колец на величину порядка 5 Å, расстояние между плоскостями молекул порядка 4,7 Å. Выигрыш в энергии при формировании тримера из трех одиночных молекул H₂TPP составляет 338 мэВ (т.е. 113 мэВ на одну молекулу). Небольшая разница в энергиях формирования (15-20 мэВ) между основным состоянием тримера и прочими конфигурациями позволяет технологически управлять ростом трехмерных образований, меняя технологические параметры роста (температуру, тип подложки и др.), получая структуры заданной конфигурации - как планарные тонкие пленки, так и нанонити.

Список литературы

1. de la Torre G., Bottari G., Torres T. Phthalocyanines and subphthalocyanines: Perfect partners for fullerenes and carbon nanotubes in molecular photovoltaics //Advanced Energy Materials. – 2017. – Т. 7. – №. 10. – С. 1601700;
2. Chang Y. H. et al. Axial coordination and electronic structure of diatomic NO, CO, and O₂ molecules adsorbed onto co-tetraphenylporphyrin on Au (111), Ag (111), and Cu (111): a density-functional theory study //Dalton Transactions. – 2016. – Т. 45. – №. 42. – С. 16673-16681;
3. Urbani M. et al. Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells //Coordination Chemistry Reviews. – 2019. – Т. 381. – С. 1-64;
4. Lu Y. et al. Solar Cells Sensitized with Porphyrin Dyes Containing Oligo (Ethylene Glycol) Units: a High Efficiency Beyond 12% //ChemSusChem. – 2019;
5. Verykios A. et al. Functionalized Zinc Porphyrins with Various Peripheral Groups for Interfacial Electron Injection Barrier Control in Organic Light Emitting Diodes //ACS Omega. – 2018. – Т. 3. – №. 8. – С. 10008-10018;
6. Ishihara K. M., Tian F. Semiconducting Langmuir–Blodgett Films of Porphyrin Paddle-Wheel Frameworks for Photoelectric Conversion //Langmuir. – 2018. – Т. 34. – №. 51. – С. 15689-15699.

ВЛИЯНИЕ ПОДСЛОЯ СУРЬМЫ НА ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК ВИСМУТ-СУРЬМА (ЗАТ.% SB)

Д.Д. ЕФИМОВ¹, Н.С. КАБЛУКОВА¹, В.А. КОМАРОВ¹, Е.С. МАКАРОВА²

¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург

Аннотация. Методом дискретного термического напыления в вакууме на подложке из слюды (мусковит) получены блочные тонкие плёнки висмут-сурьма с содержанием сурьмы 3 ат.%. Часть пленок получена на подслое сурьмы толщиной 10 нм. Методом зонной перекристаллизации под покрытием из бромистого калия получены монокристаллические пленки того же состава и толщины. Методами рентгеноструктурного анализа и АСМ исследована структура пленок. Исследованы гальваномагнитные свойства полученных пленок в интервале температур 77-300 К и магнитных полей 0-0.65 Тл. Проведён сравнительный анализ гальваномагнитных свойств плёнок различной кристаллической структуры и толщины, а также рассмотрено влияние на эти свойства подслоя сурьмы.

Ключевые слова: висмут-сурьма, тонкие плёнки, монокристаллические плёнки, подслоя, гальваномагнитные свойства.

Тонкие плёнки представляют большой практический интерес, главным образом обусловленный тем, что такие объекты обладают разнообразными физическими свойствами, которые могут существенно отличаться от свойств макрообъектов из тех же материалов. Кроме состава, существенно влияют на свойства плёнок метод и условия получения, а также окружение, в котором они находятся – материал подложки, различные переходные слои и покрытия [1,2]. В данной работе приведено исследование влияния ультратонкого (~ 10 нм) подслоя сурьмы на гальваномагнитные свойства блочных и монокристаллических плёнок висмут-сурьма (3 ат.% Sb) толщиной ~ 1 мкм и ~ 0.5 мкм.

В соответствии с поставленной задачей методом дискретного термического напыления в вакууме 10-5 Торр получены блочные плёнки без подслоя и с подслоем сурьмы 10 нм. Монокристаллические плёнки были получены методом зонной перекристаллизации под покрытием бромистого калия [3]. В качестве подложки для всех плёнок использовалась слюда мусковит. Технологические режимы получения плёнок приведены в таблице 1.

Таблица 1

Технологические режимы получения плёнок

Состав	Тип	Толщина, мкм	T _{подложки} , °C	T _{отжига} , °C	Время отжига, мин
BiSb	блочная	0.5	140	260	30
Sb-BiSb	блочная	0.5	160/140	260	30
BiSb	блочная	1	140	260	30
Sb-BiSb	блочная	1	160/140	260	30
BiSb	монокристал.	0.5	20	–	–
Sb-BiSb	монокристал.	0.5	160/20	–	–
BiSb	монокристал.	1	20	–	–
Sb-BiSb	монокристал.	1	160/20	–	–

Исследование структуры полученных плёнок проводилось с использованием рентгеноструктурного анализа, химического травления и методов атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Рентгеноструктурное исследование проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. Для перекристаллизованных плёнок обнаруживаются хорошо различимые и достаточно интенсивные максимумы 5-го порядка K_{α} -линий меди в сравнении с блочными

плёнками той же толщины (рис. 1). Дифрактограмма перекристаллизованной плёнки соответствует дифрактограмме от плоскости (111) монокристалла висмут-сурьма соответствующего состава. Это свидетельствует о более совершенной структуре перекристаллизованных плёнок [4], что подтверждается при анализе картин травления: для блочных пленок видны границы большого количества блоков, в то время как для перекристаллизованных границы блоков не наблюдаются, а ямки травления по всей площади плёнки ориентированы одинаково, что свидетельствует о моноблочности плёнки.

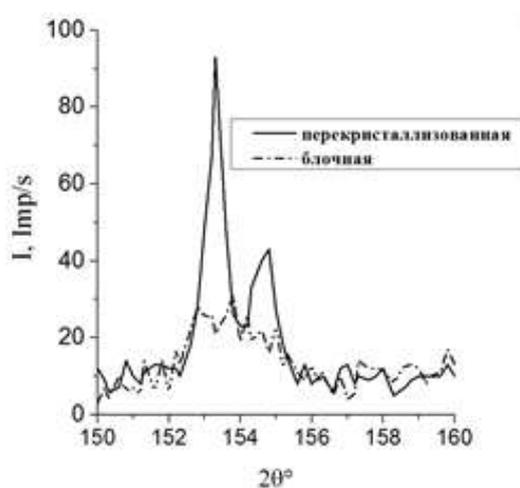


Рис. 1. Дифрактограммы блочной и перекристаллизованной плёнок

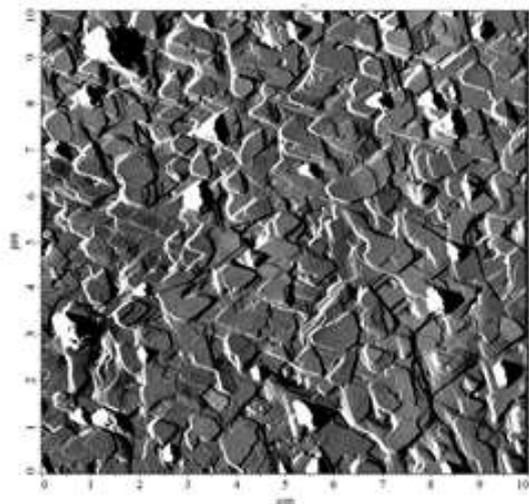


Рис. 2. АСМ-изображение блочной плёнки 1 мкм BiSb (3 ат.% Sb)

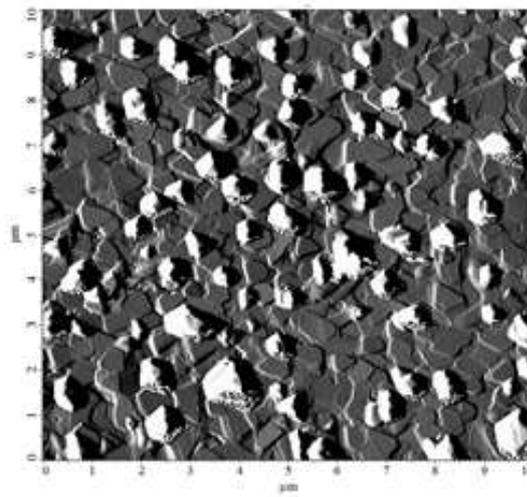


Рис. 3. АСМ-изображение блочной плёнки 1 мкм Sb-BiSb (3 ат.% Sb)

Структура блочных плёнок исследовалась методами АСМ. На поверхности блочных плёнок (рис. 2, 3) наблюдаются выпуклые образования в виде бугров и треугольные фигуры роста плёнки. Слюдяная подложка оказывает ориентирующее действие при формировании плёнки, так что плёнки указанной толщины имеют кристаллографическую конфигурацию с тригональной осью C_3 , перпендикулярной плоскости плёнки. Такая ориентация C_3 обуславливает треугольную форму фигур роста. На поверхности плёнки с подслоем (рис. 3) бугры встречаются чаще (около 0.8 на $\mu\text{м}^2$ против 0.3 на $\mu\text{м}^2$ для плёнки без подслоя (рис. 2)). Размеры блоков у плёнки с подслоем в среднем меньше. На плёнках толщины 0.5 мкм с подслоем сурьмы 10 нм, кроме того, присутствуют участки с фигурами роста, не

имеющими форму треугольника. Последнее свидетельствует об ориентации тригональной оси не параллельно нормали к плёнке.

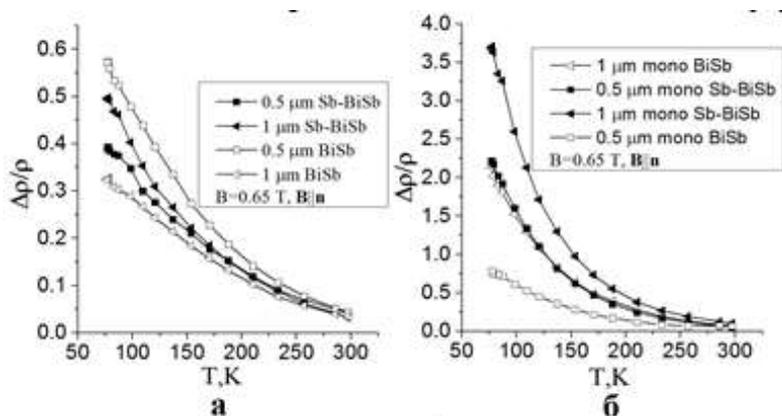


Рис. 5. Температурная зависимость относительного магнетосопротивления блочных (а) и монокристаллических (б) плёнок BiSb (3 ат.% Sb)

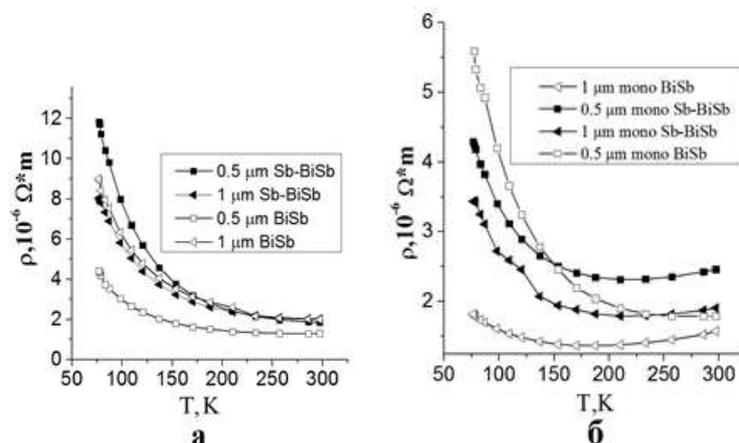


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления блочных (а) и монокристаллических (б) плёнок BiSb (3 ат.% Sb)

Удельное сопротивление всех плёнок с понижением температуры монотонно возрастает (рис. 4). Подслой сурьмы практически не оказывает влияние на сопротивление блочных плёнок 1 мкм, тогда как для плёнок 0.5 мкм влияние подслоя становится значительным с понижением температуры. Это вызвано тем, что у плёнок с подслоем кристаллиты в среднем меньше.

Монокристаллические плёнки имеют меньшее удельное сопротивление в сравнении с блочными, что в основном связано с двумя причинами: малое рассеяние носителей благодаря более совершенной структуре и уменьшение деформации в системе плёнка-подложка в результате перекристаллизации [5]. В случае монокристаллических плёнок имеем различия для сопротивления плёнок с подслоем и без него с понижением температуры для плёнок 1 мкм. В то же время для плёнок 0.5 мкм удельное сопротивление изначально больше у плёнки с подслоем, но с понижением температуры оно растёт медленнее, чем у плёнки без подслоя.

Магнетосопротивление блочных плёнок много меньше, чем у монокристаллических (рис. б). Такое отличие указывает на то, что существенное влияние на свойства оказывают именно границы блоков и количество бугров. Влияние подслоя в случае блочных плёнок 0.5 мкм сводится к уменьшению магнетосопротивления, а в случае 1 мкм – к увеличению.

Это может указывать на перестройку зонной структуры для блочных плёнок 1 мкм при использовании подслоя из сурьмы.

В случае монокристаллических плёнок влияние подслоя сводится к увеличению относительного магнетосопротивления плёнок обеих толщин. Это может быть связано с увеличением подвижностей носителей, связанной с увеличением деформации в системе плёнка-подложка при использовании подслоя.

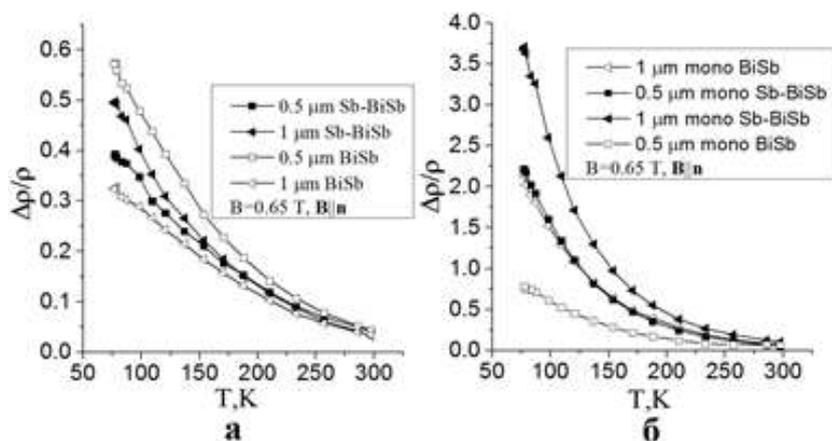


Рис. 5. Температурная зависимость относительного магнетосопротивления блочных (а) и монокристаллических (б) плёнок BiSb (3 ат.% Sb)

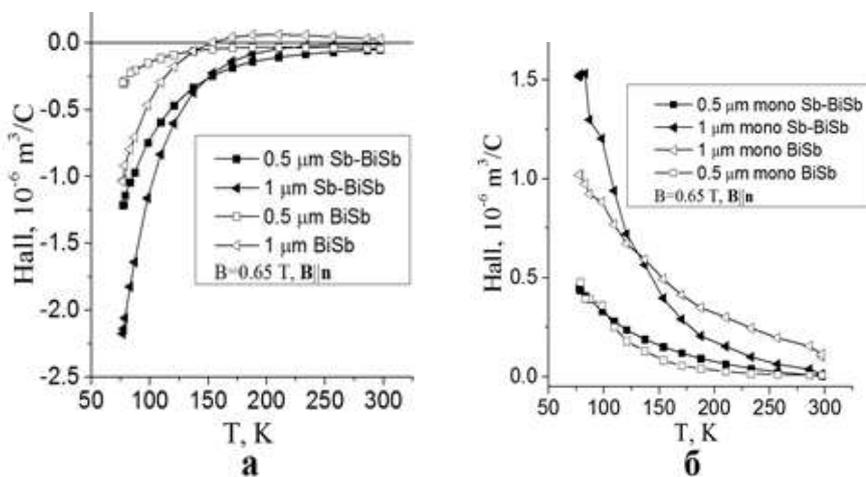


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента Холла блочных (а) и монокристаллических (б) плёнок BiSb (3 ат.% Sb)

На рис. 6 приведены температурные зависимости коэффициента Холла в магнитном поле 0.65 Тл, параллельном нормали к плёнке. Все блочные плёнки имеют отрицательный коэффициент Холла, близкий к нулю при комнатной температуре (рис. 8, а). Влияние подслоя проявляется в увеличении абсолютного значения коэффициента Холла для плёнок обеих толщин с понижением температуры. Для монокристаллических плёнок знак коэффициента Холла положительный. Влияние подслоя на коэффициент Холла практически не проявляется для плёнок 0.5 мкм, а для плёнок 1 мкм резко увеличивает абсолютное значение при низких температурах. Различие в знаках коэффициента Холла для блочных и монокристаллических плёнок обусловлено влиянием классического размерного эффекта. Ввиду сильной анизотропии свойств носителей заряда в кристаллах типа висмута,

имеется существенное различие подвижностей носителей для разных направлений. Электроны имеют наибольшую подвижность вдоль тригональной оси, а дырки наиболее подвижны в направлении, параллельном поверхности плёнки. Поэтому уменьшение толщины плёнки сильнее ограничивает подвижность электронов. Подвижность дырок в основном ограничивают границы блоков. Отрицательный знак коэффициента Холла блочных плёнок говорит о том, что в них подвижность дырок ограничена сильнее. Так как плёнки на подслое имеют меньшие блоки, то коэффициент Холла для таких плёнок больше по абсолютной величине. В монокристаллических плёнках, ввиду рассеяния на поверхности плёнки, подвижность электронов ограничивается более существенно по сравнению с подвижностью дырок, которые здесь уже не ограничены границами блоков, поэтому имеем положительный знак коэффициента Холла.

Таким образом, в результате проведённого исследования можно отметить следующие закономерности влияния подслоя на структуру и свойства исследуемых плёнок.

Для блочных плёнок:

- увеличение поверхностной плотности бугров, уменьшение размеров блоков, а для плёнки 0.5 мкм ещё и появление ориентаций кристаллитов, при которых тригональная ось не параллельна нормали к плёнке;
- увеличение сопротивления с понижением температуры у плёнок 0.5 мкм. На сопротивление плёнок 1 мкм подслоем практически не влияет;
- уменьшение магнетосопротивления плёнок 0.5 мкм и увеличение для плёнок 1 мкм;
- увеличение коэффициента Холла по абсолютной величине с понижением температуры.

Для монокристаллических плёнок:

- увеличение сопротивления и менее резкому его росту с понижением температуры;
- увеличение магнетосопротивления плёнок обеих толщин;
- увеличение коэффициента Холла по абсолютной величине с понижением температуры.

Список литературы

1. Каблукова Н.С., Комаров В.А., Демидов Е.В., Христинич Е.Е. Влияние линейного расширения материала подложки на явления переноса в блочных и монокристаллических пленках системы висмут-сурьма // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. – СПб.: РГПУ им. А.И. Герцена, 2012. – №2. – С. 13–19;
2. Каблукова Н.С., Комаров В.А., Скачченко Д.О., Макарова Е.С., Демидов Е.В. Гальваномагнитные свойства пленок висмута, имеющих тонкое покрытие или подслоем из сурьмы // ФТТ. – 2017. – Т.51(7). – С.917-918;
3. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Каблукова Н.С. Способ создания на подложках монокристаллических пленок твердого раствора висмут-сурьма // Патент на изобретение RUS № 2507317 от 20.02.2014;
4. Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Демидов Е.В., Крушельницкий А.Н. Использование метода зонной перекристаллизации под покрытием для получения монокристаллических пленок твердого раствора висмут-сурьма // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т.41(1). – С. 20-27;
5. Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Константинова Е.Е. Термоэлектрические явления в монокристаллических и блочных плёнках системы висмут-сурьма // Термоэлектрики и их применения: докл. межгос. конф. – СПб.: изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2015. – С. 144-149.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК НИТРИДА КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДАМИ ПЛАЗМО-ХИМИЧЕСКОГО И ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

В.И. ЖАРКОВ^{1,2}, Б.И. СЕЛЕЗНЕВ¹, К.О. ВОРОПАЕВ^{1,2}

¹Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого

²А.О. ОКБ-Планета

Аннотация. Исследованы оптические характеристики пленок нитрида кремния, полученных плазмохимическим осаждением и химическим осаждением из газовой фазы. Проведен анализ структурной однородности слоев нитрида кремния методом ИК-Фурье спектроскопии и измерена шероховатость выращенных пленок методом атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова: нитрид кремния, плазмохимическое осаждение, химическое осаждение из газовой фазы, ИК-Фурье спектроскопия, атомно-силовая микроскопия.

Широкое применение пленок нитрида кремния в качестве световодного слоя в пассивных элементах фотонных интегральных схем, таких как интегральные оптические волноводы, кольцевые резонаторы, оптические делители и сумматоры, приводит к необходимости изучения свойств и характеристик данных слоев [1]. Так как структурная однородность, показатель преломления и шероховатость слоев определяют эффективность распространения излучения, то зачастую, для исследования материалов оптических схем прибегают к методам ИК-Фурье спектроскопии и атомно-силовой микроскопии.

Целью данной работы являлся анализ пленок нитрида кремния, полученных различными методами.

В ходе исследования были поставлены следующие задачи: получение пленок нитрида кремния методами плазмо-химического и газофазного осаждения, сравнение составов данных пленок по данным ИК-Фурье спектроскопии, а так же измерение шероховатости поверхностей осажденных слоев.

В качестве исходного материала использовались подложки из монокристаллического кремния марки КЭФ 4.5 с ориентацией (100). Первым процессом являлась химическая обработка пластин, проведенная с целью очистки от загрязнений, а так же промотирования адгезии. Далее методами плазмохимического осаждения (ПХО) и химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) при пониженном давлении, режимы которых указаны ниже, были сформированы слои нитрида кремния. ПХО пленок нитрида кремния проводилось на установке Sentech SL500D, а для осуществления ХОГФ использовалась установка «Изотрон-2».

Режимы осаждений пленок нитрида кремния:

Режим 1: Образец 1, химическое осаждение из газовой фазы: SiH₄ (5%) + Ar (95%) – 333 sccm, NH₃ – 666 sccm, T = 850 оС, P=6,6 Pa.

Режим 2: Образец 2, плазмо-химическое осаждение в индуктивно-связанной плазме: SiH₄ – 200 sccm, Ar – 202 sccm, N₂ – 4,7 sccm, мощность ВЧ емкостного источника (RF) – 0 W, мощность индуктивного источника (ICP) – 340 W, P = 4 Pa, T = 200 оС.

Режим 3: Образец 3, плазмо-химическое осаждение в емкостной плазме: SiH₄ – 190 sccm, Ar – 202 sccm, N₂ – 10 sccm, мощность ВЧ емкостного источника (RF) – 150 W, мощность индуктивного источника (ICP) – 50 W, P = 10 Pa, T = 200 оС.

В результате осаждений были получены слои нитрида кремния со следующими параметрами, которые были измерены методом эллипсометрии:

Образец 1: толщина Si₃N₄ h=693нм, показатель преломления n=2,0 (ХОГФ).

Образец 2: толщина Si₃N₄ h=680нм, показатель преломления n=1,99 (ПХО).

Образец 3: толщина Si₃N₄ h=640нм, показатель преломления n=2,04 (ПХО).

Для оценки качества пленок измерения спектров ИК пропускания проводились в диапазоне 600 – 4000 см⁻¹. Полученные результаты представлены на рисунке 1. Как следует из спектров пропускания, представленных на рисунке 1, у пленок, выращенных методом ПХО, проявляются полосы поглощения, обусловленные Si-H связями (~2150 см⁻¹) и N-H связями (~1100 см⁻¹, 3340 см⁻¹) [2]. Нитрид кремния, полученный методом ХОГФ, в свою очередь, демонстрировал отсутствие таких связей Si-H (~2150 см⁻¹) и N-H (~1100 см⁻¹). Это может быть связано с ходом химической реакции, в результате которой наблюдается выделение водорода ($3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 = \text{Si}_3\text{N}_4 \downarrow + 12\text{H}_2 \uparrow$). Так как нитрид кремния обладает низкой химической активностью, взаимодействие между ним и водородом отсутствует, вследствие чего не происходит образование N-H связей. Тогда как при ПХО, идет активное образование водородных связей, что связано с содержанием в плазме ионов водорода, которые в процессе осаждения встраиваются в структуру аморфного нитрида кремния.

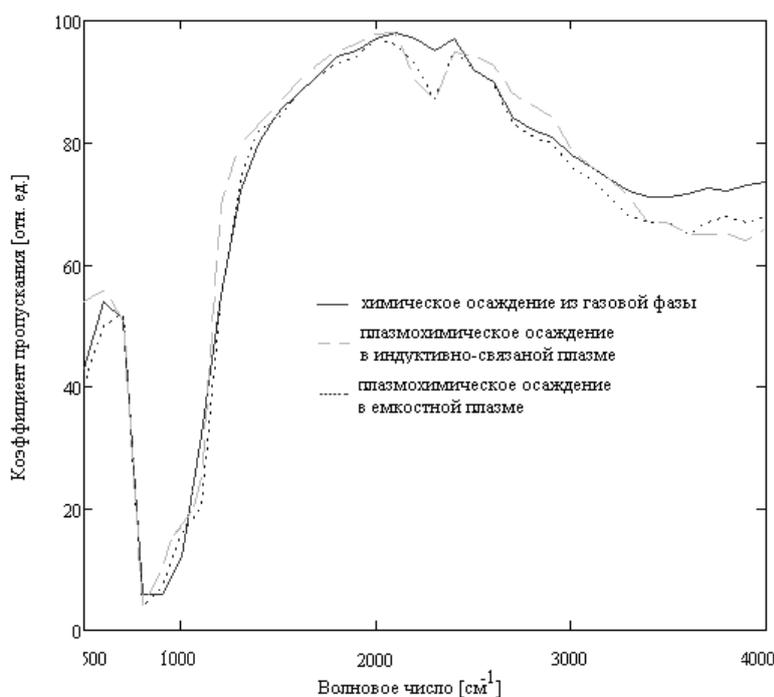


Рис. 1. Спектры ИК пропускания пленок нитрида кремния, в диапазоне волновых чисел 600 – 4000 см⁻¹

Исходя из полученных данных пленка нитрида кремния, полученная плазмохимическим методом по режиму “3”, обладает самым высоким коэффициентом преломления, тогда как пленка нитрида кремния, осажденная по режиму “1”, является структурно однородной вследствие отсутствия паразитных водородных связей.

На следующем этапе исследований, методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) были получены профили поверхности образцов, которые приведены на рисунке 2.

Основываясь на результатах измерений, представленных на рисунке 2, была рассчитана среднеквадратичная шероховатость и построена таблица, в которой отражены полученные значения. Расчет среднеквадратичной шероховатости σ осуществлялся по формуле [3]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{\bar{y}} (Z_{ij} - \bar{Z})^2}$$

где Z_{ij} – значение высоты рельефа в точке с координатами (i,j) , измеренное с помощью АСМ;

\bar{Z} - средняя высота в кадре;

N – количество точек в строке сканирования.

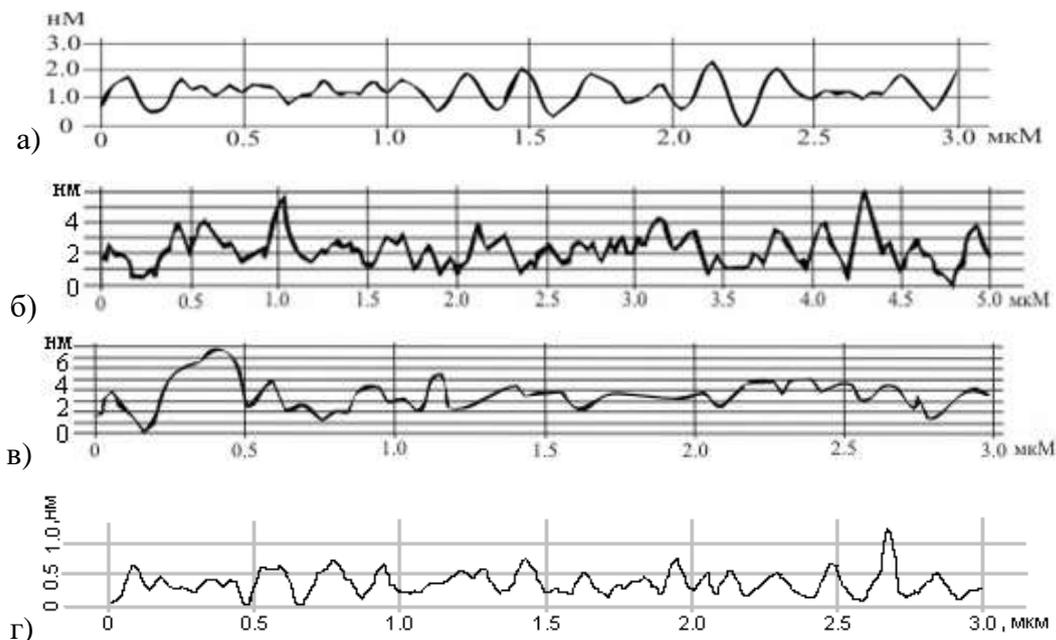


Рис. 2. Профили поверхности: а – кремниевой подложки; б – пленки осажденной по режиму "1"; в – пленки осажденной по режиму "2"; г – пленки осажденной по режиму "3"

Таблица 1

Образец	σ , нм
Подложка	0.6
1	2.5
2	3.3
3	0.6

Как следует из таблицы 1, наименьшей шероховатостью обладает нитрид кремния, осажденный по режиму "3".

Таким образом, из данных ИК-Фурье спектроскопии и атомно-силовой микроскопии следует, что наиболее перспективной пленкой, с точки зрения оптических свойств, является пленка, сформированная плазмохимическим осаждением в емкостной плазме по режиму "3": SiH_4 – 190 sccm, Ar – 202 sccm, N_2 – 10 sccm, мощность ВЧ емкостного источника (RF) – 150 W, мощность индуктивного источника (ICP) – 50 W, $P = 10$ Pa, $T = 200$ oC, так как она обладает самым высоким коэффициентом преломления и низкой шероховатостью поверхности, что ведет к уменьшению оптических потерь. А нитрид кремния,

сформированный химическим осаждением из газовой фазы, демонстрирует более высокую структурную однородность, так как в нем отсутствуют паразитные Si-H и N-H связи.

Список литературы

1. Milgram J.N., Wojcik J., Mascher P., and Knights A.P. / Optically pumped Si nanocrystal emitter integrated with low loss silicon nitride waveguides [Текст] // Optics Express. 2007, вып. № 22. С.679-688;
2. Кутков И.В., Пехтелев М.И. Качественный и количественный анализ пленок нитрида кремния методом ИК-спектроскопии // Доклады ТУСУРа. Радиотехника и связь. 2014. № 1. С. 92-94;
3. Востоков Н.В., Гапонов С.В., Миронов В.Л., Панфилов А.И., Полушкин Н.И., Салашенко Н.Н., Фраерман А.А. Определение эффективной шероховатости поверхности и угловой зависимости коэффициента отражения в рентгеновском диапазоне длин волн по данным атомно-силовой микроскопии // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 2001, №1, с. 38-42

ДЕГРАДАЦИЯ ИОННЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ МИГРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

М.Е. ЖУРАВЛЕВ, А.А. КАЛИНИН, Н.С. ПЩЕЛКО

Военная академия связи им. С.М. Буденного

Аннотация. В работе рассмотрены некоторые прикладные возможности прогнозирования безотказной работы ионных диэлектриков, длительно находящихся в сильном электрическом поле. Вследствие миграции слабо закрепленных ионов в ионном диэлектрике напряженность поля у анода возрастает из-за перераспределения электрических полей по толщине диэлектрика. Выполненные в работе расчеты показывают, что при комнатной температуре ионный диэлектрик, практически не меняет своих свойств с течением времени, однако, при сравнительно невысокой температуре (100-200⁰С) постоянная времени деградации может составить всего несколько лет и менее. Разработанная физико-математическая модель и количественный анализ полученных выражений позволяют обоснованно выбирать условия безотказной эксплуатации ионных материалов в условиях длительного пребывания под электрическим напряжением.

Ключевые слова: электрическое поле, миграционная поляризация, ионный диэлектрик, пробой.

При эксплуатации ионных диэлектриков со слабо закрепленными ионами при длительном воздействии электрического поля (ЭП) в них наблюдается миграционная (в частности, приэлектродная) поляризация [1-9].

Ранее были рассмотрены как теоретические основы математического описания миграционной поляризации, так и некоторые возможности ее практического использования для получения сильных, близких к пробивным, ЭП и значительных пондеромоторных сил [2-9]. Важным аспектом влияния миграционной поляризации является перераспределение напряженности ЭП по толщине диэлектрика так, что с течением времени эта напряженность в прианодной области возрастает и может многократно превысить исходную напряженность. Если диэлектрик используется исключительно как изоляционный, то, очевидно, это явление нежелательное, т.к. с течением времени может привести к пробую. Указанное обстоятельство также обуславливает актуальность настоящего исследования.

Целью работы является теоретическое обоснование допустимого времени эксплуатации ионных диэлектриков в заданных условиях без существенного изменения распределения напряженности электрического поля в нем под действием миграционных процессов.

Теоретическая модель для расчета переходного процесса перераспределения электрических полей в ионном диэлектрике типа щелочного стекла была разработана в [5]. Значение постоянной времени переходного процесса в рассматриваемом случае имеет вид

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right) = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1) \exp\left(\frac{W}{kT}\right)}{\mu \rho_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \sqrt{d_1^2 + \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_1^2 U_0}{\varepsilon_2 \rho_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)}}} = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1) \exp\left(\frac{2W}{kT}\right)}{\mu \rho_0 \sqrt{d_1^2 + \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_1^2 U_0}{\varepsilon_2 \rho_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)}}}, \quad (1)$$

где ε_1 и ε_2 - относительные диэлектрические проницаемости воздушного зазора и диэлектрика (стекла), ε_0 – электрическая постоянная, d_1 - толщина воздушного зазора и диэлектриком (при неплотном прилегании анода к диэлектрику), d_2 - толщина диэлектрика, U_0 - напряжение,

$$\rho = q \cdot n_0 \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) = \rho_0 \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (2)$$

– объёмная плотность заряда мигрирующих (слабосвязанных) ионов проводимости, q и n_0 - соответственно заряд и концентрация введенных в состав диэлектрика при его получении слабосвязанных ионов, W - энергия их активации этих ионов, k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура, μ - подвижность мигрирующих ионов.

Таким образом, существенное изменение картины распределения ЭП в диэлектрике произойдет через время порядка τ . Соответственно, в качестве приблизительной оценки допустимого времени эксплуатации ионного диэлектрика примем это время.

Для количественных расчетов необходимо определить ρ и μ . Рассмотрим продолжим на примере оконного стекла. Из (2) следует, что $\rho_0 = 1,10 \cdot 10^9$ Кл/м³. Однако далеко не все ионы натрия в рассматриваемом примере могут «выпрыгнуть» из мест своего закрепления и мигрировать к катоду. В частности, при $T=293$ К значение $\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) = 7,18 \cdot 10^{-9}$ Кл/м³, что на много порядков меньше ρ_0 . Значение μ определим на основе справочных данных [10]: при комнатной температуре, т.е. при $T=293$ К для оконного стекла $\gamma_3 = 10^{-11}$ Ом·м. Учитывая, что $\gamma_3 = qn\mu = \rho\mu$, находим, что $\mu = 1,39 \cdot 10^{-3}$ м²/(В·с). Основной вклад в характер температурной зависимости проводимости ионных диэлектриков вносит энергия активации концентрации движущихся ионов, а энергия активации подвижности значительно меньше. Поэтому будем считать подвижность приблизительно постоянной.

Проанализируем на примере оконного стекла расчетные значения постоянной времени τ переходного процесса перераспределения ЭП в ионном диэлектрике в зависимости от температуры. Результаты такого количественного анализа позволяют обоснованно выбирать диэлектрические материалы и условия их безотказной эксплуатации при длительном нахождении под электрическим напряжением.

Из изложенного выше следует, что:

1. При температурах близких к комнатным миграционные процессы в ионных диэлектриках типа стекла, керамики и т.п. крайне замедлены и за время эксплуатации деградация свойств этих материалов под действием приложенного напряжения представляется маловероятной.

2. Рабочая температура ионного диэлектрика очень сильно влияет на миграционные процессы: так, например, в щелочном стекле при температуре около 1300С ожидаемая деградация, согласно расчетам, наступит через несколько лет после начала эксплуатации.

3. При использовании рабочих температур 300-4000С в ионных материалах со слабо закрепленными ионами миграционные процессы приводят к существенному перераспределению электрических полей в диэлектрике в течение нескольких минут. Это приводит, в частности, к появлению электрических полей большой напряженности в прианодной области диэлектрика, возможности его пробоя, появлению у анода больших электроадгезионных сил и другим явлениям.

Расчетный процесс изменения напряженности электрического поля в прианодной области диэлектрика в зависимости от времени и приложенного напряжения, показан на рис.1.

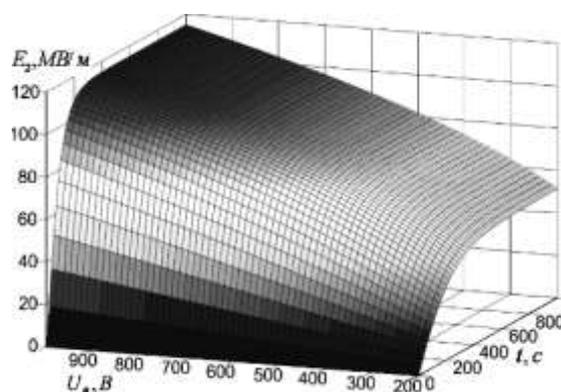


Рис.1. Расчетная зависимость напряженности ЭП в прианодной области диэлектрика от времени и приложенного напряжения в щелочном стекле. $d_2=2$ мм; $d_1=0,1$ мкм; $\epsilon_1=1$; $\epsilon_2=4.5$; $T=573K$; $W=0,87эВ$

Как видно из расчетов, с течением времени напряженность поля возрастает и может достигать больших значений, приводящих к пробое диэлектрика.

Для температур, близких к комнатным полноценную экспериментальную проверку выполненных расчетов осуществить весьма затруднительно, т.к. постоянная времени переходного процесса исчисляется в этом случае тысячелетиями. В то же время, относительно невысокие температуры эксплуатации ионных диэлектриков (несколько сот градусов Цельсия) вполне реальны в практике и в этом случае, как видно из данных табл 1, постоянная времени переходного процесса может быть измерена и сопоставлена с расчетным значением.

Правильность приведенных расчетов подтверждают данные по получению ЭАС [1,4-9]: при повышенных температурах (по сравнению с комнатной): переходный процесс, фиксируемый по спаду тока при получении электроадгезионных соединений со стеклом, наблюдается, как правило, в течение нескольких десятков минут. Это значение времени хорошо соответствует данным рис.1.

Величина заряда, накапливаемого в процессе миграционной поляризации в прианодной области толщиной x_m , изменяется со временем [5] и составляет на единицу площади

$$\sigma = \rho \cdot x_m, \quad (3)$$

а плотность тока

$$j = \frac{d\sigma}{dt}. \quad (4)$$

На рис.2 показаны рассчитанные в относительных единицах на основе (3) и (4), с учетом данных [2], зависимости плотности тока от времени и экспериментальные значения этих же величин. Под j_0 на рис. 2 понимается значение плотности тока в начальный момент времени $t = 0$. Использовались образцы оконного стекла, на поверхности которых были нанесены термическим испарением в вакууме пленки алюминия. Таким образом, воздушный зазор d_1 , показанный на рис.1, в эксперименте отсутствовал.

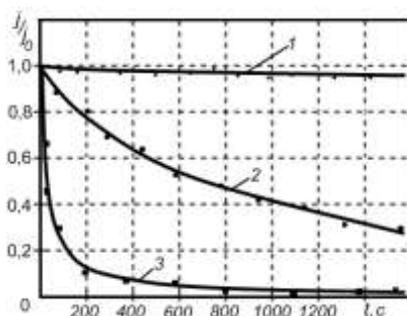


Рис.2. Расчетные значения уменьшения тока от времени при миграционной поляризации ионного диэлектрика (кривые) и экспериментальные значения (точки) при различных температурах: 1 - 135⁰С, 2 - 245⁰С, 3 - 320⁰С. $d_1=0$, $\epsilon_1=1$, $\epsilon_2=5$, $d_2=3$ мм, $U_0=300$ В

Из данных рис.2 видно хорошее соответствие разработанной модели и экспериментальных результатов. Это позволяет надеяться на правильность предсказываемых моделью результатов в широком диапазоне температур.

Список литературы

1. Пшелко Н.С., Сырков А.Г., Вахренёва Т.Г., Пантюшин И.В., Сырков Д.А. Электрофизические и химико-физические микро-и нанотехнологии усиления адгезии компонентов в системе металл-диэлектрик. - Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 11-12. С. 42-47;
2. Nalimova S.S., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A., Pshchelko N.S., Kadi Y.S. Morphological feature Analysis of the Prospective Combined Gas Sensitive Sensor Elements. // Smart Nanocomposites. 2014. V. 5. № 1. P. 29-38;
3. Aleksandrova O.A., Mazing D.S., Matyushkin L.B., Moshnikov V.A., Pshchelko N.S. Features of Colloidal Quantum Dots Synthesis in Nonpolar and Aqueous Media. // Smart Nanocomposites. 2014. V. 5. № 2. P. 1-10;
4. Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Pshchelko N.S., Anchkov M.G., Levine K.L. Investigating Properties of Gas-sensitive Nanocomposites Obtained Via Hierarchical Self-Assembly. // Smart Nanocomposites. 2011. Т. 2. № 2. С. 165-179;
5. Pshchelko N.S., Sevryugina M.P. Modeling of physical and chemical processes of anodic bonding technology // Advanced Materials Research, Vol. 1040, 2014, p 513-518;
6. Pshchelko N.S., Klimenkov B. D., Vodkaylo E. G Increase of adhesion of conductive films on dielectric substrates by means of electric field // Journal of Physics: Conference Series, № 872, V 1, 2017. pp. 12023 – 12025;
7. Pshchelko N.S., Vodkaylo E.G., Pastukhov A.I. Improvement of thin films adhesion by means of electric field // Proceedings of the 2017 IEEE Russia Section Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference, ElConRus 2017, Pages 1186-1188;
8. Pshchelko N.S., Vodkaylo, E.G., Tomaev V.V., Klimenkov B.D., Koshevoi V.L., Belorus A.O. Influence of electric field on adhesion and structure of conducting films on dielectric substances // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya Volume 60, Issue 8, 2017, Pages 100-104 .
9. Pshchelko N.S., Vodkaylo E.G., Pastukhov A.I. Technological features of silicon dioxide electret manufacture // Proceedings of the 2017 IEEE Russia Section Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference, ElConRus 2017, Pages 1189-1190;
10. http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimiya_i_tekhnologa/05_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_I/5955

АНАЛИЗ СИЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ КРЕПЕЖНЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

Г.Ю. ЦОБЕНКО, Д.Д. ЗАБЕГАЛОВ, Н.С. ПЩЕЛКО

Военная академия связи им. С.М. Буденного

Аннотация. В работе рассмотрены часто возникающие технологические ситуации, когда необходимо временно закреплять детали, в том числе, перфорированные и из немагнитных материалов. В этом случае традиционные способы закрепления – с помощью магнитных захватов, вакуумных присосок и др. не приемлемы. Для решения указанной проблемы предлагается электростатический способ закрепления. Проанализированы конструкции и силовые характеристики типы электростатических крепежных устройств (ЭКУ): ЭКУ на основе эффекта Джонсона-Рабека, ЭКУ на основе неоднородного поля, электроореологические. В результате сделанного анализа предпочтение для практического использования отдается ЭКУ планарного типа на основе эффекта Джонсона – Рабека. Это связано с более простой конструкцией ЭКУ этого типа, большими значениями сил по сравнению с ЭКУ других типов, меньшим энергопотреблением и возможности реализации автономного питания.

Ключевые слова: электрическое поле, электростатические крепежные устройства, диэлектрик, электроадгезия.

Интерес к технологиям на основе электрического поля (ЭП) обоснован рядом их преимуществ, основными из которых являются:

- перспективность в микросистемной технике. Это связано со значительным возрастанием электростатической силы на малых расстояниях между электродами
- очень низкое энергопотребление. Если в качестве источника ЭП используется электрет, то используемое устройство вовсе может не потреблять электрической энергии в процессе своей работы и даже способно ее вырабатывать.
- простота конструкции и относительная дешевизна соответствующих устройств. Одним из ярких примеров таких устройств можно назвать электретные микрофоны [1-4], выпуск которых в настоящее время превышает 90% от числа всех выпускаемых микрофонов в мире.
- повышенные технические характеристики устройств, использующих электростатические силы. В качестве одной из обкладок конденсатора в них часто используется мембрана, технологически отличающаяся своей легкостью и малой инерцией. Это позволяет получать высокое быстродействие и производить преобразования над сигналами с минимальными искажениями.

Теоретические исследования и практические применения электрофизических методов в технологиях, связанных с закреплениями деталей постоянно совершенствуются. Так, в [5] развита теория адгезии, в которой рассматриваются процессы формирования двойного электрического слоя при образовании связи между контактирующими поверхностями под действием приложенного электрического напряжения. В настоящее же время электроадгезионные методы применяются во всем мире для постоянного «склеивания» деталей [6-11], модификации поверхностей покрытий [12-16], повышения адгезии наносимых пленочных покрытий [17-21] и для конструирования ЭКУ различных областей применения [22], в частности, для робототехники и наноэлектроники. Несмотря на большой объем проводимых исследований, в настоящее время электростатические технологии используются не в полном объеме, что и послужило причиной для постановки настоящей работы.

Целью настоящей работы является анализ различных конструкций, методов расчета и сравнение экспериментальных данных для ЭКУ различных типов.

Для дальнейшего изучения и сравнения силовых характеристик, рассмотрим основные известные нам ЭКУ и основополагающие эффекты их работы.

1. ЭКУ на основе эффекта Джонсона-Рабека. Электростатические силы возникают между двумя твердыми телами, имеющими различные электрические потенциалы. На основе этих сил построен эффект Джонсона-Рабека, заключающийся в том, что между проводящим (металлическим или полупроводниковым) плоским объектом и подложкой из полупроводящего (но достаточно высокоомного материала), другая сторона которой металлизирована, при приложении электрического напряжения возникает аномально большая адгезионная сила, которая на несколько порядков превосходит силу, рассчитанную по формуле плоского конденсатора.

Эффект Джонсона-Рабека можно объяснить следующим образом: сопротивление диэлектрической подложки значительно меньше, чем сопротивление воздушного зазора на контакте проводник – ионный диэлектрик, возникающего вследствие шероховатости и волнистости поверхностей контакта. Таким образом, практически все напряжение оказывается приложенным к тонкому ($\sim 0,5$ мкм) воздушному зазору, вследствие чего в области зазора возникают большие электрические поля и силы закрепления.

2. ЭКУ на основе неоднородного поля. Во вторую группу ЭКУ входят такие устройства, в которых закрепляемый на специальной плате объект – диэлектрический, при этом над платой благодаря системе электродов (разделенные диэлектрическим слоем и друг в друга вставленные «гребенки») происходит создание резко неоднородного электрического поля. В подобного типа устройствах наблюдается взаимодействие двух видов: 1) дипольное, которое обуславливается взаимодействием электрического поля платы с диполями диэлектрика, и 2) абсорбционное взаимодействие – оно определяется посредством сил притяжения абсорбированных зарядов внутри диэлектрика к зарядам на электродах платы. Физическая суть указанного здесь второго вида взаимодействия сближает его с миграционной поляризацией, рассмотренной выше. Потому абсорбционное взаимодействие и градиентные втягивающие силы неоднородного поля совместно способны внести значительный вклад в величину усилия закрепления листового диэлектрика на плате.

3. Электрореологические ЭКУ. Кроме ЭКУ, работа которых основана на эффекте Джонсона-Рабека и планарных ЭКУ на основе неоднородного поля, известны ЭКУ, основанные на электрореологическом эффекте. Электрореологическим называют эффект, в процессе которого происходит быстрое обратимое повышение вязкости жидких неводных дисперсных систем, включая их «затвердевание» в сильных электрических полях. Это объясняется тем, что частицы твердого вещества, представляющие собой диполи, ориентируются электрическим полем, образуя прочные цепочки за счет сил электростатического притяжения и поэтому препятствуют сдвигу электродов относительно друг друга. Несмотря на значительные силы притяжения в такой системе, промышленное использование такого метода закрепления ограничено высокой ценой и температурной нестабильностью свойств электрореологических жидкостей. И все же, рассматриваемые ЭКУ находят применение в зажимных устройствах, механизмах сцепления и для регулирования движения жидкости.

Проведенный в работе анализ показал, что наиболее перспективными для практических применений по совокупности технических и экономических признаков представляются ЭКУ планарного типа на основе эффекта Джонсона – Рабека. Это связано с более простой конструкцией и большими значениями сил по сравнению с ЭКУ других типов. Дополнительным обстоятельством в пользу выбора ЭКУ на основе эффекта Джонсона –

Рабека является возможность электризации полимерной пленки, на которой будут закрепляться объявления, что позволит уменьшить величины рабочих электрических напряжений и, возможно, в перспективе обойтись вообще без источника питания. В работе была разработан и испытан опытный образец электроадгезионной доски объявлений на основе эффекта Джонсона – Рабека. Новизна и оригинальность предлагаемой идеи заключается в том, что плоский лист бумаги или картона (объявление) фактически играет роль одной из проводящих обкладок плоского конденсатора, поскольку его удельное сопротивление значительно меньше удельного сопротивления полимерной пленки, отделяющей лист от полупроводящего противоэлектрода. Благодаря эффекту Джонсона-Рабека, практически, все приложенное напряжение падает на полимерную пленку. Учитывая, что она имеет небольшую толщину (десятки микрон), в ней возникает сильное электрическое поле, создающее пондеромоторное давление, тянущее к ней лист бумаги. На рис.1 показаны полученные силовые характеристики ЭДО.

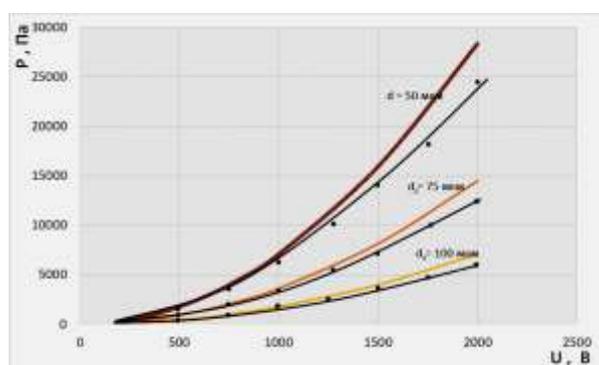


Рис.1. Зависимость пондеромоторного давления, закрепляющего лист, от величины напряжения при различных толщинах пленки d . Цветные кривые – расчет, черные кривые и точки – данные эксперимента $\varepsilon = 4$.

При различных разумных толщинах плёнки порядка 50-100 мкм расчёты показывают, что лист бумаги формата А4 способен удержать на сдвиг груз порядка 0,5 кг, что более чем достаточно для его закрепления. Этот результат был подтвержден экспериментально.

Список литературы

1. Пщелко Н.С., Мустафаев А.С. Использование полевых транзисторов для контроля характеристик диэлектриков // Записки Горного института. 2010. Т. 187. С. 125-131;
2. Пщелко Н.С. Методика определения параметров капсулей конденсаторных структур с подвижными обкладками // Записки Горного института. 2010. Т. 187. С. 117-124;
3. Pshchelko N.S., Vodkaylo E.G., Pastukhov A.I. Technological features of silicon dioxide electret manufacture // Proceedings of the 2017 IEEE Russia Section Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference, ElConRus 2017, Pages 1189-1190;
4. Климова Н.В., Лебедева Г.К., Рудая Л.И., Юре Т.А., Соколова И.М., Пщелко Н.С. Модификация термостойких фототлаков для новых областей применения. // Петербургский журнал электроники. 2002. № 3. С. 33;
5. Пщелко Н.С., Сырков А.Г., Вахренёва Т.Г., Пантюшин И.В., Сырков Д.А. Электрофизические и химико-физические микро- и нанотехнологии усиления адгезии компонентов в системе металл-диэлектрик. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 11-12. С. 42-47;
6. Кошевой В.Л., Белорус А.О., Пщелко Н.С. Исследование получения сенсоров на основе пористых полупроводников АЗВ5 группы с применением электроадгезионных контактов. // Альтернативные источники энергии в транспортно-технологическом комплексе: проблемы и перспективы рационального использования. 2016. Т. 3. № 2. С. 35-40;
7. Pshchelko N.S., Tomaev V. V. Polarization of Surface Layers of Ionic Dielectrics at the Interface Between the Electroadhesive Contact and a Dielectric // Glass Physics and Chemistry. Vol. 42 No.1. 2016. P.105 -109;
8. Pshchelko N.S., Sevryugina M.P. Modeling of physical and chemical processes of anodic bonding technology // Advanced Materials Research, Vol. 1040, 2014, p 513-518;

9. Пщелко Н.С. Поляризация приповерхностных слоев ионных диэлектриков на границе электроадгезионного контакта с проводником. // Цветные металлы. 2005. № 9. С. 44-50;
10. Pshchelko N.S., Moshnikov V.A., Sevryugina M. P. Influence of nanodimensional effects on electric adhesion in anodic bonding manufacturing of composites seals // Nanoscale-Arranged Systems for Nanotechnology. Nova Science Publishers Inc., New York, 2015. 183 p. Chapter 9 – p. 71-77;
11. Pshchelko N.S., Moshnikov V.A., Sevryugina M. P. Moshkalev S. A. Influence of nanodimensional effects on electric adhesion in anodic bonding manufacturing of composites seals // Nanoscale-Arranged Systems for Nanotechnology. Nova Science Publishers Inc., New York, 2015. 183 p. Chapter 12. p. 152-153
12. Nalimova S.S., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A., Pshchelko N.S., Kadi Y.S. Morphological feature Analysis of the Prospective Combined Gas Sensitive Sensor Elements. // Smart Nanocomposites. 2014. V. 5. № 1. P. 29-38.
13. Aleksandrova O.A., Mazing D.S., Matyushkin L.B., Moshnikov V.A., Pshchelko N.S. Features of Colloidal Quantum Dots Synthesis in Nonpolar and Aqueous Media. // Smart Nanocomposites. 2014. V. 5. № 2. P. 1-10
14. V.V. Tomaev, N.S. Pshchelko, E.G. Vodkailo, Y.O. Veniaminova, V.A. Polishchuk, E.N. Borisov. Use of Charges Accumulation Effects for Manufacturing and Modification of Conducting Coatings // Smart Nanocomposites. V. 8. № 2. 2017, p. 303-306
15. Н.С. Пщелко, В.В. Курджос, Н.В. Осипов, В.М. Серов. Влияние миграционной поляризации на стабильность электрофизических характеристик ионных диэлектриков.–Лучшая студенческая статья 2018: сборник статей XIV Международного научно-исследовательского конкурса. В 4 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». – 2018. –330 с. С. 31-36;
16. Pshchelko N.S., Vodkailo, E.G., Tomaev V.V., Klimenkov B.D., Koshevoi V.L., Belorus A.O. Influence of electric field on adhesion and structure of conducting films on dielectric substances // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya Volume 60, Issue 8, 2017, Pages 100-104;
17. Афанасьев В.П., Чигирев Д.А., Пщелко Н.С., Сидорова Н.П. Влияние постоянного электрического поля на процессы осаждения тонких металлических пленок платины методом ионно-плазменного распыления // Известия ВУЗов России. Радиоэлектроника. 2010. Вып.6. С.59-65;
18. Пщелко Н.С. Использование электрического поля для повышения адгезии электропроводящих пленок к диэлектрическим подложкам при вакуумном нанесении // Вакуумная техника и технология. 2010 г. №1. С. 31-36;
19. Афанасьев В.П., Чигирев Д.А., Пщелко Н.С., Сидорова Н.П. Влияние постоянного электрического поля на процессы осаждения тонких металлических пленок платины методом ионно-плазменного распыления // Известия ВУЗов России. Радиоэлектроника. 2010. Вып.6. С.59-65;
20. Pshchelko N.S., Klimenkov B. D., Vodkaylo E. G Increase of adhesion of conductive films on dielectric substrates by means of electric field // Journal of Physics: Conference Series, № 872, V 1, 2017. pp. 12023 – 12025;
21. Pshchelko N.S., Vodkaylo E.G., Pastukhov A.I. Improvement of thin films adhesion by means of electric field // Proceedings of the 2017 IEEE Russia Section Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference, ElConRus 2017, Pages 1186-1188;
22. Н.С. Пщелко, А.С. Дубонос, И.О. Изгибаев. Использование пондеромоторных сил электрического поля для временного закрепления плоских объектов. VI научно-практическая конференция с международным участием «Наука настоящего и будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых. Сборник материалов конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2018. 702 с. – С. 584-587.

ПРИМЕНЕНИЕ КОНФОКАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИРОДНЫХ ПИГМЕНТ-БЕЛКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

С.А. ИВАНОВА, А.С. ПЕРКОВ, Т.Р. ЖАНГИРОВ

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

Аннотация. В данной работе с помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии проведено исследование отдельных клеток цианобактерий и их надмолекулярных структур. Показана возможность получения спектров собственной флуоресценции на микроуровне. Проведено сравнение спектров собственной флуоресценции, полученных при возбуждении различными лазерными линиями.

Ключевые слова: конфокальный микроскоп, пигмент-белковый комплекс, фикоцианобилин, фикобилисома, флуоресценция

В настоящее время большое внимание уделяется применению природоподобных технологий при разработке приборов и методов сенсорики. В частности, существует ряд оптических сенсоров, основанных на применении в качестве активного элемента различных микроорганизмов и надмолекулярных структур.

Следует отметить, что при выборе приборов для изучения биологических объектов, необходимо принять во внимание множество факторов, чтобы извлечь максимальное количество информации при минимальных повреждениях биологического объекта. Для этого следует учесть информацию о строении исследуемого объекта и использовать его природные свойства для получения информации. Так, например, в данной работе используются широкие возможности конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) для исследования спектральных характеристик природных пигмент-белковых комплексов, обладающих собственной флуоресценцией. Спектры собственной флуоресценции несут большое количество информации об объекте наблюдения, а КЛСМ в данном случае является наименее разрушающим методом исследования спектральных характеристик микрообъектов.

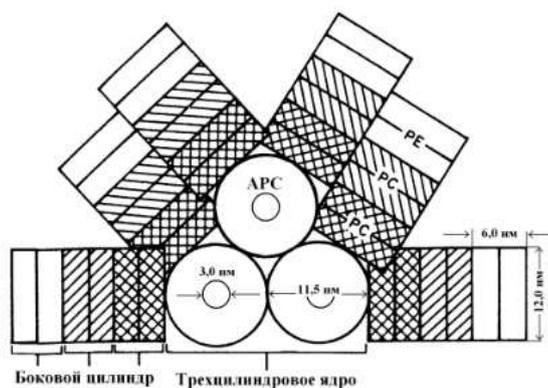


Рис. 1 Структура фикобилисомы

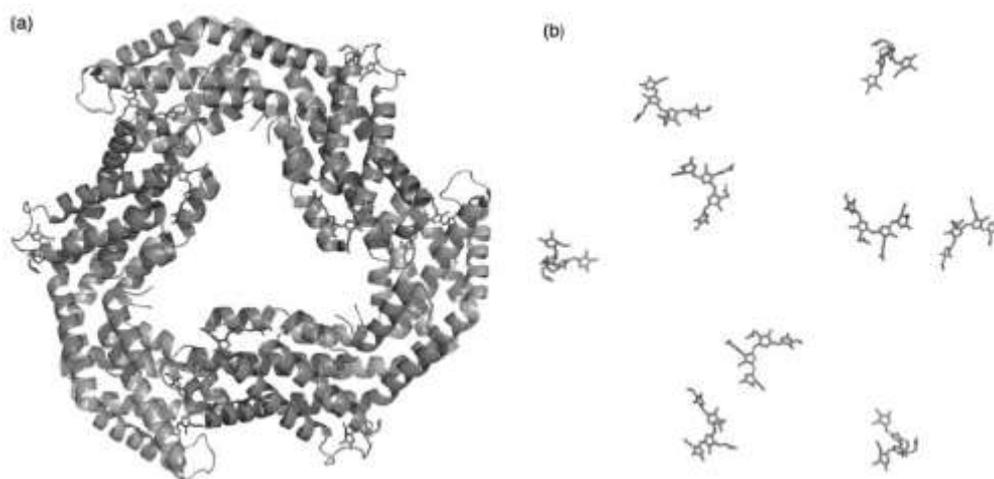


Рис. 2. а) Пигмент-белковая структура гексамера. б) Пигмент *phycocyanobilin*

В данной работе основным объектом исследования являются фикобилисомы – светособирающие антенны фотосинтетического аппарата цианобактерий, представляющие собой гигантские пигмент-белковые комплексы (5-7 МДа). Каждая фикобилисома состоит из нескольких сот белков-фикобилипротеинов. Фикобилисомы большинства цианобактерий имеют вид полудисков (рис. 1)

В центре полудисковой фикобилисомы находится ядро, состоящее из трех цилиндров, перпендикулярно им к боковым сторонам ядра примыкают шесть более длинных цилиндра. Диаметры цилиндров 11 нм, длина цилиндров в ядре – 12-15 нм. [5, 6]

Цилиндры, образующие ядро, состоят каждый из четырех тримеров алофикоцианнина. Билипротеины слипаются друг с другом плоскими сторонами. Цилиндры, образующие боковые цилиндры состоят из состыкованных гексамеров других фикобилипротеинов (С-фикоцианин, фикоэритроцианин, R-II-фикоцианин, R-III-фикоцианин, С-фикоэритрин, СU – фикоэритрины). Диски различных фикобилепротеинов соединяются в цилиндры линкерными полипептидами (линкерами). Большинство линкеров – бесцветные белки.

Большинство биологических объектов флуоресцируют крайне слабо и необходимо использовать флуорохромы. Однако, исследуемые пигмент-белковые комплексы можно наблюдать благодаря их естественной флуоресценции без использования дополнительных красящих веществ (Рис. 3).

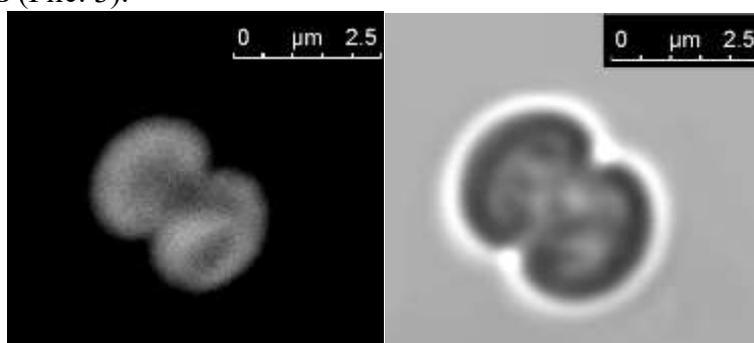


Рис. 3. Изображение клетки *Microcystis*, полученное с помощью КЛСМ. Слева - флуоресценция фикоцианина, справа – светлостольное изображение.

При помощи КЛСМ могут быть получены спектры флуоресценции образца и рассчитаны относительные интенсивности для отдельных компонентов. [3]

Спектральные характеристики флуоресценции сложных природных пигмент-белковых комплексов зависят от частоты возбуждающего излучения. Каждый спектр несет определенную информацию о составе и функционировании исследуемого объекта. На КЛСМ Leica TCS SP5 установлены три лазера (диодный, аргоновый и гелий-неоновый), и доступны следующие длины волн возбуждения: 405, 458, 476, 488, 496, 514, 543, 633. На рисунке 4 представлены результирующие спектры флуоресценции клетки *Phormidium* при возбуждении соответствующими лазерными линиями.

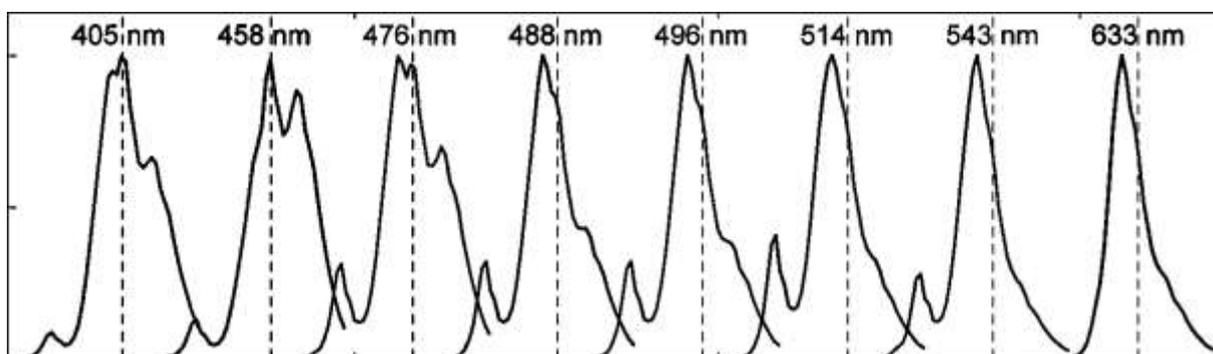


Рис. 4. Набор спектров собственной флуоресценции клетки *Phormidium*

Разные лазерные линии возбуждают различные фотопигменты с разной эффективностью. Например, лазерные линии с длинами волн 514 и 543 нм возбуждают в

основном фикоэритрин и фикоцианин (первый и второй пик соответственно), а лазерная линия с длиной волны 458 нм хлорофилл а фотосистем I и II фотосинтетического аппарата цианобактерий.

Таким образом показано, что методами КЛСМ можно получать спектроскопические данные с микрообъектов, включая живые клетки и отдельные их части. Более того, поскольку КЛСМ является оптическим прибором, он удобен при работе с живыми организмами, как высокотехнологичный неинвазивный метод исследования. При соответствующей обработке исходных спектроскопических данных, полученных методами КЛСМ, по спектрам собственной флуоресценции можно получить не только качественную, но и количественную информацию о составе и эффективности работы отдельных пигмент-белковых комплексов.

Список литературы:

1. Наночастицы, наносистемы и их применение. Ч.1. Коллоидные квантовые точки / под ред. В.А. Мошникова, О.А. Александровой. – Уфа: Аэтерна, 2015. – 236 с.
2. Сайфитдинова А. Ф. Двумерная флуоресцентная микроскопия для анализа биологических образцов. Учебно-методическое пособие. – СПб.: Соло, 2008. – 110 с.
3. Штейн Г.И. – Руководство по конфокальной микроскопии. – СПб.: ИНЦ РАН, 2007. – 77 с.
4. Красильников П.М., Зленко Д.В., Стадничук И.Н. – Миграция и тушение энергии в фикобилисомах цианобактерий. – М.: Научный мир, 2016 – 121 с.
5. Blankenship R. E. – Molecular mechanisms of photosynthesis. – St. Louis: John Wiley & Sons, 2014. – 296 с.

РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ЯЧЕЕК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

М.Г. ИВАНИЦА, И.О. ТЕСТОВ

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

Аннотация. Разработаны и изготовлены различные конструкции ячеек, предназначенных для измерения диэлектрической проницаемости образцов материалов методом, основанным на использовании плоского конденсатора. Проведены исследования емкости аттестованного образца с известным значением диэлектрической проницаемости в четырех диапазонах частот, непрерывно перекрывающих интервал от 10 до 2000 кГц. В результате работы рассчитаны значения косвенной погрешности измерения относительной диэлектрической проницаемости эталонного образца, установлены требования к образцам и факторы, влияющие на величину погрешности измерений при использовании рассматриваемых конструкций ячеек.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, погрешность измерений, плоский конденсатор, измерительная ячейка.

Одно из приоритетных направлений развития СПбГЭТУ связано с исследованиями в области обеспечения защиты объектов биотехносферы от воздействия электрических и магнитных полей. В рамках реализации этого направления необходимо изучать свойства различных типов электромагнитных экранов и поглотителей электромагнитных волн. Эффективность их использования зависит от значений электрофизических параметров материалов, входящих в их состав. Одним из таких параметров является диэлектрическая проницаемость, значение которой изменяет скорость распространения (длину волны) электромагнитного излучения при его прохождении через материал. Целью данной работы являются

разработка, создание и оценка возможности использования измерительных ячеек различного конструктивного исполнения для исследования частотных зависимостей диэлектрической проницаемости материалов, а также определение факторов, влияющих на значения относительной погрешности измерений.

Относительная диэлектрическая проницаемость материала ϵ показывает, во сколько раз уменьшается напряженность электрического поля внутри материала по сравнению с вакуумом: ее значение тем выше, чем сильнее материал поляризуется в электрическом поле.

Геометрические размеры образцов исследуемых материалов могут значительно различаться как по форме, так и по размерам в плоскости (толщина образцов не более 6 мм, что связано с ограничениями выбранной методики). Исходя из этого, были разработаны и изготовлены три различные измерительные ячейки (рис. 1). Несмотря на конструктивные различия, все они являются реализацией метода, основанного на использовании плоского конденсатора. В связи с этим в состав каждой ячейки входят круглые металлические пластины, используемые в качестве параллельных обкладок плоского конденсатора. При проведении измерений ячейки подключаются к прецизионному измерителю LCR Agilent E4980A (Agilent Technologies, Inc., США), образцы материалов устанавливаются в зазор между обкладками.

В зависимости от применяемой ячейки изменяются требования, предъявляемые к образцам, и погрешности проводимых измерений.

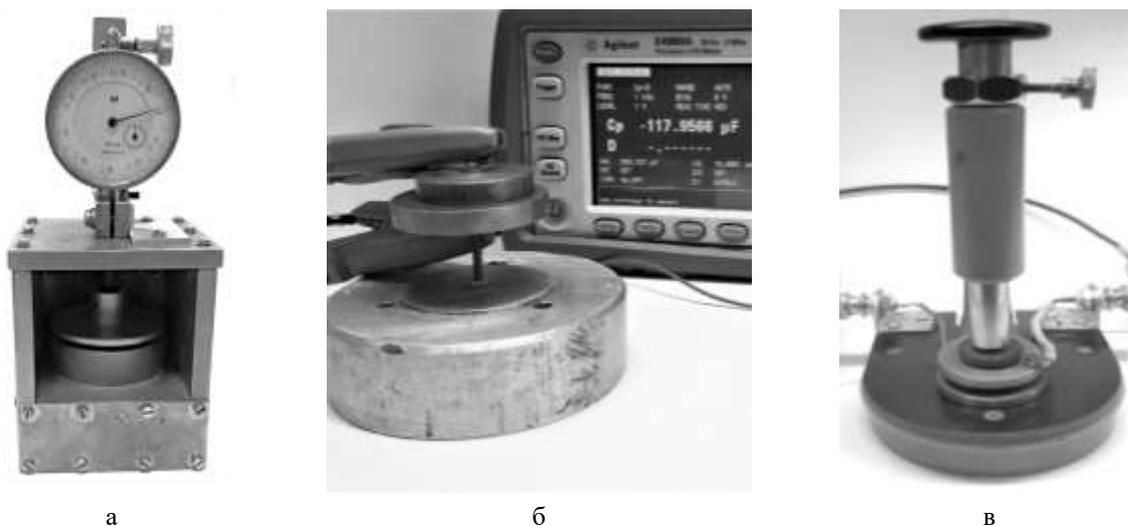


Рис. 1. (а) – измерительная ячейка №1 (с охранным электродом),
(б) – ячейка №2, (в) – ячейка №3

Ячейка №1 (рис. 1-а) отличается наличием охранный электрода, который устраняет краевые эффекты (выравнивается поле и отводятся поверхностные и объемные токи в краевых областях образца на землю), а также наличием встроенного микрометра для измерения толщины образца с точностью до 10 мкм. Ячейка соединяется с измерителем LCR при помощи коаксиальных кабелей.

Ячейка №2 (рис. 1-б) представляет собой два круглых электрода, один из которых стационарно закреплен на металлическом основании, второй остается подвижным. Соединение с прибором реализуется путем присоединения «зажимов Кельвина» к электродам. Образец может иметь практически неограниченные размеры в плоскости. Центрирование образца относительно вертикальных осей симметрии электродов затруднено, что является недостатком конструкции, влияющей на погрешность измерений.

Ячейка №3 (рис. 1-в) является конструктивно улучшенной версией ячейки №2. Она оснащена держателем, обеспечивающим механическую фиксацию образца между электродами, что гарантирует соосность электродов и снижает погрешность.

На основании измерений электрической емкости конденсатора на заданной частоте, используя формулу (1) для ячейки №1 и форму (2) для ячеек №№ 2, 3, можно получить значение относительной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon = \bar{C} / \bar{C}_0,$$

где \bar{C} – измеренная емкость ячейки с образцом, \bar{C}_0 – без образца (расстояние между электродами фиксировано);

$$\varepsilon = \frac{\bar{C}}{\frac{1,113d^2}{16b} + \frac{1,113d}{4\pi} \left(\ln \frac{4\pi d}{b} - 3 + \left(1 + \frac{S}{2b}\right) \ln \left(1 + \frac{S}{2b}\right) - \frac{S}{2b} \ln \frac{S}{2b} \right)},$$

где \bar{C} – измеренная емкость ячейки с образцом, S, d – площадь и толщина меньшего электрода, b – толщина образца.

Материалом для проведения измерений и проверки работоспособности ячеек был выбран образец высокочастотного ситалла марки СТ-32-1, представляющий собой пластину толщиной 1 мм. Ситалл – это стеклокристаллический материал, получаемый при помощи контролируемой кристаллизации стекол. Выбор материала обусловлен известным значением диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 10$ при 106 Гц и 20 °С) и большим значением удельного сопротивления ($\rho \sim 10^{12}$ Ом·см). Замедленные механизмы поляризации в данном диэлектрике практически не проявляются в частотном диапазоне от 10 до 2000 кГц, что позволяет минимизировать длительность переходного процесса, обусловленного зарядкой конденсатора, образованного исследуемым материалом и обкладками, и получить корректный результат при калибровке ячеек.

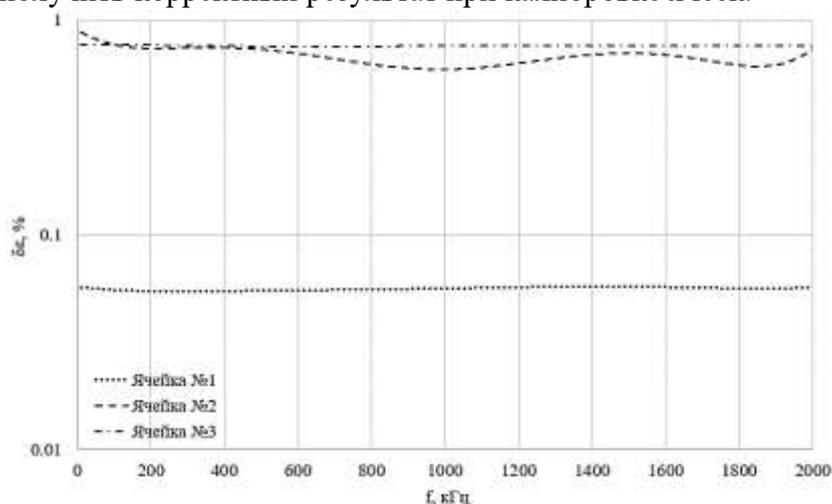


Рис. 2. Зависимости относительной погрешности косвенных измерений диэлектрической проницаемости от частоты для трех измерительных ячеек

Измерения проводились в четырех частотных диапазонах: от 10 до 100 кГц, от 100 до 300 кГц, от 300 до 1000 кГц и от 1000 до 2000 кГц. В результате измерений в каждом из диапазонов последовательно получены по 10 значений электрической емкости при 100 различных частотах. После усреднения полученных значений рассчитывались

относительная диэлектрическая проницаемость и относительная погрешность ее измерений $\delta\epsilon$.

Результаты расчета $\delta\epsilon$ в частотных диапазонах от 10 до 2000 кГц, необходимые для сравнения точности измерительных ячеек, представлены графически на рисунке 2 и приведены в таблице 1.

Таблица 1

Номер ячейки	Максимальная относительная погрешность косвенных измерений в частотных диапазонах, %			
	10–100 кГц	100–300 кГц	300–1000 кГц	1000–2000 кГц
1	0,06	0,05	0,06	0,06
2	0,95	0,85	0,76	0,69
3	0,77	0,76	0,76	0,76

Принцип работы всех трех измерительных ячеек основан на одном и том же методе, при реализации которого на $\delta\epsilon$ оказывают влияние следующие факторы:

- воздушный зазор, образующийся из-за недостаточно плотного механического контакта между поверхностями электродов и образца;
- краевые эффекты, обусловленные конструкцией ячеек №2 и №3;
- погрешность центрирования и усилие прижима образца.

Заключение

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Для всех трех измерительных ячеек $\delta\epsilon$ не превышает 1 %.
2. Наименьшая $\delta\epsilon$ наблюдается при использовании ячейки №1 – не более 0,06 %.
3. Ячейка №2 имеет наибольший разброс значений $\delta\epsilon$, что связано с недостаточной точностью позиционирования образца и верхнего электрода при проведении измерений, но при этом позволяет использовать образцы, имеющие в горизонтальной плоскости практически неограниченные геометрические размеры.
4. Образцы, обладающие геометрическими размерами, превышающими размеры образца, используемого при измерениях в ячейке №1, можно исследовать, используя ячейки №2 и №3. Измерения при помощи ячейки №3 (максимальное значение $\delta\epsilon = 0,77$ %) можно проводить только при расположении вертикальной оси симметрии электродов на расстоянии не более 40 мм от края образца.

Список литературы

1. Сорокин В.С., Антипов Б.Л., Лазарева Н.П. Материалы и элементы электронной техники. В 2 т. Т.1 Проводники, полупроводники, диэлектрики: учебник для студ. высш. учеб. заведений / М.: Издательский центр «Академия», 2015. 448 с;
2. Arnold H. Scott, Harvey L. Curtis. Edge correction in the determination of dielectric constant // Journal of Research of the National Bureau of Standards, Volume 22, June 1939;
3. Keysight: E4980A Precision LCR Meter, E4980AL Precision LCR Meter – Data Sheet.

ИЗУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ СТАННАТА ЦИНКА МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

А. КУЗНЕЦОВ, А.А. СЕМЕНОВА

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

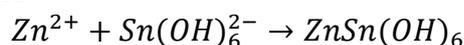
Аннотация. Работа посвящена получению и характеристике наноструктур станната цинка. Анализ проводился при помощи метода адсорбционных кислотно-основных индикаторов.

Ключевые слова: станнат цинка, газовая сенсорика, адсорбция, кислотно-основные индикаторы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №17-79-20239.

Станнат цинка применяется для изготовления хемосорбционных резистивных газовых датчиков, датчиков влажности, литий-ионных батарей, а также применяется в фотокатализе солнечных батареях и др. [1, 2]. Области применения данного материала, связанные с газовой сенсорикой и фотокатализом опираются на поверхностные свойства частиц станната цинка и, следовательно, исследование его адсорбционных свойств является актуальной задачей. Основной задачей в данной работе является изучение адсорбционных свойств станната цинка.

Для синтеза нанокристаллов станната цинка часто используются оксид цинка и диоксид олова (или соли олова). Такой синтез проводится при помощи осаждения из газовой фазы с последующим отжигом либо гидротермальным методом при температурах 180 – 200°C [3]. Станнат цинка также может быть получен с помощью реакций ионного обмена. В данной работе для синтеза методом ионного обмена были выбраны гексагидроксостаннат (IV) натрия $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и сульфат цинка гептакристаллогидрат ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). В ионном виде реакцию можно записать:



В результате, при комнатной температуре получается гексагидроксостаннат (IV) цинка. Следующим этапом синтеза является термообработка, сложность которой заключается в образовании двух различных кристаллических модификаций, а именно, ZnSnO_3 и Zn_2SnO_4 .

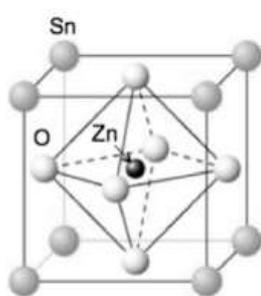


Рис. 1. Структура ZnSnO_3

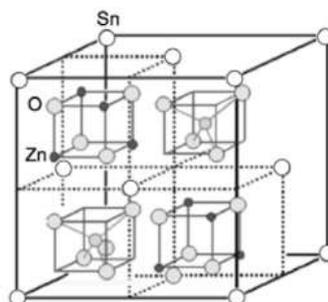


Рис. 2. Структура Zn_2SnO_4

Первое соединение имеет гранецентрированную структуру перовскита, которая представлена на Рис.1, является метастабильным, и реализуется в диапазоне 593 – 793 К. Второе имеет структуру кубической шпинели, представленной на Рис.2, является стабильным, и реализуется при температуре выше 973 К [3].

Исследованию методом кислотно-основных индикаторов подвергались образцы, температура отжига которых не превышала 600°C, а также не отожженные образцы ZnSn(OH)6.

Суть данного метода заключается в анализе количества вещества индикатора, адсорбированного поверхностью твердого вещества из водного раствора. Исходя из того, что каждому индикатору соответствует своя константа ионизации и, следовательно, рКа, можно проанализировать к какого рода среде (кислая, щелочная, нейтральная), материал будет наиболее чувствителен. Для этого метода используются 14-18 индикаторов с рКа от наименьшего - рКа = - 4.4(о-динитроанилин) до наибольшего - рКа = 16.4 (динитротолуол) [4–7]. Результатом является зависимость количества адсорбированного вещества - q (мкмоль/грамм) от рКа, по которой производится анализ.

Полученные зависимости для данных образцов и данного метода синтеза показывают наличие большой концентрации адсорбционных центров в диапазонах рКа = 0.8...1.3, рКа = 6.4...7 и при рКа = 14.2.

Список литературы

1. Sharma A., Kumar Y., Shirage P. M. Structural, optical and excellent humidity sensing behaviour of ZnSnO 3 nanoparticles: effect of annealing //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – Т. 29. – С. 10769-10783;
2. Ryabko A. A. et al. Synthesis of optosensitive structures based on zinc oxide //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 993. – №. 1. – С. 012024;
3. Baruah S., Dutta J. Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis // Science and Technology of Advanced Materials. – 2011. – Т. 12. - №. 1. – С. 013004;
4. Минакова Т. С. и др. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: учебное пособие. – 2007;
5. Налимова С. С. Анализ газочувствительных наноструктур с варьируемым типом и концентрацией адсорбционных центров //Автореф. канд. физ.-мат. наук. – 2013;
6. Нечипоренко А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод //СПб.: Лань, 2017.–284 с. – 2017;
7. Карпова С. С. и др. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO, Fe2O3 и ZnFe2O4 на их газочувствительность по отношению к парам этанола //Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47. – №. 8. – С. 1022.

ФОРМИРОВАНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СТАННАТА ЦИНКА ДЛЯ СЕНСОРНЫХ УСТРОЙСТВ

Е.А. ЛЕВКЕВИЧ, А.И. МАКСИМОВ, С.А. КИРИЛЛОВА

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

Аннотация. Приведены четыре методики синтеза структур на основе станната цинка. Основное применение полученных систем предполагается в газочувствительных сенсорах. Большинство современных датчиков газа работает только при высоких температурах. Преимуществом данных структур должно стать высокое качество детектирования при комнатной температуре в сочетании с низкой ценой.

Ключевые слова: станнат цинка, кристаллогидрат станната цинка, датчик газа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №17-79-20239).

Введение

Станнат цинка – один из наиболее перспективных полупроводниковых материалов. Различают станнат цинка (ZnSnO₃) и ортостаннат цинка (Zn₂SnO₄). Кристаллическая структура ZnSnO₃ может быть представлена двух типов: LiNbO₃-тип и структура

кубического перовскита. Модификация Zn_2SnO_4 имеет кристаллическую структуру обратной шпинели [1].

Общие характеристики станната цинка и ортостанната цинка: низкий коэффициент температурного расширения, высокая подвижность электронов и высокая электронная проводимость [2,3]. Такой материал применяется в газовых сенсорах, фотокатализе, литиевых батареях, солнечных батареях на красителях, а также в биомедицине [3]. $ZnSnO_3$ нашёл применение также в датчиках влажности, резистивных переключающих устройствах, пьезонаногенераторах [4,5,6].

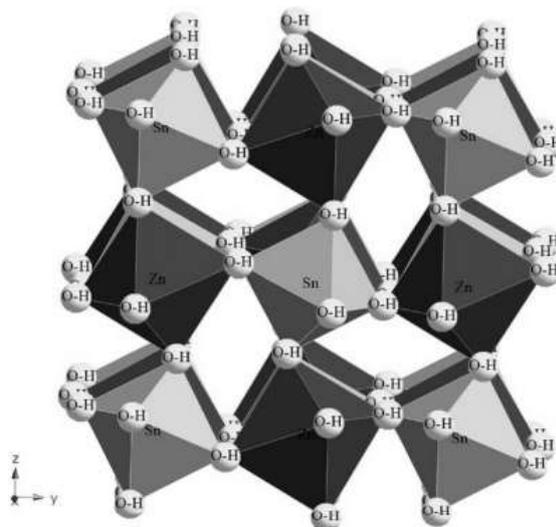


Рис. 1. Структура кристаллогидрата станната цинка[7]

Большое внимание также привлекают кристаллогидрат на основе станната цинка ($ZnSn(OH)_6$), который имеет структуру перовскита (рис. 1). В соединении атомы металла октаэдрически координируются с атомами кислорода, образуя многогранники $Sn(OH)_6$ и $Zn(OH)_6$ [7]. Поскольку поверхность гидроксида богата ОН-группами, которые важны для сенсорных структур, соединение должно обладать хорошими сенсорными свойствами.

Эксперимент

Прекурсоры: хлорид олова ($ZnCl_2$) (0,15 М), хлорид олова ($SnCl_4 \cdot 2H_2O$) (0,15 М), гидроксид натрия ($NaOH$) (1М). В водный раствор хлорид олова цинка при постоянном перемешивании были последовательно добавлены водные растворы гидроксида натрия и хлорида цинка. Часть общего раствора была помещена в термостат при температуре 90 °С на 6 часов. Часть – в автоклав с термопластовым вкладышем при температуре 200 °С на 6 часов. Аналогичные эксперименты были проведены с добавлением цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) (0,075 М) в термостате при тех же условиях. А также с использованием в качестве источника цинка ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) в автоклаве при тех же условиях.

Результаты

При помощи рентгеновского фазового анализа был исследован фазовый состав полученных систем (рис. 2). Согласно литературным данным, фазовый состав всех исследуемых структур соответствует кристаллогидрату станната цинка [7]. На представленных дифрактограммах видно, что структуры обладают высокой

кристалличностью. Также стоит отметить, что образец представленный под буквой d, обладает высокой дефектностью относительно остальных образцов.

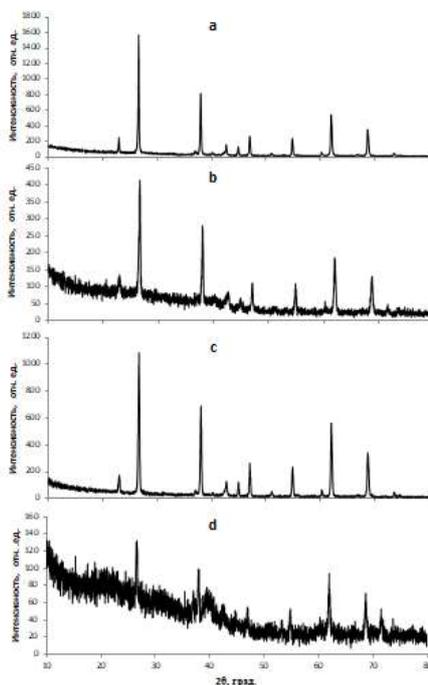


Рис. 2. Дифрактограммы полученных структур: *a* – методика синтеза в термостате, *b* – методика синтеза в термостате с добавлением СТАВ, *c* – методика синтеза в автоклаве с источником цинка в виде ацетата цинка, *d* – методика синтеза в автоклаве.

На рисунке 3 представлены типичные реакции структур к различным газам. Исследование проводилось при комнатной температуре. Изменение сопротивления при адсорбции молекул ацетона происходит в 2 раза, а при адсорбции молекул воды и изопропанола – в 8 раз. Десорбция молекул газа с поверхности происходит за десятки секунд, что является хорошим показателем для сенсорных структур. Отклик на различные газы имеет разный характер, что даёт возможность считать структуры селективными.

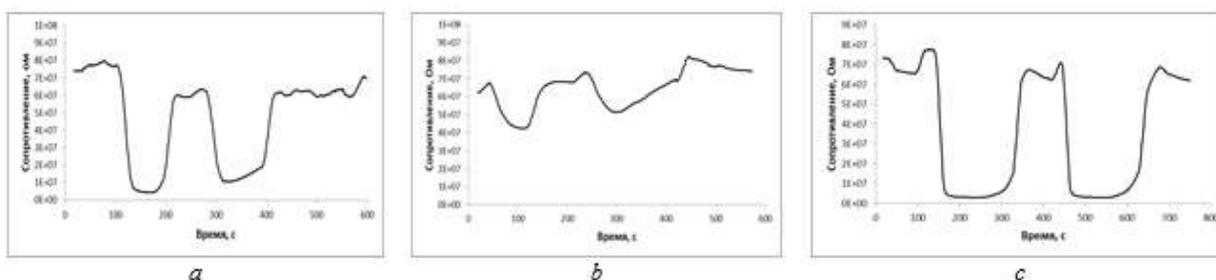


Рис. 3. Отклик структур на различные газы: *a* – пары изопропанола, *b* - пары ацетона, *c* – пары воды

Наиболее чувствительными оказались структуры, полученные с помощью низкотемпературного гидротермального синтеза. Структуры, синтезированные с добавлением поверхностно-активного вещества (СТАВ) и с ацетатом цинка в качестве источника цинка показали слабую чувствительность к ацетону и изопропиловому спирту. Это может быть объяснено присутствием слоя адсорбированных молекул ПАВ, формирующимся в процессе роста кристаллов. При этом адсорбция молекул детектируемых газов затруднена.

Заключение

При использовании четырех различных методик получены структуры на основе стannата цинка. Исследована морфология поверхности и фазовый состав полученных систем. Структуры, согласно результатам РФА обладают высокой кристалличностью. Структуры, полученные в автоклаве и в термостате без добавления органических веществ, демонстрируют высокую чувствительность к газам (ацетону, изопропанолу и воде). Большим преимуществом полученных структур является быстрая десорбция молекул газа с поверхности. Данные структуры могут быть применены в сенсорах газов, а также датчиках влажности.

Список литературы

1. Bao L. et al. Atomic-scale imaging of cation ordering in inverse spinel Zn_2SnO_4 nanowires //Nano letters. – 2014. – Т. 14. – №. 11. – С. 6505-6509;
2. Sun S., Liang S. Morphological zinc stannate: synthesis, fundamental properties and applications //Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – Т. 5. – №. 39. – С. 20534-20560;
3. Ma G. et al. Phase-controlled synthesis and gas-sensing properties of zinc stannate ($ZnSnO_3$ and Zn_2SnO_4) faceted solid and hollow microcrystals //CrystEngComm. – 2012. – Т. 14. – №. 6. – С. 2172-2179;
4. Xu J. et al. One-step hydrothermal synthesis and gas sensing property of $ZnSnO_3$ microparticles //Solid-State Electronics. – 2006. – Т. 50. – №. 3. – С. 504-507;
5. Siddiqui G. U., Rehman M. M., Choi K. H. Resistive switching phenomena induced by the heterostructure composite of $ZnSnO_3$ nanocubes interspersed ZnO nanowires //Journal of Materials Chemistry C. – 2017. – Т. 5. – №. 22. – С. 5528-5537;
6. Wang G. et al. Hybrid nanogenerators based on triboelectrification of a dielectric composite made of lead-free $ZnSnO_3$ nanocubes //Nano Energy. – 2015. – Т. 18. – С. 28-36;
7. Fu X. et al. Hydroxide $ZnSn(OH)_6$: a promising new photocatalyst for benzene degradation //Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – Т. 91. – №. 1-2. – С. 67-72.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, ДОПИРОВАННОГО NH_2SO_3H И SiO_2

О.С. ЛЁЗОВА¹, О.А. ЗАГРЕБЕЛЬНЫЙ¹, А.Г. ИВАНОВА¹, О.А. ШИЛОВА^{1,2,3}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкого Российской академии наук (ИХС РАН),

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт,

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина)

Аннотация. Одним из альтернативных типов протонпроводящих мембран для твердополимерного топливного элемента являются гибридные мембраны на основе сшитого фурфуролом поливинилового спирта и сульфокислоты. В работе были получены и исследованы протонпроводящие мембраны на основе поливинилового спирта, в том числе сшитого и допированного аминсульфоновой кислотой, как модифицированные, так и не модифицированные диоксидом кремния. Измерена степень набухания и электропроводность полученных электролитических мембран. Выявлено, что гибридная мембрана имеет лучшие значения удельной проводимости и степени набухания в воде среди исследованных мембран.

Ключевые слова: гибридная электролитическая мембрана, сшитый поливиниловый спирт, фурфурол, золь-гель технология, диоксид кремния, аминсульфоновая кислота, ионная проводимость, степень набухания в воде.

В последнее время большое внимание ученых всего мира уделяется проблемам разработки альтернативных источников энергии [1, 2]. Наиболее перспективными и

экологически чистыми источниками энергии являются топливные элементы (ТЭ), которые могут эффективно генерировать электроэнергию без какого-либо выброса загрязняющих веществ, поскольку побочным продуктом является вода.

Как известно, широко применяемые в низкотемпературных твердополимерных топливных элементах (ТПТЭ) перфторированная сульфокислотная мембрана Нафион обладает высокой протонной проводимостью (10^{-2} - 10^{-1} См/см), химической устойчивостью и стабильностью электрофизических характеристик [3]. Тем не менее, она имеет ряд недостатков: низкую ионную проводимость при пониженной влажности и температуре выше 80°C, склонность к деструкции при температуре выше 100°C, набухание при избытке влаги, а также высокую стоимость массового производства. Одним из альтернативных типов протонпроводящих мембран для ТПТЭ являются мембраны на основе сшитого поливинилового спирта (ПВС) [4, 5]. Выбор ПВС обусловлен его высокой термопластичностью, хорошей пленкообразующей способностью, селективностью к воде и экономической доступностью [6, 7]. Создание новых протонпроводящих мембран на основе сшитого, не растворимого в воде ПВС, является практически значимой и актуальной задачей.

Целью настоящей работы является разработка и исследование протонпроводящих мембран на основе полимерной системы: поливинилового спирта, в том числе сшитого фурфуролом (ФУР) и допированного аминосульфоновой кислотой (АСК), – как модифицированных, так и не модифицированных диоксидом кремния.

Протонпроводящие мембраны были отлиты из материала, полученного химическим синтезом в диметилсульфоксиде. Для получения мембраны состава ПВС/АСК смешивали 10 масс. % ПВС и 4 масс. % АСК. При добавлении в аналогичную реакционную смесь 5.8 масс. % фурфуrolа получили ПВС/АСК/ФУР. Гибридная мембрана ПВС/АСК/ФУР/SiO₂ была получена с применением золь-гель технологии. В реакционную смесь, содержащую 10 масс. % ПВС, 4 масс. % АСК и 8 масс. % ФУР добавили 0.6 масс. % тетраэтоксисилана. Анализ ИК-спектров подтвердил образование сшитого фурфуролом ПВС, допированного аминосульфоновой кислотой с и без диоксида кремния.

Согласно методики [8], была измерена степень набухания готовых электролитических мембран, табл 1. Сшитые фурфуролом мембраны не растворялись в дистиллированной воде в течение 10-ти дней выдержки, в отличие от мембраны ПВС/АСК, полученной без него.

Таблица 1

Степень набухания электролитических мембран в воде

Наименование мембран	Количество поглощенной воды на 1 г сухого вещества, после 30-ти минутной выдержки, ΔS, %	Количество поглощенного воды на 1 г сухого вещества, после однодневной выдержки, ΔS, %	Количество поглощенного воды на 1 г сухого вещества, после 10-ти дневной выдержки, ΔS, %
ПВС/АСК	84.8	Растворилась	Растворилась
ПВС/АСК/ФУР	48.6	80.4	83.2
ПВС/АСК/ФУР/SiO ₂	36.2	75,0	78.6

Как видно из таблицы, среди электролитических мембран, гибридная мембрана имеет наименьшее значение степени набухания в воде, что, вероятно, обусловлено наличием в ее составе диоксида кремния. Более того, среди исследованных мембран, гибридная мембрана ПВС/АСК/ФУР/SiO₂ имеет лучшие значения удельной проводимости, рис 1.

Так, максимум ионной проводимости увлажненной мембраны ПВС/АСК/ФУР/SiO₂ составил $2,35 \cdot 10^{-2}$ См/см при температуре 90°C, что более, чем в 1,5 раза выше значений ионной проводимости мембран на основе ПВС без диоксида кремния и эталонной мембраны Нафион-115. Помимо этого, из рисунка видно, что диапазон термической стабильности для гибридной мембраны является самым широким среди исследованных мембран. Интересно отметить, что мембрана ПВС/АСК, в состав, которой не входит ФУР, сохраняет термическую стабильность только до 60°C. Выше этой температуры происходит необратимая деструкция. Тогда как, мембраны ПВС/АСК/ФУР и ПВС/АСК/ФУР/SiO₂, на основе сшитого ПВС, являются термически стабильными вплоть до 150°C.

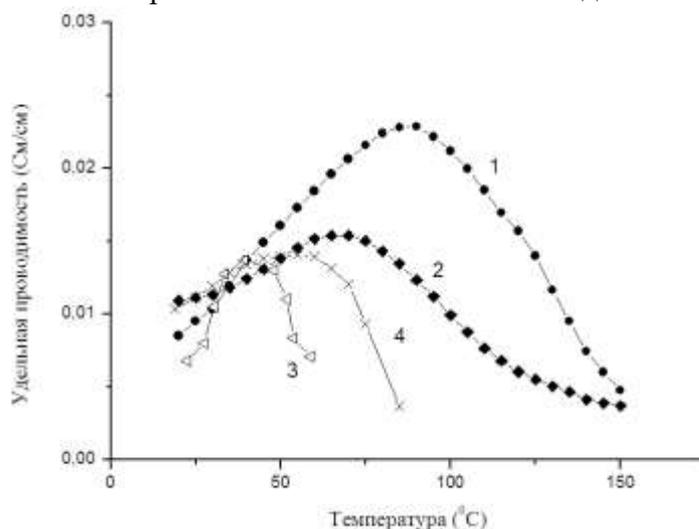


Рис. 1. Зависимость удельной проводимости смоченных водой электролитических мембран от температуры: 1- ПВС/АСК/ФУР/SiO₂, 2- ПВС/АСК/ФУР, 3- ПВС/АСК, 4- Нафион-115

Таким образом, электролитические мембраны на основе сшитого фурфуролом ПВС, допированные АСК, являются более термически стабильными, чем коммерческая мембрана Нафион-115. Введение диоксида кремния в состав мембраны на основе АСК и сшитого ПВС – гибридная ПВС/АСК/ФУР/SiO₂, способствует значительному увеличению ее ионной проводимости и уменьшению степени набухания в воде.

Список литературы

1. Лебедева О.В. Протонпроводящие мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 16, № 1. С. 7 – 19;
2. Пат. 2505481 РФ. Заявл. 28.04.2011; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3;
3. Bolto B., Hoang M., Xie Z. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation // Chem. Eng. Process Intensif. 2011. Vol. 50, № 3. P.227–235;
4. Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Леонова Л.С., Карелин А.И. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // Альтернативная энергетика и экология. 2004. Т. 20, № 12. С. 36–41;
5. Moulay S. Review: Poly (vinyl alcohol). Functionalizations and applications // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2015. Vol. 54. P. 1289 – 1319. DOI: 10.1080/03602559.2015.1021487;
6. Vinay K. Sachan, Aruna Devi, Ratna S. Katiyar, Rajaram K. Nagarale, Prashant K. Bhattacharya, Proton transport properties of sulphanilic acid tethered poly(methyl vinyl ether-alt-maleic anhydride)-PVA blend membranes //European polymer journal. 2014. Vol. 56. P. 45–58;
7. Pundir S. S., Kuldeep Mishra, Rai D. K. Ion transport studies in nanocomposite polymer electrolyte membrane of PVA-[C4C1Im][HSO₄]-SiO₂ // Journal of Solid State Electrochemistry. 2018. Vol. 22, № 6. P. 1801–1815. DOI: 10.1007/s10008-018-3881-7;
8. Солнышкова В.К., Карузина И.А. Химия полимеров и полимерных композиций: учебное пособие для студентов химических и химико-технологических специальностей / сост. Павлодар: Кереку, 2011. – 71 с.

ИЕРАРХИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

П.А. МАДИСОН

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

Аннотация. В данной работе используется иерархический подход для исследования квазикристаллов. Написана программа, генерирующая трехмерные квазикристаллические упаковки с икосаэдрической симметрией. В рамках иерархического подхода описываются матрицы подстановок, используемые для расчета стехиометрического состава и усредненных структурных факторов Брэгговского рассеяния.

Ключевые слова: иерархические структуры, наноматериал, квазикристалл, икосаэдрическая симметрия.

В современном материаловедении широко распространены наноматериалы с иерархической структурой [1]. Ярким представителем иерархических материалов являются квазикристаллы. Примером наноматериала с квазикристаллической структуры является сверхрешетка из наночастиц золота и Fe_2O_3 [2]. Такая сверхрешетка была получена на основе методов самосборки “снизу-вверх” и имеет оси симметрии 12-порядка, несовместимые с классическими точечными группами.

В современной кристаллографии квазикристаллы обычно описываются в рамках многомерного подхода [3]. Тем не менее, данный подход обладает рядом слабых сторон. Среди них можно выделить неоднозначность проецирования из многомерного пространства и сложности при проектировании принципиально новых материалов. Помимо этого существует проблема неразличимости поворотной группы симметрии икосаэдра I и инверсно-поворотной I_h при анализе дифракционных картин. В связи с этим актуальным для анализа квазикристаллов является иерархический подход [4].

В рамках этого подхода в данной работе была написана программа для генерации трехмерных квазикристаллических упаковок с икосаэдрической симметрией. В ее основе лежит разбиение Соколара-Стейнхардта реализуемое итеративно [5]. В программе в качестве исходных данных задаются положения атомов внутри четырех квазиэлементарных ячеек. Эти ячейки представляют из себя ромбический триаконтаэдр, ромбический икосаэдр, ромбического додекаэдр и вытянутый золотой ромбоэдр. Они заполняют трехмерное пространство в соответствии с одной из икосаэдрических групп симметрии I и I_h . Пространство заполняется без пустот и пересечений аналогично тому, как это делается в периодическом кристалле.

Далее, исследуется матрица подстановок для полученной иерархической структуры. Собственные векторы Перрона-Фробениуса этой матрицы \mathbf{v} и \mathbf{w} характеризуют относительные объемы и относительные частоты появления ячеек соответственно.

$$\mathbf{v} = (1, 2t, 5t, 10t)$$
$$\mathbf{w} = \frac{1}{10}(6 - 2t, -11 + 7t, 10 - 6t, -3 + 2t)$$

На основе этих векторов и правил заполнения ячеек атомами программа позволяет считать стехиометрический состав многокомпонентного квазикристалла с икосаэдрической симметрией.

Аналогично вводится специальная матрица S – матрица подстановок для эффекта рассеяния. Её элементы рассчитываются как суммы соответствующих фазовых множителей для всех типов квази-элементарных ячеек, появляющихся в иерархической структуре

“снизу”. В отличие от матрицы подстановок различно ориентированные квази-элементарные ячейки считаются разными. Следовательно, матрица S имеет размерность 63×63 . Эта матрица позволяет вычислить усреднённый структурный фактор квазикристалла для интересующего нас Брэгговского рефлекса.

Список литературы

1. Грачева И.Е., Мошников В.А. Наноматериалы с иерархической структурой. Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2011. 107 с;
2. Quasicrystalline order in self-assembled binary nanoparticle superlattices / D.V. Talapin, E.V. Shevchenko, M.I. Bodnarchuk et al. // Nature. 2009. V. 461. P. 964-967;
3. Steurer W., Deloudi S. Crystallography of Quasicrystals. Concepts, Methods and Structures. – Berlin-Heidelberg: Springer, 2009;
4. Madison A.E., Madison P.A. Looking for alternatives to the superspace description of icosahedral quasicrystals // Proc. Roy. Soc. A. 2019. V. 475. 20180667.
5. Socolar J.E.S., Steinhardt P.J. Quasicrystals. II. Unit-cell configurations // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 617-647.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОДИНОЧНЫХ КВАНТОВЫХ ЯМ InGaAs/GaAs

С.Д. МАЛКО, О.С. КОМКОВ

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

Аннотация. Представлены результаты измерения и интерпретации спектров фотолюминесценции одиночных квантовых ям $\text{In}_x\text{Ga}_{x-1}\text{As/GaAs}$ разной ширины при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Рассмотрены основные факторы, влияющие на положение максимумов фотолюминесценции.

Ключевые слова: фотолюминесценция, одиночная квантовая яма, InGaAs/GaAs

Люминесценция – излучение, избыточное над тепловым при данной температуре [1], которое в полупроводниках вызывается процессами излучательной рекомбинации электронов (дырок), находящихся в зоне проводимости (валентной зоне) или связанных на ионизированных примесях/дефектах.

Для наблюдения люминесценции принципиально необходимо возбудить электронную подсистему в исследуемом материале. В случае возбуждения электромагнитным излучением оптического диапазона явление называется фотолюминесценцией (ФЛ). Под разложением в спектр понимается разложение по энергии некоторой физической величины, в данном случае – интенсивности излучения ФЛ.

Современные эпитаксиальные методы роста полупроводников позволяют создавать структуры низкой размерности, которые находят всё более широкое приложение в опто- и наноэлектронике. Простейшим примером служит структура с одиночной квантовой ямой (КЯ). В физике твёрдого тела принято считать потенциальную яму квантовой, если её размеры соизмеримы с длиной волны Де Бройля.

В действительности, КЯ представляет собой тонкий слой узкозонного полупроводника внутри материала с широкой запрещённой зоной, то есть движение электрона ограничено барьерами в одном из трёх измерений, поэтому электронный газ в квантовой яме рассматривается как двумерный.

Полупроводниковый твёрдый раствор $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, из которого изготовлены исследуемые в данной работе КЯ, во всём диапазоне составов является прямозонным, а также более узкозонным по сравнению с GaAs, поэтому в случае двойной гетероструктуры $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ возникает КЯ для электронов и для тяжёлых дырок.

Явление ФЛ в КЯ отличается тем, что сгенерированным носителям заряда (НЗ) энергетически выгодно накапливаться в КЯ. Это утверждение также относится и к НЗ широкозонного полупроводника, которые генерируются на расстоянии диффузионной длины от КЯ, из-за чего наблюдается рост интенсивности излучательных переходов по сравнению с объёмным материалом узкозонного полупроводника. В работе [2] для квантовой ямы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ с помощью метода вольт-фарадного профилирования для образцов состава $x = 0,06 \div 0,29$ была получена эмпирическая формула для расчёта разрыва зон ΔE_c в зависимости от состава. Разрыв валентных зон рассчитывается уже с учётом ширины запрещённой зоны каждого из материалов. Гетеропереходы исследуемых образцов относятся к гетеропереходу первого типа.

Рассогласование постоянных решёток материалов ведёт к возникновению механических напряжений в структуре. При этом для экситона с тяжёлой дыркой энергетическая диаграмма соответствует типу I, тогда как для экситона с лёгкой дыркой – типу II, то есть для лёгких дырок возникает небольшой барьер вместо КЯ. На рис. 1 показана энергетическая диаграмма структуры: $E_g^B(3D)$ – ширина запрещённой зоны объёмного широкозонного полупроводника; $E_g^W(3D)$ – узкозонного полупроводника, E_g^{QW} – фактическая ширина запрещённой зоны в КЯ; L_z – ширина квантовой ямы; ΔE_c и ΔE_v – разрывы зоны проводимости и валентной зоны на границе гетероперехода, соответственно.

Учёт механических напряжений в структуре, влияющий на значения ширины запрещённой зоны, производился согласно [3] – рассчитан вклад механических напряжений в положение уровней энергии валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня вакуума. Как указывается в [4] при исследовании образцов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ состава $x=0,25 \div 0,34$ относительные деформации составляют соответственно $\varepsilon = -(1,8 \div 2,43)\%$. Полученные в результате расчёта деформации также приводят к возникновению напряжений сжатия, которые, согласно [5], возрастают при увеличении содержания индия.

Методика измерения ФЛ основана на последовательном сканировании спектра ФЛ с помощью монохроматора МДР-2. Возбуждение фотолюминесценции производилось полупроводниковым лазером ($\lambda = 405$ нм), номинальная мощность лазера 150 мВт, регулировка мощности осуществлялась с помощью поляризатора. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2.

Для эксперимента использовались образцы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, выращенные по технологии газовой эпитаксии из металлоорганических соединений в институте Фердинанда-Брауна (г. Берлин, Германия).

Рост псевдоморфного InGaAs производился на буферном слое GaAs, далее на структуру был нанесён топ-слой GaAs толщиной от 109 до 111 нм в зависимости от образца. Как указывается в [5], использование структур с напряжённым слоем InGaAs даёт возможность использовать структуры на его основе в лазерах с длиной волны излучения выше 1050 нм. Необходимые для интерпретации спектра параметры образцов представлены в таблице.

В работах [6,7] по спектрам фото- и электроотражения были оценены напряжённости приповерхностного электрического поля для образцов. Численное решение уравнения Шрёдингера [8] для КЯ, учитывающее влияние электрического поля, дало значения дискретных уровней энергий для электронов и тяжёлых дырок в соответствующих ямах.

В результате удалось сопоставить спектрам набор соответствующих оптических переходов, максимум ФЛ приходится на основной переход $11h$. Сигнала от GaAs при обеих температурах не наблюдалось: топ-слой GaAs тоньше диффузионной длины НЗ; ФЛ буферного слоя GaAs предположительно поглощается узкозонным материалом. На рисунке 3 представлен типичный спектр КЯ на примере образца *C* при комнатной температуре (*a*) и при температуре, близкой к T кипения жидкого азота (*б*).

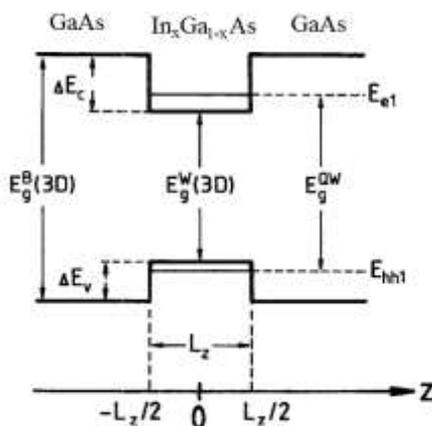


Рис.1. Энергетическая диаграмма КЯ $In_xGa_{1-x}As/GaAs$

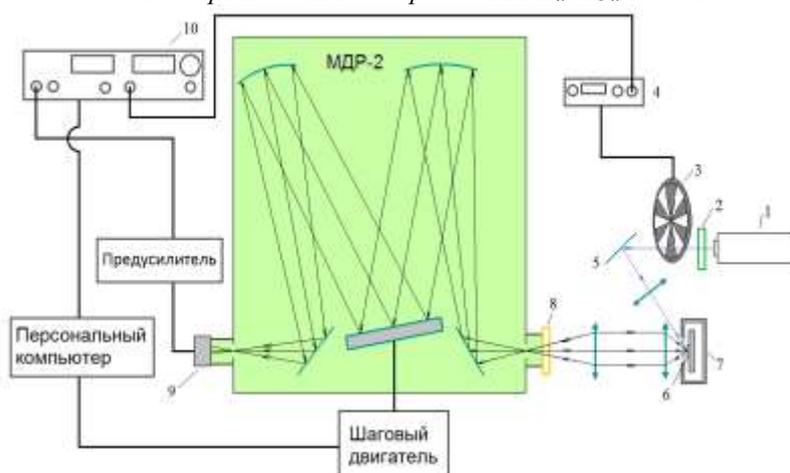


Рис.2 Схема экспериментальной установки.

1-полупроводниковый лазер; 2-поляризатор; 3-механический прерыватель лазерного луча; 4- контроллер прерывателя; 5-зеркало; 6-образец; 7-кристалл; 8-фильтр ZnSe; 9-кремниевый фотоприёмник; 10-lock-in усилитель

Таблица 1

Образец	Ширина квантовой ямы, нм	Состав x по In	Напряженность приповерхностного поля, кВ/см
<i>A</i>	11,5	0,225	27
<i>B</i>	15,0	0,225	27
<i>C</i>	18,5	0,227	31

Сравнение рис. 3 *a*) и *б*) позволяет проследить смещение максимума ФЛ в коротковолновую область при понижении температуры. Для комнатной температуры при

аппроксимации экспериментальных данных использовалась функция Гаусса в силу возможного уширения спектра из-за флуктуаций состава. Переход $22h$ и $33h$ при низкой температуре на рис.3 б) не наблюдаются.

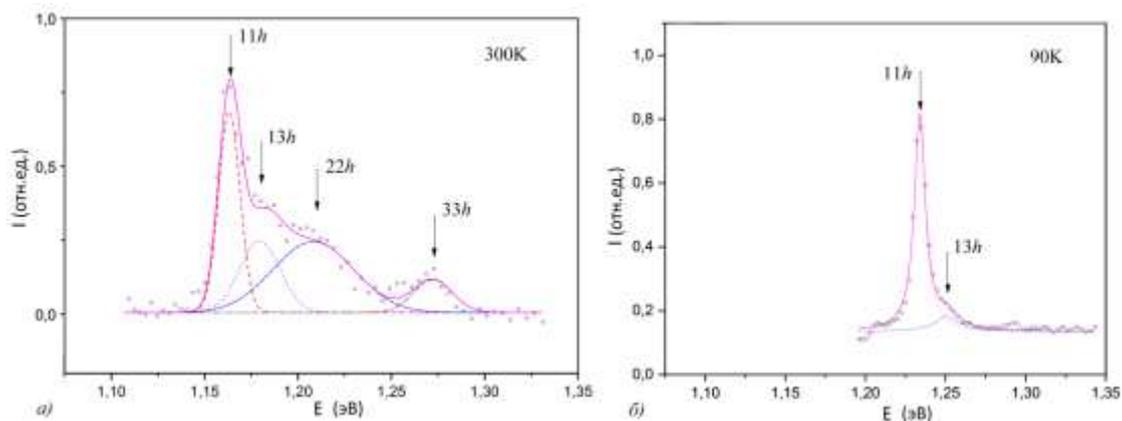


Рис.3. Спектр ФЛ одиночной КЯ $In_{0,227}Ga_{0,773}As/GaAs$ шириной 18,5 нм при комнатной температуре – а; при температуре жидкого азота – б

В результате выполненной работы проведён анализ спектров ФЛ одиночных квантовых ям $InGaAs/GaAs$ на примере трёх образцов с различной шириной КЯ. Была произведена оценка влияния механических напряжений в структуре на величину запрещённой зоны напряжённого слоя $In_xGa_{1-x}As$, а также энергий, соответствующих основным оптическим переходам, обуславливающих форму спектра ФЛ. Расчётное расстояние между пиками ФЛ с учётом разрешающей способности измерительной установки совпадает с экспериментальным.

Список литературы

1. Пихтин А.Н. Квантовая и оптическая электроника. – М.: Арбис, 2012. – 656 с;
2. Determination of band offsets in strained $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ quantum wells by capacitance-voltage profiling and Schrödinger-Poisson self-consistent simulation / V.I. Zubkov, M.A. Melnik, A.V. Solomonov, E.O. Tsvelev, F. Bugge, M. Weyers, G. Tränkle // Phys. Rev. B – 2004. – V. 70. – p.075312;
3. Heterojunction band offsets and effective masses in III-V quaternary alloys / M. Krijn // Semicond. Sci. Technol. – 1991. – V.6. – p. 27-31;
4. Effect of growth conditions and strain compensation on indium incorporation for diode lasers emitting above 1050 nm / F. Bugge, U. Zeimer, S. Gramlich, I. Rechenberg, J. Sebastian, G. Erbert, M. Weyers // J. Crystal Growth – 2000. – V. 221. – p. 496-502;
5. MOVPE growth of highly strained $InGaAs/GaAs$ quantum wells / F. Bugge, U. Zeimer, M. Sato, M. Weyers, G. Tränkle // J. Crystal Growth – 1998. – V. 183. – p.511-518;
6. Effect of electric field on the probability of optical transitions in $InGaAs/GaAs$ quantum wells observed by photo- and electroreflectance methods / A.N. Pikhtin, O.S. Komkov, F. Bugge // Phys. Stat. Sol. – 2005. – V. 202. – p.1270-1274;
7. Влияние внешнего электрического поля на вероятность оптических переходов в квантовых ямах $InGaAs/GaAs$ / А.Н. Пихтин, О.С.Комков, К.В. Базаров // ФТП – 2006. – том 40. – Вып.5. – с. 608-613;
8. Пейсахович Ю.Г., Штыгашев А.А. Стационарные состояния в одномерных потенциальных ямах. Практикум с использованием ПЭВМ. Новосиб. гос. техн. ун-т – Новосибирск, 2007. – 251 с.

РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОГО СТЕНДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДА ЧАСТИЦ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

О. В. МИРОШНИЧЕНКО

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

Аннотация. Предлагается методика и схема лабораторного стенда для определения электрического заряда частиц пористого кремния. Реализация стенда. Особенностью стенда является точность изменяемых в ходе экспериментов параметров. Обсуждаются результаты тестирования работы стенда на частицах пористого кремния n- и p-типа проводимости.

Ключевые слова: пористый кремний, наночастицы, электрофорез, позиционирование электродов, заряд наночастиц

Введение

Наиболее востребованным направлением применения наночастиц пористого кремния в настоящее время является медицина, где частицы могут выполнять функцию контейнера-носителя в адресной доставке лекарственных веществ, в качестве контрастирующего агента в методах визуализации в медицине, как частицы для тераностики (диагностики и терапии одновременно) [1-4].

При разработке контейнеров-носителей в адресной доставке лекарств важнейшими параметрами пористых частиц являются как геометрические: размеры и форма частиц, морфология поверхности, размеры пор, пористость, удельная площадь поверхности, так и физико-химический состав поверхности, а также ее зарядовое состояние (дзета-потенциал). Этот потенциал будет зависеть от технологии изготовления частиц, состава раствора, в котором они находятся, также может изменяться при функционализации частиц различными веществами (и влиять на характер взаимодействия с этими веществами) [5-7]. Так, в работах [5-7] показано, что наиболее высокую эффективность при введении лекарства во внутренне ухо крысы имеют сферические наночастицы, имеющие отрицательный заряд, по сравнению с нейтральными или положительно заряженными сферическими наночастицами.

Дзета-потенциал характеризует зарядовое состояние частицы в ионном растворе, так как вокруг нее формируется двойной электрический слой, состоящий из потенциалопределяющих ионов и слоя противоионов, расположенных в дисперсионной среде. А дзета-потенциал представляет собой разность потенциалов дисперсионной среды и неподвижного слоя жидкости, окружающего частицу [8]. Для определения дзета-потенциала наночастиц обычно используют электрокинетические, оптические и электроакустические методы, но они дорогостоящие и обладают определенными требованиями к исследуемым материалам [9].

Предложенный же стенд отличается простотой, дешевизной исполнения и экспрессностью измерений, точностью позиционирования и управляемым положением электродов. Кроме того, стенд может подойти для изучения частиц не только пористого кремния, но и для любых других.

Таким образом, данная работа посвящена разработке лабораторного стенда для определения заряда частиц на примере наночастиц пористого кремния.

Реализация стенда

В лабораторном стенде реализован метод электрофореза, то есть в данной установке используется электрокинетическое явление перемещения частиц дисперсной фазы в жидкой среде под действием электрического поля.

В проектируемой установке электрическое поле распространяется непосредственно в дисперсном растворе, а в качестве электродов используются кремниевые пластины. После прекращения действия электрического поля регистрируем непосредственно результат движения наночастиц.

Узлы установки: блок питания, держатель, электрохимическая ванна. Важнейшим узлом является держатель, так как именно этот узел обеспечивает воспроизводимость и точность позиционирования.

Установка позволяет рассматривать диапазоны задаваемых параметров, то есть менять расстояние между кремниевыми электродами, глубину их погружения в дисперсный раствор (таким образом влияя на площадь находящегося в растворе электрода), приложенное на них напряжение, время подачи напряжения.

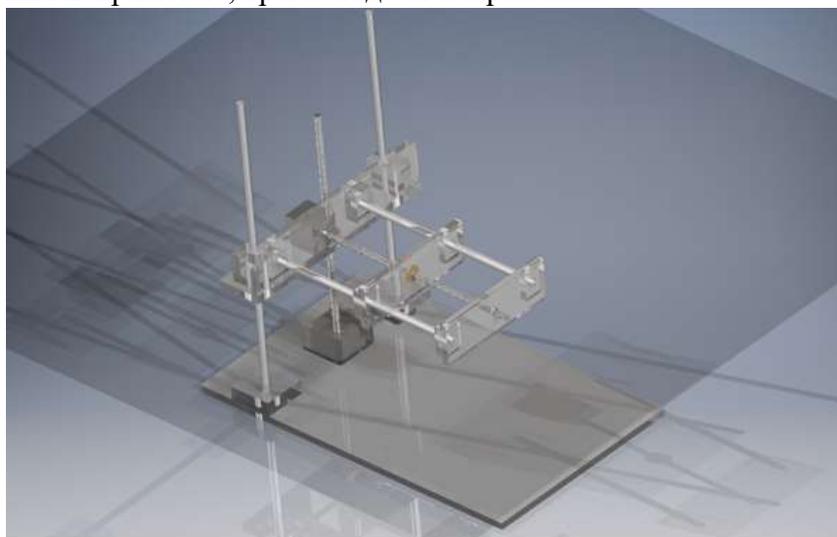


Рис. 1. 3D-модель основного корпуса установки

Управление положением электродов в пространстве происходит с помощью шаговых двигателей 17HS4401S-300 Nema17, угловой шаг которых составляет $1.8 \pm 5\%$, что позволяет оперировать величинами в доли миллиметра. Вся система собрана на базе контроллера Arduino Uno R3 и по принципу построения напоминает конструкцию 3D-принтера. Схожесть комплектации обусловлена похожими задачами, а именно: необходимость точного позиционирования определенных элементов системы.

Основной корпус установки собран из полиметилметакрилата и алюминиевых полых трубок диаметром 10 миллиметров и толщиной стенок в 1 миллиметр. Детали для корпуса были выполнены лазерной резкой с точность до одной десятой миллиметра, что было проверено в ходе сборки установки.

Управление положением электродов в пространстве происходит с помощью шаговых двигателей 17HS4401S-300 Nema17, угловой шаг которых составляет $1.8 \pm 5\%$, что позволяет оперировать величинами в доли миллиметра. Вся система собрана на базе контроллера Arduino Uno R3 и по принципу построения напоминает конструкцию 3D-принтера. Схожесть комплектации обусловлена похожими задачами, а именно: необходимость точного позиционирования определенных элементов системы.

Основной корпус установки собран из полиметилметакрилата и алюминиевых полых трубок диаметром 10 миллиметров и толщиной стенок в 1 миллиметр. Детали для корпуса

были выполнены лазерной резкой с точность до одной десятой миллиметра, что было проверено в ходе сборки установки.

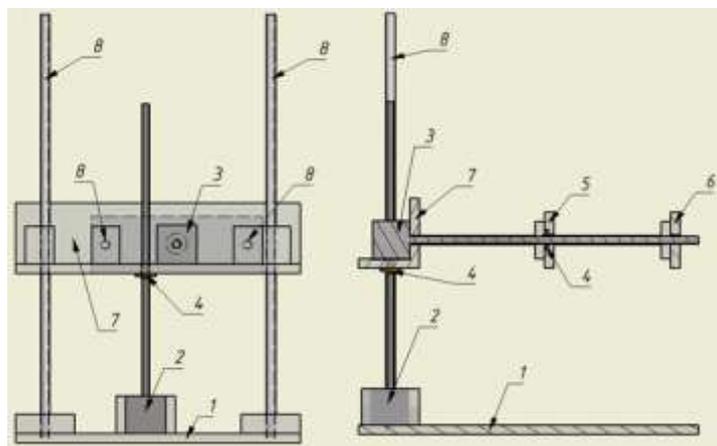


Рис. 2. Схема установки

1-основание; 2-вертикальный шаговый двигатель; 3-горизонтальный шаговый двигатель; 4-латунная гайка с резьбой, закрепленная болтами; 5-подвижная горизонтальная планка с зажимом “крокодил”; 6- неподвижная горизонтальная планка с зажимом “крокодил”; 7-“уголок”, перемещающийся вертикально вместе с 3, 5 и 6; 8-алюминиевая направляющая (диаметр 10 мм)

Все это позволяет облегчить конструкцию и уменьшить нагрузку на шаговые двигатели. Акриловое стекло выбрано в качестве основного материала изготовления из-за множества положительных качеств: электроизоляционные свойства; устойчивость в химических средах; механическая обработка осуществляется почти с такой же лёгкостью, как и обработка дерева; устойчиво к действию влаги; при одинаковой толщине оргстекло весит почти в 2,5 раза меньше, чем стекло; сопротивляемость удару в 5 раз больше, чем у стекла. Также прозрачность полиметилметакрилата позволяет лучше контролировать процесс проведения эксперимента, еще стоит отметить долговечность (исключая склонность к поверхностным повреждениям) и эстетичность оргстекла.

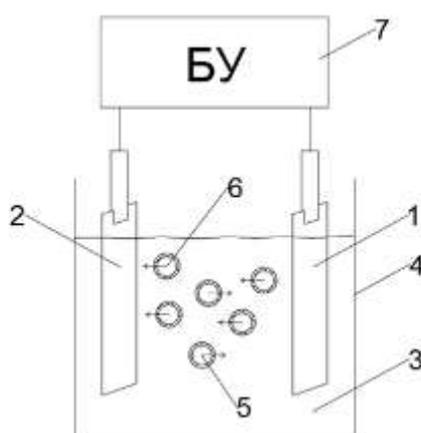


Рис. 3. Принципиальная схема электрокинетического перемещения частиц дисперсной фазы
1-кремниевый анод; 2-кремниевый катод; 3-дисперсный раствор; 4-емкость; 5-частица с отрицательным поверхностным зарядом; 6- частица с положительным поверхностным зарядом; 7- блок управления напряжением с помощью ЭВМ

Кремниевые электроды крепятся к планкам из оргстекла, передвигающимся по горизонтали шаговым двигателем, с помощью зажимов “крокодил”, на которые подается напряжение непосредственно с генератора, подчиняющегося командам пользователя за

ЭВМ. После установки электродов вся конструкция опускается на нужный уровень, чтобы электроды находились в дисперсном растворе на заданной глубине.

После проведения эксперимента с заданными условиями (разность потенциалов, время выдержки, расстояние между электродами), необходим анализ кремниевых электродов для определения количества части на единицу площади (например, на растровом электронном микроскопе или т. п.). В простом варианте реализации метод позволит определить качественный заряд частиц, а, варьируя параметры процесса, можно получить количественные измерения.

Апробацию лабораторного стенда планируется провести на водных дисперсиях частиц пористого кремния n- и p-типа, полученных в различных условиях электрохимического анодирования.

Список литературы

1. Yu M Spivak, A O Belorus, P A Somov et al.// SPbOPEN2015 IOP Publishing; Journal of Physics: Conference Series 643 (2015) 012022 DOI:10.1088/1742-6596/643/1/012022;
2. Santos H A, Bimbo L M, Herranz B, etc. 2013 Journal of Materials Research 28 152-164;
3. Barnes T J, Karyn L J, Prestidge C A 2013 Therapeutic Delivery 4 811-823;
4. Anglin E L, Cheng L C, Freeman W R, etc. 2008 Adv. Drug Deliv. Rev. 60 1-32;
5. Ю.М. Спивак, А.О. Белорус, А.А. Паневин. и др. // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 9. С. 1394–1403;
6. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине. Под общ. ред. Акад. РАН В. Я. Шевченко, акад. РАН О. И. Киселева, проф. В. Н. Соколова. СПб: Химиздат, 2015. 367 с;
7. Способ получения и пример лекарственной функционализации поверхности наночастиц пористого кремния // Спивак Ю.М., Беспалова К.А., Белорус А.О., Паневин А.А., Сомов П.А., Григорьева Н.Ю., Чистякова Л.В., Журавский С.Г., Мошников В.А. Биотехносфера. 2017. № 3 (51). С. 69-75.2;
8. Дзета-потенциал. Двойной электрический слой. – [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.photocor.ru/theory/zeta-potential>, свободный доступ. Дата обращения: 10.04.2019;
9. Д. Беленький, Д. Балаханов, Е. Лесников // НТЖ “Аналитика”. 2017. Вып. 3. С. 82–89.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

А.О. МОХНАТКИНА¹, Р. УАЛИХАНОВ², Л.В. ГРИЦЕНКО², Е.В. МАРАЕВА¹

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

²Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева

Аннотация. Работа посвящена исследованию материалов на основе оксида цинка методом тепловой десорбции инертных газов. Обсуждаются модели определения размеров частиц оксида цинка и их сравнение с данными растровой электронной микроскопии.

Ключевые слова: адсорбция, десорбция, оксид цинка, удельная поверхность.

Наноматериалы на основе оксида цинка представляют большой интерес для исследований, так как они применяются в качестве чувствительных элементов газовых датчиков, в качестве оптически прозрачных матриц для устройств оптоэлектроники, как пьезоэлектрические слои. Наиболее распространенными методами получения наноструктур оксида цинка является гидротермальный синтез, высокотемпературное прокалывание, золь-гель технология.

Целью настоящей работы являлась оценка возможности анализа размеров наночастиц оксида цинка с использованием данных об удельной поверхности материалов, полученных методом тепловой десорбции азота (ТДА).

В качестве объектов исследования была выбрана серия порошков оксида цинка [1]. Синтез наночастиц ZnO (NPs) осуществлялся при отжиге дигидрата ацетата цинка $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в муфельной печи при температурах 400°C и 700°C, продолжительность отжига составила 2, 4 и 10 часов.

Ацетат цинка помещался в керамический тигель, прикрытый керамической крышкой. При этом масса полученного образца ZnO NPs составляла (1/4 - 1/3) от массы ацетата цинка. Согласно [2] основная потеря веса происходит из-за сгорания ацетона $((\text{CH}_3)_2\text{CO})$ и углекислого газа (CO_2) в прекурсор.

Исследования сорбционных характеристик порошков осуществлялось на приборе СОРБИ MS. Прибор СОРБИ MS предназначен для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью [3]. В качестве газа-адсорбата используется азот, в качестве газа-носителя – гелий.

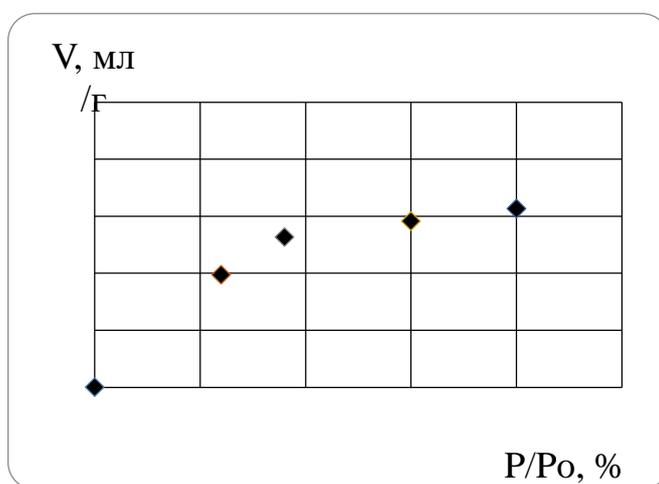


Рисунок 1 – Участок изотермы адсорбции для образца состава 1

На рисунке 1 для примера представлен участок изотермы адсорбции азота, полученной при исследовании образца оксида цинка, подверженного термообработке при температуре 400 °C в течение 2 часов.

Таблица 1

№ образца	Условия от- жига		$S_{уд}$	D, мкм (модель сфери- ческих частиц)
	T, °C	t, час		
1 - ZnO (эталон)	-	-	3	0,318
2	400	2	13	0,460
3	400	4	9	0,697
4	400	10	10	0,579
5	700	2	5	1,296
6	700	4	5	1,331

В таблице 1 приведены экспериментальные данные по удельной поверхности наночастиц оксида цинка и размерам наночастиц оксида цинка в зависимости от условий термообработки.

При расчете среднего размера частиц в рамках приближения, что частицы являются сферическими, одинаковыми по размеру и не имеют пор, использовалось следующее выражение:

$$d = 6 \cdot 10^3 / S \rho \text{ нм,}$$

где S ($\text{м}^2/\text{г}$) – величина удельной поверхности;

ρ ($\text{г}/\text{см}^3$) – истинная плотность материала.

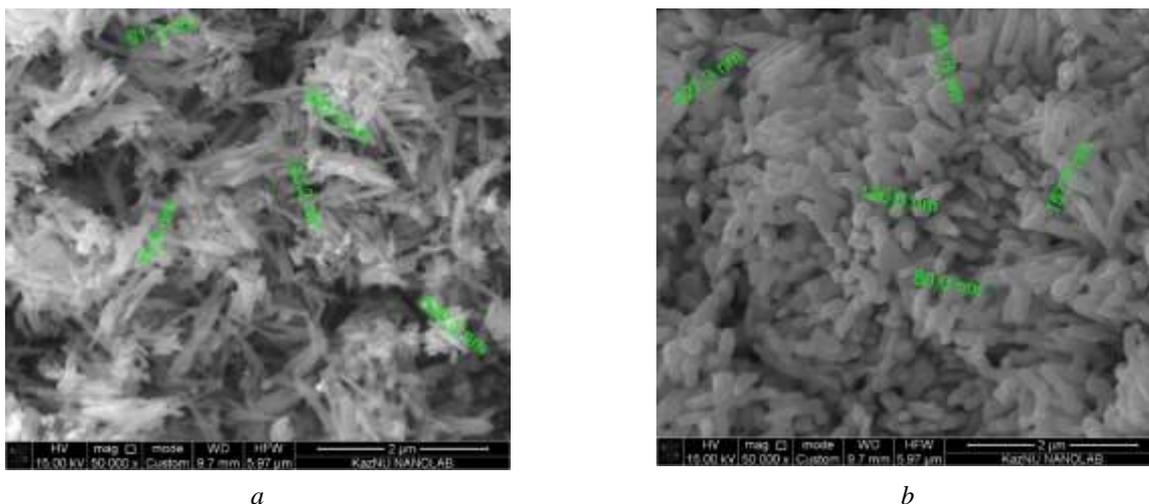


Рисунок 2 – Морфология образцов ZnO, полученных при отжиге ацетата цинка в атмосфере, продолжительность отжига 2 часа при температурах: а – 400°C, б - 700°C

Как видно из таблицы 1, при использовании модели сферических частиц их средний размер составил бы от 460 нм до 1,5 мкм в зависимости от условий получения. Однако, согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), частицы имели стержневидную форму, при этом отмечено, что у образцов, синтезированных при 400°C, длина и толщина меньше, чем у полученных при 700°C при соответствующей продолжительности отжига.

На рисунке 2 для примера представлены РЭМ изображение образца состава 2 и 5, в таблице 2 – результаты обработки экспериментальных данных РЭМ.

Таблица 2

№	Толщина, D, нм	Длина, L, нм	L ср	D ср	L/D
1	86 – 470	329 – 1080	705	278	3
2	43 – 81	300 - 539	420	63	7
3	54 – 88	400 - 690	545	71	8
4	48 – 88	400 – 688	544	66	8
5	80-136	260-400	330	98	3
6	108-113	109-358	234	111	2

Для расчета размеров стержневых частиц сорбционным методом мы использовали приближение, что диаметр стержня D относится к его высоте L согласно данным, представленным в таблице 2. Анализ проводился в программном обеспечении прибора Sorbi MS. Для каждого образца вводили по данным РЭМ значения отношения L к D. Результаты анализа представлены в таблице 3.

Таблица 3

№ образца	Условия от- жига		S _{уд}	L, мкм	D, мкм	L/D
	T, °C	t, час		(модель стержне- вых частиц)		
1- ZnO (эталон)	-	-	3	0.714	0.238	3
2	400	2	13	0.402	0.057	7
3	400	4	9	0.693	0.087	8
4	400	10	10	0.576	0.072	8
5	700	2	5	0.521	0.174	3
6	700	4	5	0.38	0.19	2

Как видно из таблицы 3, при таком приближении диаметр стержней изменятся от 50 до 170 нм, а его высота – от 0,4 до 0,7 мкм в зависимости от условий получения. Было замечено, что высота и диаметр стержней, определяемые по данным РЭМ и данным ТДА, существенно отличаются для некоторых образцов. Это можно объяснить двумя факторами. Первой возможной причиной является перекристаллизация материала в процессе отжига. Вероятно, что процесс отжига изменил плотность материала, что послужило, причиной расхождения данных сорбционного анализа и РЭМ для 3, 5 и 6 образцов. Второй возможной причиной является наличие в исследуемых образцах системы мезопор, что влияет на результаты анализа. Этот фактор является предметом дальнейших исследований.

Список литературы

1. Abdullin K.A. Gabdullin M.T., Gritsenko L.V., Ismailov D.V., Kalkozova Z.K., Kumekov S. E., Mukash Zh.O., Sazonov A.Y., Terukov, E.I. Electrical, optical, and photoluminescence properties of ZnO films subjected to thermal annealing and treatment in hydrogen plasma // Semiconductors. – 2016. – V. 50. – №. 8. – P. 1010-1014.
2. Labuayai S., Promarak V., Maensiri S., Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders prepared by a direct thermal decomposition route// Appl Phys A. –2009.–94. – P.755–761.
3. Belorus A.O., Maraeva E.V., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A. The study of porous silicon powders by capillary condensation //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2015. – V. 586. – №. 1. – P. 012017.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ПОЛУ- ПРОВОДНИКОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА АЛЮМИНИЕВЫХ ПЛАТАХ С НАНОПОРИСТЫМ АНОДНЫМ ОКСИДОМ

Н.В. ЛУШПА¹, Е.Н МУРАТОВА², К.В. ЧЕРНЯКОВА¹, И.А. ВРУБЛЕВСКИЙ¹

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,

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

Аннотация. В работе исследовалось влияние материала подложки платы на температурный режим работы полупроводниковых элементов. В качестве теплового источника для нагрева плат использовался мощный диод. Температуру в контрольных точках на поверхности платы измеряли с помощью термопары. Полученные результаты показали, что на плате из алюминия с нанопористым оксидом алюминия наблюдался равномерный нагрев всех элементов конструкции.

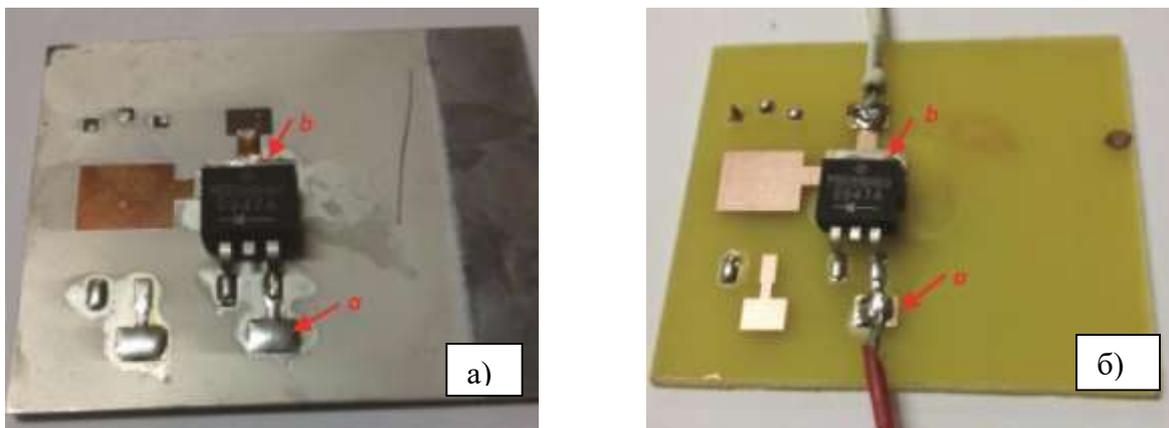
Ключевые слова: печатная плата, анодный оксид алюминия, тепловой режим работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования Республики Беларусь для докторантов, аспирантов, соискателей и студентов, проект ГБЦ №19-3136

Современное развитие электроники характеризуется ростом числа компонентов с высоким уровнем тепловыделения. Наглядным примером такой тенденции могут служить печатные платы с мощными светодиодами, применяемые в системах освещения. Мощность этих диодов может варьироваться от одного до нескольких десятков ватт. Поэтому для поддержания оптимальных режимов работы компонентов с высоким уровнем тепловыделения важно обеспечить быстрый отвод тепла от них. Одним из способов решения этой проблемы является применение алюминия в качестве теплопроводящей подложки [1–3].

Для исследований тепловых характеристик использовались печатные платы из алюминия, изготовленные из сплава АА3003 толщиной 1,5 мм. Образцы имели размер 60 × 48 мм. Сначала на поверхности алюминия методом анодирования в 0,4 М водном растворе шавелевой кислоты при 40 – 60 В формировался слой нанопористого анодного оксида алюминия (НАОА) толщиной 30 мкм. Затем на АОА химически осаждался слой никеля толщиной 1 мкм. После этого методом гальванического осаждения формировался проводящий медный слой толщиной 30 мкм. Рисунок медных проводников получали методом фотолитографии с последующим травлением меди. В качестве теплового источника был выбран диод MBRV16H60, потому что он в рабочих режимах обеспечивал высокий уровень тепловыделения. В качестве источника тока использовался источник тока В5-78/1. Температуру в контрольных точках измеряли с помощью термопары. Термопара в контрольных точках фиксировалась с помощью теплопроводящей пасты.

Целью работы являлось исследование влияния материала подложки платы и, в частности, платы из алюминия с НАОА на температурный режим работы полупроводниковых элементов на плате. Эффективность рассеивания тепла печатной платой из алюминия с нанопористым слоем оксида алюминия сравнивали с тепловыми характеристиками печатной платы на основе FR4 (толщина 1,5 мм) (рис. 1).



а - точка, в которой измерялась температура поверхности платы; б - точка, в которой измерялась температура корпуса диода (температура кристалла)

Рис. 1. Вид на печатные платы с медными проводниками и диодом MBRV16H60 (а) на основе алюминия с нанопористым слоем оксида алюминия и (б) на FR4

Различие в теплопроводности между стеклотканью с эпоксидным наполнителем для платы FR4 и слоем нанопористого анодного оксида алюминия для платы из алюминия приводило к разной температуре кристалла на платах при включении диода в прямом направлении. Температура кристалла диода при мощности 3,4 Вт (ток 6,0 А) через 250 сек достигла 128 0С на плате FR4 и 67 0С на плате из алюминия соответственно (рис. 2).

Таким образом, температура кристалла диода на печатной плате из алюминия со слоем НАОА оказалась в 1,9 раза ниже, чем на печатной плате на основе FR4. Использование диода, как источника тепла, показало преимущества в тепловых свойствах платы из алюминия по сравнению с платой FR4.

В работе было изучено влияние тока на изменение температуры кристалла диода и на распределение температуры на поверхности платы FR4 и платы на основе алюминия с НАОА (рис. 3 и рис. 4). Анализ полученных результатов показал, что при одинаковой мощности диода (3,48 Вт) кристалл на плате FR4 нагревался до критической температуры в 130 °С за 271 сек (рис. 3).

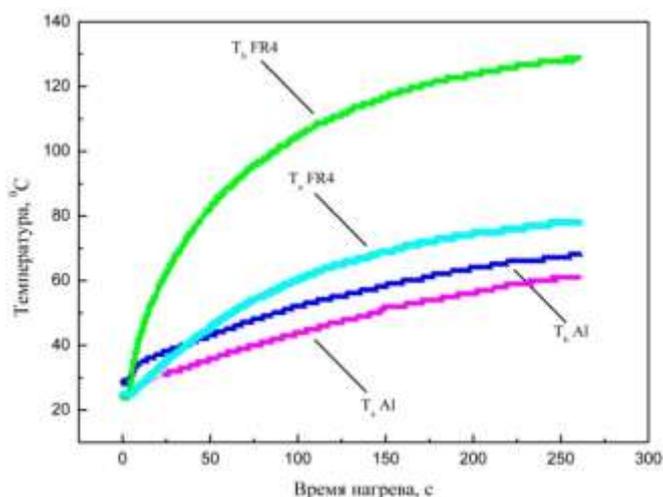
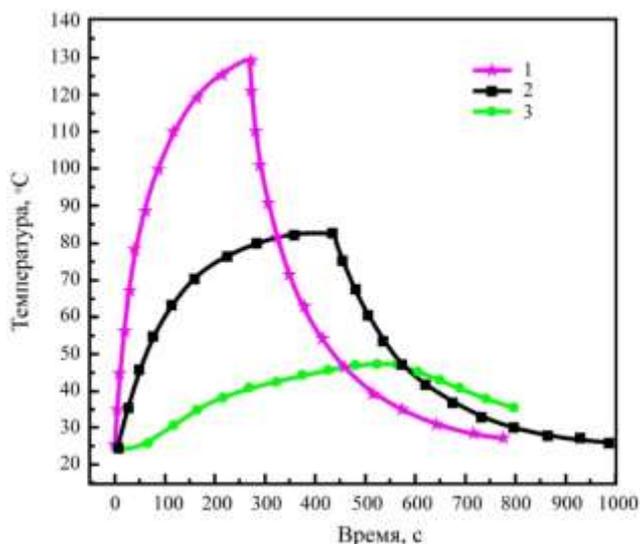


Рис. 2. Изменение температуры кристалла диода (T_b) в точке “b” и температуры платы (T_a) в точке “a” от времени нагрева для платы FR4 и платы из алюминия с НАОА (мощность 3,4 Вт)

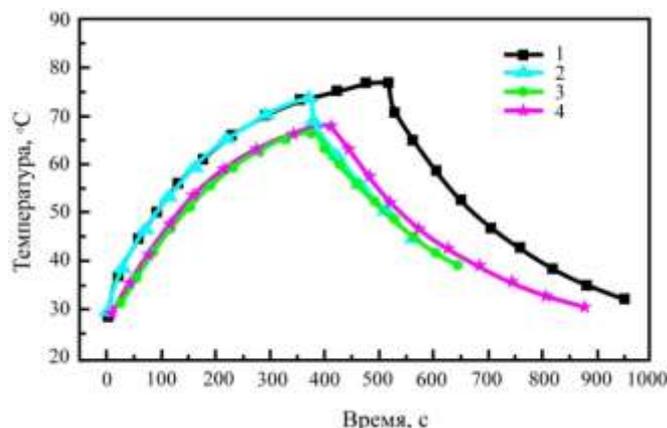


1 – сверху на корпусе диода, 2 – на контактной площадке дорожки металлизации, 3 – на плате на удалении 1 см от диода

Рис. 3. Изменение температуры в контрольных точках на плате FR4 с диодом при подаче импульса тока

Дальнейший нагрев мог привести к выходу из строя диода, и поэтому прекращалась подача напряжения на плату. За время нагрева теплоотвод корпуса нагрелся до 82 °С, а сама

плата нагрелась, до 47 °С. После этого фиксировали динамику охлаждения изучаемой системы. Полученные результаты показывают, что плата из стеклотекстолита FR4 не может обеспечить условия для быстрого теплоотвода от мощного диода.



1 – сверху на корпусе диода, 2 – на внутреннем радиаторе диода, 3 – на контактной площадке дорожки металлизации, 4 – на плате на удалении 1 см от диода

Рис. 4. Изменение температуры в контрольных точках на алюминиевой плате с диодом при подаче импульса тока

В эксперименте с платой из алюминия напряжение питания для диода подавали в течение 376 сек. За это время кристалл диода нагревался до 74 °С (рис. 4). Металлический теплоотвод корпуса диода был нагрет до 74 °С. Сама плата имела температуру в среднем около 69 °С, а вывод диода – 66 °С. После отключения питания от платы, кристалл диода продолжал нагреваться еще 190 сек и его температура увеличилась на 3 °С. Этот процесс был связан с тем, что между платой и кристаллом не был обеспечен идеальный тепловой контакт.

Как видно из рисунков 3 и 4, на плате из алюминия наблюдается равномерный нагрев всех элементов конструкции. В тоже время на плате FR4 имеет место ярко выраженный нагрев кристалла по отношению к другим элементам конструкции. Следовательно, использование плат на основе алюминия при изготовлении светодиодных модулей эффективно для достижения целей снижения теплового сопротивления в звене кристалл – подложка. Платы из алюминия с НАОА целесообразно использовать для монтажа светодиодов мощностью более 3 Вт вместо плат FR4 из-за их более низкого теплового сопротивления и высокой эффективности теплового рассеивания.

Использование светодиодных модулей изготовленных на плате из алюминия с НАОА из-за лучших условий теплоотвода от полупроводниковых элементов позволяет обеспечить высокий срок службы и световые характеристики мощных светодиодов для использования в системах освещения.

Список литературы

1. Муратова Е. Н. Оценка тепловых характеристик слоя нанопористого оксида алюминия печатных плат на алюминии с помощью локального нагрева в статических условиях / Е. Н. Муратова, К. В. Чернякова, И. А. Врублевский // Диагностика наноматериалов и наноструктур: труды IX всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению. – Рязань: Рязанский государственный радиотехнический университет, 2017. – С. 4 – 6.
2. Муратова Е.Н. Платы на основе алюминия с наноструктурированным слоем Al₂O₃ для теплонагруженных элементов мощных силовых модулей / Е. Н. Муратова, И. А. Врублевский, К. В. Чернякова, А. К. Тучковский, А. А. Бобков, В. В. Лучинин, В. А. Мошников // Физика диэлектриков (ДИЭЛЕКТРИКИ-

2017): материалы XIV Международной конференции (Санкт-Петербург, 29 мая – 2 июня 2017 г.). – Санкт-Петербург: РГПУ им. А. И. Герцена, 2017. – С. 136 – 138.

3. Муратова Е.Н. Теплопроводящие платы на основе алюминия с наноструктурированным слоем Al₂O₃ для изделий силовой электроники / Е.Н. Муратова, В. А. Мошников, В. В. Лучинин, А. А. Бобков, И. А. Врублевский, К. В. Чернякова, Е. И. Теруков // Журнал технической физики. – 2018. – № 88 (11). – С. 1678 – 1680.

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ КАПИЛЛЯРАМИ

Е.Н. МУРАТОВА¹, А.А. ШЕМУХИН², Ю.В. БАЛАКШИН²

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

²*Научно-исследовательский институт им. Д.В. Скобелцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова*

Аннотация. В работе приведен анализ проблем, связанных с радиационным воздействием на живые системы, и существующих методов их решения. Рассматривается влияние ионизирующего излучения на живые системы на микроуровне с помощью локализованного воздействия высокоэнергетических заряженных пучков. Изучается вопрос локализации и транспортировки таких пучков к объекту исследования с помощью керамических нанопористых матриц на основе анодного оксида алюминия.

Ключевые слова: локализованное ионизирующее излучение, пористый анодный оксид алюминия, резерфордское обратное рассеяние.

Все живые организмы на земле подвергаются радиационному воздействию, от излучения природного (которое избежать невозможно) или промышленного до облучения в целях медицинской диагностики или лечения (которое можно контролировать). Реакция живого организма зависит от типа, дозы и времени такого воздействия, а также от площади поверхности тела, подвергаемого облучению.

Ученые уже много лет изучают влияние малых доз облучения на живые системы [1-2] и выделяют два вида последствий облучения. В первом случае результат виден сразу: живые организмы либо погибают (перестают развиваться), либо мутируют (выживают и подстраиваются под условия). Во втором случае видимых изменений нет, однако, они существенно проявляются у потомства.

На сегодняшний день актуальной проблемой остаётся определение безопасной дозы облучения для различных видов живых систем. Очевидным является тот факт, что для растений и живых организмов эта дозировка будет различна. Кроме того, дозы, полученные организмом в течение жизни, накапливаются, поэтому, чем дольше время облучения, тем более тяжелые последствия следует ожидать как для организма, так и его потомства.

Однако, так или иначе, на живые системы оказывается необратимое воздействие, в результате которого клетки мутируют, становятся неполноценными в функциональном отношении или гибнут. То же самое происходит и в биологических объектах на макроуровне. Ослабление иммунитета провоцирует возникновение любых заболеваний, в том числе и раковых. Как известно, одним из основных методов лечения опухолевых заболеваний (гематогенного и негематогенного происхождения) выступает лучевое воздействие, при этом оно является методом местно-регионарного действия. Наибольшей чувствительностью к облучению обладают активно делящиеся клетки, ионизирующая

радиация поражает наиболее активно пролиферирующие ткани. Так, в соответствии со сформулированным еще в 1903 г. французскими исследователями И. Бергонье и Л. Трибондо [3] законом степень поражения делящихся клеток в размножающихся клеточных популяциях тем выше, чем больше у них способность к размножению, чем выше скорость их размножения. В процессе последующей трансформации клеток становится более выраженной их функциональная специализация, и эти клетки становятся менее радиочувствительными. Наряду с радиочувствительными быстро обновляющимися тканями (кровенворная система, эпителий слизистой тонкого кишечника, эпидермис) имеется целый ряд радиорезистентных (радиоустойчивых) тканей. Это мышечная, костная, нервная ткани, сосудистый эпителий и др.

В связи с этим актуальным являются исследования влияния ионизирующего излучения на живые системы на микроуровне с помощью локализованного воздействия высокоэнергетических зараженных пучков. Важной задачей при использовании пучков ионов является транспортировка их к объекту исследования.

Основная задача по доставке определенной дозы облучения в высоколокализованную область (клетку) решалась рядом научных лабораторий (GrayCancerInstitute (UK), ColumbiaUniversity (USA), NorthwestPacificLaboratory (USA), IMP (China), JAERI (Japan), INFN-LNL (Italy), PTB (Germany), SINP (Russia)). На основе диэлектрических капилляров были получены пучки микрометрового и субмикрометрового диаметра [4-5]. В ходе работ по облучению клеток и тканей организмов различными видами излучений рассматривались вопросы, связанные с влиянием дозы облучения на состояние клетки, и процессы с ней происходящие, разрушение структуры клеток, процессы их восстановления.

В работе [6] рассматривается применимость фокусированных пучков заряженных частиц для изучения мутаций ДНК в клетках и тканях при облучении микро- и нанометровыми пучками. Рассматриваются процессы восстановления ДНК от повреждений, индуцированных пучками различной природы. В качестве устройства, фокусирующего пучок, применяются диэлектрические капилляры различной геометрии.

При проведении экспериментов по пропусканию ионных пучков через конические диэлектрические капилляры были обнаружены фокусирующие свойства таких капилляров [7, 8]. Коэффициент фокусировки определялся как отношение плотностей входного и выходного токов. Он зависит от типа и энергии ионов и от формы капилляра. Этот коэффициент меняется в широком диапазоне от 10 для Ar^{8+} с энергией 8 кэВ до 1000 для Ne^{+} с энергией 2 МэВ. Проведенные исследования показали, что диэлектрические микро- и нанокapиллярные структуры имеют огромный потенциал для решения большого числа прикладных задач, таких как вывод ионного пучка на воздух для проведения микроэлементного анализа методами PIXE и RBS, проведение высоколокального микроэлементного анализа, микро- и нанолитографии [9, 10].

Интенсивно исследуемый в последние десятилетия один из видов керамики – пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) [11–14] – по своей структуре является идеальной диэлектрической матрицей из нанокapилляров, обеспечивающей за счет малого углового рассеяния [7, 15] транспортировку пучков ускоренных заряженных частиц, с целью локализации высокоэнергетического ионного воздействия. В работе [15] рассмотрены явления, возникающие при прохождении сильно заряженных ионов через цилиндрическую структуру. Обсуждается повышенная вероятность прохождения частиц через пористую структуру. Высокую интенсивность выходного пучка, пробитого через толстую пористую пленку, автор объясняет волновой природой квантовых частиц.

В работах [7, 10] рассматривается возможность транспортировки пучков ускоренных заряженных частиц с помощью диэлектрических каналов без потери энергии и без потери начального зарядового состояния. Данный эффект авторами объясняется тем, что на входе в диэлектрический канал часть положительно заряженных частиц сталкивается со стенкой и она заряжается. После формирования на стенках капилляра определенного распределения заряда, имеет место эффект отклонения пучка, поскольку ионы перестают сталкиваться со стенками, и большая доля частиц фактически без потерь энергии и изменения заряда движется вдоль по направлению к выходу из капилляра. В работе [16,17] изучалось прохождение протонного H^+ пучка через различные микро- и нанокapиллярные структуры при энергиях протонов в диапазоне 150 – 250 кэВ. В качестве фокусирующих структур применялись: нанопористый оксид алюминия толщиной 40 мкм со средним диаметром пор 50 нм и их поверхностной плотностью до $5 \cdot 10^9$ см⁻², а также конические стеклянные капилляры длиной 50 мм с входным диаметром 800 мкм и выходным диаметром 5 и 10 мкм. Значительная часть протонов проходит через мишень в широком диапазоне углов наклона. Ослабление выходного тока в 2 раза наблюдается при угле наклона образца ~ 3 градуса, который превосходит угол прямой видимости выходного отверстия относительно оси пучка. Это свидетельствует о сильном guiding-эффекте внутри капилляра, вызванном накоплением заряда на внутренних стенках каналов образца.

Заключение

Таким образом, малая расходимость пучка на выходе из мембраны делает нанопористый оксид алюминия перспективным материалом для применения его в качестве масок для фокусировки и управления пучками ионов.

Список литературы

1. El Kaffas A. Sunitinib effects on the radiation response of endothelial and breast tumor cells / A. El Kaffas, A. Al-Mahrouki, W.T. Tran, A. Giles, G.J. Czarnota // *Microvascular research*. – 2014. – V. 92. – P. 1–9;
2. Van den Bosch S. Uniform FDG-PET guided GRADient Dose prEscription to reduce late Radiation Toxicity (UP-GRADE-RT): study protocol for a randomized clinical trial with dose reduction to the elective neck in head and neck squamous cell carcinoma / S. Van den Bosch, T. Dijkema, M.C. Kunze-Busch, Ch.H.J. Terhaard, C.P.J. Raaijmakers, P.A.H. Doornaert, F.J.P. Hoebbers, M. R. Vergeer, B. Kreike, O. B. Wijers, W.J.G. Oyen, J.H. A. M. Kaanders // *BMC cancer*. – 2017. – V. 17(1). – P. 208;
3. Bergonie J. Interpretation of some results from radiotherapy and an attempt to determine a rational treatment technique / J. Bergonie, L. Tribondeau // *The Yale journal of biology and medicine*. – 2003. – Т. 76 (4–6). – С. 181–182;
4. Kobayashi S. Retrotransposon-Induced Mutations in Grape Skin Color / S. Kobayashi, N. Goto-Yamamoto, H. Hirochika // *Science*. – 2004. – V. 304 (5673). – P. 982;
5. Bigelow H. MAQGene: software to facilitate *C. elegans* mutant genome sequence analysis / H. Bigelow, M. Doitsidou, S. Sarin, O. Hobert // *Nature Methods*. – 2009 – V.6. – P. 549;
6. Schettino G. Prise Radiation microbeams as spatial and temporal probes of subcellular and tissue response / G. Schettino, Sh.T. Al Rashid, M. Kevin // *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*. – 2010– V. 704 (1–3), P.68–77;
7. Комаров Ф. Ф. Фокусировка ионных пучков диэлектрическими микро-и нанокapиллярными структурами / Ф. Ф.Комаров, А. С. Камышан, П. А. Гришин // *Журнал нано-та електронної фізики*. – 2013. – №. 5. – С. 01015;
8. Kreller M. Guiding of argon ions through a tapered glass capillary / M. Kreller, G. Zschornack, U. Kentsch // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2011. – V. 269 (9). – P. 1032–1035;
9. Fujita N. Development of two-dimensional mapping technique by in-air-PIXE with metal capillary / N. Fujita, K. Ishii, H. Ogawa // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2011. – V. 269 (9). – P. 1023–1025;
10. Вохмянина К. А. Исследование бесконтактного прохождения электронов через диэлектрические каналы / К. А. Вохмянина, П. Н. Жукова, Э. Ф. Иррибарра, А.С. Кубанкин, Ле Тхи Хоай, Р. М. Нажмудинов, Н. Н.

- Насонов, Г. П. Похил // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – №. 3. – С. 83–83;
11. Муратова Е.Н. Влияние технологических параметров получения слоев нанопористого Al_2O_3 на их структурные характеристики / Е.Н. Муратова, Ю.М. Спивак, В.А. Мошников, Д.В. Петров, А.А. Шемухин, В.В. Шиманова // Физика и химия стекла – 2013. – Т.39. – С. 473–480;
 12. Luchinin V. V. Formation of ordered nanoscale capillary membranes based on anodic alumina / V. V. Luchinin, V. A. Moshnikov, E. N. Muratova, R. Sh. Samigullin // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – V. 586. – P. 012008;
 13. Matyushkin L.B. Optical transmission spectra of porous alumina membranes with different pore size / L.B. Matyushkin, E.N. Muratova, Yu.M. Spivak, V.V. Shimanova, S.A. Korlyakova, V.A. Moshnikov // Journal of Physics: Conference Series.– 2014. – V. 572. – P. 012031;
 14. Муратова Е.Н. Особенности формирования свободных наноразмерных пористых мембран оксида алюминия из фольги и новые области применения / Е.Н. Муратова, В.В. Лучинин, В.А. Мошников, В.А. Лифшиц, Л.Б. Матюшкин, М.Ф. Панов, Н.Н. Потрахов, С.А. Галунин, В.В. Ишин, А.А. Шемухин // Физика и химия стекла. – 2017 – Т.43 (2).– С. 207–215;
 15. Похил Г. П. Дрейфовая модель управления пучком ионов с помощью капилляров / Г.П. Похил, К.А. Вохмянина // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – №. 3. – С. 74–77;
 16. Шемухин А.А. Исследование прохождения пучков 1.7 MeV He^+ через мембраны пористого оксида алюминия / А.А. Шемухин, Е.Н. Муратова // ПЖТФ. – 2014. – Т. 40 (5).– С. 67–74;
 17. Шемухин А.А. Исследование мембран пористого оксида алюминия с помощью методики резерфордовского обратного рассеяния / А.А. Шемухин, Е.Н. Муратова, В.А. Мошников, В.В. Лучинин, В.С. Черныш // Вакуумная техника и технология. – 2014.– Т. 24 (1). С. 43–47.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЕВ СТАННАТА ЦИНКА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С.С. НАЛИМОВА¹, З.В. ШОМАХОВ², З.Х. КАЛАЖОКОВ², А.А. РЯБКО¹

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

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

Аннотация. Образцы системы $ZnO-SnO_2$ получены гидротермальным методом. Полученные образцы исследованы с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что данный метод может быть использован для анализа особенностей образования станната цинка.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, физико-химический экспресс-анализ, кислотно-основные свойства поверхности, оксид цинка, станнат цинка, гидротермальный синтез

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №17-79-20239

Современный этап развития материаловедения в области адсорбционных полупроводниковых сенсоров характеризуется разработкой приборов различного функционального назначения. Интерес представляют высокочувствительные сенсоры с перколяционной структурой слоя. Результаты разработок СПбГЭТУ «ЛЭТИ» приведены в [1-4]. Широкое распространение находит применение смешанных оксидных систем, позволяющих оптимизировать процессы адсорбции и катализа [1, 5]. Другое техническое направление связано с разработками сенсорных систем, работающих без нагрева. В России заметные успехи достигнуты в МГУ под руководством проф. Гаськова А.М. и Румянцевой М.Н. [6]. В СПбГЭТУ «ЛЭТИ» также проводятся исследования по данному направлению [7, 8].

Для оптимизации технологических условий наиболее эффективным является метод адсорбции кислотно-основных индикаторов [9-11]. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять изменение свойств адсорбционных центров при различных воздействиях на поверхности, включая модификацию высокоэнергетичным электронным пучком [12-15]. При формировании сенсорных слоев полезная информация может быть получена методом спектроскопии импеданса при расширении возможности проведения измерения не только при вариации температуры и частоты протекающего тока, но и при использовании тестовых газов [2].

В данной работе для исследования начальных стадий формирования станната цинка гидротермальным методом использовались наностержни оксида цинка и водно-спиртовой раствор тригидрата станната калия и мочевины. Наностержни оксида цинка были предварительно синтезированы низкотемпературным (85 °С) гидротермальным методом на кремниевой подложке [16, 17] с использованием затравочного слоя, сформированного с помощью метода ультразвукового спрей-пиролиза. Низкотемпературный гидротермальный синтез проводился с использованием водного раствора гексаметилентетрамина и нитрата цинка с эквимольными концентрациями 0,025 моль/л, а также с добавлением аммиачной воды и полиэтиленimina для подавления нуклеации. Образцы наностержней оксида цинка на кремниевой подложке помещали в водно-спиртовой раствор $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ и мочевины. Синтез проводили в автоклаве при 170 °С при вариации времени синтеза и концентрации прекурсоров. Реакция взаимодействия оксидов цинка с солями олова и образование станната цинка может приводить к формированию различных гетерофазных структур. Большой интерес представляет исследование перераспределения электронной плотности в образцах в процессе протекания реакции. Такая информация может быть получена с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Ранее данный метод успешно использовался нами в [1, 15, 18].

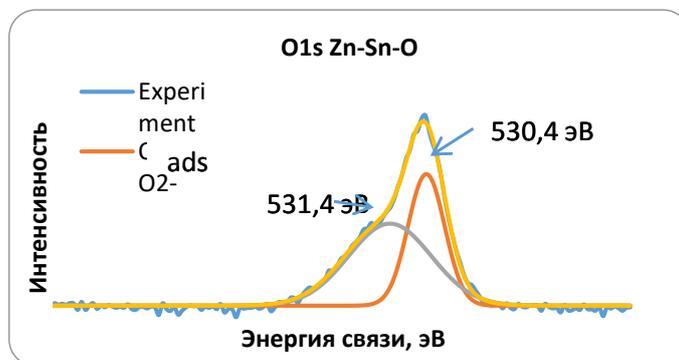


Рис. 1. Спектр основного уровня кислорода образца системы Zn-Sn-O, синтезированного гидротермальным методом в течение 1 часа.

Экспериментальные спектры синтезированных композитных образцов и исходных наностержней оксида цинка были получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре K-Alpha фирмы Thermo Scientific (США). Обзорные спектры, позволяющие определить все присутствующие в образцах элементы, были получены в диапазоне энергий связи от 0 до 1350 эВ. Спектры отдельных элементов были сняты с целью более точного определения положения пиков. Проведена деконволюция (разложение) спектров основных уровней кислорода. По сдвигу положения пиков элементов проведен анализ их заряженного состояния и особенностей формирования химической связи. Определены атомные концентрации кислорода, присутствующего в образцах в различной форме (рис. 1).

Анализ обзорных спектров показал, что в образцах станната цинка, синтезированных в течение 30 минут и 1 часа, присутствуют Zn, Sn, O и C. При увеличении времени синтеза до 3 часов происходит деградация структуры, на поверхности образцов присутствуют Si, Zn, O, N и C, при этом атомное содержание цинка составляет ~ 2 %.

Проведен анализ сдвига пиков остовных уровней цинка и кислорода в композитных образцах по сравнению с исходными наностержнями оксида цинка. Сдвиг пиков на 0,3 эВ ($Zn2p\ 1/2$) и 0,4 эВ ($Zn2p\ 3/2$) в сторону меньших энергий связи наблюдается лишь после синтеза в течение 1 часа. Наблюдается сдвиг пика кислорода кристаллической решетки на 0,4 эВ в сторону меньших энергий связи по сравнению с ZnO. Пик кислорода гидроксильных групп сдвигается на 0,8 эВ, и его энергия связи (531,4 эВ) в этом образце соответствует адсорбированному на поверхности кислороду.

Обнаружено, что в образце, синтезированном в течение 30 минут, Sn присутствует в виде Sn^{2+} , а в образце, синтезированном в течение 1 часа, - в виде Sn^{4+} . При этом пики, соответствующие Sn^{4+} , сдвинуты на 0,6 эВ относительно Sn^{2+} .

Таким образом, в работе показаны возможности использования метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для анализа начальных стадий формирования композитных наноструктур в системе ZnO-SnO₂.

Список литературы

1. Налимова С.С. Анализ газочувствительных наноструктур с варьируемым типом и концентрацией адсорбционных центров: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / Санкт-Петербург, 2013;
2. Мошников В.А., Налимова С.С., Селезнев Б.И. Газочувствительные слои на основе фрактально-перколяционных структур // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48, № 11. С. 1535-1539;
3. Nalimova S.S., Bobkov A.A., Moshnikov V.A. Fractal structure and electrical properties of percolation sensor layers // Smart Nanocomposites. 2016. V. 7, N 1. С. 21-26;
4. Модельное представление газочувствительных перколяционных кластерах / А.А. Бобков, В.А. Мошников, С.С. Налимова, Б.И. Селезнев // Наноиндустрия и технологии будущего: м-лы научно-практической конф., Санкт-Петербург, 25-26 апреля 2015 г. СПб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». С. 164-165.
5. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ / С.С. Карпова, В.А. Мошников, С.В. Мякин, Е.С. Коловангина // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, № 3. С. 369-372;
6. Nanocomposites SnO₂/SiO₂ for CO Gas Sensors: Microstructure and Reactivity in the Interaction with the Gas Phase / D. Gulevich, M. Rumyantseva, E. Gerasimov, A. Marikutsa, V. Krivetskiy, T. Shatalova, N. Khmelevsky, A. Gaskov // Materials. 2019. V. 12. P. 1096;
7. Synthesis of optosensitive structures based on zinc oxide / А.А. Ryabko, А.И. Maximov, V.A. Moshnikov, S.S. Nalimova // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 993, N 1. P. 012024;
8. Фотосенсибилизированные адсорбционные полупроводниковые газовые сенсоры / С.С. Налимова, А.А. Бобков, Д.С. Мазинг, А.И. Максимов, В.А. Мошников, А.А. Семенова, А.А. Рябко // Системы обеспечения техносферной безопасности: м-лы V Всерос. конф. и школы для молодых ученых (с международным участием), Таганрог, 5 – 6 окт. 2018 г. Таганрог: ЮФУ, 2018. С. 206-208;
9. М.М. Сычев, Т.С. Минакова, Ю.Г. Слизов, О.А. Шилова. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб: Химиздат, 2016;
10. Использование метода адсорбции кислотно-основных индикаторов для исследования поверхностных центров оксидных наноструктур / Семенова А.А., Налимова С.С., Максимов А.И., Мошников В.А. // сб. тр. 73-й Всерос. научно-технической конф., посвященной Дню радио, Санкт-Петербург, 20-28 апр. 2018. СПб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». С. 376-377;
11. Семенова А.А., Налимова С.С., Максимов А.И. Исследование адсорбционных центров наноструктур оксида цинка // Системы обеспечения техносферной безопасности: м-лы V Всерос. конф. и школы для молодых ученых (с международным участием), Таганрог, 5 – 6 окт. 2018 г. Таганрог: ЮФУ, 2018. С. 224-226.
12. С.В. Мякин, М.М. Сычев, В.Г. Корсаков, Л.Л. Масленникова, А.М. Сычева, М.С. Абу-Хасан, Н.И. Якимова, А.В. Макаров, И.В. Васильева. Электронно-лучевое модифицирование функциональных материалов // СПб: ПГУПС, 2006.
13. Налимова С.С., Мякин С.В., Мошников В.А. Управление функциональным составом поверхности и улучшение газочувствительных свойств металлоксидных сенсоров посредством электронно-лучевой обработки // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42, № 6. С. 773-780;

14. Surface functionality features of porous silicon prepared and treated in different conditions / Yu.M. Spivak, S.V. Myakin, V.A. Moshnikov, M.F. Panov, A.O. Belorus, A.A. Bobkov // Journal of Nanomaterials. 2016. V. 2016. P. 2629582;
15. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ на их газочувствительность по отношению к парам этанола / С.С. Налимова, В.А. Мошников, А.И. Максимов, С.В. Мякин, Н.Е. Казанцева // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, № 8. С. 1022-1026.
16. Формирование литографических рисунков ограниченными микрочастицами оксида цинка на кремниевой подложке / А.А. Бобков, И.А. Пронин, В.А. Мошников, Н.Д. Якушова, А.А. Карманов, И.А. Аверин, П.А. Сомов, Е.И. Теруков // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44, № 15. С. 87-92.
17. Bobkov A. A., Gorshanov V. I. Gas sensing properties of nanocomposites with ZnO nanowires // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 1038. P. 012047.
18. Налимова С.С., Мошников В.А. Физико-химический экспресс-анализ адсорбционных центров газочувствительных оксидов металлов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения: м-лы Межд. научно-технической конф., 19 – 23 ноября 2018 г. М: Изд-во МИРЭА, 2018. Т. 18. № 2. С. 319-321.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРЫ ИЗ ОГРАНЕННЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА

Г.В. НЕНАШЕВ, А.А. БОБКОВ

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

Аннотация. В работе производится описание изменение газового отклика в результате нанесения частиц серебра на поверхность структуры из ограниченных наностержней оксида цинка.

Ключевые слова: газочувствительность, газочувствительные сенсоры, наностержни, оксид цинка, боргидридный метод, частицы серебра

Современные достижения в области микроэлектромеханических систем (МЭМС) открыли широкий диапазон возможностей для создания высокочувствительных, энергоэффективных, быстрых, портативных и простых в использовании газовых датчиков, которые могут найти свое применение в химической промышленности.

Оксид цинка является недорогим и химически стабильным материалом, что делает его перспективным в разработке газовых датчиков [1].

Существуют различные методы получения наночастиц оксида цинка. Наиболее простым и широко масштабируемым методом, позволяющий эффективно управлять размерами наностержней оксида цинка является гидротермальный синтез [2-3]. Данный синтез относится к низкотемпературным методам и имеет низкую себестоимость, что позволяет использовать данный метод для массового производства наноструктур ZnO. Также данный метод позволяет получать материал с различной морфологией поверхности и легированием путем введения в ростовой раствор различных реагентов.

Целью настоящей работы является выращивание ограниченных наностержней оксида цинка для получения газочувствительной структуры, работоспособной при комнатной температуре. Для этого, рост наностержней производился на подложке с предварительно созданным зародышевым слоем. В качестве зародышевого слоя использовался раствор ацетата цинка в изопропиловом спирте. Зародышевый слой наносился методом центрифугирования (3000 об/мин, 60 с). Полученные слои отжигались в течение 2 минут при температуре 350 °С.

Наностержни выращивались в растворе ацетата цинка, гексаметилентетрамина (НМТА) и цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ). Подложки с зародышевым слоем помещались в раствор и выдерживались в нем при температуре 85 °С в течение 1 часа. Далее, образцы с выращенными наностержнями были промыты в дистиллированной воде и высушены.

Частицы серебра получались боргидридным методом путем смешения раствора борогидрида натрия (NaBH_4) с раствором нитрата серебра (AgNO_3).

Морфология полученных сенсорных слоев исследовалась посредством растровой электронной микроскопии. Были исследованы газочувствительные свойства полученных образцов к изопропиловому спирту и ацетону. Получены временные зависимости изменения сопротивления при воздействии детектируемых газов.

Список литературы

1. Bobkov A.A., Gorshakov V.I., Gas sensing properties of nanocomposites with ZnO nanowires // Journal of Physics Conference Series 1038(1):012047 · June 2018;
2. Лашкова Н. А. и др. Синтез наноструктур на основе оксида цинка для создания гетероструктурных фотovoltaических элементов // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50. – №. 9. – С. 1276;
3. Бобков А. А. и др. Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49. – №. 10. – С. 1402.

ТРЕХМЕРНАЯ ПЕЧАТЬ УЧЕБНЫХ МАКЕТОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ОБУЧЕНИЯ ПО КУРСАМ "НАНОМАТЕРИАЛЫ" И "ЗОНДОВЫЕ И ПУЧКОВЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ"

Н.В. ПЕРМЯКОВ

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

Аннотация. Данная работа посвящена изготовлению трехмерных моделей углеродных нанотрубок, конструктора объемного квазикристалла, и участков поверхности по данным сканирующей зондовой микроскопии. Используются исходные данные полученные: сканирующим зондовым микроскопом о поверхности, сгенерированные файлы о расположении атомов в углеродных нанотрубках и модели элементарных ячеек. Обработка данных проходит в разработанных программах в среде LabView, а также вывод в формат файлов STL в программе OpenSCAD.

Сканирующая зондовая микроскопия, наноматериалы, квазикристаллы, углеродная нанотрубка, фуллерен, OpenSCAD, LabView

Предметы и дисциплины посвященные изучению наноматериалов дополняются достаточно быстро, поэтому требуется также и изменять акценты при чтении этих курсов. Существует острая необходимость в наглядных примерах, иллюстрирующих те или иные темы. Цель работы – создание демонстрационных материалов для материаловедческих курсов на основе расчетных и экспериментальных данных.

Был использован накопленный опыт создания лабораторных практикумов [1,2] и опыт в исследовательской работе с использованием аддитивных технологий [3-7], а именно с изготовлением методами экструзионной печати лабораторной оснастки, создании лабораторных стендов и установок [3-6], а также использовании 3D-принтера для печати коллоидными растворами [7] для целей микро- и наноэлектроники.

Используемый метод – разработка трехмерных моделей в программе OpenSCAD на основе подготовленных данных в среде LabView и последующее изготовление из ABS-пластика с использованием трехмерного принтера Prusa i3. Данная работа посвящена трем крупным разделам: создание макетов углеродных нанотрубок; создание макетов поверхности, на основе данных, полученным сканирующим зондовым микроскопом; создание конструктора для демонстрации заполнения объема для модели кристалла в котором отсутствует трансляционная симметрия.

Создание моделей на основе данных сканирующего зондового микроскопа. Методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) позволяют детектировать различные аналитические сигналы при взаимодействии двух тел: участка исследуемой поверхности и «острого» зонда. Таким образом для понимания и интерпретации взаимодействия поверхность-зонд удобнее использовать аналогию с чувством осязания, а не зрения. Однако для публикаций в большинстве случаев используется двухмерное изображение, где цветом закодирована шкала высот. Однако интерпретация таких данных требует некоторой подготовки, и удобнее приводить примеры данных СЗМ в трехмерном виде в качестве рисунка или трехмерной модели.

Была разработана программа в среде LabView для трансляции данных, полученных сканирующим зондовым микроскопом в файлы для трехмерной печати. Данные сканирующего зондового микроскопа экспортируются в формате символов ASCII в текстовый файл, который содержит информационный заголовок и матрицу чисел, например высоты Z , где положения в матрице соответствует координатам XY . Этот массив чисел в файле является входными данным для созданной программы, которая создает текстовый файл соответствующий формату отображения файлов моделей STL. В программе для минимального участка из четырех ближайших точек, образующих квадрат, выбирается два треугольника, для представления поверхности, для которых рассчитываются вектора нормалей и преобразуются в запись для каждого треугольника, содержащего координаты вершин и вектор нормали, направленный наружу от модели. Также программа использует заданные пользователем масштабные коэффициенты, для того чтобы модель не масштабировать при выводе на печать.

Изготовление моделей углеродных нанотрубок, используя рассчитанные значения координат атомов. Данная часть будет материальным макетом для проведения лабораторной работы №1 «Расчет зонной структуры нанотрубок методом ЛКАО» в лабораторном практикуме [8]. На рис.1. представлен графеновый лист из которого можно получить углеродную нанотрубку, если вырезать прямоугольник с индексами (n,m) , вдоль векторов трансляции в гексагональной решетке. Исходя из значения этих индексов хиральности углеродной нанотрубки можно предсказать ее электрические свойства.

Для решения данной задачи было принято решение использовать доступные и наглядные инструменты. Для расчета позиций атомов углерода было использовано приложение TubeASP с свободным доступом [9], которое генерирует файл, например с именем «nt-5-5-10.xuz» для углеродной нанотрубки с индексами хиральности $(5,5)$ и десяти единичных ячеек вдоль оси нанотрубки. Формат данных *.XYZ используется для записи химических формул, а именно расположения атомов в прямоугольной системе координат. В скачанном файле *.XYZ не содержится информация о том какие атомы находятся ближе друг к другу.

Для создания трехмерной модели в формате файлов STL была идея воспользоваться походом ранее примененном мной для построения трехмерных моделей фуллерена [10], который в свою очередь основан на работе [11, 12]. Сущность данного подхода в том, что в

координатах атома располагается объект «сфера», а между двумя соседними атомами располагается объект «цилиндр». В соответствии синтаксису OpenSCAD используются модули atom и bond, которые и реализуют построение сферы и цилиндра.

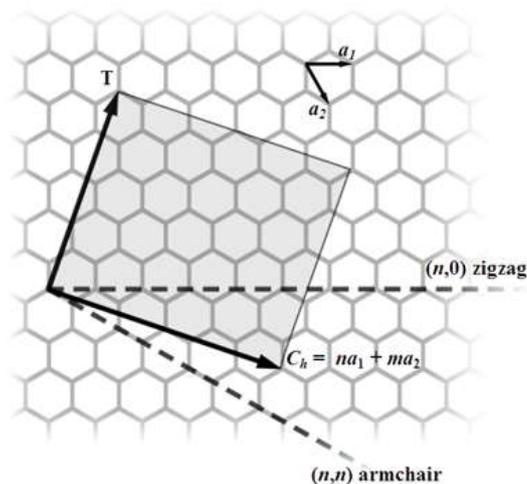


Рис.1. Построение структурной модели графитового слоя, из которого вырезается лента, сворачиваемая в углеродную нанотрубку

Программа открывает содержимое файла «nt-5-5-1.xyz», и выделяет массив данных относящийся к координатам атомов углерода, затем преобразует их так, чтобы сохранить файл «префикс_nt-5-5-1.scad» и затем в программе OpenSCAD экспортировать результат моделирования в формат STL. Строки для построения атомов собираются из значений координат. Например, для 7 атома из списка формируется строчка «atom(rA, x(7), y(7), z(7)); // 7». Для построения цилиндров сначала находят ближайшие соседи каждого атома. Число таких соседей равно трем, как в графене при sp²-гибридизации атомных орбиталей, кроме краев нанотрубки. При создании всех файлов *.XYZ использовалось значение L=1,42 Ангстрема для длины связи C-C. Атом считался соседним к рассматриваемому, если расстояние между ними не превышало 1,2*L. Данное допущение сделано для того, чтобы не потерять связи которые растянуты в каждой конкретной конфигурации нанотрубки. Таким образом для связи 6 и 7 атома будет записана строчка «bond(x(6), y(6), z(6), x(7), y(7), z(7)); // 6- 7».

Для удобства работы, константы вынесены в отдельный блок: rA=0.35мм - радиус сферы; rB=0.3мм - радиус цилиндра; FN1=20 - число полигонов, из которых состоит поверхность сферы; FN2=15 - число полигонов, из которых состоит поверхность цилиндра. Данные значения были подобраны исходя из следующих соображений: близкие значения rA и rB – напечатанная нанотрубка будет более прочная; увеличение числа полигонов приведет к долгому процессу «рендеринга» и получению STL файла (при FN1=20 и FN2=15 время «рендера» пропорционально числу атомов – для нанотрубки с индексами (6,5) это 364 атом и время 22 минуты). В файле *.XYZ под координаты имеют размерность ангстремы, в файла *.SCAD и *.STL эти же числа обозначающие координаты имеют размерность миллиметры. А также модель увеличивалась в 5 раз при выводе на печать. Таким образом расстояние между положениями атомов в изготовленной модели нанотрубки равно 7,1мм.

Создание моделей элементарных ячеек для сборки объемного квазикристалла. Существуют класс материалов - квазикристаллы, в котором отсутствует трансляционная симметрия. Для визуализации двумерного случая используется мозаика Пенроуза, а для

трехмерного случая используются большее число элементарных ячеек. Для построения объемного квазикристалла взята за основу работа [13]. В данной работе представлены 4 базовые фигуры: ромбоэдр (а), ромбический додекаэдр(б), ромбический икосаэдр(в) и ромбический триаконтаэдр(г) на рис.2 с одинаковой длиной ребра. Также в данной работе представлены примеры заполнения объема

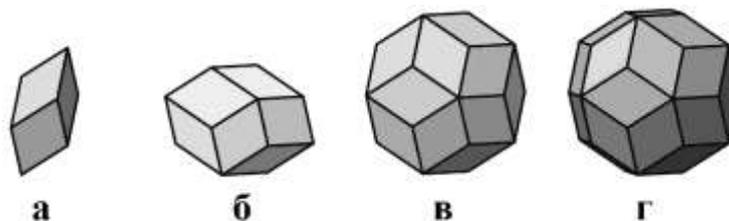


Рис.2. Четыре базовых фигуры

Нахождение координат вершин базовых фигур уже решена и можно найти файлы в формате *.WRL по адресу [14]. Была разработана программа для того, чтобы из файла *.WRL брать данные о координатах вершин многогранника и данные о том какие из вершин образуют грань, затем на основании этих данных формируется часть текста, согласно синтаксису OpenSCAD, строится трехмерная модель и конвертируется в файл с расширением STL.

Список литературы

1. Мошников В.А, Спивак Ю.М., Алексеев П.А., Пермяков Н.В.. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. 144 с;
2. Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование: лаб. практикум / под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015. 248 с;
3. Матюшкин Л.Б., Пермяков Н.В. Применение технологии 3D-печати в обеспечении профессионально ориентированной подготовки кадров в интересах nanoиндустрии // Биотехносфера. 2013. № 3, С. 38-47;
4. Пермяков Н.В., Белорус А.О., Туленин С.С., Форостяная Н.А., Марков В.Ф. Инертные держатели для синтеза полупроводниковых пленок // Новости материаловедения. Наука и техника. 2015. № 2. С. 28-31;
5. Матюшкин Л.Б., Пермяков Н.В. Модуль механического позиционирования твердых и жидких образцов для измерения спектров фотолюминесценции // Новости материаловедения. Наука и техника. 2015. № 2. С. 40-42;
6. Радионова Ю.Б. Пермяков Н.В. Особенности изготовления деталей из полипропилена методом экструзионной трехмерной печати. Сборник материалов конференции V Научно-практическая конференция с международным участием «Наука настоящего и будущего», 17-18 марта 2017, СПбГЭТУ «ЛЭТИ», с.426;
7. Зырянов Р.С., Пермяков Н.В. Получение слоев функциональных материалов методами трехмерной печати // Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики. Сборник трудов III Всероссийской научной конференции «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики». – 2015. – С. 63-65;
8. Грачева И.Е., Гузь А.В., Кальнин А.А., Карпова С.С., Кунгуров М.Г., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А., Пономарева А.А., Спивак Ю.М.. Наноматериалы: лабораторный практикум / Под ред. В. А. Мошникова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2010. 93 с;
9. Carbon nanotube generation applet URL: <http://www.nanotube.msu.edu/tubeASP/>;
10. More Buckyballs URL: <https://www.thingiverse.com/thing:206896>;
11. Buckyballs - Molecular Models URL: <https://www.thingiverse.com/thing:12675>;
12. Cartesian Coordinates of a number of fullerenes URL: <http://www.ccl.net/ccl/data/fullerenes/index.shtml>
13. Madison A. E. Substitution rules for icosahedral quasicrystals //RSC Advances. – 2015. – Т. 5. – №. 8. – С. 5745-5753;
14. List of VRML Polyhedra Models URL: <http://www.georgehart.com/virtual-polyhedra/alphabetic-list.html>;

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОМЕТРОВЫХ И СУБМИКРОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

А.С. ПИПКОВА, К.Е. ГУСЕВА

Ярославский государственный университет имени П.Г. Демидова

Аннотация. Предложены режимы плазменного наноструктурирования поверхности тонких пленок, в результате которого на поверхности полупроводниковых пленок бинарных и тройных соединений халькогенидов металлов формируются ансамбли нанометровых и субмикронных частиц металла, входящего в состав пленки. Возможности метода апробированы на полупроводниковых пленках сульфида индия In_2S_3 , селенида свинца-олова $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x=0,03$) и селенида свинца PbSe . Обработка пленок In_2S_3 осуществлялась при энергиях ионов от 25 до 200 эВ при длительности процесса 30 с. Распыление пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ и PbSe проводилось при неизменной минимальной энергии ионов аргона ~ 20 эВ в течение 60 - 240 с. Показано формирование ансамблей наночастиц индия при обработке пленок сульфида индия и ансамблей полых субмикронных свинцовых структур для пленок селенида свинца (селенида свинца-олова).

Ключевые слова: плазменная обработка, энергия ионов, наноструктурирование, ансамбль металлических нано- и микроструктур, полые частицы

Металлические микро- и наноструктуры привлекают большое внимание современных исследователей поскольку они обладают рядом уникальных свойств, широко используемых в различных отраслях промышленности, включая катализ, электронику, энергетику, топливные элементы, химические производства, нанохимию, фотовольтаику и хранение магнитной информации. Важнейшим аспектом при формировании таких структур является точное соответствие задаваемым геометрическим параметрам. В связи с этим актуальной становится задача разработки новых и совершенствования старых методов получения наноструктурированных поверхностей. Одним из подходов являются методы наномодификации поверхности тонких пленок с использованием ионных пучков. Возможности ионных процессов значительно расширяются при переходе к материалам сложного химического состава. Наличие химических элементов с разными физическими свойствами позволяет управлять процессами роста наноструктур. В настоящее время практически не изучены физические процессы, происходящие при распылении бинарных и тройных соединений, в составе которых присутствуют элементы с высокой летучестью (например, халькоген). Целью данной работы явилась разработка технологических приемов управляемого формирования ансамблей металлических нанометровых и субмикронных частиц на поверхности пленок халькогенидов металлов при плазменной обработке.

Рассмотрим результаты на примере плазменного распыления тонких плёнок сульфида индия In_2S_3 , полученных методом термического испарения на стекле, и плёнок PbSe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x = 0,03$), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на кремниевых подложках. Обработка всех образцов выполнялась в реакторе плотной аргоновой плазмы высокочастотного (ВЧ) индукционного разряда (13,56 МГц) низкого давления при следующих параметрах установки: ВЧ-мощность индуктора 800 Вт, рабочее давление 0,07 Па, ВЧ-мощность смещения на электроде-подложкодержателе – от 0 до 300 Вт, энергия ионов аргона – от 20 до 200 эВ. Время обработки варьировалась от 30 до 240 с.

Формирование индиевых нанометровых и субмикронных частиц

Пленки сульфида индия (In_2S_3) были получены (Минск) методом термического испарения на стеклянных подложках при вариации температур подложки и отжига. Толщина пленок составляла 500-800 нм. Температура подложки T_s при получении образцов составляла 200–350°C.

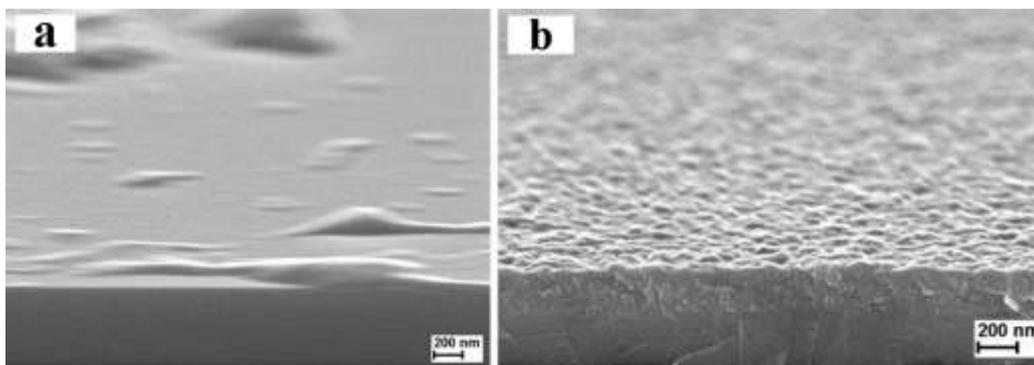


Рис. 1. Морфология поверхности пленки In_2S_3 после напыления: а - пленка без отжига ($T_s=200^\circ\text{C}$), б- пленка In_2S_3 после отжига ($T_s=300^\circ\text{C}$, $T_a = 250^\circ\text{C}$)

Рентгеновская дифрактометрия показала, что пленки после процесса напыления при низких температурах подложки были аморфными. После термического отжига $T_a=200-300^\circ\text{C}$ при давлении $1,2 \cdot 10^{-3}$ Торр в течение 1 часа формировалась поликристаллическая структура пленок. Изображения поверхности пленок до плазменной обработки показаны на рис.1.

После плазменной обработки при минимальной энергии ионов 25 эВ (рис. 2.а) на поверхности появился ансамбль наноструктур с латеральными размерами 20-30 нм с поверхностной плотностью 10^{11} см⁻². После обработки ионами с энергией 200 эВ наблюдаем увеличенные выступы. Средние латеральные размеры выступов составляют 120 –300 нм. Поверхностная плотность всех выступов равна $8 \cdot 10^8$ см⁻² (рис.2.б).

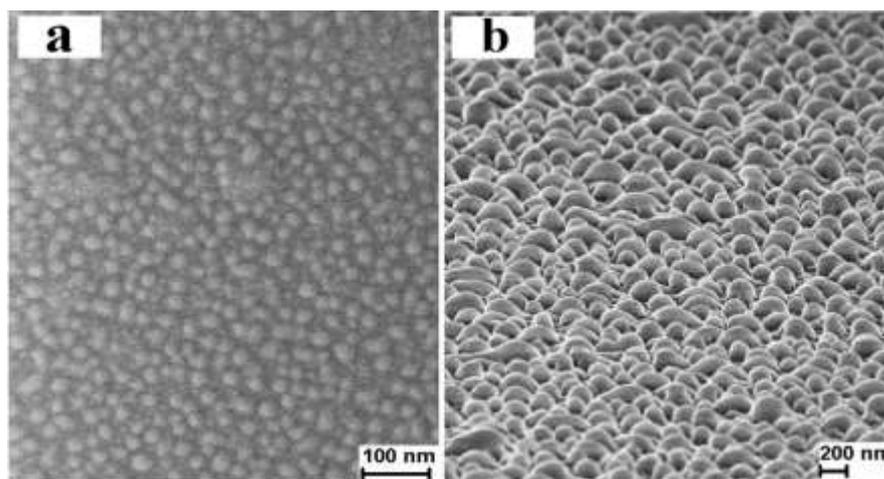


Рис. 2. Морфология поверхности пленки In_2S_3 ($T_s=200^\circ\text{C}$) после плазменного распыления: а - после плазменной обработки при энергии ионов аргона 25 эВ, б - после плазменной обработки ионами аргона с энергией 200 эВ

При обработке пленки In_2S_3 после предварительного отжига в плазме при малой энергии ионов 25 эВ на поверхности поликристаллов начинают появляться наноструктуры, латеральные размеры которых составляют 10 - 24 нм. Поверхностная плотность составляет $14 \cdot 10^{10}$ см⁻²

(рис. 3.а). Проведение обработки при энергии ионов 200 эВ позволяет наблюдать увеличенные выступы (рис.3.б), имеющие форму капли. Латеральные размеры для выступов составляют 60 – 140 нм. Поверхностная плотность для всех выступов составляет $0,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

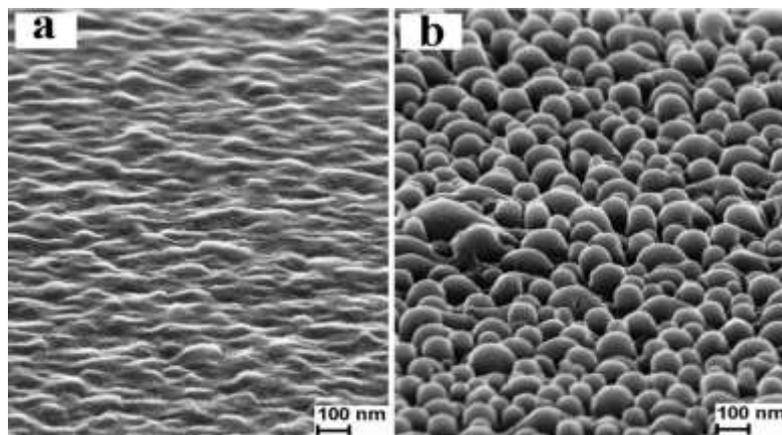


Рис. 3. Морфология поверхности пленки In_2S_3 после отжига ($T_s=300^\circ\text{C}$, $T_a = 250^\circ\text{C}$) и плазменной обработки: а - после плазменной обработки при энергии ионов аргона 25 эВ, б - после плазменной обработки ионами аргона с энергией 200эВ

Как видно из приведенных результатов для аморфного и поликристаллического состояний при плазменной обработке исследуемых пленок в разных режимах наблюдается одна картина – на поверхности возникает набор частиц в виде квазисферической капли или растекшейся капли. Такое поведение является признаком металлических частиц. Для анализа природы возникающих частиц был проведен рентгенофазовый анализ, который показал, что в результате плазменной обработки на поверхности появляется ансамбль наночастиц индия. Этот вывод был подтвержден также методом энергодисперсионного анализа (EDX).

Формирование свинцовых нанометровых и субмикронных частиц

Пленки селенида свинца PbSe и селенида свинца-олова $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x = 0,03$) были получены методом МЛЭ (Цюрих, ETH). Они представляют собой трёхслойные эпитаксиальные системы $\text{PbSe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. Толщина буферного слоя CaF_2 составляет 2-4 нм, а толщина обрабатываемых пленок порядка 3 мкм. Плазменное травление данных образцов целенаправленно осуществлялось при мощности смещения на электроде-подложкодержателе 0 Вт, что соответствовало средней энергии ионов аргона ~ 25 эВ. Время обработки варьировалось в пределах от 60 до 240 с.

Результаты проведения плазменного травления для двух составов оказались схожими, приводимые ниже численные данные являются общими для исследуемых составов. При минимальном времени обработки 60 с на поверхности пленок наблюдалось однородное наноструктурирование: образуются наночастицы квазисферической формы с латеральными размерами 10-30 нм (рис. 4.а). Поверхностная плотность образовавшихся частиц составляла $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При увеличении времени плазменного травления до 120-180 с происходит заметная модификация поверхностного рельефа (рис. 4.б). После обработки образцов в течение 180 с теряется достигнутая ранее однородность и на фоне мелких наноструктур с размерами 10-50 нм образуются более крупные, размеры которых увеличивались до 640 нм для материала PbSe и до 350 нм для плёнки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x = 0,03$).

Поверхностная плотность частиц всех размеров для пленок обоих составов уменьшилась до величин $(1-2)10^{10} \text{ см}^{-2}$. При больших временах обработки (240 с) размеры структур достигают максимального значения 950 нм для пленки селенида свинца и до 400 нм для селенида

свинца-олова. Их поверхностная плотность практически не изменилась и соответствовала значениям порядка 10^{10} см⁻².

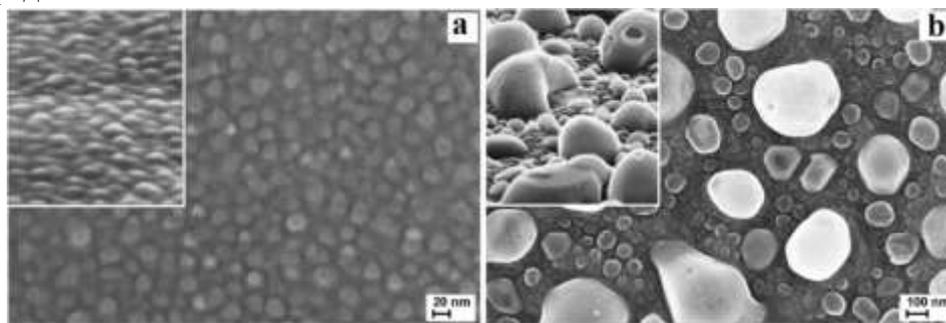


Рис. 4. Морфология поверхности плёнок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0,03$) после обработки в течение 60 с (a) и 180 с (b). Съёмка осуществлялась при наклоне 0° . На вставках показаны изображения с тем же увеличением при угле съёмки 70°

Очевидно, что размеры крупных образований при обработке пленки $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0,03$) значительно уступают по величине данным для PbSe, что обусловлено различием скоростей распыления этих пленок (0,3 нм/с для $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0,03$) и 0,5 нм/с для PbSe). Кроме того, более высокая длительность процесса распыления приводит к появлению полостей в объёме микронных образований (рис.5.a). Полный характер структур подтверждается количественным сравнением их объема и объема удаленной пленки. Основной отличительной особенностью при обработке пленки PbSe является наличие у полых металлических структур четкой кристаллографической огранки в виде усеченного октаэдра, чего не наблюдалось у пленки $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0,03$) (рис.5.b). Локальный EDX анализ полых структур показал отсутствие в них атомов халькогена, свидетельствуя о металлической природе полых образований.

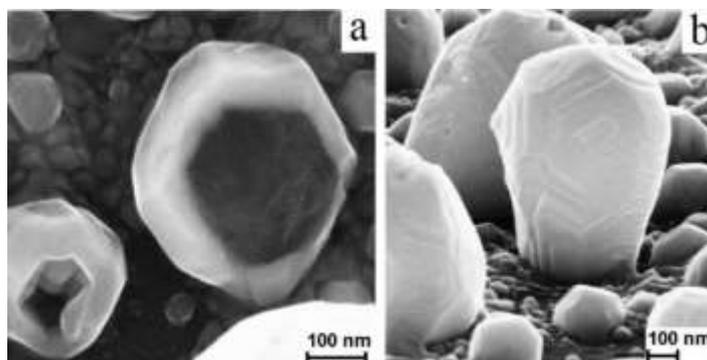


Рис. 5. Полые (a) и ограненные (b) структуры, полученные после плазменной обработки пленки PbSe в течение 240 с

Результаты данной работы показали, что при определенных режимах плазменной обработки можно управляемо формировать ансамбли частиц индия на поверхности пленок In_2S_3 и ансамбли полых структур свинца (свинца-олова) на поверхности пленок PbSe ($Pb_{1-x}Sn_xSe$). С увеличением энергии и времени обработки происходит увеличение латеральных размеров образующихся структур и уменьшение их поверхностной плотности. В докладе обсуждаются физические модели формирования ансамблей металлических нано- и микроструктур, основанные на наличии в составе плёнки летучего халькогена и легкоплавких металлов.

Авторы признательны Зимину С.П. за научное руководство, Амирову И.И., Наумову В.В., Мазалецкому Л.А., Васильеву С.В. за помощь в проведении исследований на научном оборудовании ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур». Авторы благодарят Х. Цога и В.Гременка за предоставленные образцы.

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИ

М. САТТОРОВ¹, К. БЕСПАЛОВА², М. Ф. ПАНОВ¹, Ю.М. СПИВАК¹

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

им. В.И. Ульянова (Ленина)

²Университет Аалто

Аннотация. Рассматриваются особенности состава поверхности пористого кремния после ее импрегнации органическими гидрофильными и гидрофобными веществами по данным ИК-спектроскопии. Слои пористого кремния были получены методом электрохимического травления, варьируемым параметром являлась плотность тока анодирования. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения их применения в адресной доставке лекарств.

Ключевые слова: пористый кремний, ИК-спектроскопия, адресная доставка, импрегнация, антибиотики, канамицина сульфат, додекан.

Пористый кремний (por-Si) является перспективным материалом для биомедицины, так как обладает всеми необходимыми свойствами такими как: биосовместимость, биodeградируемость, технологичность, многофункциональность и т.д. [1-4]. В биомедицине por-Si может быть использован в качестве различных функциональных элементов: в качестве матрицы носителя для адресной доставки лекарств, в качестве контрастирующих и фоточувствительных агентов в фотодинамической терапии, в инженерии тканей, в различных биодатчиках, для получения биомедицинских изображений и для визуализации различных заболеваний [1, 3, 4].

Преимущества пористого кремния для биомедицинских применений обусловлены его высокой сорбционной или несущей способностью за счет большой площади поверхности, объема пор и пористости, так как для вышеперечисленных применений характеристики поверхности пористого кремния чрезвычайно важны. Морфология и фазовый состав поверхности por-Si в зависимости от выбора типа исходного материала и технологических условий электрохимической обработки могут заметно различаться [5, 6]. При этом гидрофильные и гидрофобные, кислотно-основные и донорно-акцепторные свойства поверхности материала, определяемые присутствием на ней определенных центров и функциональных групп, значительно влияют на характеристики материала таких как: смачиваемость, характер проницаемости органических молекул с разным химическим составом в поры, особенности взаимодействия пористого кремния с физиологическими жидкостями и лекарственными препаратами [7, 8]. Таким образом, управляя технологическими параметрами получения пористого кремния, можно задавать морфологию и состав поверхности, наиболее эффективные для адсорбции конкретного лекарственного или вспомогательного вещества (разные размеры молекул, гидрофильные или гидрофобные молекулы и т.п.).

Целью данной работы является исследование особенностей адсорбции гидрофобного и гидрофильного вещества (додекан и антибиотик канамицина сульфат соответственно) на поверхности por-Si с заданным составом поверхности.

Слои por-Si получали методом электрохимического анодного травления (в лаборатории УНЛ «Наноматериалы», каф. МНЭ, СПбГЭТУ «ЛЭТИ»). В качестве исходного материала был использован монокристаллический кремний марки КЭФ-4,5 (111) (монокристаллический кремний n-типа проводимости, легирующая примесь – фосфор, кристаллографическая ориентация пластин – (111), удельное сопротивление – 4,5 Ом*см).

Предварительная подготовка пластин, а также обработка после электрохимического травления проводились для всех образцов одинаково. Электрохимическое анодирование кремния проводили в электролите на основе водно-спиртового раствора фтороводорода. Варьируемым параметром являлись плотность тока анодирования J_a . Технологические условия получения образцов пористого кремния приведены в таблице 1.

Таблица 1

№	Марка Si	Технологические условия			Функционализация	Время выдержки в растворе
		J_a , мА/см ²	t, мин	Электролит		
1.	КЭФ 4,5(111)	30	10	H ₂ O, C ₃ H ₇ OH, HF	-----	-----
2.		30	10	H ₂ O, C ₃ H ₇ OH, HF	Канамицин (C ₁₈ H ₃₈ N ₄ O ₁₅ S)	24 часа
3.		30	10	H ₂ O, C ₃ H ₇ OH, HF	Додекан (C ₁₂ H ₂₆)	24 часа
4.		80	10	H ₂ O, C ₃ H ₇ OH, HF	-----	-----
5.		80	10	H ₂ O, C ₃ H ₇ OH, HF	Канамицин (C ₁₈ H ₃₈ N ₄ O ₁₅ S)	24 часа
6.		80	10	H ₂ O, C ₃ H ₇ OH, HF	Додекан (C ₁₂ H ₂₆)	24 часа

Далее эти образцы функционализировались лекарственными веществами (канамицина сульфат, додекан) методом импрегнации в течение 24 часов. Антибиотик канамицина сульфат был выбран потому что он является антибиотиком широкого применения и часто используется для терапии различных заболеваний, в том числе адресной доставке. Функциональные группы молекулы канамицина аминогруппы, гидроксогруппы являются полярными, следовательно, эти молекулы являются гидрофильными. Для того чтобы определить особенности взаимодействия гидрофильных и гидрофобных молекул в качестве гидрофобного вещества, был выбран додекан.

Исследование морфологии поверхности и характеристики текстуры пористого кремния проводились с помощью растровой электронной микроскопии (Phenom, Mira Tescan II) в отраженных и вторичных электронах и атомно-силовой микроскопии (Ntegra Terma, NT-MDT). Спектры отражения зарегистрированы с помощью ИК-Фурье спектрометрического комплекса на основе прибора Nicolet-6700. В качестве образца сравнения было использовано золото (тестовый образец).

Слои por-Si по данным РЭМ и АСМ являлись мезо-макропористыми. Пористый кремний, полученный при 30 мА/см², характеризуется типичным размером мезопор 30-40 нм и макропор 100-200 нм в диаметре. Для образцов por-Si, полученного при высокой плотности тока анодирования (80 мА/см²) диаметр мезопор составил также 30-40 нм, а диаметр макропор увеличился и составил 400-500 нм. Размах высот при увеличении плотности тока анодирования увеличивается, что согласуется с данными РЭМ и современными представлениями о формировании пористого кремния.

Интерпретация линий поглощения ИК-спектров отражения проводилась с учетом литературных данных [3,4]. Типичные ИК-спектры слоев por-Si приведены на рис.1 и на рис. 2. Сравнительный анализ ИК-спектров слоев por-Si показал, что во всех образцах существуют различные виды полос поглощений и для всех образцов в области 3100-3800 см⁻¹ наблюдается широкая полоса поглощения, соответствующая поверхностным гидроксильным группам (связям O-H). Причиной возникновения является технологическое

условие пост-обработки образцов, поскольку пост-обработка необходима для адресной доставки, т.к. образец должен обладать гидрофильными свойствами.

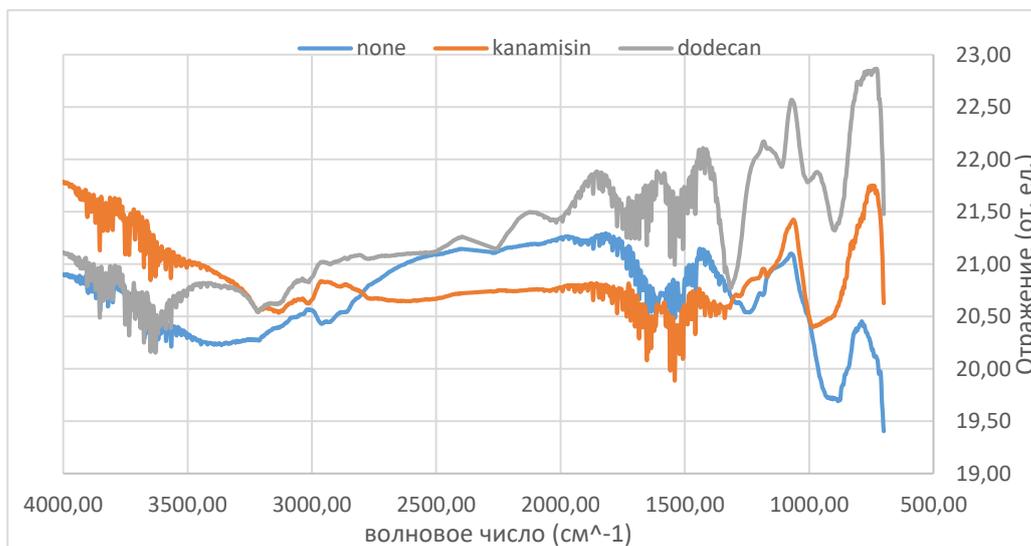


Рис. 1. ИК-спектроскопия слоев *por-Si* при $j=30 \text{ mA/cm}^2$

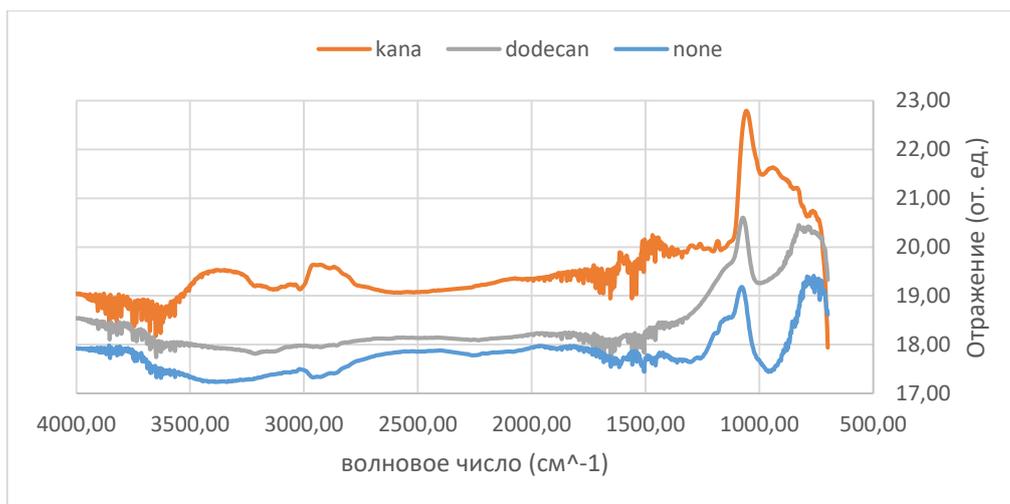


Рис. 2. ИК-спектроскопия слоев *por-Si* при $j=80 \text{ mA/cm}^2$

Видно, что для пористого кремния наблюдается характерный состав поверхности [7]: на поверхности присутствуют связи Si-O-Si (минимумы отражения: 1149 cm^{-1} при $J_a = 80 \text{ mA/cm}^2$), связанные с окислением поверхности пористого кремния на воздухе, связи Si-SiH₃ (минимумы отражения: 1238 cm^{-1} при $J_a = 30 \text{ mA/cm}^2$ и 1259 cm^{-1} при $J_a = 80 \text{ mA/cm}^2$), которые наблюдаются на чистом *por-Si* и связи H-Si-H (минимумы отражения: 885 cm^{-1} при $J_a = 30 \text{ mA/cm}^2$ и 960 cm^{-1} при $J_a = 80 \text{ mA/cm}^2$), связанные с появлением H на поверхности. Появляются углеродосодержащие соединения на поверхности *por-Si* (минимумы отражения: $2859, 2958 \text{ cm}^{-1}$ при $J_a = 30 \text{ mA/cm}^2$ и $2867, 2954 \text{ cm}^{-1}$ при $J_a = 80 \text{ mA/cm}^2$), появление которых связывают с окислением спиртового компонента электролита с образованием C=O, которые могут взаимодействовать с гидроксильными группами.

В образцах, функционализированные канамицином, наблюдается поглощение при других значениях волнового числа по сравнению с нефункционализированными образцами *por-Si*: валентные симметричные колебания SiO в O-Si-O (825 cm^{-1} при $J_a = 80 \text{ mA/cm}^2$), колебания SiH в Si₂-H-SiH (981 cm^{-1} при $J_a = 30 \text{ mA/cm}^2$), внеплоскостные деформационные

колебания CH_2 (1340 см^{-1} при $Ja = 30 \text{ мА/см}^2$), валентные антисимметричные колебания SiO- в O-SiO и C-SiO (1160 см^{-1} при $Ja = 80 \text{ мА/см}^2$), валентные симметричные колебания CH- в CH_2 . (минимумы отражения: 2885 см^{-1} при $Ja = 30 \text{ мА/см}^2$ и 2881 см^{-1} при $Ja = 80 \text{ мА/см}^2$).

В образцах por-Si , функционализированные додеканом, также наблюдаются отличия в линиях поглощения по сравнению с образцами функционализированными канамицином: ножничные колебания SiH_2 (минимумы отражения: 896 см^{-1} при $Ja = 30 \text{ мА/см}^2$), колебания SiH в $\text{Si}_2\text{-H-SiH}$ (998 см^{-1} при $Ja = 80 \text{ мА/см}^2$), внеплоскостные деформационные колебания CH_2 (1317 см^{-1} при $Ja = 30 \text{ мА/см}^2$), валентные антисимметричные колебания CH- в CH_2 (минимумы отражения: 2919 см^{-1} при $Ja = 30 \text{ мА/см}^2$ и 2921 см^{-1} при $Ja = 80 \text{ мА/см}^2$), валентные антисимметричные колебание CH- в CH_3 (минимумы отражения: 2956 см^{-1} при $Ja = 30 \text{ мА/см}^2$ и 2959 см^{-1} при $Ja = 80 \text{ мА/см}^2$).

Таким образом, в результате работы были получены серии образцов пористого кремния при разной плотности анодирования, проведена импрегнация слоев por-Si (отдельно) гидрофильным антибиотиком канамицина сульфатом и гидрофобным додеканом. Показано, что по ИК-спектрам отражения наблюдаются существенные различия в сериях. Методом отражательной ИК-спектроскопии установлено наличие полос поглощения при 2958 см^{-1} , и 2856 см^{-1} , свидетельствующих о присутствии на поверхности por-Si углеродсодержащих комплексов, концентрация которых зависит от условий синтеза. В области $3100\text{-}3800 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения, соответствующая поверхностным гидроксильным группам (связям O-H).

Список литературы

1. Пористый кремний и его применение в биомедицине. Мошников В. А., Спивак Ю. М., Леньшин А.С. Гл. 4, с. 70-116 в моногр. «Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине». Под общ. ред. Акад. РАН В. Я. Шевченко, акад. РАН О. И. Киселева, проф. В. Н. Соколова. СПб: Химиздат, 2015. 367 с;
2. Porous Silicon as a Platform for Radiation Theranostics Together with a Novel RIB-Based Radiolanthanoid. U. Jakobsson, E. Mäkilä, A. J. Airaksinen, etc. // Contrast Media & Molecular Imaging. – 2019 – Vol. 2019 - Article ID 3728563, 9 p. <https://doi.org/10.1155/2019/3728563>;
3. Пористый кремний как наноматериал для дисперсных транспортных систем направленной лекарственной доставки ко внутреннему уху. Ю.М. Спивак, А.О. Белорус, А.А. Паневин, С.Г. Журавский, В.А. Мошников, К. Беспалова, П.А. Сомов, Ю.М. Жуков, А.С. Комолов, Л.В. Чистякова, Н.Ю. Григорьева // ЖТФ, 2018. Т. 88. Вып. 9. С. 1394-1403;
4. Microfluidic Nanoassembly of Bioengineered Chitosan-Modified FcRn-Targeted Porous Silicon Nanoparticles @ Hypromellose Acetate Succinate for Oral Delivery of Anti-Diabetic Peptides, J. P. Martins, D. Liu, F. Fontana, etc. // ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10(51), 44354–44367;
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. Surface functionality features of porous silicon prepared and treated in different conditions Spivak Yu.M., Myakin S.V., Moshnikov V.A., Panov M.F., Belarus A.O., Bobkov A.A. // Journal of Nanomaterials. 2016. Т. 2016. С. 2629582;
8. Influence of technology conditions on the surface energy of porous silicon using the method of contact angle. Pastukhov A.I., Belarus A.O., Bukina Ya.V., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A. // Proceedings of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus) 2017. С. 1183-1185.

ФОТОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЙ КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CDSE/ZNS

Ф.М САФИН, В.Г. МАСЛОВ.

Университет ИТМО

Аннотация. Ключевые слова: оптическая активность, хиральность, энантиомеры, круговой дихроизм, квантовые точки, наноструктуры.

Введение

Хиральность – фундаментальное свойство физического мира. Отличительной особенностью хиральных соединений является то, что их пространственные изомеры (энантиомеры) могут быть классифицированы как правовращающие и левовращающие, и они могут по-разному взаимодействовать с циркулярно поляризованным светом, имея одинаковый химический состав и физические свойства.

К хиральным объектам относятся не только молекулярные и биологические объекты, но и наноструктуры. Хиральные нанокристаллы в настоящее время интенсивно исследуются из-за их потенциального применения и актуальности дальнейшего развития в различных областях, включающих наномедицину, нанотоксикологию, нанобитехнологии [1-3]. В частности, ожидается, что хиральные нанокристаллы будут иметь различную биосовместимость, в сравнении с их ахиральными аналогами, что позволит таким нанокристаллам взаимодействовать с биосистемами посредством хиральных молекулярных механизмов распознавания.

Существует несколько различных способов получения хиральных нанокристаллов. Например, хиральные нанокристаллы могут быть получены непосредственно, во время стадии синтеза, с использованием хирального лиганда [1,4], или хиральность в неорганических структурах может быть вызвана пост-синтетической заменой ахиральных лигандов хиральными [3,5]. Такие способы давно признаны и активно используются. В нашей лаборатории была разработана концепция, в основе которой лежит представление о наличии собственной хиральности у наноструктур. Идея заключается в том, что любые нанокристаллы, потенциально могут быть хиральными из-за их низкой симметрии, которая возникает из-за наличия дефектов на поверхности и в объеме нанокристалла [5,6]. В целом, ансамбль нанокристаллов не обладает оптической активностью. Это объясняется наличием в смеси примерно равного количества правовращающих и левовращающих энантиомеров. Развитие данной концепции привело к идее энантиоселективного межфазового перевода, который в свою очередь может стать альтернативным методом получения хиральных нанокристаллов [6,7].

В нашей лаборатории было проведено исследование фотоиндуцированной анизотропии и дихроизма, возникающего в результате фотохимической реакции в изначально изотропном образце, протекающей под действием поляризованного света [8]. Используя источник монохроматического излучения относительно невысокой мощности, длина волны которого находится в полосе поглощения нанокристаллов, инициируются процессы фотопассивации, приводящие к обратимому фотоиндуцированному увеличению квантового выхода люминесценции. Этот эффект использовался для наблюдения фотоиндуцированной анизотропии в ансамбле квантовых стержней [8]. В данной работе используется аналогичная схема, однако вместо света с линейной поляризацией был

использован свет с круговой поляризацией. Ожидается, что из-за наличия у нанокристаллов собственной хиральности, содержащиеся в смеси нанокристаллов право- и левовращающие энантимеры будут поглощать свет с круговой поляризацией неодинаково эффективно. В отличие от случая линейного дихроизма, эти эксперименты могут быть проведены в жидких растворах, поскольку вращательная диффузия не может уменьшить наведенный круговой дихроизм до нуля.

Целью данного исследования является демонстрация и исследование фотоиндуцированной оптической активности в ансамбле нанокристаллов CdSe/ZnS.

Материалы и методы

Использовались полупроводниковые квантовые точки CdSe/ZnS со средним диаметром 3 нм, полученные методом высокотемпературного органометаллического синтеза. Растворы квантовых точек в хлороформе промывали метанолом для удаления избытка исходного стабилизатора триоктилфосфиноксида (ТОПО), с последующим встряхиванием полученной смеси и осаждением в центрифуге при 10000 об/мин. Вся процедура повторялась несколько раз. Промытые квантовые точки растворялись в хлороформе, концентрация в растворе составляла $1,5 \cdot 10^{-5}$ М.

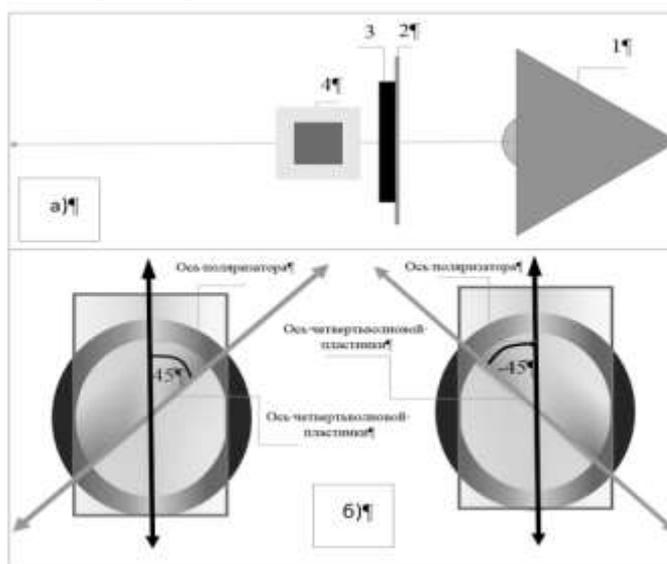


Рис. 1. Схема установки для облучения образца циркулярно поляризованным светом: а) общая схема (вид сверху): 1-источник облучения, 2-поляризатор, 3-четвертьволновая пластинка, 4-образец; б) схема взаимного расположения поляризатора и четвертьволновой пластинки

В качестве источника освещения был использован диод с максимумом излучения на длине волны 520 нм. Для обеспечения круговой поляризации света были использованы поляризатор и четвертьволновая пластина. Мощность излучения в месте расположения образца составляла 34 мВт/см^2 . При облучении циркулярно поляризованным светом, схема которой показана на рис.1, периодически регистрировались спектры кругового дихроизма, спектры люминесценции и спектры поглощения образцов. Спектры люминесценции были использованы для определения стадии фотохимической реакции. Излучение диода попадало в коротковолновый спад длинноволновой полосы поглощения квантовых точек.

Результаты

Из рис. 2 видно, что оптическая плотность уменьшается во всем спектральном диапазоне. В области длинноволнового экситонного перехода при низких экспозициях оптическая плотность уменьшается без спектральных сдвигов (до 60 минут). При

облучении более часа максимум поглощения в длинноволновом переходе претерпевает коротковолновый сдвиг до 7 нм. Эти спектральные изменения сопровождались увеличением интенсивности люминесценции, что показано на рис. 3.

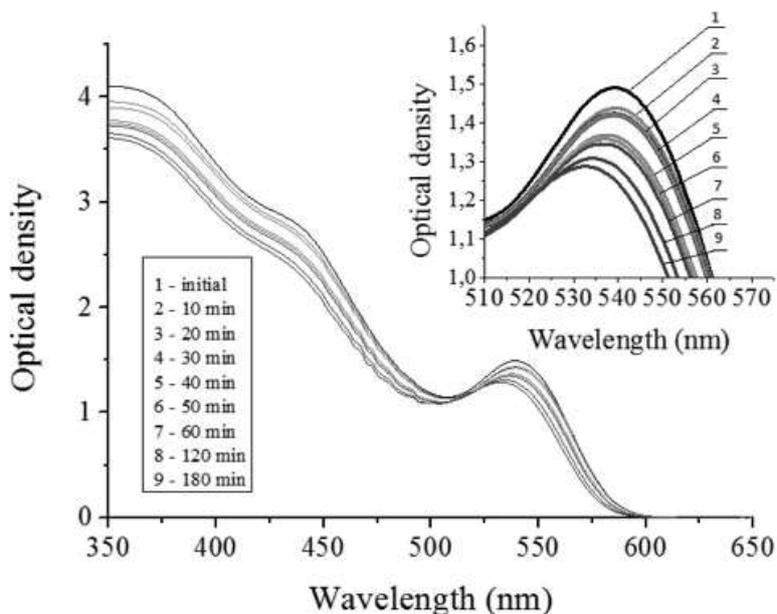


Рис. 2. Спектры поглощения раствора $KT CdSe/ZnS$ в хлороформе при облучении светом

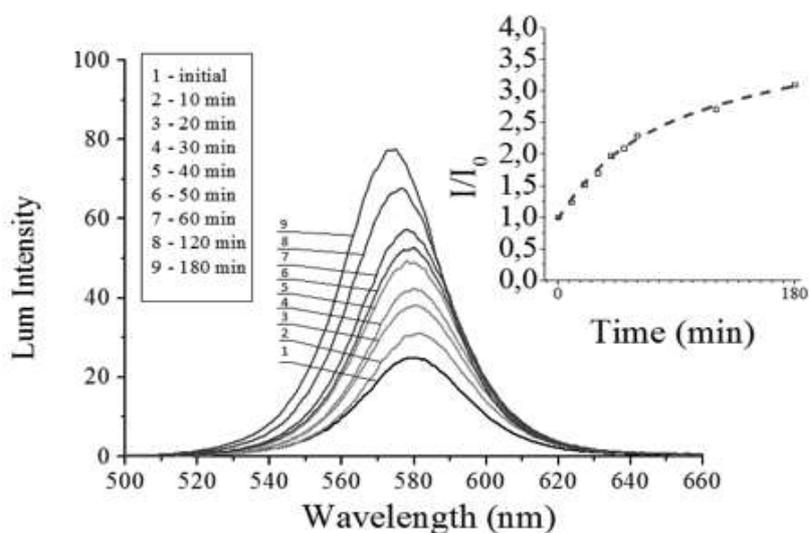


Рис. 3. Спектры люминесценции раствора $KT CdSe/ZnS$ в хлороформе и график зависимости увеличения интенсивности люминесценции от времени облучения светом

Результаты, представленные на рис. 2 и 3 соответствуют представлениям о фотохимических изменениях спектрально-люминесцентных свойств нанокристаллов [9-11], и указывают на протекание фотохимической реакции инициированную действием циркулярно поляризованным светом. Интервал времени облучения, в котором изменения происходят без спектральных сдвигов, соответствует первым этапам фотореакции – фотопассивации поверхности нанокристаллов и фотоокислению поверхности, приводящему к частичному фотоотрыву молекул стабилизатора с последующей агрегацией

квантовых точек [12,13] и их частичному осаждению, что приводит к уменьшению оптической плотности.

Был проведен дополнительный эксперимент по исследованию влияние ультразвука на образцы, подвергающиеся облучению циркулярно поляризованным светом. Нанокристаллы облучались в течение 120 минут, затем подвергались воздействию ультразвуком в ультразвуковой ванне. Через 2 минуты ультразвукового воздействия оптическая плотность увеличилась на 33 процента и достигла своего максимального значения, что говорит о том, что некоторые из агрегатов нанокристаллов, образованные при облучении, подвергаются дезагрегации, что приводит к увеличению оптической плотности. Частичное восстановление раствора, возможно и из-за частичного растворения выпавших в осадок нанокристаллов.

Исследование фотоиндуцированного кругового дихроизма проводилось при небольших экспозициях (не более 1 часа облучения), поскольку при более длительном облучении спектры кругового дихроизма становились более сложными, а интенсивность сигнала уменьшалась. Целесообразно оценивать фотоиндуцированный круговой дихроизм по разностному спектру между спектрами после облучения и до облучения. На рис. 4 показаны разностные спектры кругового дихроизма, полученные при облучении образца светом с левой и правой циркулярной поляризацией.

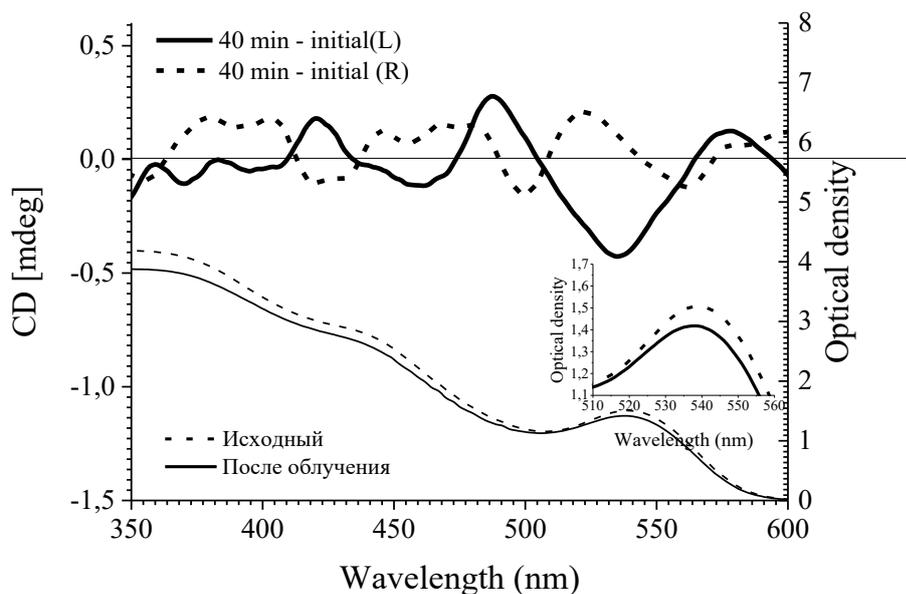


Рис. 4. Разностные спектры кругового дихроизма после 40 минут облучения светом с левой (красная кривая) и правой (черная кривая) циркулярной поляризацией. Спектры поглощения до облучения (пунктирная кривая) и после 40 минут облучения (сплошная черная кривая)

Из рис. 4 видно, что появляется сигнал кругового дихроизма, амплитуда которого, в длинноволновой полосе поглощения квантовых точек может достигать $\sim \pm 0,5$ мград. Максимальный сигнал фотоиндуцированного кругового дихроизма был при 40 минутах облучения. Разностные спектры являются знакопеременными, знак кругового дихроизма меняется в пределах одной полосы поглощения и зависит от направления круговой поляризации света, вызывающего фотореакцию, и меняется на противоположный при смене поляризации.

Появление сигнала кругового дихроизма связано с тем, что в образце разные энантиомеры нанокристаллов по-разному поглощают циркулярно поляризованный свет. Когда образец облучается светом с левой циркулярной поляризацией, то он поглощается преимущественно одним энантиомером, присутствующем в ансамбле нанокристаллов, и, наоборот, поглощается другим энантиомером, при облучении светом с правой циркулярной поляризацией. Поскольку результатом фотохимической реакции является уменьшение оптической плотности во всех полосах поглощения, после облучения, вклад в спектр энантиомеров, которые поглощают возбуждающий свет становится менее выраженным, чем вклад энантиомеров которые имеют более слабое взаимодействие с этим светом. Механизмы фотореакций на поверхности квантовых точек, в частности CdSe/ZnS, исследованы во многих работах [13-15].

Согласно этим исследованиям, основные стадии фотореакций заключаются в следующем: (1) происходит поверхностный отжиг и перегруппировка поверхностных молекул (их более равномерное распределение по поверхности), (2) фотоокисление с участием молекулярного кислорода, в результате чего образуется слой SO₂ и появляется возможность отсоединить некоторые молекулы стабилизатора [16], что приводит к агрегации и осаждению некоторых квантовых точек из-за дефицита стабилизатора, (3) фотокоррозия под действием O₂ и разрушение оболочки (и, возможно, частично ядра) с выделением Cd²⁺ и SO₂²⁻, что сопровождается коротковолновым сдвигом [10,12]. В данной работе первые и вторые стадии наблюдаются на том интервале времен облучения, на котором происходит увеличение люминесценции и увеличение сигнала фотоиндуцированного кругового дихроизма, и происходит уменьшение оптической плотности.

Из рис. 3 видно, что полоса люминесценции не меняет своего положения при времени экспозиции ~40 минут и расположена на длине волны 580 нм. При длительном облучении в спектре люминесценции происходит сдвиг в коротковолновую область на 7 нм, как и в спектре поглощения, что соответствует началу 3 стадии фотохимической реакции. Для оценки оптической активности был использован фактор диссимметрии. Для случая фотоиндуцированного кругового дихроизма имеют смысл две величины:

$$g_1 = \frac{\Delta D}{D} \quad (1),$$

$$g_2 = \frac{\Delta D}{\delta D} \quad (2),$$

где $\Delta D = D_L - D_R$ – величина дихроизма, D – оптическая плотность после облучения, δD – изменение оптической плотности в результате облучения. Формула (1) соответствует характеристике образца, полученного в результате фотооблучения, а (2) в большей степени характеризует хиральные свойства тех веществ, превращение которых происходит в ходе фотохимической реакции.

Для фотоиндуцированной оптической активности на длине волны 530 нм значение $g_1 = 6,2 \cdot 10^{-5}$, а значение $g_2 = 1,7 \cdot 10^{-4}$. Полученные значения коэффициента диссимметрии g_1 сравнимы по величине с фактором диссимметрии хиральных квантовых точек, полученных энантиоселективным межфазовым переводом [6]. Значение g_2 сравнимы с фактором диссимметрии ($8 \cdot 10^{-4}$) хиральной молекулы хлорина еб [17].

Заключение

Таким образом, было показано, что оптически активный ансамбль нанокристаллов может быть получен в результате фотохимической реакции, вызванной циркулярно

поляризованным светом. Общий фактор диссимметрии для образцов квантовых точек с фотохимически индуцированным круговым дихроизмом сравним по величине с фактором диссимметрии квантовых точек с собственной хиральностью, разделенных энантиоселективным межфазовым переносом.

Список литературы

1. McKendry R. et al. Chiral discrimination by chemical force microscopy //Nature. – 1998. – Т. 391. – №. 6667. – С. 566;
2. Tamura M., Fujihara H. Chiral bisphosphine BINAP-stabilized gold and palladium nanoparticles with small size and their palladium nanoparticle-catalyzed asymmetric reaction //Journal of the American Chemical Society. – 2003. – Т. 125. – №. 51. – С. 15742-15743;
3. Ben Moshe A., Szwarcman D., Markovich G. Size dependence of chiroptical activity in colloidal quantum dots //ACS nano. – 2011. – Т. 5. – №. 11. – С. 9034-9043;
4. Ben-Moshe A. et al. Enantioselective control of lattice and shape chirality in inorganic nanostructures using chiral biomolecules //Nature communications. – 2014. – Т. 5. – С. 4302.
5. Tohgha U. et al. Ligand induced circular dichroism and circularly polarized luminescence in CdSe quantum dots //ACS nano. – 2013. – Т. 7. – №. 12. – С. 11094-11102.
6. Mukhina M. V. et al. Intrinsic chirality of CdSe/ZnS quantum dots and quantum rods //Nano letters. – 2015. – Т. 15. – №. 5. – С. 2844-2851.
7. Govorov A. O. et al. Chiral nanoparticle assemblies: circular dichroism, plasmonic interactions, and exciton effects //Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Т. 21. – №. 42. – С. 16806-16818.
8. Mukhina M. V. et al. Photoinduced anisotropy in an ensemble of CdSe/ZnS quantum rods //Rsc Advances. – 2013. – Т. 3. – №. 43. – С. 20746-20749.
9. Cordero S. R. et al. Photo-activated luminescence of CdSe quantum dot monolayers //The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Т. 104. – №. 51. – С. 12137-12142.
10. Carrillo-Carrión C. et al. Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light //Chemical Communications. – 2009. – №. 35. – С. 5214-5226.
11. Kimura J. et al. Photoinduced fluorescence enhancement in CdSe/ZnS quantum dot submonolayers sandwiched between insulating layers: influence of dot proximity //The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Т. 108. – №. 35. – С. 13258-13264.
12. Zhelev Z. et al. Enhancement of the photoluminescence of CdSe quantum dots during long-term UV-irradiation: privilege or fault in life science research? //Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2004. – Т. 75. – №. 1-2. – С. 99-105.
13. Van Sark W. G. et al. Photooxidation and photobleaching of single CdSe/ZnS quantum dots probed by room-temperature time-resolved spectroscopy //The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – Т. 105. – №. 35. – С. 8281-8284.
14. Kloepfer J. A., Bradforth S. E., Nadeau J. L. Photophysical properties of biologically compatible CdSe quantum dot structures //The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Т. 109. – №. 20. – С. 9996-10003.
15. Aldana J., Wang Y. A., Peng X. Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols //Journal of the American Chemical Society. – 2001. – Т. 123. – №. 36. – С. 8844-8850.
16. Korsunskaya N. E. et al. Reversible and non-reversible photo-enhanced luminescence in CdSe/ZnS quantum dots //Semiconductor science and technology. – 2005. – Т. 20. – №. 8. – С. 876.
17. Kundelev E. et al. Circular dichroism spectroscopy of complexes based on semiconductor quantum dots and chlorin e6 molecules //Optical Engineering. – 2017. – Т. 56. – №. 4. – С. 047102.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЛИНЕЙКАХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ ХЕМОРЕЗИСТИВНОГО ТИПА

М.А. СОЛОМАТИН^{1,2}, Ф.С. ФЕДОРОВ^{1,2,3}, Н.М. УШАКОВ², В.В. СЫСОЕВ¹

¹ Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина

² Саратовский филиал ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН

³ Сколковский институт науки и технологий

Аннотация. Методом электрохимического осаждения на мультиэлектродном чипе – диэлектрической подложке, оборудованной набором компланарных электродов из платины – синтезированы наноструктуры ZnO размерами порядка 100-200 нм. Были исследованы газочувствительные характеристики полученного мультисенсорного чипа хеморезистивного типа на основе таких наноструктур при воздействии паров различных спиртов при различных концентрациях в смеси с воздухом при нагреве от 100 до 270 °С. Полученные результаты показывают как возможность детектирования данных спиртов, так и возможность их селективного определения.

Ключевые слова: оксид цинка, газовый сенсор, электрохимическое осаждение

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ, проект 16.1119.2017/4.6. Авторы благодарят за сотрудничество группы М. Зоммера и М. Брунса (Технологический институт Карлсруэ, Германия).

В настоящее время газовые сенсоры хеморезистивного (или кондуктометрического) типа наряду с электрохимическими являются наиболее дешевыми и простыми в эксплуатации [1]. Самыми популярными материалами для их изготовления являются широкзонные полупроводники *n*-типа – оксиды олова, цинка, вольфрама и титана, которые отличаются высокой газочувствительностью и долговременной стабильностью [2]. Причем, именно изучение хеморезистивных свойств оксида цинка послужило началом исследовательских разработок в области оксидных хеморезисторов [3]. С 60-х годов XX века развиты такие методы синтеза оксида цинка, как магнетронное напыление, химическое осаждение из парогазовой фазы, золь-гель метод [4]. В последнее время возрастает интерес получения таких структур из жидкой фазы, например, в рамках электрохимического осаждения, достоинствами которого являются относительно низкая себестоимость и простота исполнения, что является важным фактором для массовых производств [5].

В данной работе наноструктуры оксида цинка были синтезированы методом электрохимического (катодного) осаждения, после чего были исследованы их газочувствительные характеристики.

Катодное осаждение было проведено по трехэлектродной схеме в водном электролите, содержащем 0,1 М Zn(NO₃)₂, при температуре 80 °С. В качестве рабочего электрода были использованы измерительные электроды из платины, расположенные на кремниевой подложке со слоем из диоксида кремния (мультиэлектродный чип). В качестве противоэлектрода был использован инертный к компонентам электролита графитовый стержень. Потенциал рабочего электрода был равен -1 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения и поддерживался постоянным во время всего процесса. Время осаждения составляло 150 секунд и было подобрано экспериментальным путем так, чтобы между измерительными электродами сформировались наноструктуры оксида цинка, образующие с ними устойчивый омический контакт и пути перколяции для токопереноса, что является ключевым для функционирования хеморезистора.

На Рисунке 1 показаны изображения поверхности наноструктурированного слоя оксида цинка между двумя измерительными электродами, полученные с помощью сканирующей

электронной микроскопии (Carl Zeiss AURIGA, Германия). Как видно из Рисунка 1а, оксид цинка представлен в межэлектродном пространстве в виде цилиндрических наноструктур толщиной и диаметром порядка 100 нм и 200 нм, соответственно. При этом вблизи электродов плотность размещения наноструктур увеличивается (Рисунок 1б), и они представляют собой агломераты наноструктур различной морфологии, в том числе наносфер диаметром порядка 200 нм. Данные наноструктуры образуют перколяционные дорожки между электродами (Рисунок 1в).

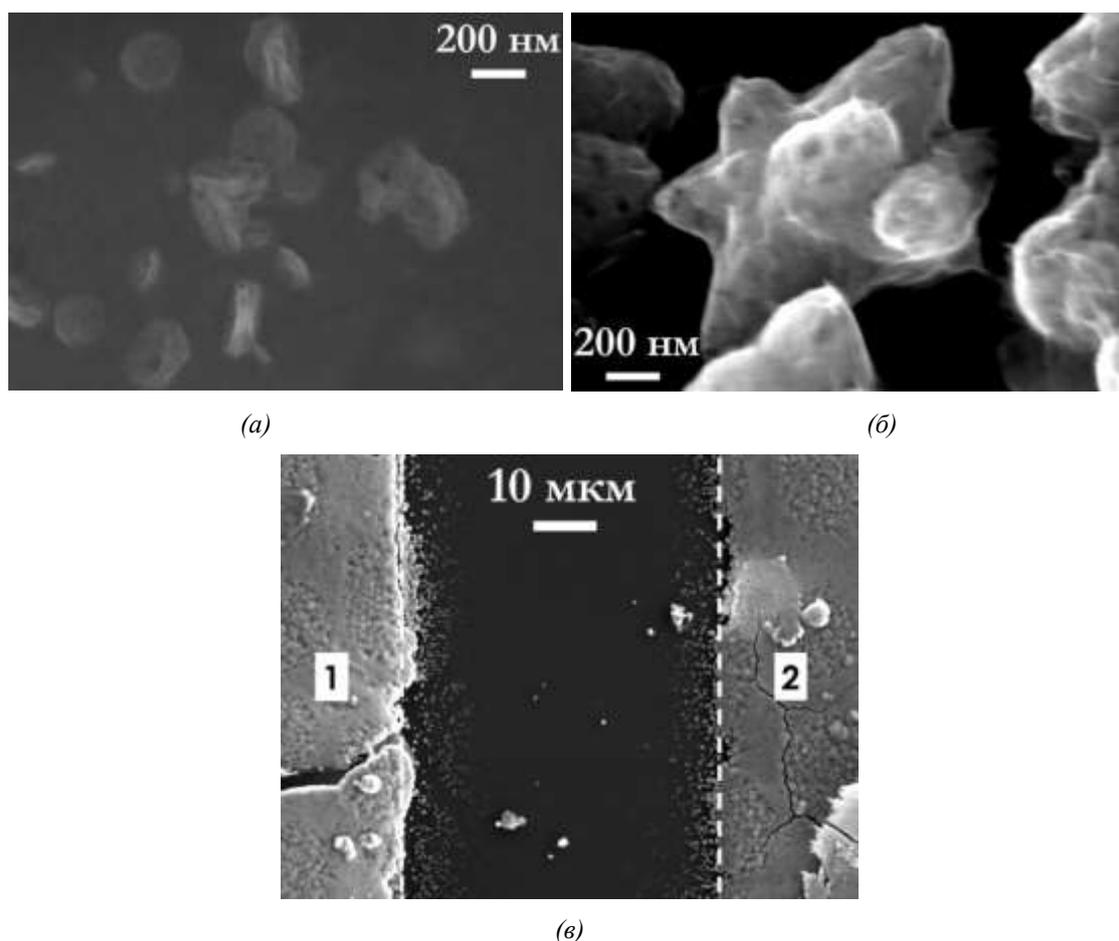


Рис. 1 – изображения морфологии наноструктурированного слоя оксида цинка, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии при разных увеличениях – $\times 50000$ (а, б), $\times 1000$ (в), штриховыми линиями показаны границы межэлектродной области, позициями 1, 2 обозначены области, соответствующие полосковым электродам

Для проведения измерения хеморезистивного отклика наноструктур оксида цинка мультиэлектродный чип был размещен в камере из нержавеющей стали, оборудованной вводом и выводом газового потока, и подвергнут воздействию паров изопропанола и бензола при концентрации 10–100 ppm, в смеси с искусственным сухим воздухом, генерируемом с помощью газосмесительного блока. Сопротивления хеморезисторов в линейке были измерены последовательно с помощью электроизмерительной схемы, включающей мультиплексор, с временем опроса 30 мсек на каждый хеморезистивный элемент. Рабочая температура мультисенсорной линейки на основе наноструктур оксида цинка варьировалась в диапазоне от 100 °С до 270 °С. Также дополнительно проводилась активация в ультрафиолетовом диапазоне, $\lambda = 365$ нм.

На Рисунке 2 показан типичный хеморезистивный отклик – изменение сопротивления одного хеморезистора из линейки, нагретой до 270 °С, на основе наноструктур оксида цинка, к парам изопропанола в концентрации 10 ppm (а) и 100 ppm (б), в смеси с сухим воздухом. Видно, что при воздействии органических паров сопротивление хеморезистора уменьшалось и обратимо возрастало при их удалении. При этом отклик был воспроизводимым, устойчивым и превышал 3х-кратную амплитуду электрического шума.

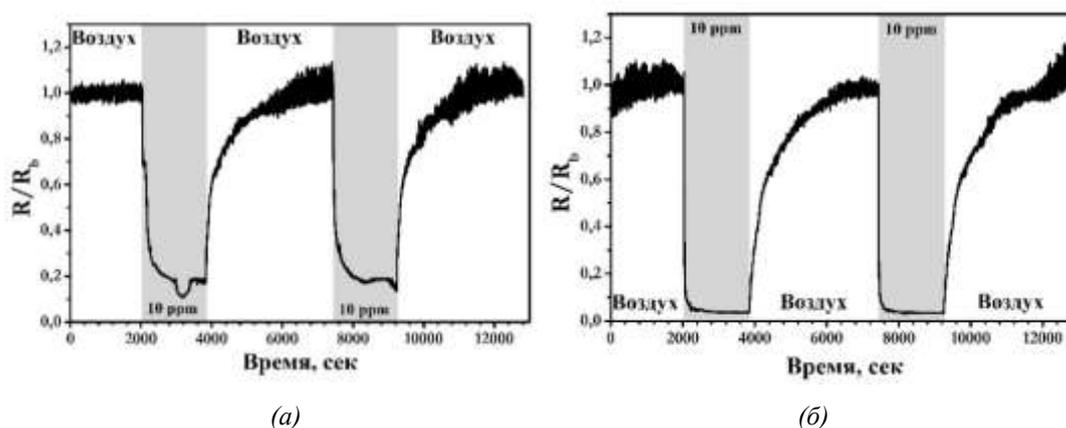


Рис. 2 – изменение сопротивления одного хеморезистора из линейки, нагретой до 270 оС, на основе наноструктур оксида цинка, к парам изопропанола в концентрации 10 ppm (а) и 100 ppm (б), в смеси с сухим воздухом, где Rb – базовое сопротивление в атмосфере сухого воздуха

Величина хеморезистивного отклика S была определена как относительное изменение сопротивления в тестовом газе Rg по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере Rb в процентах. Зависимость S одного хеморезистора из линейки от рабочей температуры показана на Рисунке 3. Можно отметить, что при дополнительном воздействии УФ-облучения на относительно высоких температурах хеморезистивный отклик увеличивается, а зависимость, в целом, носит линейный характер.

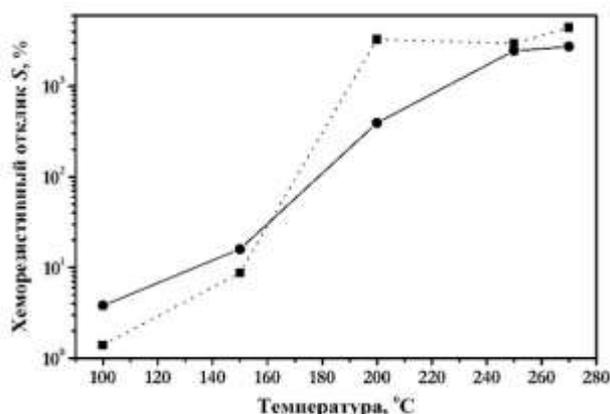


Рис. 3 – зависимость хеморезистивного отклика S одного хеморезистора из линейки от рабочей температуры. Газ - изопропанол. в концентрации 100 ppm. Сплошной линией обозначен отклик, полученный без дополнительного воздействия УФ-облучения, а пунктирной линией – отклик, полученный с дополнительным УФ-облучением

Совокупный векторный отклик линейки хеморезистивного типа был сформирован из откликов трех хеморезисторов при воздействии органических паров изопропанола и бензола, и обработан методом линейного дискриминантного анализа (ЛДА). Результаты представлены на Рисунке 4.

Построенные кластеры данных, соответствующие векторным откликам линейки при воздействии паров изопропанола и бензола в концентрации 10 ppm (Рисунок 4а) и 100 ppm (Рисунок 4б), в смеси с сухим воздухом, значительно удалены друг от друга, что дает возможность их технически разделить и селективно определить. Это позволяет не только детектировать данные газы (выполнить функцию сенсора), но и идентифицировать их (выполнить функцию газоанализатора) при помощи данной линейки хеморезистивного типа на основе наноструктур оксида цинка, синтезированной методом электрохимического осаждения.

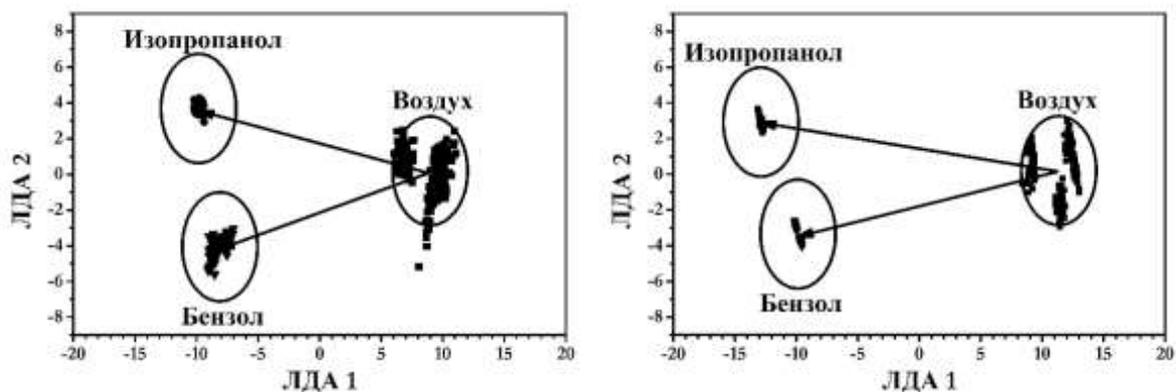


Рис. 4 - Результат обработки векторного сигнала линейки хеморезистивного типа при воздействии паров изопропанола и бензола в концентрации 10 ppm (а) и 100 ppm (б), в смеси с сухим воздухом.

Список литературы

1. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / И. А. Мясников, В. Я. Сухарев, Л. Ю. Куприянов, С. А. Завьялов. – М.: Наука. – 1991;
2. Korotchenkov G., Sysoev V. V. Conductometric metal oxide gas sensors: principles of operation and technological approaches to fabrication / Глава в кн.: Chemical sensors: comprehensive sensor technologies. Vol. 4. Solid state devices // New York: Momentum Press, LLC. – 2011. – P. 53–186;
3. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films / T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatahi // Anal. Chem. – 1962. – V. 34. – № 11. – P. 1502–1503;
4. Investigation of the vapor-sensitive properties of zinc oxide layers by impedance spectroscopy / S. S. Nalimova, I. E. Kononova, V. A. Moshnikov, D. Tz. Dimitrov, N. V. Kaneva, L. K. Krasteva, S. A. Syuleyman, A. S. Bojinova, K. I. Papazova, A. Ts. Georgieva // Bulgarian Chemical Communications. – 2017. – V. 49. – P. 121–126;
5. Chatterjee, A. Electrochemical deposition of nanocrystalline zinc oxide at conductive diamond electrodes // A. Chatterjee, J. Foord // Diamond & Related Materials. – 2006. – V. 15. – P. 664–667.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГАБАРИТОВ ОБРАЗЦОВ

Н.В. Соннов^{1,2}, С.А. Леухин^{1,2}, Е.А. Кузнецов¹, А.П. Маленин¹, А.В. Рейнюк¹

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

²ОАО «Завод Магнетон»

Аннотация. В работе исследована зависимость погрешности измерений коэффициента поглощения от длины и ширины образца листового поглотителя электромагнитных волн при его исследовании методом, основанным на использовании копланарной линии передачи.

Ключевые слова: погрешность измерений, радиопоглощающие материалы, листовые поглотители, коэффициент поглощения, копланарная линия передачи.

Целью работы является изучение влияния длины и ширины образцов на погрешность измерений коэффициента поглощения в частотном диапазоне 0,1–2,0 ГГц при исследованиях с использованием копланарной линии передачи, направленных на оптимизацию технологии изготовления образцов поглотителей электромагнитных волн (ПЭВ) и определение их минимальных размеров, обеспечивающих достоверные результаты измерений.

Разработка радиопоглощающих материалов (РПМ) является актуальной проблемой, что связано с широким спектром областей, в котором они находят свое применение [1-2]:

- обеспечение электромагнитной совместимости компонентов электронных приборов;
- подавление нежелательных шумов в СВЧ-приборах;
- защита биологических объектов от воздействия электромагнитного излучения;
- снижение радиолокационной заметности объектов специального назначения.

Создание РПМ, удовлетворяющих современным требованиям, связано с необходимостью измерений коэффициента поглощения электромагнитной энергии.

В работе рассмотрены образцы листовых поглотителей на основе карбонильного железа марки Р-20 (КЖ), внедренного в матрицу из хлорированного полиэтилена марки СРЕ135А (ХП), изготовленные методом каландрования. Состав исследуемых образцов приведен в таблице 1.

Таблица 1

Состав образцов листового поглотителя.

Обозначение	Массовая доля компонента, %	
	Р-20	СРЕ135А
КЖ-93	93	7

Образцы представляли собой листы квадратной формы толщиной 1 мм (рисунок 1).

В ходе исследований последовательно уменьшали с шагом 2 мм длину, а затем – ширину образцов относительно их исходных размеров. Для каждого последовательно полученного размера измерялась частотная зависимость коэффициента поглощения. Полученные результаты использовались для расчета методической погрешности.



Рис. 1. Образец листового поглотителя.

Измерения проводились методом, основанным на использовании копланарной линии передачи, присоединенной к векторному анализатору цепей АКПП-6602 (АО «ПриСТ», Россия, см. рис. 2).

Обработка осуществлялась с помощью программного обеспечения, написанного на языке программирования «Python». Данный язык используется для написания программ широкого диапазона применений, требующих обработки больших массивов данных. Результаты обработки приведены на рисунках 3 и 4.



Рис. 2. Оборудование и оснастка для измерения коэффициента поглощения: а – измерительная ячейка на основе копланарной линии передачи, б – векторный анализатор цепей АКПП-6602.

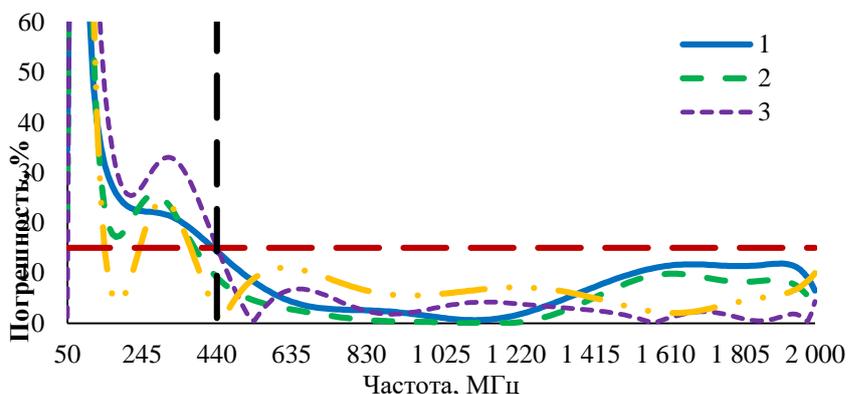


Рис. 3. Частотные зависимости погрешности измерения коэффициента поглощения для образцов с длиной: 1- 42 мм, 2- 40 мм, 3- 36 мм, 4- 34 мм. Красным пунктиром указана граница с погрешностью 15 %, черным пунктиром – граница (440 МГц), после которой можно проводить измерения с заданной точностью.

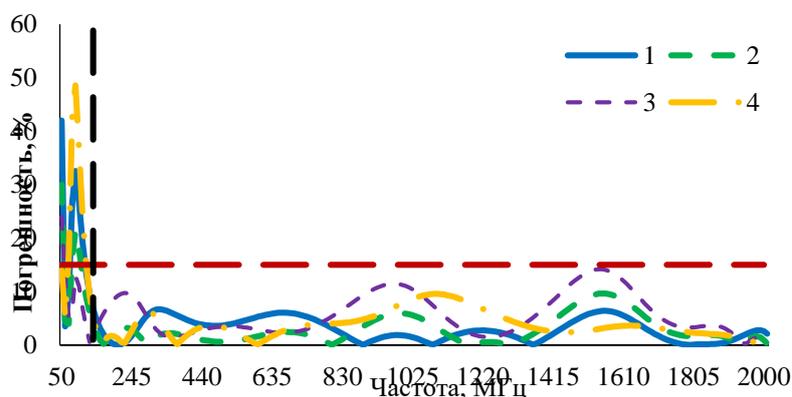


Рис. 4. Частотные зависимости погрешности измерения коэффициента поглощения для образцов с длиной: 1- 42 мм, 2- 30 мм, 3- 24 мм, 4- 14 мм. Красным пунктиром указана граница с погрешностью 15 %, черным пунктиром – граница (150 МГц), после которой можно проводить измерения с заданной точностью.

На основании построенных зависимостей были сделаны следующие выводы:

- при уменьшении длины получаемые данные достоверны только при частотах более 440 МГц. Погрешность в пределах 15% соблюдается в интервале длин от 36 до 44 мм.

- при уменьшении ширины получаемые данные достоверны только при частотах более 150 МГц. Погрешность в пределах 15% соблюдается при значениях ширины от 14 до 44 мм

Заключение

В данной работе была исследована зависимость коэффициента поглощения и погрешности его измерения от линейных размеров исследуемых образцов.

Используя копланарную линию передачи для измерения коэффициента поглощения в диапазоне частот от 100 МГц до 2 ГГц можно получить погрешность относительных измерений не более 15% для образцов, имеющих длину в пределах от 36 до 44 мм и ширину от 14 до 44 мм.

Список литературы

1. Латыпова А. Ф., Калинин Ю. Е. Анализ перспективных радиопоглощающих материалов // Вестник ВГТУ. — 2012. — №6. — С. 70–76;
2. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. СПб.: «Научные основы и технологии», 2009.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА

К.Н. ХАЛУГАРОВА, Е.В. МАРАЕВА

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

Аннотация. Работа посвящена оценке современных методов получения синтетического гидроксиапатита и его применения. Анализ проводился с использованием обзоров, проиндексированных на платформе Web of Science.

Ключевые слова: гидроксиапатит, методы получения

В настоящее время существует множество различных методов получения синтетического гидроксиапатита (ГАП), выбор которых зависит от свойств ГАП, которые необходимо получить после синтеза и области его применения. Целью работы является рассмотрение особенностей методик получения и основных тенденций применения гидроксиапатита и ГАП-содержащих материалов в настоящее время. Анализ проводился с использованием обзоров, проиндексированных на платформе Web of Science, опубликованных в 2018-2019 гг.

Гидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) – мезопористый материал, обладающий биологической совместимостью с человеческим организмом. Естественный гидроксиапатит является основной минеральной составляющей костей (около 50%) и зубов (96% эмали). Синтетический ГАП уже давно активно находит применение в качестве пломбирочного материала и сырья для средств по уходу за зубами и полостью рта в стоматологии, наполнителя для формирования костной ткани и покрытия для имплантатов в травматологии и хирургии, материала для моделирующих филлеров и средств по уходу за кожей в косметологии, а также в качестве источника легкоусвояемого кальция и фосфора в виде сырья для биологически активных добавок. Однако с продвижением науки и технологий предоставляются новые возможности применения ГАП, в связи с этим важной задачей является воспроизведение свойств и характеристик, необходимых для применения ГАП в той или иной области. В связи с этим необходимо изучение новых методов получения ГАП.

Работа [1] посвящена рассмотрению процессов трехмерной печати керамических материалов. Наряду с прочими материалами, рассматриваются ГАП – каркасы с трехмерной периодической архитектурой пор, полученные методом прямой печати DIW (Direct ink writing). Способность создавать многомасштабную имитацию естественной микроструктуры человеческой кости показывает большие перспективы для применения таких структур в костной инженерии.

SLS – керамика (SLS - Selective laser sintering, селективное лазерное спекание), согласно [1], также становится все более популярной в биомедицинских применениях, в частности, при изготовлении индивидуальных сложных биосовместимых каркасов для тканевой инженерии. Эти конструкции обычно включают большие объемные доли связующих фаз до 60 об. %. Геометрическая точность и шероховатость поверхности не являются строго необходимыми для этих применений, хотя макропористые структуры часто настраиваются контролируемым образом. Примеры этого направления включают в себя костные имплантаты, изготовленные из смесей керамика-полимер, таких как гидроксиапатит-трикальцийфосфат, гидроксиапатит-поликарбонат, гидроксиапатит-полиэфирэфиркетон и др. Также исследуются керамико-стеклянные композиты для изготовления биосовместимых каркасов, такие как гидроксиапатит - фосфатное стекло, апатит-муллит и апатит-воллостонит. В этих применениях полимеры и стекла с низкой температурой плавления служат жидкофазными связующими веществами во время лазерного спекания, чтобы облегчить затвердевание.

Отдельным направлением является применение материалов на основе ГАП в адресной доставке лекарств [2-4]. В таблице 1 представлены примеры загружаемого действующего вещества при использовании мезопористого гидроксиапатита.

Таблица 1

Использование мезопористого гидроксиапатита в адресной доставке лекарств [2]

Размеры пор, нм	Доставляемое вещество
2.3	Доксорубин
15-200	Прамипексол, рисперидон
2-100	Ванкомицин
3-4	Дитиотреитол
7-13	Ципрофлоксацин
20-43	5-Фторурацил

Примером применения ГАП для адресной доставки лекарств является работа [4], в которой рассказывается о возможности применения ГАП для лечения рака. Авторы работы синтезировали наночастицы с контролируемым размером гидроксиапатита (нГАП), легированные серебром и железом методом совместного осаждения, что дает материалы, которые могут лечить как инфекции, так и злокачественные опухоли с нецитотоксичностью к нормальным клеткам. Сферическая и стержневая морфология наблюдалась для образцов с более высокими концентрациями легированного Ag^+ со средним размером 50 ± 5 нм и $(75 \times 22) \pm 5$ нм², в то время как более высокие концентрации совместно легированных Ag^+/Fe^{2+} дали образцы со сферическими, стержневыми и чешуйчатыми структурами. Исследование биологической токсичности *in vitro* показало, что наночастицы Ag^+/Fe^{2+} -нГАП эффективны для уничтожения раковых клеток, например, клеток рака шейки матки человека, в то время как они токсичны для нормальных клеток. Применяя эти наночастицы для системы доставки лекарств, 5-фторурацил загружали в эти наночастицы и изучали кинетику их высвобождения. нГАПы, совместно легированные с Ag^+/Fe^{2+} материалом, могут задерживать

время доставки препарата, и могут применяться в биомедицине, например, для лечения злокачественной опухоли без какого-либо бактериального побочного эффекта.

Основные методы получения порошков гидроксипатита включают химическое осаждение из растворов, гидротермальный синтез, золь-гель метод, ультразвуковой синтез, метод микроэмульсий, твердофазные методы, темплатный синтез [5].

Метод химического осаждения основан на смешении водных растворов соли кальция и фосфатной соли определенной концентрации при контролируемом значении рН, получении коллоидного гидроксипатитового осадка и приготовлении кристаллического порошка путем кальцинирования при измельчении. Этот метод достаточно прост в исполнении, а получаемые порошки характеризуются высокой чистотой и низкой стоимостью.

Метод гидротермального синтеза реализуется в закрытом реакторе под давлением, с использованием водного раствора в качестве реакционной среды. Основным преимуществом этого метода является то, что получаемый продукт обладает высокой кристаллическостью и не требует вторичной кристаллизационной обработки, что снижает вероятность агломерации частиц ГАП во время перекристаллизации. Однако данным способом трудно получить порошок ГАП с контролируемым кальций-фосфорным соотношением Са/Р.

Золь-гель метод получения ГАП заключается в растворении спиртовой соли в органических растворителях и растворении, полимеризации, образовании золя и перевода его в гель с добавлением дистиллированной воды. Затем гель обрабатывается низкотемпературной сушкой и высокотемпературным прокаливанием, что позволяет получить нанометровую порошковую керамику. Преимущество этого метода состоит в том, что чистота является высокой, а распределение частиц по размерам - узким. Однако применение этого метода ограничено высокой ценой на сырье, токсичностью органических растворителей и легкой и быстрой агрегацией частиц при нагревании.

Твердофазные методы синтеза ГАП основаны на смешивании твердого фосфата кальция и других соединений; когда температура выше 1000°C, реакция происходит в присутствии водяного пара и приводит к образованию порошков гидроксипатита. Существенным недостатком данного метода является наличие примесных фаз. Есть и отдельные сообщения о получении чистого высококристаллического ГАП с использованием в качестве источника кальция яичной скорлупы [6]. В этом случае структуры на основе ГАП получают с помощью метода прямого спекания в твердом состоянии после предварительной подогрева кальцинированной яичной скорлупы и дигидрата дикальцийфосфата при 800°C. Использованию источников кальция природного происхождения посвящена также работа [7].

Однако, несмотря на многообразие химических методов синтеза, гидроксипатит с кристаллической структурой, ориентацией и морфологией, сходными с таковыми для костной ткани человека, трудно приготовить традиционными химическими методами, поскольку на морфологию и ориентацию кристаллов влияют многочисленные факторы, такие как рН раствора, температура, подбор растворителей, соотношение реагентов и др. В костях человека апатит характеризуется столбчатой структурой, кристаллизуясь вдоль коллагеновых волокон, приобретая лучшие механические свойства, чем химически синтезированные нано-ГАП. В настоящее время существуют различия между морфологией, размером, соотношением кальция и фосфора и кристаллическостью химически синтезированных гранул наноапатита и кристаллов апатита в естественной костной ткани. Поэтому важным направлением является темплатный синтез ГАП с использованием матрицы для управления направлением роста кристалла и получения наноапатита, который имеет структуру и компоненты, аналогичные таковым в натуральной кости. В настоящее время распространены два вида темплатов - органические полимеры и биологические шаблоны.

Ниже приведены примеры работ 2019 года, посвященных конкретным методам получения ГАП.

Авторы работы [8] синтезируют ГАП из яичной скорлупы при помощи СВЧ-излучения. Гидроксиапатит был синтезирован с использованием мембраны яичной скорлупы в качестве био-шаблона с помощью микроволнового нагрева. Мембрана яичной скорлупы инфильтрируется прекурсорами кальция и фосфора перед нагревом в бытовой микроволновой печи. Образовавшийся гидроксиапатит сохранил переплетенную иерархическую структуру мембраны яичной скорлупы. В обработанном СВЧ гидроксиапатите по сравнению с традиционно обработанным гидроксиапатитом имелись отчетливые морфологические признаки. Куриные яйца, собранные из местной птицы, были разбиты, чтобы удалить белок и желток. Мембрану скорлупы отделяли от скорлупы, погружая разбитую скорлупу в 2 М раствора соляной кислоты. Затем мембрану скорлупы очищали дистиллированной водой перед пропиткой фосфат-ионами путем погружения в 0,6 М раствора фосфорной кислоты в течение 24 ч. Мембрана скорлупы была сначала пропитана исключительно фосфат-ионами, поскольку поверхность мембраны скорлупы будет положительно заряжена в кислотном диапазоне pH (1-6). Затем мембрану скорлупы, пропитанную фосфат-ионами, пропитывают в растворе прекурсора кальция. 1 М раствора прекурсора кальция получают растворением в деминерализованной воде необходимого количества гексагидрата нитрата кальция, и добавляют его капельно при непрерывном перемешивании в раствор фосфорной кислоты, содержащий мембрану скорлупы. Соотношение Ca/P поддерживалось на уровне 1.67. Мембрану скорлупы снова замачивали в растворе смеси прекурсоров фосфора и кальция в течение 24 ч, а затем сушили при комнатной температуре в течение 12 ч. Мембрана скорлупы, загруженная прекурсорами, прокаливалась в бытовой микроволновой печи в течение 10 мин, работавшей на 700 Вт с частотой 2,45 ГГц в нормальной атмосфере воздуха.

Авторы работы [9] выяснили, что в форме нанопроволок или нанотрубок ГАП предлагает больше преимуществ, таких как лучшие биологические и механические свойства, чем обычные частицы (сферические). С помощью метода импульсного электроосаждения с использованием шаблона авторам впервые удалось получить такие частицы гидроксиапатита с дефицитом кальция в водных растворах с пероксидом водорода, применяя как импульсную плотность тока, так и импульсный потенциал при катодном электроосаждении.

Работа [10] посвящена производству многослойных керамических ГАП - покрытий, полученных системой распыления холодного газа низкого давления. Использование нанокристаллического порошка, состоящего из мелких агломератов и микроструктуры игольчатой формы, позволяет перестраивать и уплотнять отдельные кристаллиты с образованием толстых отложений. Использование низкого давления, а также системы постоянной подачи газа, приводит к получению более однородных покрытиям по сравнению с системой распыления холодного газа под высоким давлением. Улучшения прочности покрытий предлагается достигать посредством последующей термообработки.

Анализ показал, что при всем многообразии современных методов получения гидроксиапатита предпочтение отдается методикам с синтеза с использованием источников кальция биогенного происхождения. Также важным направлением является темплатный синтез ГАП, позволяющий управлять условиями роста кристаллов.

Список литературы

1. Chen Z. W. et al.. 3D printing of ceramics: A review // Journal of the European Ceramic Society. -2019. - V. 39, № 4. - P. 661-687;
2. Singh P., Sen K. Contemporary mesoporous materials for drug delivery applications: a review // Journal of Porous Materials. - 2018. - V. 25, № 4. P. - 965-987;
3. Kolanthai E. et al. Agarose encapsulated mesoporous carbonated hydroxyapatite nanocomposites powder for drug delivery // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2017. – V. 166. – P. 220-231;

4. Veerla S. C. et al. Controlled nanoparticle synthesis of Ag/Fe co-doped hydroxyapatite system for cancer cell treatment // *Materials Science and Engineering*: 2019. – V. 98. – P. 311-323;
5. Dou L. B., Zhang Y. C., Sun H. W. Advances in Synthesis and Functional Modification of Nanohydroxyapatite // *Journal of Nanomaterials*. - 2018. - P. 7;
6. Ramesh S. et al. Direct conversion of eggshell to hydroxyapatite ceramic by a sintering method // *Ceramics international*. – 2016. – V. 42. – №. 6. – P. 7824-7829;
7. Goloshchapov D.L. et al. Importance of defect nanocrystalline calcium hydroxyapatite characteristics for developing the dental biomimetic composites // *Results in Physics*. – 2019. – V. 13 – P. 102158.
8. Sabu U. et al. Microwave assisted synthesis of biomorphic hydroxyapatite // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – №. 6. – P. 6718-6722;
9. Beaufile S. et al. Synthesis of calcium-deficient hydroxyapatite nanowires and nanotubes performed by template-assisted electrodeposition // *Materials Science and Engineering*: – 2019. – V. 98. – P. 333-346.
10. Vilardell A. M. et al. Feasibility of using low pressure cold gas spray for the spraying of thick ceramic hydroxyapatite coatings // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2019. – V. 16. – №. 1. – P. 221-229.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВСТРОЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ИНТЕРФЕЙСЕ GASE/GAAS

С.А. ХАХУЛИН, А.О. МИХИН, Д.Д. ФИРСОВ, О.С. КОМКОВ

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

Аннотация. Методом фотоотражения проведено исследование взаимодействия моноселенида галлия (GaSe) с подложкой арсенида галлия (GaAs). Установлено, что значение напряжённости электрического поля на интерфейсе GaSe/GaAs отличается от образца к образцу. Это может быть связано с тем, что технологические условия роста GaSe методом молекулярно-пучковой эпитаксии были неодинаковы для всех образцов (разные отношения давлений паров Se/Ga, длительности и температуры роста), что могло привести к различной глубине диффузии Se вглубь подложки, а также к различному числу атомов Se, встроившихся в подрешетку As на интерфейсе.

Ключевые слова: 2D полупроводник, GaSe, GaAs, фотоотражение, осцилляции Франца–Келдыша.

Авторы выражают большую признательность С. В. Сорокину (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за предоставленные образцы и параметры эпитаксиального роста полупроводниковых структур.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 18-79-10161).

Такие материалы как графен и графеноподобные полупроводники (например, халькогениды постпереходных металлов группы IIIA), полученные в виде монослоя, могут пополнить ряд активно исследуемых полупроводниковых структур. Моноселенид галлия (GaSe) является одним из таких материалов. Фотодетекторы, изготовленные на его основе, имеют огромное значение квантовой эффективности в области малых по мощности сигналов (порядка нВт) [1]. Такие фотодетекторы способны сделать прорыв в области детектирования слабых оптических сигналов.

Целью данной работы является изучение встроенных электрических полей в арсениде галлия (GaAs) при отсутствии и наличии GaSe на его поверхности, информация об этих полях может дать представление о взаимодействии GaSe с подложкой.

Эпитаксиальные слои GaSe выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), которая позволяет строго контролировать толщину выращиваемых слоёв.

В представленной работе были исследованы интерфейсные электрические поля в полуизолирующей подложке GaAs (с концентрацией свободных носителей зарядов (согласно паспорту фирмы-производителя) $\leq 1,25 * 10^8 \text{ см}^{-3}$) методом фотоотражения [2]. Данный метод является бесконтактным и неразрушающим, при этом он позволяет получить

информацию об электрических и оптических свойствах исследуемых полупроводниковых материалов. Типичные спектры фотоотражения GaAs со слоем GaSe на его поверхности показаны на рисунке.

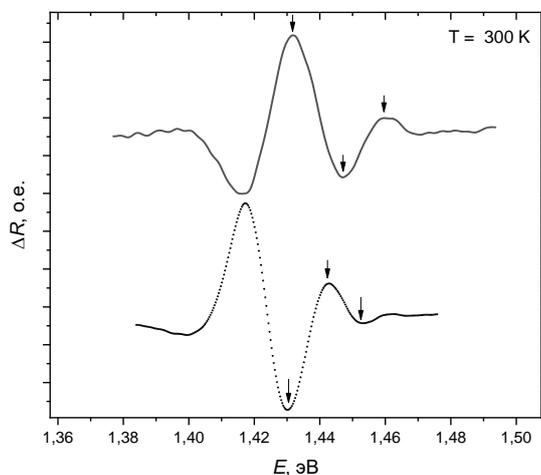


Рисунок 1 – Типичные спектры фотоотражения GaSe/GaAs, полученные для двух из исследованных образцов (A (вверху) и B (внизу))

Переход от одного экстремума к другому в районе значений энергии 1,42-1,43 эВ соответствует переходу электрона «валентная зона – зона проводимости» (справочное значение ширины запрещённой зоны арсенида галлия 1,424 эВ [3]). Экстремумы, наблюдаемые после упомянутого перехода, соответствуют так называемым осцилляциям Франца–Келдыша [2], период которых даёт значение напряжённости электрического поля [4,5].

В ходе экспериментов было установлено, что напряжённость электрического поля различается от образца к образцу, и её значение находится в интервале от 10 до 18 кВ/см с погрешностью измерений ± 1 кВ/см. На рисунке видно, что период осцилляций у образца A больше, чем у образца B, а большему периоду соответствует большее по значению поле (16 и 12 кВ/см, соответственно). Измерение для чистой подложки (без GaSe на поверхности) дало в спектре фотоотражения единичную осцилляцию в районе значения ширины запрещённой зоны, что говорит о том, что поле в приповерхностной области подложки до нанесения GaSe имеет гораздо меньшее значение, чем в исследуемых образцах.

Для объяснения описанного выше эффекта было выдвинуто несколько гипотез: различная глубина диффузии атомов Se в приповерхностную область GaAs в процессе выращивания GaSe; разный процент атомов селена, встроившихся в подрешётку мышьяка на интерфейсе GaSe/GaAs.

Расчёты показали, что диффузия Se вглубь арсенида галлия произойдёт на расстояние нескольких десятков нм (в зависимости от температуры роста и его длительности). Таким образом, в приповерхностной области подложки распределится примесь, которая в конечном итоге может быть причиной появления измеренного электрического поля.

С другой стороны, селен, встраиваясь в подрешётку мышьяка на поверхности арсенида галлия, будет отдавать лишний электрон, в связи с чем возникнет электрическое поле. Число атомов селена, встроившихся в подрешётку мышьяка, может различаться, так как различаются технологические условия начальных стадий роста GaSe (разные температуры

подложки и отношение давлений паров селена и галлия), отсюда – различие в заряде на поверхности арсенида галлия и, соответственно, в значениях электрического поля.

Таким образом, наблюдаемые нами электрические поля на интерфейсе GaSe/GaAs указывают на различное взаимодействие GaSe с поверхностью GaAs, поняв физику которого, можно в дальнейшем регулировать технологические параметры роста материала.

Список литературы

1. P. Hu, Z. Wen, L. Wang, P. Tan, K. Xiao. Synthesis of few-layer GaSe nanosheets for high performance photodetectors. *ACS nano* **6**, 5988-5994, 2012;
2. J. Misiewicz, P. Sitarek, G. Sęk, R. Kudrawiec. Semiconductor heterostructures and device structures investigated by photoreflectance spectroscopy. *Materials Science*, **21**, 3, 263-320, 2003;
3. O. Madelung. *Semiconductors: Data Handbook*, 3rd edition, 2004;
4. P.J. Hughes, B.L. Weiss, T.J.C. Hosea. Analysis of Franz–Keldysh oscillations in photoreflectance spectra of a AlGaAs/GaAs single-quantum well structure, *J. Appl. Phys.*, **77** (12), 6472-6480, 1995;
5. О.С. Комков, А.Н. Пихтин, Ю.В. Жилиев, Л.М. Фёдоров. Определение концентрации свободных носителей заряда в сверхчистых эпитаксиальных слоях GaAs методом фотоотражения. *ПЖТФ*, **34**(1), 81, 2008.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИТОЗАНОВОЙ ОБОЛОЧКИ В КАЧЕСТВЕ СПЕЙСЕРА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА НАНОЧАСТИЦАХ

М.С. ЧУРО^{1,2}, М.С. ИСТОМИНА^{1,2}, Г. А. ШУЛЬМЕЙСТЕР², Д. В. КОРОЛЕВ²

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

²Национальный Медицинский исследовательский центр им. В. А. Алмазова

Аннотация. В работе исследовано нанесение оболочки хитозана на кремнеземные наночастицы с целью создания спейсера, содержащего аминогруппу, на которую иммобилизовался флуоресцентный краситель. Оболочка наносилась из кислотного раствора хитозана. Изучена зависимость количества доступных функциональных групп хитозана и качество оболочки в зависимости от типа кислоты. Полученные образцы исследовались методом визуализации на флуоресцентном томографе.

Ключевые слова: многослойные наночастицы, хитозан, флуоресцентные красители, коллоидные квантовые точки.

Хитозан - перспективный биоразлагаемый полимер, используемый не только для drug delivery [1, 2], но и как флуоресцентная метка для in vitro и in vivo визуализации. Для этого используют флуоресцентные красители, такие как индоцианин зеленый (ИЦЗ), флуоресцеин или коллоидные квантовые точки [3, 4]. Отдельным перспективным направлением развития флуоресцентной визуализации является иммобилизация красителей на поверхности наночастиц. Поэтому целью работы являлось использование хитозановой оболочки в качестве спейсера для иммобилизации флуоресцентных красителей квантовых точек на наночастицах. При синтезе необходимо учитывать, что хитозан нерастворим в воде при нейтральном pH, поэтому его обычно растворяют в растворе какой-либо кислоты. В работе исследовано нанесение оболочки хитозана на наночастицы кремнезема (НЧК) и магнитные наночастицы (МНЧ). Для этого 150 мг хитозана растворяли в 30 мл водного раствора 5% органической кислоты. Были исследованы одноосновная: уксусная; двухосновные: щавелевая, янтарная, винная и трехосновная лимонная кислоты. Схема их взаимодействия с хитозаном показана на рисунке 1

Затем к 50 мг НЧК или МНЧ добавляли 2 мл раствора хитозана, диспергировали в течение 5 минут на ультразвуковом диспергаторе и одновременно добавляли 5% раствор аммиака до образования опалесцирующего коллоидного раствора. Количество 5% раствора аммиака, добавленное в коллоидный раствор кислоты - хитозан – наночастицы для различных растворов кислоты указано в таблице 1.

Таблица 1

Количество 5% раствора аммиака

№ п/п	Кислота	Количество аммиака
1	Уксусная	1 мл
2	Янтарная	1 мл
3	Винная	1 мл
4	Лимонная	0,2 мл

Эффективность нанесения оболочки хитозана исследовалась по емкости иммобилизации ИЦЗ (табл. 2). Анализ проводился на НЧК, поскольку МНЧ обладают эффектом частичного гашения флуоресценции.

Таблица 2

Емкость хитозановой оболочки по ИЦЗ

№ п/п	Кислота	Количество ИЦЗ на единицу массы носителя, ммоль/г
1	Уксусная	0,0006
2	Янтарная	0,0017
3	Винная	0,0026
4	Лимонная	0,0159

Из раствора щавелевой кислоты оболочка хитозана не образуется при любых исследованных условиях. Наиболее эффективной оказалась оболочка, полученная из раствора хитозана и лимонной кислоты. Возможно, в этом случае кислота работает как сшивающий агент, повышая эффективность. По этой технологии были иммобилизованы на хитозановый спейсер привитый на НЧК и МНЧ флуоресцентный краситель ИЦЗ и коллоидные квантовые точки (ККТ) AgInS₂/ZnS [3, 4]. Результаты измерения оптической флуоресценции in vitro на флуоресцентном томографе приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения светоотдачи флуоресцентного излучения образцов

№ образца	Тип НЧ	Источник вторичного излучения	Кислота	Полная светоотдача, $\frac{\Phi / \text{с}}{\text{мкВт} / \text{см}^2} \times 10^{-8}$
1	НЧК	ИЦЗ	Уксусная	22,8
2	НЧК	ИЦЗ	Янтарная	4,2
3	НЧК	ИЦЗ	Винная	5,6
4	НЧК	ИЦЗ	Лимонная	13,1
5	НЧК	ККТ	Уксусная	1024
6	НЧК	ККТ	Янтарная	1647
7	НЧК	ККТ	Винная	1524
8	НЧК	ККТ	Лимонная	931
9	МНЧ	ИЦЗ	Уксусная	-
10	МНЧ	ИЦЗ	Лимонная	55,3
11	МНЧ	ККТ	Уксусная	23,1
12	МНЧ	ККТ	Лимонная	13,3

Таблица 3 иллюстрирует, что сила флуоресценции полученных образцов достаточно для визуализации.

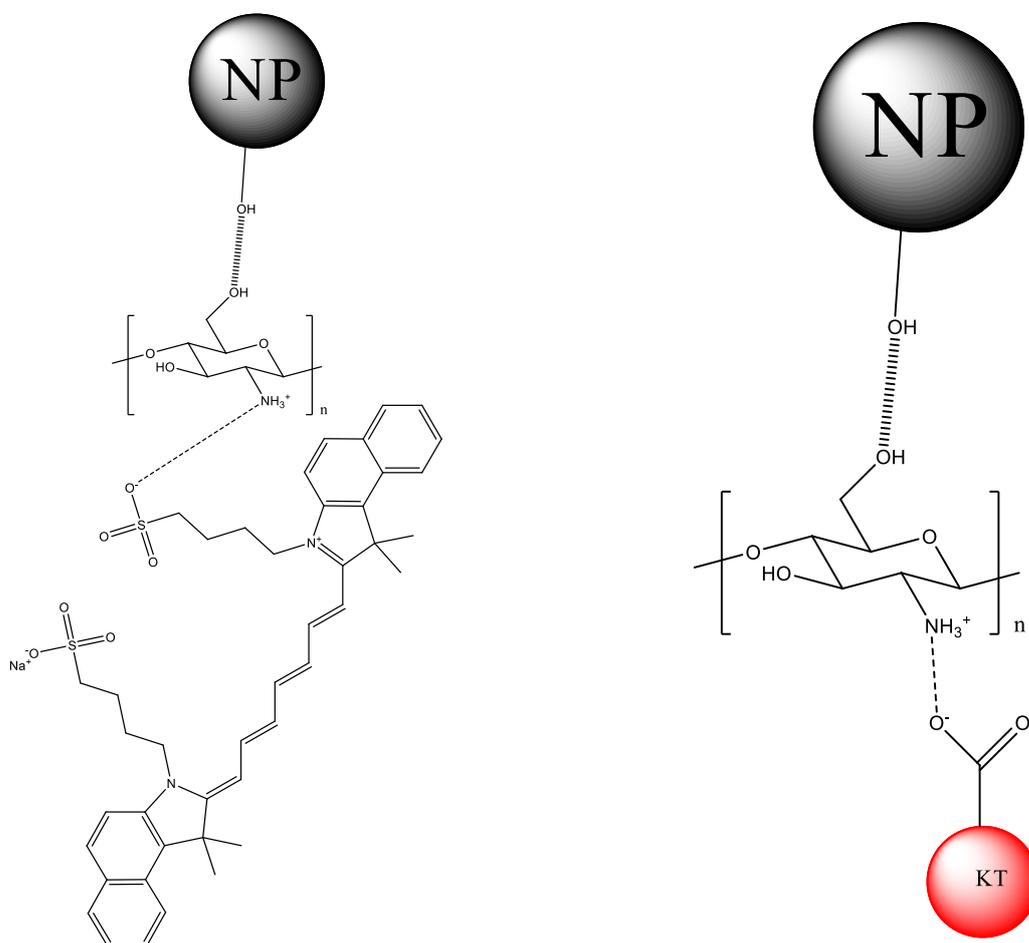


Рис. 1. Схема конъюгатов наночастица-хитозан ИЦЗ (КТ)

Список литературы

1. Enríquez de Salamanca A., Diebold Y., Calonge M., García-Vazquez C., Callejo S., Vila A., Alonso M.J. Chitosan nanoparticles as a potential drug delivery system for the ocular surface: toxicity, uptake mechanism and in vivo tolerance // *Investigative ophthalmology & visual science*. – 2006. – Т. 47. – №. 4. – С. 1416-1425;
2. L. Li, D. Chen, Y. Zhang, Z. Deng, X. Ren, X. Meng, F. Tang, J. Ren, L. Zhang. Magnetic and fluorescent multi-functional chitosan nanoparticles as a smart drug delivery system // *Nanotechnology*. – 2007. – Т. 18. – №. 40. – С. 405102;
3. Истомина М.С., Почкаева Е.И., Мазинг Д.С., Мошников В.А., Гареев К.Г., Бабилова К.Ю., Постнов В.Н., Королев Д. В. Исследование возможности использования коллоидных квантовых точек на основе AgInS₂/ZnS для флуоресцентного имиджинга в сравнении с флуорофорами, закрепленными на поверхности наночастиц // *Трансляционная медицина*, 2017; 4 (4). – С. 43–52;
4. Истомина М. С., Почкаева Е. И., Сонин Д. Л., Печникова Н. А., Постнов В. Н., Мазинг Д. С., Королев Д. В. Исследование особенностей коллоидных квантовых точек AgInS₂/ZnS и наночастиц хитозана, меченных индоцианином зеленым, в качестве флуоресцентной метки для биомедицинских применений // *Регионарное кровообращение и микроциркуляция*, 2018; 17(1). – С. 74–82.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ: ЭЛЕКТРОНИКА И ЭНЕРГЕТИКА

Н.В. ЛАТУХИНА, Д.А. ЛИЗУНКОВА, Г.А. РОГОЖИНА, И.А. ШИШКИН, И.М. ЖИЛЬЦОВ

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П.Королева

Аннотация. Цель работы заключается в исследовании возможности применения пористого кремния как материала для электроники и энергетики. Были изучены вольтамперные и спектральные характеристики многослойных фоточувствительных структур с рабочим слоем пористого кремния и покрытиями из фторида диспрозия и сульфида цинка. Исследованы спектры фотолюминесценции светоизлучающих структур с пористым слоем и ионами эрбия.

Ключевые слова: пористый кремний, фотоэлектрический преобразователь (ФЭП), солнечный элемент, люминесценция, светодиод.

Открытие новых методов исследования природы и человека непосредственно связано с развитием нанотехнологий. В настоящее время ученые уделяют большое внимание методам получения и исследования нанокристаллических полупроводников, в частности пористого кремния, поскольку он обладает новыми физико-химическими свойствами, оставаясь одним из самых распространенных материалов в природе, что делает его перспективным для многочисленных применений в энергетике, электронике, медицине [1].

Пористый кремний в соответствии с размером пор D классифицируют на микропористый ($D < 2$ нм), мезопористый ($2 \text{ нм} < D < 50 \text{ нм}$) и макропористый кремний ($D > 50 \text{ нм}$). Важнейшей характеристикой пористого кремния, определяющей большинство его физических параметров, является степень пористости или пористость (Π):

$$\Pi = (\rho_{Si} - \rho_{por}) / \rho_{por} , \quad (1)$$

где ρ_{Si} и ρ_{por} – плотности монокристаллического и пористого кремния соответственно. Для пористого кремния значения показателя Π могут находиться в необычайно широком интервале – от 5 до 95%. Когда объем, занимаемый порами, невелик (5%), материал по своим свойствам близок к кристаллическому кремнию. При больших значениях показателя пористости картина существенно меняется, и пористый кремний проявляет новые свойства, многие из которых уникальны.

Широкое применение пористого кремния в электронных устройствах не осуществлено до сих пор из-за сложности в управлении свойствами получаемого пористого слоя, особенно в возможности получить низкоомный материал, что связано с технологическими параметрами, часто не контролируемые. Чтобы сделать процесс создания пористого кремния хорошо воспроизводимым, в качестве исходной используют поверхность с заранее заданными центрами порообразования. Например, на текстурированной поверхности монокристаллического кремния, представляющей собой поверхность, заполненную правильными четырехгранными пирамидами, порообразование происходит главным образом в местах соприкосновения оснований пирамид. При этом, если использовать структуры с уже сформированным p-n-переходом, на вершинах пирамид и в их объеме сохраняется исходный тип и уровень легирования, так что образовавшаяся структура представляет собой матрицу микро-диодов на общей монокристаллической подложке, отделенных друг от друга высокоомными областями пористого кремния. Такие структуры являются более стабильными, имеют хорошие электрические свойства и могут быть использованы в различных оптоэлектронных приложениях, например, для создания

фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) различного назначения, или светоизлучающих диодов [2 -4].

Современные ФЭП преобразователи на основе монокристаллического кремния имеют предельный КПД 25-27%. Максимальный КПД получают на пластинах, имеющих рабочую поверхность в виде правильных четырехгранных пирамид, покрытых слоем окисла (текстурированная поверхность). Основные потери на таких структурах связаны с невозможностью поглощения электронов, чья энергия меньше ширины запрещенной зоны кремния и термализации фотонов с энергией, большей ширины запрещенной зоны. Для устранения этих потерь при построении кремниевых ФЭП третьего поколения применяется стратегия увеличения числа запрещенных зон исходного материала. В качестве широкозонного материала можно использовать нанокристаллический пористый кремний [2].

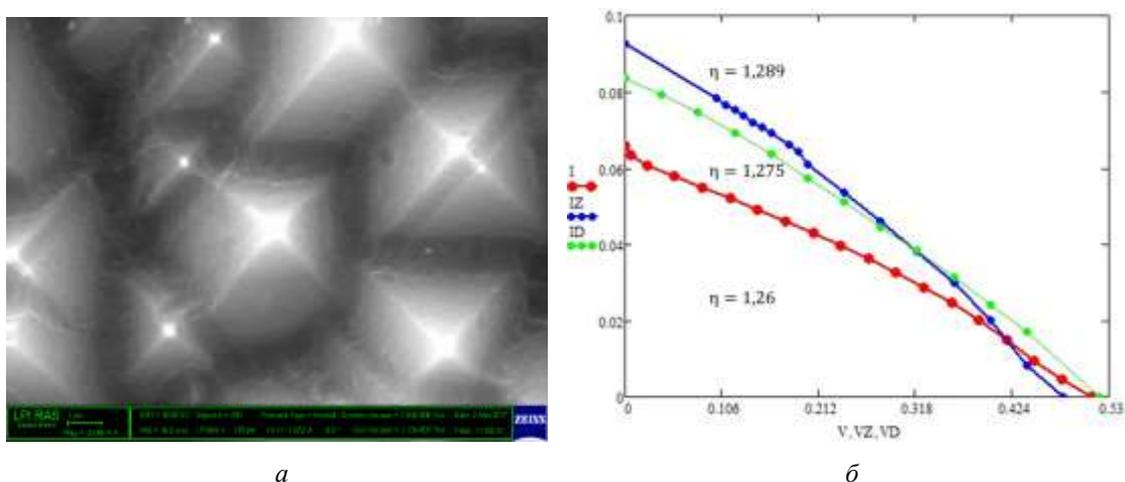


Рис.1. (а) РЭМ-изображение текстурированной поверхности с пористым слоем; (б) вольтамперные характеристики структур с пористым слоем без покрытия (красная линия), и с покрытиями ZnS (синяя линия), и ZnS + DyF3 (зеленая линия)

В данной работе для фоточувствительных структур пористый слой формировался на текстурированной поверхности монокристаллического кремния (рис.1,а) Основание пирамид не превышает 10 мкм, на площади 1 мм² расположено до 104 отдельно стоящих диодов. Подобная система обладает хорошими фотоэлектрическими характеристиками, т.к. поглощение света происходит не только на торцевой поверхности диодов n-типа проводимости, но и на их боковых поверхностях, являющихся стенками щелевидных пор, где фотогенерация электронно-дырочных пар происходит в непосредственной близости от p-n-перехода.

Получаемый пористый слой по своим размерным характеристикам может быть отнесен к макропористому кремнию с размерами пор и кристаллитов более десятка нанометров. Так как процедура создания микрорельефа обычно приводит к увеличению скорости поверхностной рекомбинации, для устранения этого эффекта на поверхность ПК наносили диэлектрическое покрытие из фторида редкоземельного элемента (РЗЭ), которое обладает просветляющими и пассивирующими свойствами на поверхности кремния. а использование покрытий из фторидов редкоземельных элементов позволяет уменьшить скорость поверхностной рекомбинации (рис.1, б).

Для исследования спектральных зависимостей фоточувствительности структур проводилось измерение фототока при освещении рабочей поверхности образца

монохроматическим светом известной мощности. Фоточувствительность R рассчитывалась как отношение фототока I_{ph} (в мкА) к мощности падающего излучения P (в Вт):

$$R = \frac{I_{ph}}{P} \quad (2)$$

Было показано, что структуры с пористым слоем, образованным на текстурированной поверхности, обладают более высокими фотоэлектрическими характеристиками, чем структуры с текстурированной поверхностью без пористого слоя (рис.2).

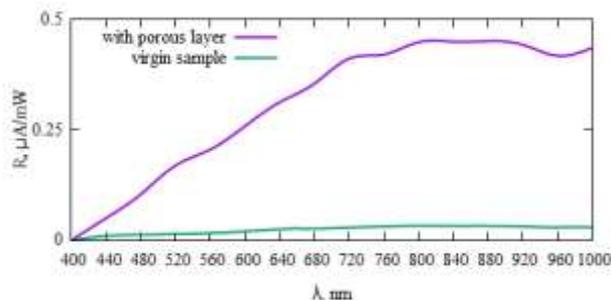


Рис. 2. Спектральные характеристики фоточувствительности образца с пористым слоем и без него

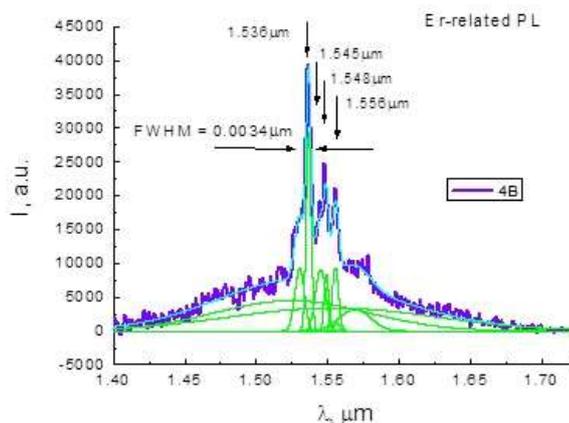


Рис.3. Спектральные характеристики фотолюминесценции структур *por-Si: Er* [3]

На базе окисленного наноструктурированного пористого кремния с внедренными ионами РЗЭ возможно создание эффективных люминесцентных структур, интегрированных в кремниевую оптоэлектронику. При использовании такой технологии формируются условия, наиболее пригодные для эффективной люминесценции [5].

Структуры имеют хорошие люминесцентные свойства при комнатной температуре, не проявляя концентрационного гашения люминесценции, обычного в таких случаях, так как примесь распределена по большой площади внутренней поверхности пористого слоя.

На рисунке 3. показаны спектры фотолюминесценции образцов диодных структур на пористом кремнии, легированных эрбием. Спектральный пик на 1.55мкм отвечает люминесценции ионов эрбия (синяя линия). Зеленые линии показывают характерную для ионов редкоземельных элементов картину атомно-подобных спектров люминесценции и Штарковского расщепление, которая не зависит от материала, в который внедрен редкоземельный ион, и определяется энергетической структурой уровней 4f оболочки.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что пористый кремний, благодаря широкому спектру уникальных свойств, является перспективным материалом и может иметь различные приложения.

Список литературы

1. Трегулов В.В. Пористый кремний: технология, свойства, применение. /В.В. Трегулов ; Ряз. гос. ун-т им. С.А. Есенина. – Рязань, 2011 – 124 с
2. Latukhina NV. // Procedia Engineering, Т. 104, 2015, 157-161.
3. Латухина, Н.В. Оптические и электрические свойства одно- и двухслойных фоточувствительных структур с пористым слоем / Н.В. Латухина, Д.А. Лизункова, И.А. Шишкин, В.Д. Паранин. //XVI Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике: сборник трудов конференции, (Самара, 13–17 ноября 2018 г.). – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, 2018. С.136-141.
4. N. V. Latukhina, etc. //PhotonicsRussia, 2018, V.12, No.5. P 508 – 513
5. Sokolov S.A, Rösslhuber R, Zhigunov D.M, Latukhina N.V, Timoshenko V.Yu. Photoluminescence of Rare Earth Ions (Er³⁺, Yb³⁺) in a Porous Silicon Matrix // Thin Solid Films. 2014. Vol. 562. P. 462 – 466.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ОБЪЕМНОЙ ПЕЧАТИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Р. ШОЕВ, С.Ю. ОВЧИННИКОВ

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

Аннотация. В данной работе исследованы защитные свойства углеродосодержащих материалов от воздействия электромагнитного излучения. Представлены зависимости коэффициента эффективности экранирования (Кэфф) в низко- и среднечастотном диапазонах электромагнитного излучения. В целях повышения уровня защиты исследованы возможности применения материалов, обладающих эффектом отражения и поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ).

Ключевые слова: Углеродосодержащие материалы, шунгит, 3D – технологии, электромагнитное излучение, электромагнитная совместимость, численное моделирование.

В последнее время все больше проявляется интерес к углеродсодержащим материалам, используемым в качестве основы для изготовления конструкций методом послойного наплавления (объемная печать). 3D – технологии развиваются быстрым темпом, охватывая все больше сферы применения. Положительной стороной такой технологии является быстрое и точное прототипирование. Расходными материалами для данной технологии выступают самые различные материалы, но чаще всего, в типовых технологических процессах используются диэлектрические материалы [1]. Эти материалы не обладают экранирующими свойствами при воздействии электромагнитного излучения. Одним из способов улучшения экранирующих свойств таких материалов является введение в основу конструкционного материала различного рода добавок. Для этих целей могут быть использованы сажа, активированный уголь, графит, шунгит и т.п. В результате композитный материал имеет эффект поглощения ЭМИ на порядок выше исходного конструкционного материала [2].

В целях снижения уровня излучаемых и принимаемых электромагнитных помех в низко- и среднечастотном диапазонах исследованы свойства материалов, обладающих

эффектом поглощения. Для обоснования эффективности процессов поглощения выполнен предварительный анализ распространения электромагнитных полей в различных средах. Анализ проведен численным моделированием с использованием пакетов программ ELCUT и Comsol Multiphysics в 3D – объеме и динамическом режиме. Проведены экспериментальные исследования экранирующих свойств конструкционных материалов посредством измерения параметров электромагнитного излучения в низко- и среднечастотном диапазонах. Основными материалами являлись акрилонитрилбутадиенстирол (АБС) и полилактид (ПЛА) с наличием углеродосодержащих компонентов, в том числе шунгита. Построены частотные зависимости коэффициента эффективности экранирования (Кэфф) для исследуемых в работе материалов (рис. 1).

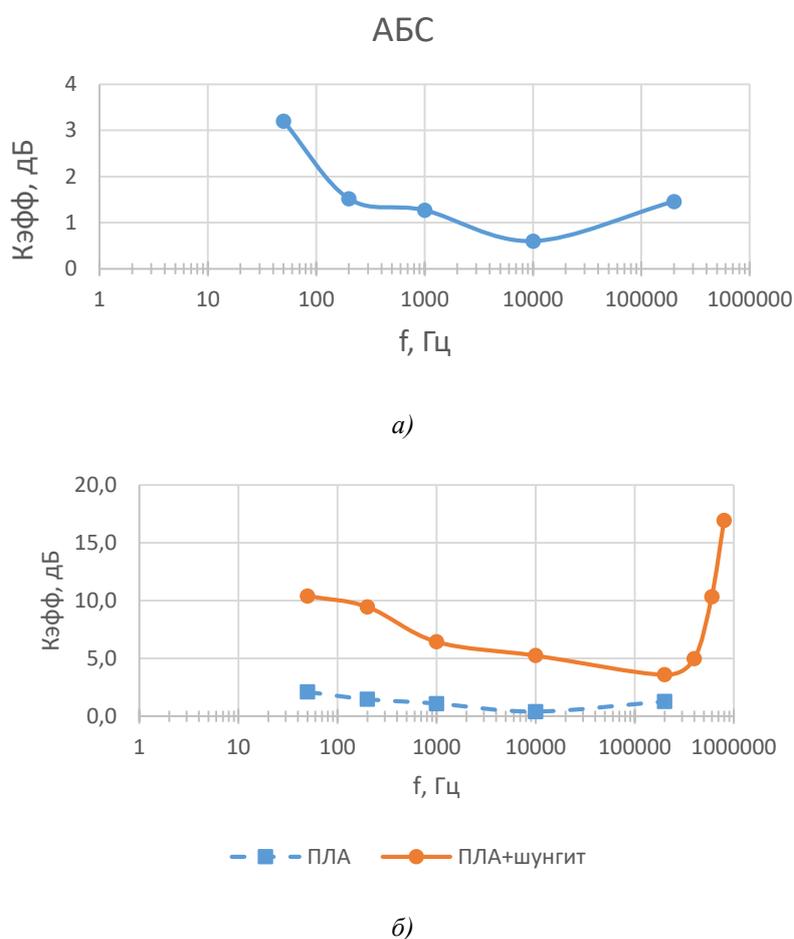


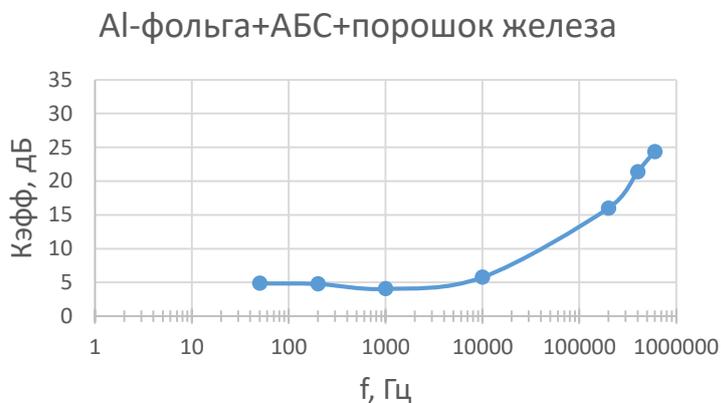
Рис.1. Частотная характеристика коэффициента эффективности экранирования конструкционного материала на основе а) АБС, б) ПЛА и ПЛА с содержанием шунгита

$$K_{эфф} = 10 \lg \frac{P_0}{P},$$

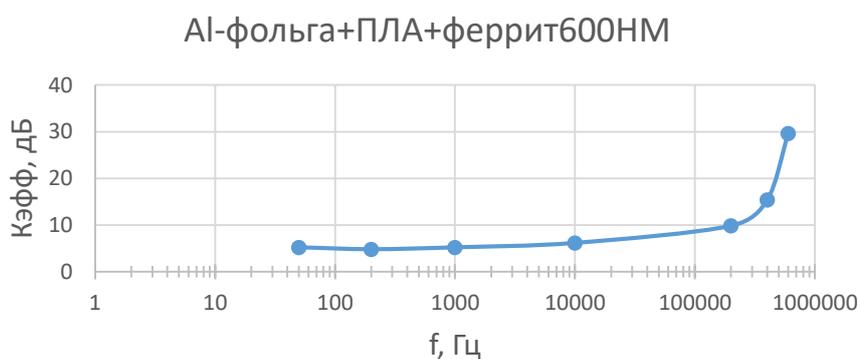
где P_0 и P - это мощности до и после экранирования.

Характер частотных зависимостей $K_{эфф}$ обусловлен наличием в исследуемых материалах диэлектрических потерь и потерь, вызванных высокой чувствительностью к электромагнитному полю. Для повышения $K_{эфф}$ конструкционных материалов дополнительно использованы материалы, обладающие свойствами отражения и поглощения электромагнитных волн (рис. 2). В частности, феррит 600НМ, мелкодисперсный порошок железа, термочувствительный углеродосодержащий материал.

Применяемые материалы наносили как на внутреннюю, так и на внешнюю поверхность специально изготовленных по 3D – технологии конструкций.



а)



б)

Рис.2. Частотная характеристика коэффициента эффективности экранирования корпусов на основе: а) АБС с нанесенной с внутренней стороны алюминиевой фольгой и лакированной порошком железа с внешней стороны, б) ПЛА с нанесенной с внутренней стороны алюминиевой фольгой и лакированной порошком феррита 600НМ с внешней стороны

Полученные результаты могут найти практическое применение при изготовлении различного рода конструкций с целью обеспечения электромагнитной совместимости в работе электронных модулей, в том числе в приборах медицинского назначения.

Список литературы

1. Обзор технологий 3D печати // ORGPRINT. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.orgprint.com/wiki/3d-pечат/obzor-tehnologij-3D-pechati> (дата обращения: 18.03.2019);
2. Способы защиты от вредного воздействия электромагнитных полей и излучений оптического диапазона длин волн // Studme.org. [Электронный ресурс]. URL: https://studme.org/15950210/bzhd/sposoby_zaschity_vrednogo_vozdeystviya_elektromagnitnyh_poley_izlucheniya_opticheskogo_diapazona_dlin_voln (дата обращения: 18.03.2019).

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ КОЛЛОИДНОГО СЕРЕБРА ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

М.В. ШУМИЛО¹, Д.В. КОРОЛЕВ², Г.А. ШУЛЬМЕЙСТЕР², К.Г. ГАРЕЕВ¹

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

²Национальный Медицинский исследовательский центр им. В. А. Алмазова

Аннотация. В работе рассмотрен цитратный способ получения коллоидного раствора наночастиц серебра размером 40 нм. Подобраны параметры синтеза, дающие хорошую воспроизводимость. Изучены физические и химические свойства коллоидного раствора. Установлено, что полученный коллоидный раствор обладает седиментационной устойчивостью и химической стабильностью в течении длительного времени. Проведена обработка наночастиц серебра белком альбумином, что позволило добиться коллоидной устойчивости и химической стойкости суспензии наночастиц в физиологическом растворе.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, коллоидный раствор.

В настоящее время нанотехнологии оказывают существенное воздействие на развитие медицины. Наночастицы серебра – один из наиболее изученных объектов нанотехнологии. Современные препараты серебра имеют широкий антибактериальный и антимикотический спектр действия, а наночастицы коллоидного серебра (AgNP) обладают более выраженным бактерицидным действием. AgNP находят широкое применение в медицине для лечения и диагностики различных заболеваний. Так, например, для лечения дерматитов инфекционного происхождения разработана мазь на основе наносеребра, для лечения анемий – капсулы наножелеза, нанодисперсный кремнезем (силикс) – для лечения отравлений, липофламин – для лечения инфаркта миокарда. Наносеребро используется для ингибирования вирусов ВИЧ и герпеса, как антимикробный и антибактериальный компонент в композициях, в иммунохимических методах исследования и для изучения биологических эффектов. Коллоидное наносеребро входит в состав лечебно-косметических средств для защиты кожи от солнечных ожогов^[1].

Цель исследования: найти быстрый, надежный, легко повторяемый и воспроизводимый способ получения наночастиц коллоидного серебра. При этом необходимо подобрать способ модификации наночастиц с целью повышения коллоидной устойчивости и химической стойкости в физиологическом растворе.

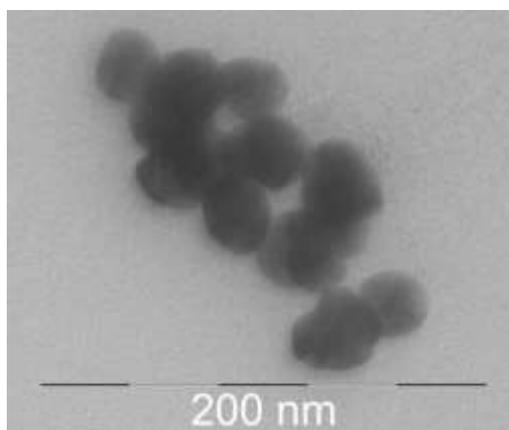


Рис. 1. Микрофотография наночастиц серебра

За основу был взят цитратный метод синтеза^[2]. Раствор готовили из смеси 6,25 мл воды, 1,25 мл цитрата натрия (1% масс.), 1,25 мл нитрата серебра (1% масс.) и 50 мкл йодида

калия (300 мкМ). Готовили при перемешивании и комнатной температуре и выдерживали в течение 5 минут. Эту смесь заливали 237,5 мл кипящей воды, которая включала 250 мкл аскорбиновой кислоты (0,1 М) при перемешивании. Цвет раствора менялся на желтый, затем на слегка оранжевый, что указывало на образование наночастиц. Затем коллоидный раствор кипятили в течение 15 мин.

Полученный концентрат раствора наночастиц пропускали через центрифужные фильтры Vivaspin 6 с размером пор 1000,000 кДа и 0,2 мкм (Sartorius, Germany) с материалом мембраны ПЭС.

100% наночастиц проходят через мембранные фильтры 1000,000 кДа и 200 нм. При этом коллоидный раствор абсолютно был устойчив во времени и не менял своих свойств.

Как видно из рис. 1, коллоидный раствор содержит сферические наночастицы серебра размером около 40 нанометров. Частицы абсолютно электропротоны, поэтому их структуру выявить не представляется возможным.

Из рисунка 2 видно, что полосы поглощения, соответствующие плазмонному эффекту (максимум 434 нм), коррелируют со значениями, приведенными в литературе [3].

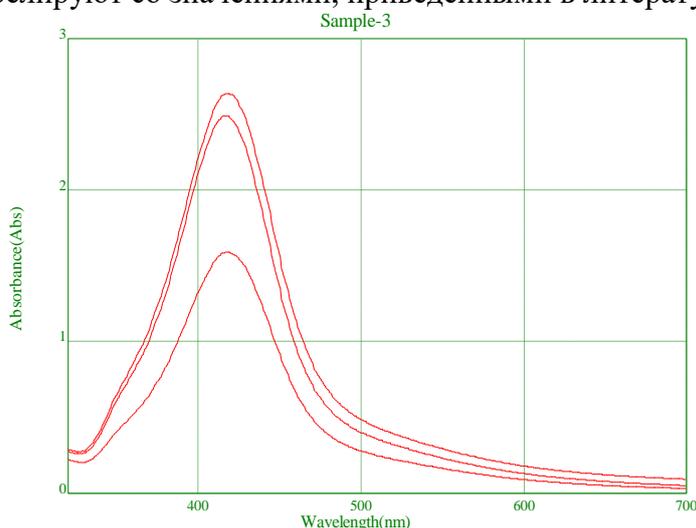


Рис. 2. Спектры оптической плотности суспензии наночастиц серебра: исходная суспензия, пропущенная через фильтр 1000,000 MVCO, пропущенная через фильтр 200 нм

Концентрация полученного раствора оценивалась методом упаривания. Для этого 9 мл суспензии помещали в пенициллиновую бутылочку и упаривали в сухожаровом шкафу при температуре 100 °С. До и после упаривания проводилось взвешивание пробы. Средняя концентрация частиц составила приблизительно 0,015%.

Коллоидную устойчивость раствора изучали двумя методами: центрифугированием и при помощи спектрофотометра. Раствор центрифугировали при 4200 мин⁻¹ в течение 5 минут. При этом раствор не терял устойчивости. Кинетику осаждения изучали по изменению степени поглощения коллоидного раствора во времени при помощи спектрофотометра на длине волны 430 нм.

На рисунке 3 показана зависимость степени поглощения суспензии AgNP во времени. Из графика видно, что суспензия коллоидных частиц полностью устойчива во времени.

Для применения суспензии коллоидного серебра в биомедицинских целях необходимо обеспечить ее коллоидную и химическую устойчивость в физиологическом растворе. Однако суспензия чистых коллоидных частиц серебра не обладает такими качествами. Для повышения устойчивости в физиологическом растворе наночастицы коллоидного серебра

обрабатывали природным ПАВ — белком крови альбумином. Суспензия на основе AgNP, обработанная альбумином, показала коллоидную и химическую устойчивость в физиологическом растворе в течение нескольких месяцев.

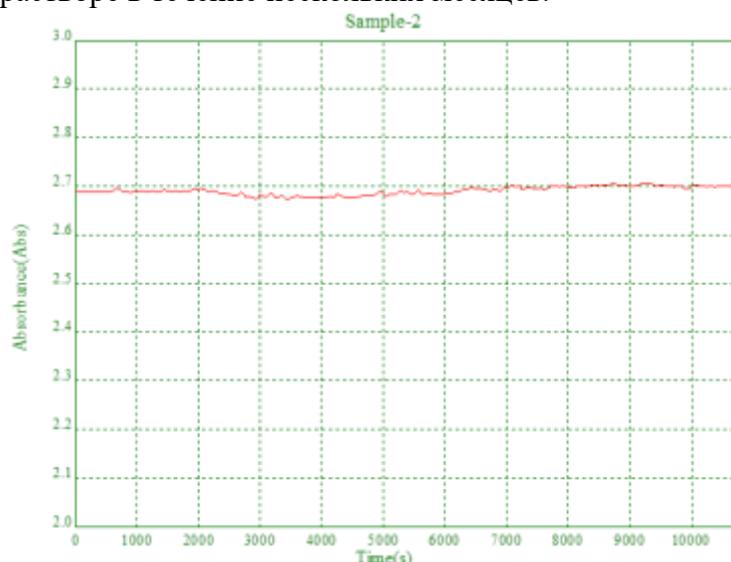


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от времени для суспензии коллоидных наночастиц серебра

Альбумин был выбран, так как он проявляет высокую связывающую способность по отношению к различным низкомолекулярным соединениям, содержит гидрофильные и липофильные связи. Общая площадь поверхности множества мелких молекул альбумина очень велика, поэтому они особенно хорошо подходят для выполнения функции переносчиков многих транспортируемых кровью и плохо растворимых в воде веществ.

Хелатированные альбумином наночастицы серебра впоследствии можно использовать для адресной доставки лекарственных веществ.

Было доказано, что цитратный метод синтеза наночастиц серебра является легко воспроизводимым и надежным. С помощью центрифугирования и спектрофотометрии установлено, что суспензия AgNP сохраняет коллоидную и химическую устойчивость в течение длительного времени. Хелатирование альбумином позволило повысить устойчивость суспензии коллоидного серебра в физиологическом растворе. Такие наночастицы могут быть использованы для адресной доставки лекарств.

Список литературы

1. И.Е. Станишевская, А.М. Стойнова, А.И. Марахова, Я.М. Станишевский. Наночастицы серебра: получение и применение в медицинских целях // Фармацевтическая технология и нанотехнологии, 2016, № 1 (14). — С. 66— 69.
2. Topical Colloidal Silver for the Treatment of Recalcitrant Chronic Rhinosinusitis / M. L. Ooi, K. Richter, C. Bennett, L. Macias-Valle, S. Vreugde, A. J. Psaltis, P. J. Wormald // *Frontiers in Microbiology*, 2018, V. 9.— P. 1—7. doi: 10.3389/fmicb.2018.00720.
3. Biosynthesis of Ag nanoparticles using *Salicornia bigelovii* and its antibacterial activity / M. Khatami, F. G. Noor, S. Ahmadi, M. Aflatoonian // *Electronic physician*, 2018, V. 10, I. 4 — P. 6733-6740. doi: <http://dx.doi.org/10.19082/6733>

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ, СОСТАВА И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ POR-SI<NI> С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО МЕТОДА РФА В УСЛОВИЯХ ПОЛНОГО ВНЕШНЕГО ОТРАЖЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В СХЕМЕ С ВОЛНОВОДОМ-РЕЗОНАТОРОМ (РФА ПВОВР)

Ю.М. СПИВАК¹, Е.М. ЛУКЬЯНЧЕНКО², В.Н. РУДЕНКО^{1,2}, В.А. МОШНИКОВ¹

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

²ООО «Полюс», Санкт.-Петербург

Аннотация. Рассматриваются особенности диагностики низких концентраций никеля в приповерхностных слоях пористого кремния новым методом рентгенофлуоресцентного анализа в геометрии полного внешнего отражения в схеме с волноводом-резонатором.

Ключевые слова: 3D-композиты с металлом, никель, пористый кремний, детектирование малых концентраций вещества, поверхность, полное внутреннее отражение рентгеновского излучения, газочувствительность

Создание 3D-композитов на основе магнитных металлов и пористого кремния (por-Si) актуально для катализа, сенсорики, спинтроники, плазмоники, оптоэлектроники, медицины и др. [1-5]. Так, обнаружено, что введение фазы ферромагнитного металла никеля в поры por-Si приводит к смещению пика фотолюминесценции последнего в синюю область спектра, при этом наблюдается увеличение ее интенсивности, также наблюдается магнитная анизотропия в таких образцах, что перспективно для создания интегральных магнито-оптических устройств [1, 2]. Функционализация por-Si никелем и его оксидами изменяет адсорбционные и электрофизические свойства поверхности пористого кремния, что, например, можно регистрировать методами спектроскопии импеданса, и является перспективным для создания газовых сенсоров [3-6].

Анизотропия магнитных свойств композиционных материалов на основе пористого кремния (материал - матрица) и включений никеля (материал-«гость») будут во многом определяться параметрами пористой текстуры: формой и размерами каналов пор, их направлениями распространения по отношению к плоскости поверхности, пористостью. К настоящему времени наиболее детально рассмотрены особенности формирования включений никеля в колоннообразных макропорах por-Si, ориентированных перпендикулярно плоскости поверхности образца [7-9], только единичные работы обсуждают формирование Ni в мезо- и макропористом кремнии с более сложным строением каналов пор [8]. При этом, в зависимости от технологических условий осаждения, морфология включений никеля в пористом кремнии может быть различна: нанопровода, наночастицы – сферы и стержни. Кроме того, поры могут быть заполнены полностью, или материал сконцентрируется на дне пор, на стенках, в верхней части пор («закупоривающая пробка»), на поверхности пористого слоя в виде тонкой пленки и т.п. [7, 9]. Создание поверхностных структур сложного строения, например, перколяционного типа, может существенно повысить эффективность изменения электрофизических свойств в присутствии газов, что чрезвычайно перспективно при разработке газовых датчиков адсорбционного типа [3, 10, 11].

Матричные материалы на основе мезо- и микро-мезопористого кремния – как матричного материала особенно интересны благодаря свойствам фотолюминесценции и

большим значениям удельной площади поверхности, но вместе с тем, за счет капиллярных эффектов введение другой фазы в поры осложнено и требует разработки специальных технологических приемов [13]. Помимо морфологии на характер осаждения будут влиять фазовый состав поверхности пористого кремния [7, 14, 15], состав адсорбционных центров (Льюиса, Бренстеда) [16].

Отдельной задачей является диагностика таких композитов при малом содержании фазы гостя, структуры на поверхности, проблема – низкие концентрации материала-гостя, который, тем не менее, существенно изменяет свойства всего композита (адсорбционные, оптические, магнитные, электрофизические). Необходимы методы, чувствительные к состоянию поверхности. Методы (РЭМ, РСМА) не смогли решить эту задачу. Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) в применении к задачам анализа нанометровых и микронных слоев является объемным методом исследования и не дает сведений о морфологии и фазовом составе поверхностных слоев. Метод рентгенофлуоресцентного анализа в геометрии полного внешнего отражения (РФА ПВО) в традиционном исполнении не позволяет решать задачу исследования твердых образцов произвольной формы. Только новый метод рентгенофлуоресцентного анализа в геометрии полного внешнего отражения в схеме с волноводом-резонатором (РФА ПВОВР) позволяет решить эту задачу в силу своих преимуществ и отличительных особенностей [17, 18].

Целью данной работы было изучить морфологию, состав и газочувствительные свойства никель-содержащих слоев пористого кремния в зависимости от технологии их получения.

Слои пористого кремния получали путем электрохимического анодного растворения монокристаллического кремния марки КДБ-10 (111) в водно-спиртовом растворе фтороводорода [19, 20] (Табл. 1). На рис. 1, а, приведено типичное изображение скола образца пористого кремния после обработки в растворе хлорида никеля (видны поверхность пористого кремния, край образца и вид его скола).

Таблица 1

Технологические условия получения пористого кремния, функционализированного Ni

Но- мер серии	Марка крем- ния	Условия по- лучения пор- Si		Пара- метры пор- Si	Условия функционализации Ni			
		J_A , мА/см ²	t, мин.		dПК, мкм	Метод	Электролит/рас- твор	U, В
I	КДБ 10 (111)	≈ 20	10	≈ 30-40	ЭХО	1:10:10 NiCl ₂ :H ₂ O:C ₃ H ₇ OH	10	30
II					(ЭХО, 1 тип усл.)		15	5
III					Импрегна- ция		-	Время про- питки

Как видно из рис. 1., а, непосредственно при анализе данных РЭМ фазу материала-интеркалянта диагностировать ни на поверхности, ни внутри пор не удалось. Метод РСМА также не обнаружил присутствие никеля в образцах (сигнал на уровне шума). Тем не менее, после импрегнации и электрохимического осаждения визуально наблюдалось изменение цвета поверхности всех образцов пористого кремния (цвет с темно-серого изменялся на желтый или желтовато-зеленый). Кроме того, было обнаружено существенное отличие газочувствительности образцов до и после обработки никелем по данным спектроскопии импеданса в присутствии насыщенных паров газов (ацетон, изопропанол) в сторону

увеличения газочувствительности в 6-7 раз и более для образцов, обработанных солями никеля. Поэтому следующим шагом являлся поиск метода диагностики фазового или элементного состава, чувствительного к малым дозам вещества в мезо-макропористом кремнии.

Таким методом, чувствительным к составу тончайшего слоя поверхности является метод рентгенофазового анализа (РФА) полного внешнего отражения (ПВО) рентгеновского излучения с волноводом-резонатором [17, 18].

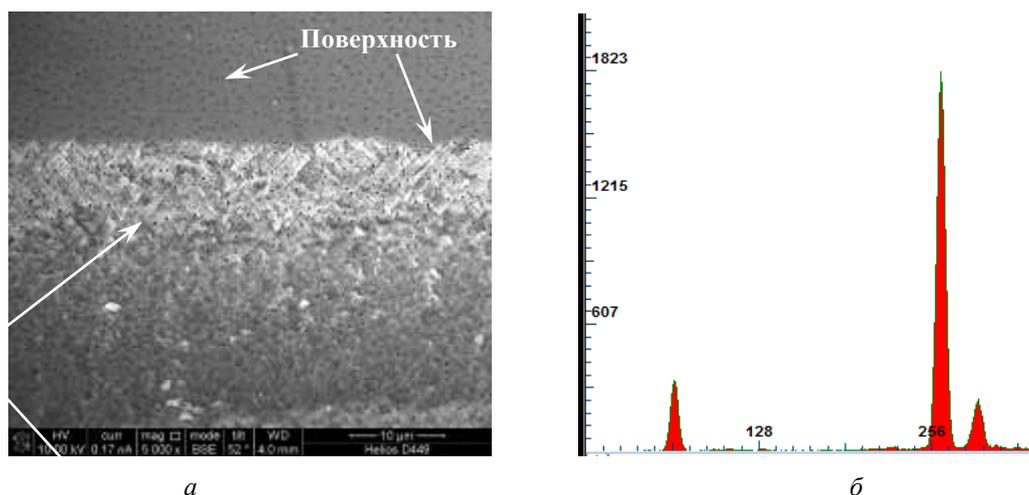


Рис. 1 - Изображение поверхности образца серии III в отраженных электронах (а) и спектр поверхности образца в геометрии полного внешнего отражения рентгеновского излучения в схеме с волноводом-резонатором (SiKa, NiKa, NiKb)

Исследования находятся в начальной стадии, но благодаря отличительным особенностям нового метода, - его высоким аналитическим характеристикам, вытекающим из высокой плотности потока возбуждения, в 103 превосходящим плотность потока обычных источников рентгеновского излучения, возможности введения анализируемого образца в поток возбуждения и возможности изменения условий исследования в процессе исследований, - все эти достоинства метода РФА ПВОВР обещают получение полных результатов для решения задачи исследования морфологии и состава поверхностных слоев пористых материалов.

Список литературы

1. P. Granitzer, K. Rumpf, P. Poelt, M. Reissner. Magnetic Characteristics of Ni-Filled Luminescent Porous Silicon // *Frontiers in Chemistry*. – 2019. – Vol. 7 – Art. 41. – 6 p. doi: 10.3389/fchem.2019.00041;
2. Amdouni, S., Rahmani, M., Zaibi, M.-A., and Oueslati, M. J. Enhancement of porous silicon photoluminescence by electroless deposition of nickel // *J Luminesc.*-2015.-157- 93–197. doi: 10.1016/j.jlumin.2014.08.041;
3. 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 // *J. Non-Cryst. Solids* – 2012 - 358, 590;
4. Спивак Ю.М., Молчанова А.В., Панов М.Ф., Мошников В.А. Исследование оптических свойств никель-содержащих матриц на основе por-Si, полученных электрохимическими методами // *Материалы IV Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2014)*, Минск, Беларусь, 7-10 октября 2014 года, Минск, «Беларуская навука», с. 220.
5. Soboleva E., Geydt P., Zakharchuk I., Spivak Yu., Moshnikov V., Lähderanta E. Properties of porous silicon precipitated with nickel for gas sensors // *Sensor Letters*. - 2018. - Vol. 16 - № 9 - 672-676 pp.
6. Спивак Ю.М., Молчанова А.В., Панов М.Ф., Мошников В.А. Исследование оптических свойств никель-содержащих матриц на основе por-Si, полученных электрохимическими методами // *Материалы IV Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2014)*, Минск, Беларусь, 7-10 октября 2014 года, Минск, «Беларуская навука», с. 220.

7. E. B. Chubenko, S. V. Redko, A. I. Sherstnyov, V. A. Petrovich, D. A. Kotov, and V. P. Bondarenko. Influence of the Surface Layer on the Electrochemical Deposition of Metals and Semiconductors into Mesoporous Silicon // Semiconductors – 2016 – Vol. 50 – No. 3 – 372–376 pp.
8. P. Granitzer, K. Rumpf. Filling of porous silicon with magnetic materials // Semicond. Sci. Technol. – 2016 - 31 - 014004 -10pp. doi:10.1088/0268-1242/31/1/014004.
9. H. Bandarenka, A. Dolgiy, E. Chubenko, etc. Nanostructured Metal Films Formed onto Porous Silicon Template // J. Nano Research. – 2016 – Vol. 39. – 235-255 pp.
10. Morphological feature analysis of the prospective combined gas sensitive sensor elements Nalimova S.S., Spivak Y.M., Moshnikov V.A., Pshchelko N.S., Kadi Y.S. // Book chapter Synthesis, Characterization and Modelling of Nano-Sized Structures 2016. С. 27-38.
11. Газочувствительные слои на основе фрактально-перколяционных структур. Мошников В.А., Налимова С.С., Селезнев Б.И. // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 11. С. 1535-1539.
12. Yu. Spivak. Porous Silicon as a Material for Nanocomposites and the Effect of its Parameters on the Morphology of Silver Clusters// Proc. Conf. 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EEExPolytech) – Oct. 22-23, 2018, Saint-Petersburg - 2018 – 244-248 pp. ISBN 978-1-5386-8122-0.
13. Belorus A.O., Maraeva E.V., Spivak Y.M., Moshnikov V.A. The study of porous silicon powders by capillary condensation // Journal of Physics: Conference Series. 2015. Т. 586. № 1. С. 012017.
14. 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.
15. 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 – 2012 – Vol. 135. – Is. 2–3 - 293-297 pp.
16. Yu. M. Spivak, S. V. Mjakin, V. A. Moshnikov et al. Surface Functionality Features of Porous Silicon Prepared and Treated in Different Conditions // J. of Nanomaterials. – 2016. – V. 2016. – 8 p.
17. Egorov E.V. The experimental background and the model description for the waveguide-resonance propagation of X-ray radiation through a planar narrow extended slit // Spectrochim. Acta B. 2004.V.59. p.1049-1069.
18. Лукьянченко Е.М., Егоров В.К., Руденко В.Н., Егоров Е.К. «РФА ПВО спектрометр, построенный на базе волновода-резонатора специальной конструкции», 23-я Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Вакуумная техника и технология-2016», С.-Петербург, 7-9 июня 2016г., Труды, с.91-93.
19. Электрохимическая ячейка для получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников. Пат. РФ № 122385 U1 / П. Г. Травкин, Е. Н. Соколова, Ю. М. Спивак, В. А. Мошников;; Опубл. 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.
20. Спивак Ю. М. Наноструктурированные материалы. Особенности получения и диагностики // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. 2013. Т. 6. С. 54-64.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ТОНКИХ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА INP

Е.А.ЧЕРНОВ¹, Ю.М.СПИВАК¹, В.А. ШУТАЕВ², Е.А.ГРЕБЕНЩИКОВА²

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

²Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН

Аннотация. Исследованы микроструктура и локальные электрофизические свойства фоточувствительных наноструктурированных материалов на основе соединений индия и фосфора для ИК-фотоприемников.

Ключевые слова: фосфид индия, оксид индия, оксид фосфора, атомно-силовая микроскопия, сканирующая микроскопия сопротивления растекания, локальная токовая спектроскопия, латерально-силовая микроскопия, ИК-фотоприемник, фоточувствительные материалы

Методы атомно-силовой микроскопии (АСМ), в особенности методы на основе сканирующей микроскопии сопротивления растекания (Scanning spreading resistance microscopy,

SSRM) и локальной токовой спектроскопии, эффективны для исследования наноструктурированных материалов для оптоэлектроники [1-4]. Например, в работе [1, 2] с помощью контактной атомно-силовой микроскопии при исследовании электрофизических свойств фотодиодных матриц на основе In/PbTe были обнаружены нанобласти с аномальным асимметричным характером проводимости на интерфейсе, было показано, что в процессе формирования контакта In и p-PbTe происходит перераспределение элементов в нанобластях, что способствует образованию p-n переходов в приповерхностной области полупроводника. Исследования наноструктурированных фоточувствительных поликристаллических слоев на основе PbCdSe методами контактной АСМ в комбинации с латерально-силовой микроскопией и силовой зондовой литографией позволили выявить наличие нановыделений как на поверхности, так и внутри зерен поликристаллических слоев на основе селенида свинца, легированных йодом, а также установить толщину диэлектрического оксидного покрытия зерен, что является важным при отработке технологических условий сенсibiliзирующих отжигов [3].

В настоящее время актуальной является разработка фотоприемников на основе соединений фосфида индия. Например, статьи [5-7] посвящены созданию и исследованию фотоэлектрического датчика водорода на основе диодов Шоттки с палладиевым контактом к полупроводникам типа A^3B^5 . В статье [6] рассмотрены электрические свойства структур металл-оксид-полупроводник (МОП) для структуры "Pd-анодный оксид—InP". Экспериментальные результаты по изменению фотоэдс в зависимости от влажности представляют интерес в отношении использования диодной структуры Pd—n-InP с промежуточным слоем как детектора водорода и водяных паров, действующего на фотоэлектрическом принципе регистрации [5].

Создание анодного оксида на поверхности фосфида индия может улучшить параметры фотоприемника на его основе. Но в процессе анодирования фосфида индия, в зависимости от технологических условий процесса обработки, может формироваться сложный по фазовому составу материал, от структуры и состава которого будут зависеть рабочие характеристики фотоприемника.

Поэтому целью работы является исследование локальных особенностей строения поверхности слоя анодного оксида InP методами АСМ.

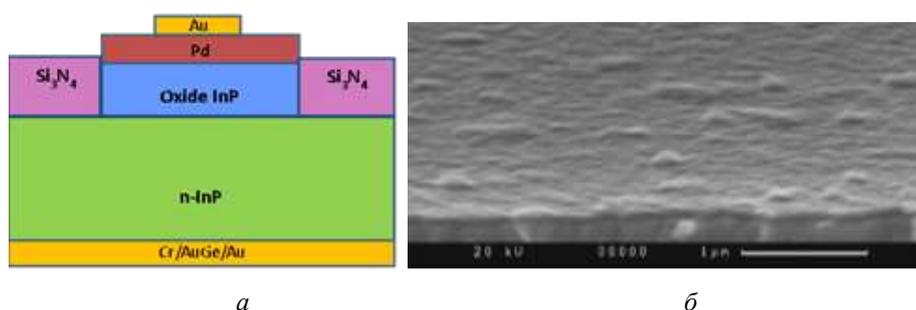


Рис.1. Схема в поперечном сечении структуры Металл-Оксид-Полупроводник (МОП) (Pd-Оксид-InP):

Исследования методами АСМ проводились с помощью зондовой нанолaborатории NTEGRA Terma (NT-MDT). Принцип его работы основан на регистрации взаимодействия острого зонда с радиусом закругления порядка десятков нанометров и поверхности исследуемого материала. Получение АСМ-изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли (кантилевера) зондового датчика [9]. Помимо исследования топографии с помощью АСМ, были также использованы метод латерально-си-

ловой микроскопии и метод сопротивления растекания. В работе были использованы проводящие зонды ScanSens (GmbH) марок HA_FM/Pt, с платиновым покрытием, высотой иглы 9-16 мкм и радиусом закругления зонда 25 нм. Типичные скорости сканирования составляли 3-4 мкм/с. Для повышения достоверности измерений проводилось исследование не менее трех точек для каждого диода (всего 9 диодов), АСМ данные анализировались на прямом и обратном проходе зонда.

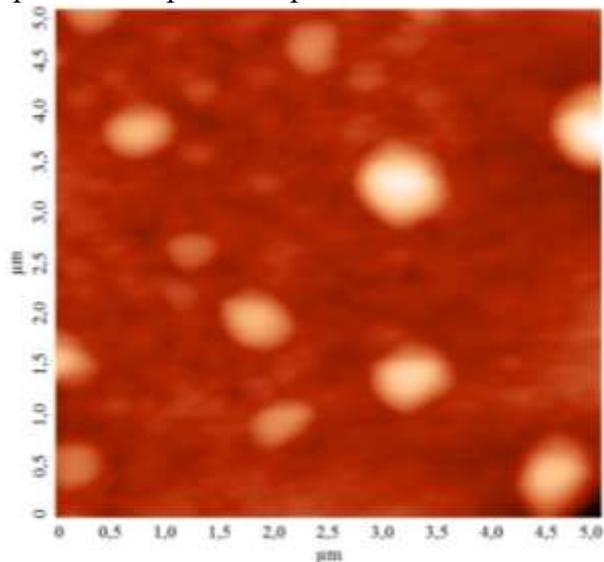


Рис.2. Рельеф исследуемого образца с выступами ($dZ=350$ нм)

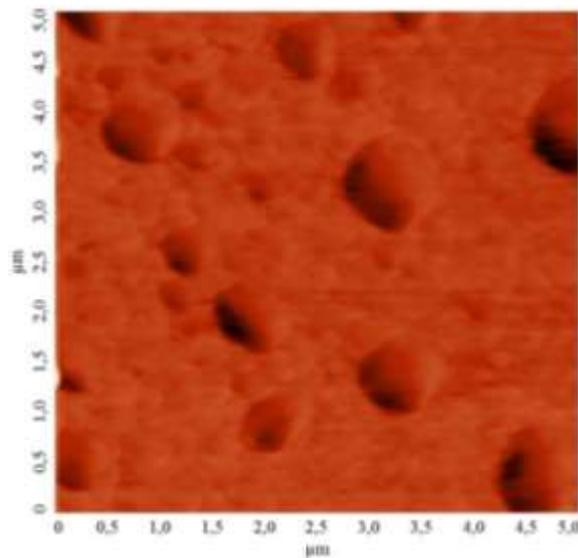


Рис.3. Карта распределения латеральных сил для поверхности, приведенной на рис. 2

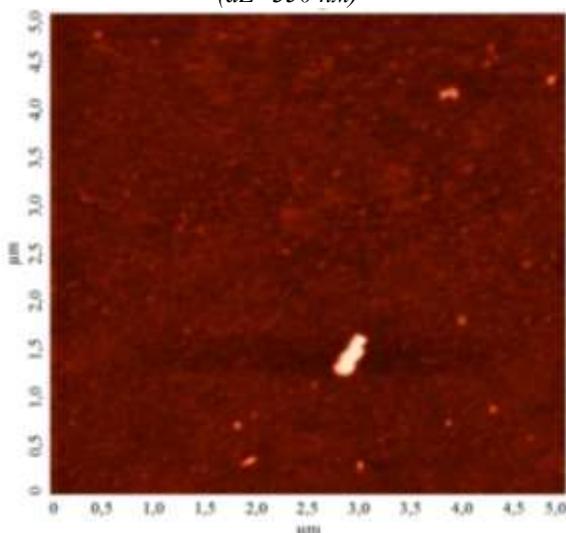


Рис.4. Рельеф исследуемого образца без выступов ($dZ=12$ нм)

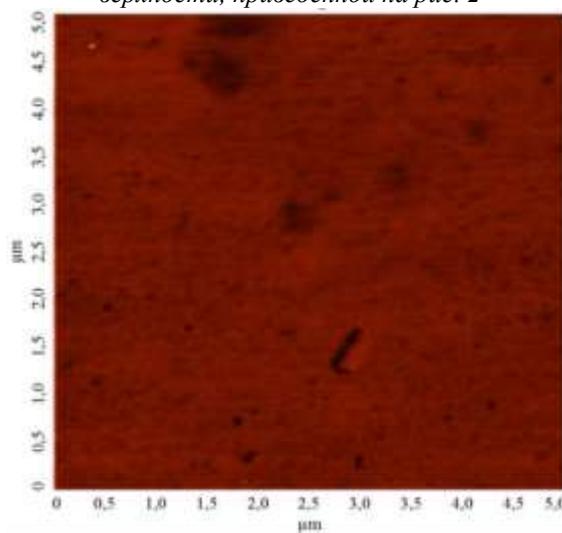


Рис.5. Карта распределения латеральных сил для поверхности, приведенной на рис. 4

Типичный вид поверхности приведен на рисунках 2 и 4 соответственно, на рисунках 3 и 5 приведены карты распределения латеральных сил. Как видно из рисунков, можно выделить два типа поверхностей: для первого характерны гладкая поверхность с размахом высот порядка 10 нм, на которой встречаются круглые выступы высотой более 300 нм, выделяются большие выступы с поверхностной концентрацией $3,6 \cdot 10^7$ см⁻² и средним диаметром 0,6 мкм и малые выступы с поверхностной концентрацией $6,4 \cdot 10^7$ см⁻² и средним диаметром 0,27 мкм, для второго типа характерна гладкость по всей поверхности с размахом высот около 12 нм. Закономерности по расположению областей 1 и 2 типа по поверхности не наблюдается.

На рисунках 2 и 3 можно видеть, что исследуемая поверхность оксида достаточно гладкая, с крупными зернами, которые, скорее всего, представляют собой нанесенные частицы палладия. На рисунках 4 и 5 крупные зерна отсутствуют.

Статистические данные, такие как размах высот, СКО, средняя шероховатость и десять точек по высоте, для сравнения приведены в таблице 1 для двух рассматриваемых типов поверхности. Из таблицы видно, что наибольшее влияние на статистические данные вносят выпуклости на гладкой поверхности для первого типа поверхности.

Таблица 1

Параметр шероховатости	Тип 1	Тип 2	Комментарий
Размах высот	398.743 нм	12.515 нм	Разница между минимумом (здесь 0 нм) и максимумом
СКО	33.295 нм	0.594 нм	-
Средняя шероховатость	202.095 нм	3.708 нм	-
Десять точек по высоте	201.133 нм	6.9296 нм	Шероховатость поверхности по выбранным 5 максимальным высотам и впадинам

Таким образом, было показано, что поверхность оксидной пленки на InP неоднородна, различные участки одного и того же образца отличаются друг от друга, их можно разделить на два типа: гладкие и гладкие с круглыми выступами: «большими» и «малыми», которые, предположительно, являются зернами палладия, определены статистические параметры поверхностей. Были определены их поверхностные концентрации и диаметры: для «больших» $3,6 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ и $\approx 600 \text{ нм}$, для «малых» $6,4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ и $\approx 270 \text{ нм}$, соответственно. Также в работе обсуждаются результаты измерений локальных ВАХ исследуемой структуры.

Список литературы

1. Канагеева Ю. М., Мошников В. А., Arnold M., Zogg H., Felder F., Rahim M. Электрофизические свойства фотодиодов на основе эпитаксиальных слоёв для среднего ИК-диапазона // Вакуумная техника и технология. 2008. – Е. 18. – № 1. – С. 3–8.
2. Канагеева Ю. М., Мошников В. А. Исследование свойств матриц на основе In/PbTe методами атомно-силовой микроскопии с помощью специальной системы наноконтактов. // Вакуумная техника и технология. 2008. – Т. 18. – № 2. – С. 87–94.
3. Спивак Ю.М., Мошников В.А. Особенности строения фоточувствительных поликристаллических слоев сетчатого типа на основе PdCdSe(I) // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – №1. – С. 97-102.
4. Лашкова Н.А., Пермяков Н.В., Максимов А.И., Спивак Ю.М., Мошников В.А. Анализ локальных областей полупроводниковых нанообъектов методом туннельной атомно-силовой микроскопии // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2015 –№1(213) – С. 31-42.
5. Ковалевская Г.Г., Маринова А.М., Слободчиков С.В. Фотоэдс структур Pd-n-InP с промежуточным слоем в атмосфере водорода или водяных паров // Журнал технической физики. – 1989. – Т. 59. – Вып. 11. – С. 155-158.
6. Гребенщикова Е.А., Евстропов В.В., Ильинская Н.Д., Мельников Ю.С., Серебренникова О.Ю., Сидоров В.Г., Шерстнёв В.В., Яковлев Ю.П. Электрические свойства структур Pd-оксид-InP // Физика и техника полупроводников – 2015. – Т. 49. – Вып. 3. – С. 376-378.
7. Тихов С.В., Шоболов Е.Л., Подольский В.В., Левичев С.Б. Влияние водорода на фотоэлектрические свойства диодов Шоттки палладий/анодный окисел/арсенид галлия // ЖТФ. – 2003. – Т. 73., вып. 2. – 87-92 с.
8. Korotchenkov G.S., Bejan N.P. Correlation between chemical composition of transitional layer and electrical properties of Me-n-InP Schottky barriers// IEEE – 1998 – p.301-304.
9. Мошников В.А., Спивак Ю.М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2009. 80 с.

УГЛЕРОДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ- НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В БИМЕДИЦИНЕ

М.С. Зятькова¹, М.С. ИСТОМИНА^{1,2}, Д.В. КОРОЛЕВ²

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

²*ФГБУ "НМИЦ им. В.А. Алмазова" Минздрава России*

Аннотация: Углеродные квантовые точки (CQDs), которые обычно представляют собой небольшие углеродные наночастицы (размером менее 10 нм) с различными уникальными свойствами, находят широкое применение во всем большем количестве областей в последние несколько лет. В данной работе внимание уделяется методам их синтеза и характеристикам оптическими методами для применения в биомедицине.

Ключевые слова: углеродные квантовые точки, гидротермальный синтез

Наноматериалы и наноструктуры – важнейшие составляющие развития науки настоящего и будущего [1]. Применение нанобъектов как биомаркеров и носителей лекарств в биомедицине рассмотрено в [2,3]. Результаты предыдущих исследований авторов по данной тематике представлены в работах [4-7]. Особенностью запланированных исследований является получение и применение углеродных квантовых точек (CQDs). Сведения о современных углеродных наноматериалах обобщены в книгах [8,9], входящих в перечень основной литературы при обучении в магистратуре. Но CQDs – новый наноматериал, сведения о котором еще не включены в учебные пособия.

Таким образом данная работа имеет не только научно-практический интерес, но и рассматривается как источник пополнения сведений об CQDs для расширения разделов пособия.

Углеродные наноструктуры вызывают большой интерес из-за своих уникальных свойств: регулируемая фотолюминесценция, хорошая растворимость в воде, низкая токсичность, низкая стоимость, светостойкость и химическая стабильность. В частности, квантовый эффект в углероде чрезвычайно важен как фундаментально, так и технологически. Углеродные наночастицы, имеющие размеры менее 10 нм, демонстрируют довольно сильную фотолюминесценцию, возникающую из-за квантоворазмерных эффектов в настоящее время углеродные квантовые точки, еще остаются дефицитным материалом [10].

В течение последнего десятилетия было предложено несколько способов для получения углеродных квантовых точек (таблица 1).

В нашем исследовании использовался метод гидротермальной обработки. Обработка проводилась в стальном миниавтоклаве (реактор гидротермального синтеза), снабженном тефлоновым вкладышем. В реактор помещали 15 мл водного раствора и нагревали до заданной температуры в течение определенного времени. Типичные температурно-временные режимы для разных использованных материалов приведены в Таблице 2.

Далее реактор охлаждали до комнатной температуры и вскрывали. Полученную реакционную смесь помещали в пробирку и отделяли центрифугированием. Близкие методики ранее были использованы в работе [10].

Таблица 1.

Особенности различных синтетических методов, используемых для синтеза углеродных квантовых точек

Метод синтеза	Преимущества	Недостатки
Химическая абляция	Самые доступные, различные источники	Суровые условия, резкие процессы, многоступенчатый, плохой контроль размеров
Электрохимическая карбонизация	Размер и наноструктура являются контролируемыми, стабильными, одношаговыми	Несколько предшественников малых молекул
Лазерная абляция	Быстрое, эффективное, настраиваемое состояние поверхности	Низкий квантовый выход, плохой контроль размеров, необходима модификация
Микроволновое облучение	Быстрый, масштабируемый, экономичный, экологичный	Сложности контроля размеров
Гидротермальная обработка	Экономичный, экологичный, нетоксичный	Сложности контроля размеров

Таблица 2.

Результаты эксперимента

Материал	Описание процесса	Результат
Глюкоза	Для получения раствора использовался 2,7 г глюкозы, разбавленной в дистиллированной воде. Процесс протекал в течение 15 часов при температуре 170°C.	Окраска полученного продукта светло-коричневого цвета.
Сахароза	Для получения раствора использовался 2,565 г сахарозы, разбавленной в дистиллированной воде. Процесс протекал в течение 4,5 часов при температуре 190°C.	Окраска полученного раствора темно-коричневого цвета.
Крахмал	Для получения раствора использовался 1,215 г крахмала, разбавленного в дистиллированной воде. Процесс протекал в течение 4,5 часов при температуре 180°C.	Окраска полученной смеси яркооранжевого цвета.

С помощью метода координационного светорассеяния были получены примерные размеры продуктов осаждения. В случае глюкозы диаметр частиц достигает 0,4 мкм, сахарозы – 0,077 мкм, крахмала – 45,6 мкм. Получение таких крупных агрегатов может быть объяснено тем, что в методе гидротермального синтеза УНТ одновременно протекают конкурирующие реакции гидролиза, дегидратации, декарбоксилирования и т.д. Это затрудняет изучение фундаментальных закономерностей процесса, а также оптимизации условий получения углеродных квантовых точек.

Как известно, жидкая фаза, остающаяся после того, как нерастворимые вещества осаждаются в процессе центрифугирования или осаждения, называется супернатантом и содержит неосажденные нанобъекты, включая CQDs.

Супернатант был охарактеризован методами спектроскопии поглощения (рисунок 1) и флуоресценции (рисунок 2).

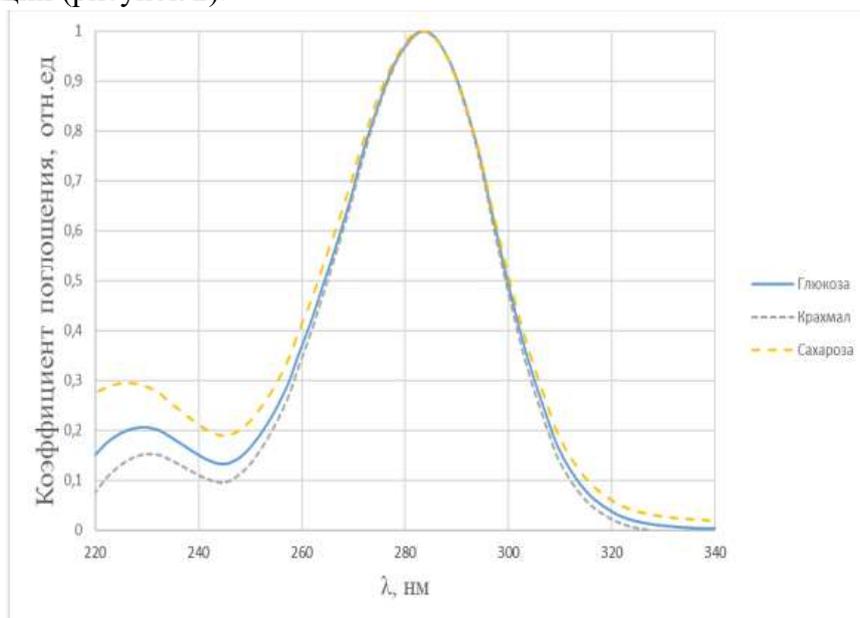


Рис.1. Спектр поглощения углеродных квантовых точек (сплошная линия – глюкоза, точечная линия – крахмал, пунктирная линия – сахароза)

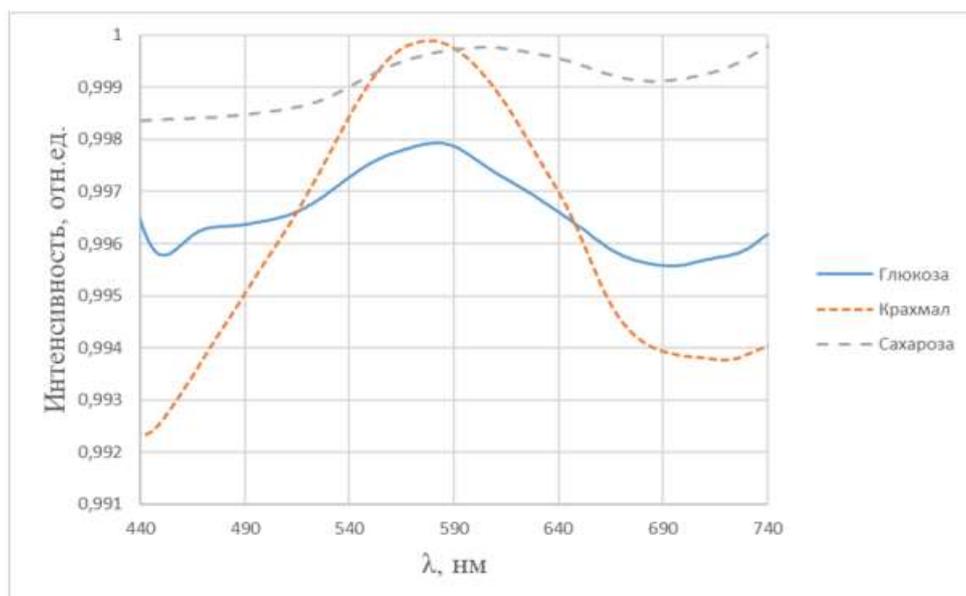


Рис.2. – Спектр флуоресценции углеродных квантовых точек (сплошная линия – глюкоза, пунктирная линия – сахароза, точечная линия – крахмал)

Данные рис. 1 показывают, что изученные образцы заметно поглощают излучение длинной волны до 340 нм. Пик поглощения во всех трех экспериментах фиксировался в районе 284 нм. Спектры поглощения были зарегистрированы для образцов с концентрацией в 500 раз ниже, чем в случае изучения флуоресценции (рис.2). Это должно приводить к поглощению значительной части испускаемого излучения самим образцом. Кроме того, слишком высокая концентрация поглощающего вещества может приводить к запределению интенсивности флуоресценции при фиксированной интенсивности возбуждающего излучения. Эти эффекты должны быть наименее выражены для низких концентраций супернатанта.

Данные рис. 2 показывают, что при разбавлении в 100 раз супернатантов регистрировалась флуоресценция в диапазоне 555 нм – 600 нм.

Из результатов полученных данных следует, что супернатанты содержат нанобъекты, и могут применяться в биомедицине в качестве биосенсоров. Такие биосенсоры могут быть использованы для визуального мониторинга глюкозы, фосфатов, рН и нуклеиновой кислоты. QDs используются в качестве эффективной флуоресцентной сенсорной платформы для обнаружения нуклеиновых кислот [10].

Список литературы

1. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы/ Под ред. В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. М.: Физматлит. 2006
2. Наночастицы, наносистемы и их применение Часть 1 Коллоидные квантовые точки /под ред. В. А. Мошников, О. А. Александровой. Уфа: НИЦ «Аэтерна», 2015
3. Исследование, технология и использование нанопористых носителей в медицине /под ред. Шевченко В.Я., Киселева О.И., Соколова В.Н. СПб.: Химия, 2015
4. Истомина М.С. Количественный флуоресцентный и люминесцентный молекулярный имиджинг биологических тканей / В сб.: Труды 72-я Всеросс. научно-техн. конф., посвященной Дню радио СПб.: 2017. С. 389-390.
5. Получение и модификация коллоидных квантовых точек системы AgInS₂/ZnS для тераностики /Истомина М.С., Мазинг Д.С., Александрова О.А. и др. //Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2018. Т. 18. №1. С. 146-149.
6. ZAIS-based colloidal QDs as fluorescent labels for theranostics: physical properties, biodistribution and biocompatibility / Istomina Ms., Pechnikova Na., Korolev D.V. et.al.//Bulletin of Russian State Medical University. 2018. № 6. С. 94-101.
7. Наночастицы, наносистемы и их применение Ч. 2 Углеродные и родственные слоистые материалы для современной нанoeлектроники /под ред. В. А. Мошников, О. А. Александровой. Уфа: НИЦ «Аэтерна», 2016
8. Александрова О.А., Давыдов С.Ю., Мошников В.А. Физика и химия материалов оптоэлектроники и углеродной нанoeлектроники: уч.пособие-СПб.: Изд-во СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 2017.
9. Youfu Wang and Aiguo Hu. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications//J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 6921
10. Карпушкин Е.А., Харочкина Е.С., Ярчук А.Р., Галлямов М.О., Сергеев В.Г. Гидротермальные превращения аскорбиновой кислоты// Журнал общей химии. 2017. Т. 87. Вып. 12

ННБ VII, Санкт-Петербург, 16 – 18 мая 2019

Сборник материалов
VII Научно-практической конференции с международным участием
«НАУКА НАСТОЯЩЕГО И БУДУЩЕГО»
для студентов, аспирантов и молодых ученых
состоявшейся 16-18 мая 2019г.
в г.Санкт-Петербурге
Том III