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

IX НАУЧНО- ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

«НАУКА НАСТОЯЩЕГО И БУДУЩЕГО»

ДЛЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Сборник материалов конференции

13 – 15 мая 2021

Том I

Санкт-Петербург
2021

УДК 001.2

IX НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «НАУКА НАСТОЯЩЕГО И БУДУЩЕГО» ДЛЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ. Том 1. Сборник материалов конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2021. 326 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

- Радиотехнические и телекоммуникационные системы
- Цифровая и телекоммуникационная электроника
- Электропривод, автоматика и энергосбережение
- Информатика и управление в технических системах и ВТ
- Системный анализ и информационная безопасность
- Прикладная математика и программная инженерия
- Алгоритмическая математика
- Механотроника и робототехника
- Электроника, нанотехнологии и наноматериалы
- Приборостроение
- Биомедицинская инженерия
- Лингвистика и межкультурная коммуникация
- Управление качеством
- Инноватика

Сборник материалов содержит доклады, представленные на IX Научно-практической конференции с международным участием «Наука настоящего и будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых, состоявшейся 13 – 15 мая 2021 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, НАНОЭЛЕКТРОНИКА И НАНОМАТЕРИАЛЫ 12

Изучение методов синтеза металлов на поверхности пористого анодного оксида алюминия 12

Амшаринский Д.А., Муратова Е.Н.

Разработка блока управления высоковакуумной ступени откачной системы стенда контроля начальных стадий роста тонких плёнок 15

Андреасян О.Г., Лапшин Д.М.

Синтез гетероструктурных наночастиц на основе оксида цинка для фотокатализа 18

Аникина М. А., Иванова С.А., Максимов А.И.

Исследование оксидных наногетероструктур для адсорбционных газовых сенсоров 22

Аубекеров К., Сергеенко Р., Налимова С.С.

Исследование морфологии поверхности монокристаллического карбида кремния методом атомно-силовой микроскопии 25

Басараб В., Кондратьев В. А.

Особенности получения полых и пористых наносфер и их применения 28

Безверхний В.П.

Влияние потока рабочего газа на критическую температуру сверхпроводящих пленок WSi 32

Михайлова И.В., Богачев М.А.

Материалы и методы изготовления микрофлюидных чипов 36

Богданова М.В.

Разработка технологии создания пористых кремниевых наностержней с серебряными наноточками 39

Гагарина А. Ю., Богословская Л.С., Новикова К. Н.

Гидротермальный синтез наноструктурированных алюмосиликатов различной морфологии 42

Василенко Н.М.

Электрокаталитические свойства ультрадисперсных частиц серебра в электрогидрировании органических соединений 45

Висурханова Я.А. Соболева Е.А., Иванова Н.М.

Плёнки анодированного оксида алюминия 49

Ануфриев И. Е., Гаврилов К. А., Кривицкий В. В., Муратова Е.Н.

Микрофлюидные технологии, синтез нанообъектов для тераностики 53

Джураева Е.Н., Лазарева Е.О., Королев Д.В

Управление регулятором расхода газа по протоколу «MODBUS RTU» для напуска рабочего газа при проведении плазменной очистки на установке MPC One 56

Ежова П.А., Васильев Д.Д.

Создание компактного погружного флуориметра 59

Загорский Г. А., Горяинов В. С.

Разработка и изготовление микрофлюидного чипа для объектов нанотераностики 62

Заугрин Н.С, Лазарева Е.О., Королев Д.В.

Изучение оптических и структурных свойств GaAs/Si(100) гетероструктуры полученной на податливой Si(100) подложке с использованием AlGaAs сверхрешетки в качестве буферного слоя 64

Золотухин Д.С., Леньшин А.С., Голощапов Д.Л., Арсеньтев И.Н., Середин П.В.

Синтез гетероструктуры ZnO/Ag_2O для фотокатализа 66

Иванова С.А., Аникина М.А., Максимов А.И

Исследование электрической проводимости островковых тонких пленок алюминия 69

Гуляева П.С., Исаева А.А., Попков М.Г

Влияние технологических условий получения на параметры наночастиц пористого кремния для адресной доставки лекарств 73

Исаченко А.Д.

Исследование спектров фотолюминесценции кремния в структуре $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y/Si$, выращенной методом молекулярно-лучевой эпитаксии 76

Караборчев А.А., Фирсов Д.Д., Коляда Д.В., Тимофеев В.А., Комков О.С.

Обзор синтеза наностержней zno, выращенных химическим путем на пористой кремниевой подложке 80

Кемелбекова А.Е.

Особенности органических полевых транзисторов на основе хлорофилла в качестве полупроводникового компонента 83

Костылев Г.А., Фролова В.А., Севостьянов Е.Н.

Гидротермальный синтез углеродных квантовых точек и исследование их характеристик для оптоэлектронного применения 85

Крюков Р. С., Истомина М. С.

Создание и исследование тонких пленок кристаллической структуры перовскит FAMACs 88

Кузьмина У.А., Дегтерев А.Э., Политыко С.В.

Исследование морфологии поверхности монокристаллического алмаза после обработки ионно-лучевым травлением 91

Кукушкина Л.А., Соломникова А.В.

Синтез наночастиц ферритов и феррит-гранатов гадолиния с флуоресцентной меткой и исследование их естественного биораспределения 94

Лазарева Д.В., Королев Д.В., Шульмейстер Г.А., Истомина М.С[1]

Основные тенденции создания композитных 3d-скаффолдов на основе поликапролактона и гидроксиапатита 98

Лебедева А.И., Мараева Е.В.

Структура икосаэдрических квазикристаллов 101

Мадисон П.А.

Корреляционные зависимости в рфэ-спектрах наноструктур на основе оксида цинка, синтезированных в рамках адаптированной для гибкой электроники золь-гель технологии 103

Малкин А.А., Аверин И.А., Пронин И.А. Карманов А.А

LCM – based on nanocomposites for cathode materials in fuel cells 106

Mamanazirov J.I. 1, Ibodullayev S.A., Ruzimuradov O.N., Mamatkulov

Исследование оптических свойств микродискового лазера со сферической наноантенной Si 109

Мельниченко И.А.·, Крыжановская Н.В., Пидгайко Д. А., Школдин В. А., Логунов Л.С., Богданов А. А.

Отработка технологических режимов искрового спекания пористого кремния 113

Мирошниченко О. В., Травкин П.Г., Спивак Ю.М.

синтез и свойства полупроводникового транспортного слоя на основе диоксида титана для перовскитных фотовольтаических ячеек 117

Врублевский И.А., Тучковский А.К., Лушпа Н.В., Муратова Е.Н.

Наука настоящего и будущего: 2d материалы и ван-дер-ваальсовы гетероструктуры 120

Налимова С.С.

Синтез липосомальных препаратов для применения в системах тераностики 124

Никифоров А.И., Королев Д.В., Шульмейстер Г.А.

Определение состава и пористости многослойного пористого кремния рентгеновскими методами 127

Леньшин А.С., Пешков Я.А., Величко К.Е., Канныкин С.В.

Разработка тест-системы на углеродных квантовых точках 130

Подковырина Е.В., Истомина М.С., Королёв Д.В.

Создание и исследование тонких пленок кристаллической структуры перовскит $MAPbBr_3$ 133

Политыко С.В, Кузьмина У.А., Дегтерев А.Э.

Перспективы применения каротиноидов в качестве полупроводников для органических полевых транзисторов 136

Пров К.А., Антонова Я.А., Серков А.В.

Синтез и исследование наноструктур системы ZN-SN-O для полупроводниковых адсорбционных газовых сенсоров 139

Пунегова К.Н., Налимова С.С.

Разработка агрегативно и седиментационно устойчивых суспензий оксидов титана для электрофоретических дисплеев 142

Ращеня Р.П., Коваленко А.С., Николаев А.М., Шилова О.А.

Моделирование агрегации металлических наночастиц 145

Реутов Ю.С., Никонова В.А.

Атомно-молекулярный дизайн наноструктур оксида цинка 150

Рябко А.А. Мошников В.А.

особенности электростатических полей в микро- и наноразмерных межэлектродных промежутках 153

Жуков В.А., Пщелко Н.С., Рябцев А.С.

Анализ свойств Композиционных материалов на основе пористого кремния 157

Сайфулина А.Р. *157*

Особенности локальной адсорбции индикаторов на поверхности пористого кремния методами атомной силовой микроскопии 160

Самсонов В.А., Спивак Ю.М.

Влияние параметров наноконтейнеров пористого кремния на взаимодействие с лекарственными субстанциями 164

Скипин И.В.

Разработка автоэмиссионных электродов на основе наноматериалов нового типа для увеличения разрешающей способности электронно-зондовых систем 168

Смердов Р.С., Спивак Ю.М., Мустафаев А.С.

исследование электронных и фононных свойст графена методом компьютерного моделирования 171

Сысоев Е.И., Арсентьев М.Ю.

Исследование максимального расстояния распространения электромагнитного поля в пространстве, влияющего на проведение измерений при помощи копланарной линии передачи 174

Тестов И.О., Кириллов О.С.

Наноструктурирование поверхности ito контактов и сенсибилизация жк-мезофазы 177

Тойкка А.С., Гладышева И.А, Ломова Л.С., Каманина Н.В.

Мастер-штамп мягкой литографии для изготовления полимерных планарных оптических волноводов 181

Фокина Н.А., Радзиевская Т.А.

Влияние температуры синтеза нанопорошков диоксида титана на их фотокаталитическую активность 185

Фролов А.А., Коваленко А.С., Николаев А.М., Шилова О.А.

Спектроскопия импеданса пористых материалов с инкорпорированными наночастицами 189

Халугарова К.

Fabrication of anodic aluminum oxide films 192

Khamidov A.M., Nurmanov S.E., Ruzimuradov O.N.

Проект «ВОДОЕМЫ–2020»: исследование оптических свойств природных вод Санкт-петербурга и ленинградской области 193

Хасенова М., Антоненко К. Г., Горяинов В. С.

Система распознавания привнесенных Технологических дефектов на поверхности кристаллов диодов Шоттки 197

Чернов А.П.

Особенности формирования оксидных фаз метод ом локального анодного оксиления ... 200

Чернов Е.А.

Создание и исследование тонких пленок кристаллической структуры перовскит $FAPbI_3$ 204

Черняева К., Калдаров Б., Дегтерев А.Э.

Моделирование электромагнитного поля в рабочем зазоре с магнитореологической жидкостью 206

Шагимуратова А.К., Севрюкова О.А.

Микроволновый синтез и исследование углеродных квантовых точек для внедрения в матрицы пористого кремния 209

Шеметюк А.Л., Истомина М.С.

Синтез магнитных наночастиц с оболочкой из полимолочной кислоты конъюгированной с флуоресцентным красителем 213

Шкирман К.И., Королев Д. В., Шульмейстер Г. А., Истомина М. С.

Конъюгация наночастиц коллоидного серебра и антибиотиков 216

М.В. Шумило, Д.В. Королев,Г.А. Шульмейстер

Разработки новых материалов и их влияние на развитие современной оптотехники 220

Гатауллин Д.Р., Юрпалов И.Ю.

Особенности Дзета-потенциала частиц пористого кремния по данным динамического рассеянии света 223

Сатторов М., Шумило М

ПРИБОРОСТРОЕНИЕ 227

System for hole correction in 3D scanning procedures 227

Badillo P.D., Kuleshov D.S., Parfenov V.A., Samokish M.S., Shchegoleva N.L.

Исследование остаточного момента на основание космического аппарата при перенацеливании 230

Белан И.М.

Разработка алгоритма детектирования волнообразных дефектов железнодорожного полотна и определения их основных характеристик 234

Белов И.В.

Использование геоинформационных технологий при проектировании дорог и троп для экологического туризма 238

Брызгало В.С., Орлова Н.В.

LED сфера 241

Готовцева В.В.

Влияние излучения полупроводниковых светодиодов на рост и развитие ростков моркови 243

Губина А.А., Левин Е.В., Романович М.М.

Проектирование приборов контроля влажности биомассы 246

Каландаров П.И., Абдуллаев Х.Х.

Исследование влияния импульсного излучения синего и красного диапазонов спектра на РОСТ LACTUCA SATIVA L. 250

Левин Е.В., Красносельских Д.А., Романович М.М.

Исследование характеристик малогабаритной системы контроля положения буксируемых объектов морской техники в условиях эксплуатации 254

Мозоль А.М.

Имитационное моделирование при создании виртуальных лабораторных практикумов для учебных дисциплин направления «Приборостроение» 258

Орлов Н.О.

Исследование параметров математической модели микроэлектромеханического преобразователя угловой скорости 262

Салогуб М.В.

Применение гис-технологий при анализе загрязнения атмосферы выхлопными газами автомобилей 265

Саранцева В. А., Орлова Н. В.

Метод послойного построения моделей для микрогироскопов на поверхностных акустических волнах 268

Сорвина М.А.

Стенд для проверки импульсного лазерного дальномера 272

Усков Е.Д.

Моделирования процесса распространения изгибных колебаний в пластинах с плавным уменьшением толщины 276

Соловьева А.Д.

БИОМЕДИЦИНСКАЯ ИНЖЕНЕРИЯ 280

Analysis of long-term breathing monitoring systems during sleep 280

Teroeva Y.· Anaghem Ibrahem

Автоматизированная система поддержки принятия врачебных решений врача сурдолога 284

Гапаненок А.Е.

Разработка мобильного приложения на системе ANDROID для наблюдения обострений бронхиальной астмы 288

Загитова Ю.Д.

Внедрение разработки веб-приложения для удаленного мониторинга диеты и физической активности в клиническую практику 291

Исаков А.О., Пустозеров Е.А.

Анализ математической модели поведения фотоплетизмографического сигнала, снятого одновременно с двух точек организма 295

Кравцова М.А.

Психодиагностика респондентов дошкольного возраста 300

Курякова Е.А.

Влияние биорастворов глюкозы на свойства пористого кремния 303

Ганичкина К.А., Латухина Н.В., Львова О.А.

Разработка программно-аппаратного комплекса регистрации и обработки электроэнцефалографических сигналов для систем с нейробиоуправлением 305

Марсаль Г.О., Анисимов А.А.

Разработка аппаратного модуля холтеровского кардиографа 309

Маюнов Я.М., Алексеева М.И.

Исследование влияния технологических параметров плазменного травления эпоксидной смолы 313

Севрюгина Е. А., Семочкин А. И., Мальцев В. С.

Программный комплекс для контроля технического состояния электрохирургического высокочастотного аппарата.....316

Сметанин А.С.

ЛИНГВИСТИКА И МЕЖКУЛЬТУРНАЯ КОММУНИКАЦИЯ 321

Лингвистика сегодня и завтра.....321

Преображенская О.А

Динамика исследования языков без грамматической категории времени и влияния данной структурной особенности на восприятие окружающего мира 323

Маврин Д.И.

ЭЛЕКТРОНИКА, НАНОЭЛЕКТРОНИКА И НАНОМАТЕРИАЛЫ

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Амшаринский Д.А., Муратова Е.Н.

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

Аннотация. В статье рассматриваются методы синтеза металлов в пористой структуре анодного оксида алюминия. Описаны параметры, влияющие на микроструктуру анодного оксида алюминия. Представлено описание термического напыления германия на пористую плёнку оксида алюминия с заданными параметрами. Так же рассмотрен метод электрохимического осаждения металла в нанопористую плёнку АОА на подложке из Al.

Ключевые слова: пористый анодный оксид алюминия, наноструктура, синтез.

Введение

Наноматериалы широко применяются во многих отраслях химии, физики, электронике, биомедицине [1, 2]. Наноструктурированные материалы, включая металлические и полупроводниковые нанорешётки, за счёт своих уникальных механических, магнитных, оптических, термоэлектрических и других свойств являются основными в технологии изготовления твердотельных приборов, широко используемых в различных областях науки и техники [1, 2]. Изготовленные наноструктуры могут быть использованы в магнитных запоминающих устройствах высокой плотности, одноэлектронных устройствах, наноэлектродах для прямого газофазного осаждения наночастиц и оптических средах [3]. За счет своей высокоупорядоченной структуры пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) может быть использован в качестве тест-объектов для экспресс-диагностики состояния зонда сканирующей зондовой микроскопии[7].

Одним из методов получения тонких плёнок является термическое распыление материалов в высоком вакууме. При соответствующем подборе технологических режимов данным методом удается получать нанокомпозиты, представляющие собой упорядоченно расположенные наноструктуры полупроводника в диэлектрической матрице. В качестве матриц для создания упорядоченных наноструктур полупроводников возможно использование репликации структуры анодного оксида алюминия. Для напыления германия методом сверхвысоковакуумного напыления на базе многофункциональной установки LAS-2000 (RIBER, Франция), которая оснащена Оже-спектрометром, сканирующим туннельным микроскопом (СТМ), приставкой дифракции медленных электронов (ДМЭ), использовалась камера сверхвысоковакуумного (10^{-5} – 10^{-7} Па) напыления [4].

Помимо описанного выше, существуют различные методы синтеза металлов на поверхности ПАОА. Например, наночастицы никеля получают электрохимическим осаждением Ni в поры Al_2O_3 в потенциостатическом режиме из водного раствора, содержащего $NiSO_4$, $NiCl_2$ и H_3BO_3, pH=4,2. Данный подход, в отличие от методов пропитки с последующей химической модификацией, позволяет варьировать количество осаждаемой фазы, зависящее от времени осаждения, что дает возможность получать нанокомпозиты с заданными свойствами [5].

Параметры, влияющие на микроструктуру анодного оксида алюминия.

Установлено, что на микроструктуру ПАОА [4] влияют следующие параметры анодирования: напряжение, от которого зависят расстояние между центрами пор и толщина барьерного слоя; pH электролита, влияющее на внутренний диаметр пор; температура анодирования, определяющая скорость растворения оксида алюминия (есть необходимость поддерживать низкую температуру); чистота исходной подложки (>99,99%) – основа для получения высокоупорядоченной структуры. Так же установлено [6], что для получения конструктивных элементов электронных устройств с повышенными изоляционными свойствами предпочтительнее использовать растворы с преобладанием менее агрессивной лимонной кислоты. Показано, что кинетические торможения целевого анодного процесса окисления алюминия приводят к повышению плотности барьерного оксида при сохранении скорости роста основного пористого слоя Al_2O_3.

Синтез наноструктур Ge на пористых пленках Al_2O_3.

В работе [4] синтез германия проводился методом термического испарения порошка германия на пористые пленки оксида алюминия (диаметр пор – 75 нм, толщина пластины – 30 мкм), представляющий собой пленки круглой формы диаметром 20 мм, фиксировался углероднымскотчем на подложки из кремния или ситалла стандартного (64×48 мм) размера.

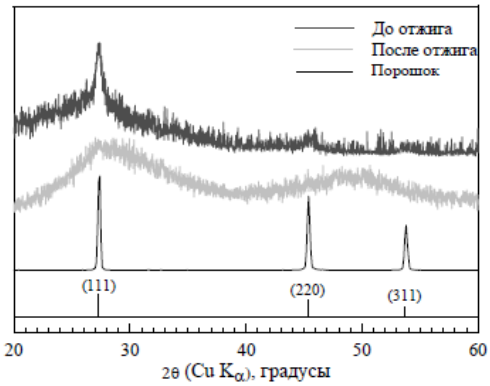


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов наноструктур Ge в матрицах пористого оксида алюминия до и послеотжига при температуре 350°C в течение3,5 часов в атмосфере аргона в сравнении с дифрактограммой порошка Ge

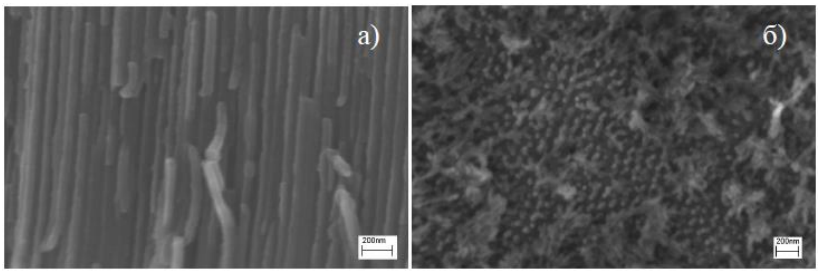


Рисунок 2. СЭМ-изображения массива упорядоченно расположенных нитей (а) и наноточек с нитями (б) германия (диаметр пор матрицы – 75 нм)

Пластины закреплялись на держателе образцов. Напыление германия проводилось при температуре конденсации 100°C. Одновременно было получено два образца, один из которых был отожжен при температуре 350°C втечение 3,5 часов в атмосфере аргона.

На рисунке 1 приведены дифрактограммы образцов в сравнении с дифрактограммой порошка материала. В результате напыления порошка материала получаются наноструктуры в аморфном состоянии, кристаллизующиеся после отжига.

На рисунке 2 СЭМ-изображения массива упорядоченно расположенных нитей (а) и наноточек с нитями (б) германия. Изображения получены после удаления пористой пленки оксида алюминия. Видно, что нити диаметром около 75 нм (рис. 2 а) расположены параллельно друг другу, а наноточки и нити (рис. 2 б) имеют пространственную периодичность около 50 нм.

Осаждение в нанопористую плёнку ПАОА на подложке из Al.

Барьерный слой является диэлектриком, но при использовании пленок ПАОА с тонким барьерным слоем и особых параметров электрохимического осаждения металлов можно добиться заполнения пор металлами. Уменьшить толщину барьерного слоя (но не удалить его совсем, так как полное удаление барьерного слоя нарушит структурное совершенство пленки ПАОА) можно с помощью процесса постанодизации, заключающегося в химическом подтравливании пористой плёнки Al_2O_3. Схематически процесс показан на рисунке 3. Также барьерный слой можно уменьшить путём снижения плотности тока до 1 мА/см^2 при формировании плёнки ПАОА [8].

Рисунок 3. Изготовление металлических нанопроводов с использованием пленки ПАОА на поверхности Al. ***А*** *— частичное уменьшение толщины барьерного слоя с помощью ~5% раствора H_3PO_4 при 50 °С.* ***Б*** *— заполнение металлом (переменный ток) [8].*

Для электрохимического осаждения металла в этом случае применяется только переменный ток частотой в несколько сотен герц с высоким (для электроосаждения) напряжением от 10 до 25 В, так как существуют остатки барьерного слоя.

Заключение

В работе исследованы методы синтеза металлов на поверхности ПАОА. Описано осаждение германия в пористый слой методом термического испарения порошка. Можно сделать вывод о том, что расположение полученных нитей и точек, а также их диаметр аналогичны диаметру и расположению каналов в пленках ПАОА, что указывает на репликацию германием структуры темплата. Наноразмерные точки образуются при «обрыве» нанонитей во время удаления матрицы, что требует особой осторожности при травлении. Основным преимуществом метода электрохимического осаждения является возможность заполнения тонких слоёв плёнок ПАОА с диаметром пор менее 20 нм; также, по сравнению с методом заполнения отделённой плёнки ПАОА. Этот метод менее трудоёмок с технологической точки зрения. Недостатки метода заключаются в невозможности изготовить на основе заполненной металлом матрицы ПАОА свободно стоящих нанопроводов (путем удаления стенок Al_2O_3) и в невозможности расширить поры (так как при расширении пор произойдет отслоение пленки ПАОА).

Список литературы

1. Martin Ch. R. Nanomaterials: A Membrane – Based Synthetic Approach // Science. 1994 V. 266 23 december. 1994 P. 1961–1965;

2. Whitney T.M., Jiang J. S., Searson P.C., Chein C.L. Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowires // Science. 1993 V. 261 3 September. P. 1316–1319;
3 A.N. Belov, S.A. Gavrilov, V.I. Shevyakov, E.N. Redichev, Pulse delectro deposition of metals into porous anodic alumina, Volume 102, 2011, p.219;
4. А.И. Чувакин, Р.Г. Валеев, А.Н. Бельтюков, Физика и химия наноматериалов, Вып.2, 2011, стр.3-7;
5. Горожанкин Д.Ф., Елисеев А.А., Напольский К.С., Лукашин А.В., КнотькоА.В., Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Гернерт П., Третьяков Ю.Д. Получение и свойства наночастиц оксидов железа в матрице мезопористого диоксида кремния, ДАН, 2004,т.396, N6, с. 1-4;
6. Н.В. Богомазова, Е.В. Остапенко, И.М. Андрухович, Химия и технология неорганических веществ, 2012, стр.26;
7. K.S. Napolskii, I.V. Roslyakov, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, V.A. Lebedev, D.M. Itkis, Yu.D. Tretyakov, Calibration gratings based on self-assembled anodic alumina porous films, 2009;
8 А. В. Атращенко, А. А. Красилин, И. С. Кучук, Е. М. Арысланова, С. А. Чивилихин, П. А. Белов, Электрохимические методы синтеза гиперболических метаматериалов, 2012, стр.41-42.

РАЗРАБОТКА БЛОКА УПРАВЛЕНИЯ ВЫСОКОВАКУУМНОЙ СТУПЕНИ ОТКАЧНОЙ СИСТЕМЫ СТЕНДА КОНТРОЛЯ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ РОСТА ТОНКИХ ПЛЁНОК

Андреасян О.Г., Лапшин Д.М.

МГТУ им. Н.Э. Баумана

Аннотация. Раскрыта актуальность разработки блока для ручного управления высоковакуумной ступенью откачной системы установки нанесения тонких плёнок лаборатории "Элионные технологии" кафедры МТ11 МГТУ им. Н.Э. Баумана. Описаны принципиальная и электрическая схема блока, а также входящие в устройства компоненты и их назначение. Приведены результаты сборки и пуско-наладки блока управления.

Ключевые слова: блок управления, турбомолекулярный насос, тонкоплёночные технологии, тонкая плёнка, электрическая схема

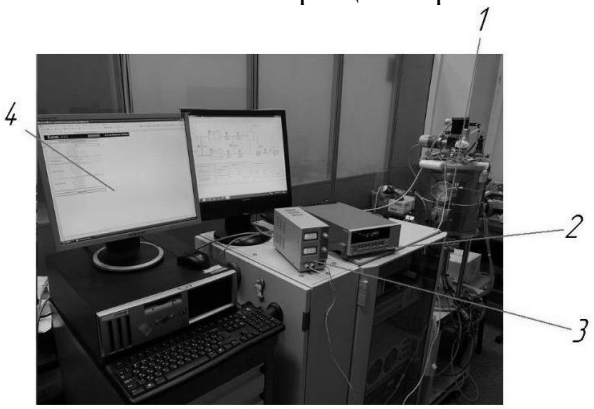
Введение

Тонкоплёночные технологии занимают достаточно важное положение в развитии многих отраслей: от декоративных применений до износостойких покрытий. Их используют в медицине, военной промышленности, электронике и даже при разработке квантовых компьютеров [1-4]. В тонкопленочных покрытиях нанометрового размера проявляются размерные эффекты, поэтому важным является сформировать тонкопленочное покрытие нужной толщины или структуры. Например, островковые или лабиринтные тонкие пленки сложно воспроизводимо получать без надлежащего оборудования.

Для нанесения тонких пленок применяют высокотехнологичное автоматизированное вакуумное оборудование, что позволяет воспроизводимо получать необходимые характеристики и свойства покрытий, минимизируя привнесение дефектов и влияние человеческого фактора. Однако, иногда случается так, что система автоматического управления (САУ) неспособна обеспечить необходимую работу исполнительных устройств (например, в ситуации выхода из строя компонентов САУ). В таких случаях полезно иметь возможность ручного управления оборудованием.

Направление тонкоплёночных технологий на кафедре «Электронные технологии» МТ11 МГТУ им. Н. Э. Баумана в лаборатории «Элионные технологии» базируется на установке – МВТУ-11-1МС (рис. 1), которая является технологической базой для реализации стенда контроля начальных стадий роста тонкопленочных покрытий [5].

Установка МВТУ-11-1МС спроектирована и изготовлена с учетом обеспечения требований учебно-лабораторного и научно-исследовательского процессов: небольшие габариты, максимальная наглядность, сочетание наиболее распространенных технологических источников, возможность проведения нескольких операций нанесения в едином вакуумном цикле, автоматизация проводимых процессов. Используется для реализации различных экспериментов (как учебных, так и лабораторных). Откачная система установки состоит из форвакуумного спирального насоса Edwards XDS10i и высоковакуумного турбомолекулярного насоса Edwards nEXT240D. Для контроля начальных стадий роста тонкопленочных покрытий к установке в процессе нанесения материала подключен пикоамперметр, фиксирующий изменение тока на образце во времени.



1 – МВТУ-11-1МС, 2 – пикоамперметр, 3 – блок питания пикоамперметра, 4 – ПК для записи данных
Рис. 1. Внешний вид стенда контроля начальных стадий роста тонкопленочных покрытий

Цели и задачи

Целью работы является разработка блока управления высоковакуумной ступени для установки лаборатории «Элионные технологии» МГТУ им. Н. Э. Баумана – МВТУ-11-1МС [6]. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: разработать электрическую схему; проанализировать и подобрать необходимые компоненты; разработать конструкцию блока управления; подготовить комплект конструкторской документации; произвести сборку и пуско-наладку блока управления.

Разработка блока управления

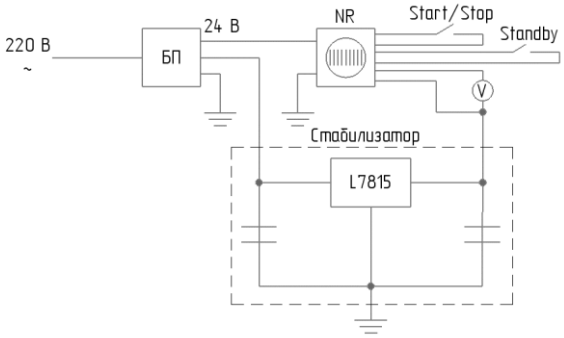


Рис. 2. Электрическая схема блока управления

Блок управления представляет из себя корпус с двумя основными кнопками: “Standby” и “Start/Stop”, а также индикатором-вольтметром. Считывая показания вольтметра, можно контролировать скорость откачки насоса [7].

Для реализации ручного управления разработана электрическая схема, в соответствии с заданными условиями (рис. 2).

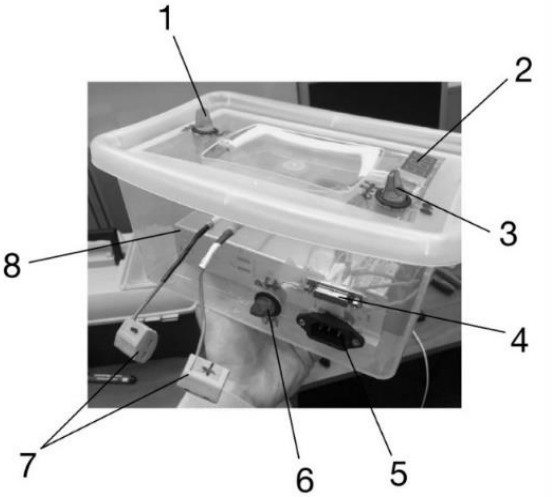
Для разработанной электрической схемы были подобраны и закуплены все необходимые элементы (таблица 1).

Таблица 1 Список компонентов

Компонент	**Модель**
Кнопки	Q-1804 B
Провода 16 awg	16AWG 1,5 мм
Разъём d-type 15 pin	DB-15F
Индикатор-вольтметр	Вм-19/1
Термоусадка	“Электрик”
Евроразъём	AS-207 (SS-7B)

Сборка и пуско-наладка блока управления

Сборка первой версии блока управления была произведена в пластиковом переносном корпусе для простоты реализации и уменьшения затрат (рис. 3).



1 - кнопка standby, 2 - индикатор-вольтметр, 3 – кнопка запуска насоса, 4 – разъём подключения к насосу, 5 – разъём питания, 6 – кнопка включения питания, 7 – разъёмы подключения воздушного охлаждения, 8 – блок питания

Рис. 3. Первая версия блока управления высоковакуумной ступенью установки МВТУ11-1МС

Следующим этапом стало тестирование блока управления на рабочих режимах установки. Так были получены покрытия из никеля, меди и олова, а также оценены их толщины на интерференционном микроскопе МИИ-4: для никеля – от 12 нм до 51 нм, олова – от 218 нм до 380 нм, меди – от 295 нм до 1000 нм.

Заключение

Блок управления показал прекрасные результаты при пуско-наладке. Он достаточно удобен в использовании, прост в управлении и позволяет работать в необходимых для процессов режимах.

В дальнейшем предполагается перенести основные компоненты блока управления в новый и улучшенный корпус. Также, есть возможность доработки блока с использованием микроконтроллеров на базе плат Arduino (например, для возможности дистанционного оповещения о выходе турбомолекулярного насоса на режим).

Список литературы

1. Сидорова С. В. Проведение экспериментальных исследований формирования островковых наноструктур в вакууме / Будущее машиностроения России. Сборник докладов. 2010г. С. 142 – 143.
2. Пестовский Ю.С. Получение островковых плёнок золота для высокочувствительного иммуноанализа: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Мос. гос. университет, Москва, 2011.
3. Сидорова С. В. Расчёт технологических режимов и выбор параметров оборудования для формирования островковых тонких плёнок в вакууме: автореферат дисс. … канд. техн. наук. М: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2016.
4. Квантовая теория за 30 секунд / ред. Б. Клегг, пер. О. Перфильев. – Россия: Гельветика, 2014. – 155 с.
5. Sidorova S. V., Andreasyan O. G., Zhuravleva V. S. Modeling and Visualization Electrical Conductivity of Islet Thin Films //Advances in Automation II: Proceedings of the International Russian Automation Conference, RusAutoConf2020, September 6-12, 2020, Sochi, Russia. – Springer International Publishing, 2021. – С. 284-292.
6. Андреасян О. Г., Исаева А. А. Разработка модуля термического испарения для формирования тонкопленочных покрытий и наноструктур. [Электронный ресурс] // Всероссийская научно-техническая конференция «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии»: материалы конференции, 6 – 10 апреля, 2020, Москва, МГТУ им. Н.Э.Баумана. – М.: ООО «КванторФорм», 2020.– URL: studvesna.ru?go=articles&id=2807 (дата обращения: 15.03.2021).
7. Manualslib. – Режим доступа: https://www.manualslib.com/products/Edwards-Next-240d-10280155.html (дата обращения: 14.03.2021).

СИНТЕЗ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА

Аникина М. А., Иванова С.А., Максимов А.И.

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

Аннотация. В статье приведены данные об основных свойствах оксида цинка, о его преимуществах в области применения его как фотокатализатора. Свойства этого полупроводникового материала могут быть значительно улучшены при создании гетероструктур. В данной работе была предпринята попытка создания гетероперехода ZnO/Cu_2O с помощью растворных методов синтеза. Характеристики полученных структур были исследованы по спектрам оптического поглощения.

Ключевые слова: гетеропереход, фотокаталитические свойства, оксид цинка, оксид меди

Введение

Оксид цинка ZnO известен как прямозонный широкозонный полупроводник (E_g ~ 3,37 эВ) *n*-типа электропроводности [1]. Благодаря уникальным электронным, оптическим, пьезоэлектрическим, химическим и термическим свойствам [2] ZnO является одним из наиболее востребованных полупроводниковых материалов: на его основе были реализованы различные приборы электроники, такие как фотоприёмники, фотодиоды, в датчики газа и давления, в солнечные элементы [3, 4]. Особенно привлекательно использование ZnO в структурах, работающих в коротковолновом диапазоне электромагнитных волн.

В последнее время большое внимание уделяется фотокаталитическим свойствам оксида цинка. Важными преимуществами ZnO как материала для фотокализа являются низкая стоимость, механическая и температурная стабильность наноструктур, высокая подвижность носителей заряда, а также возможность получать структуры различных форм [5]. Одномерные наноструктуры оксида цинка могут быть получены низкотемпературным гидротермальным методом [6,7]. Метод прост в реализации и не требует дорогостоящего оборудования, при этом он позволяет получать структуры с большой удельной площадью

поверхности и хорошей кристалличностью. Дополнительная процедура отжига позволяет улучшить структурные характеристики наночастиц, полученных в результате синтеза [8].

Свойства материалов на основе оксида цинка могут быть значительно улучшены при создании гетеропереходов с оксидами других металлов. Это приведёт к изменению спектральных характеристик формируемых материалов и будет способствовать эффективному разделению генерируемых носителей заряда, и, следовательно, увеличению фотокаталитической активности материала [9]. Кроме того, полученные материалы могут использоваться как фотовольтаические структуры для солнечной энергетики, где также необходимо эффективное поглощение в видимом диапазоне и разделение носителей заряда [10].

В качестве второго полупроводникового материала для образования гетероперехода могут быть выбраны оксид меди I (Cu_2O), оксид меди II (CuO).

Оксид меди I является прямозонным полупроводником *p*-типа электропроводности с шириной запрещенной зоны E_g = 2 эВ [11], что делает его привлекательным для преобразования энергии света видимого диапазона в электроэнергию или энергию, необходимую для протекания химических реакций. Эксперименты показывают, что образование гетероперехода ZnO/Cu_2O возможно, при этом удается добиться хороших фотокаталитических свойств [12].

Оксид меди II является непрямозонным полупроводником *p*-типа электропроводности. Это узкозонный полупроводник, ширина запрещенной зоны которого варьируется в пределах 1,2 – 1,5 эВ. Было показано, что образование *p*-*n*-перехода ZnO/CuO приводит к увеличению фотохимической активности [13].

Эксперимент

Образование структуры оксид цинка/оксид меди происходило в два этапа.

На первом были синтезированы наночастицы ZnO. Для этого использовался низкотемпературный гидротермальный метод. Подготавливались эквимолярные водные растворы 25 мМ $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ и HMTA объёмом 80 мл каждый. При перемешивании на магнитной мешалке раствора нитрата цинка в него добавлялись раствор HMTA и поливинилпироллидон (PVP). Далее по каплям вливалась аммиачная вода (NH_4OH) до устойчивой прозрачности раствора. Дальнейший синтез происходил в термостате при температуре 85 °C в течение 40 минут. По окончанию синтеза полученные порошки промывались и сушились при комнатной температуре.

Вторым этапом стало диспергирование 50 мг полученного материала ZnO в этиленгликоле и проведение в этой среде синтеза оксида меди. Для этого в качестве прекурсоров использовались 25мМ $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$ и 100Мм NaOH, в качестве растворителя – 80 мл $C_2H_6O_2$. Синтез проводился в течение двух часов при 80 °C на магнитной мешалке.

Также оксид меди был синтезирован отдельно.

Для получения данных для анализа о характеристиках полученных материалов был использован оптический метод исследования. Производилось снятие спектров с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Далее полученные результаты рассматривались в координатах Тауца.

Результаты и обсуждение

По полученным данным были построены зависимости коэффициента поглощения от длины волны $A(\lambda)$ (рис. 1, 2). Линейной аппроксимацией зависимостей

модифицированного коэффициента поглощения $(Ahv)^n$ полупроводника от энергии кванта зондирующего излучения hv (рис. 3, 4) были получены оценочные значения энергии активации полупроводниковых материалов. Степень n определяется типом межзонного перехода: 2 если переход прямозонный, ½ - если непрямозонный.

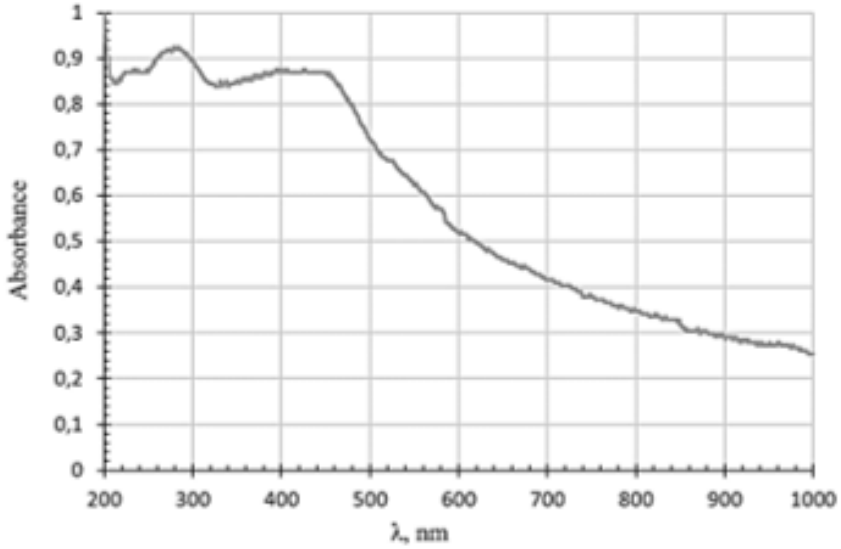


Рисунок 1 - Зависимость оптической плотности поглощения от длины волны зондирующего излучения для пробы, содержащей оксид меди.

Исходя из данных о том, что $E_g \approx 2$ эВ соответствует прямозонному полупроводнику Cu_2O, можно сделать вывод, что пик на длине волны 430 нм (рис. 1) принадлежит наночастицам одновалентного оксида меди.

Анализ пика на длине волны 369 нм (рис. 2) даёт значение энергии активации ΔE = 1,83 эВ. Точно сказать о том, что в таком случае пик принадлежит образованным гетероструктурам, нельзя.

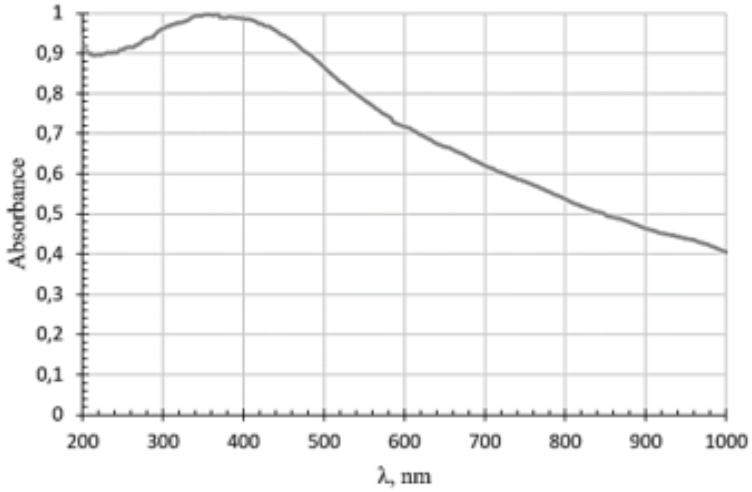


Рисунок 2 - Зависимость оптической плотности поглощения от длины волны зондирующего излучения для пробы, содержащей структуру оксид цинка/оксид меди.

Для достоверного установления наличия ожидаемых наноструктур требуются дополнительные методы исследования, такие как, например, рентгенофазовый анализ, ИК

Фурье-спектроскопия, непосредственное проведение реакции фотохимического разложения органического красителя.

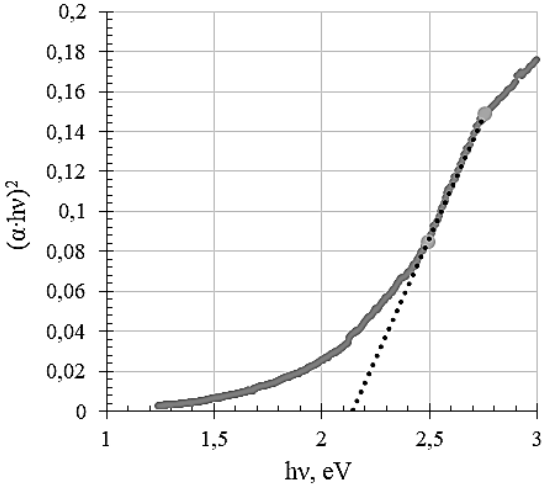


Рисунок 3 - Зависимость модифицированного коэффициента поглощения полупроводника от энергии кванта излучения для пробы, содержащей оксид меди: анализ пика на длине волны 430 нм, определенная энергия активации структуры ΔE = 2,14 эВ.

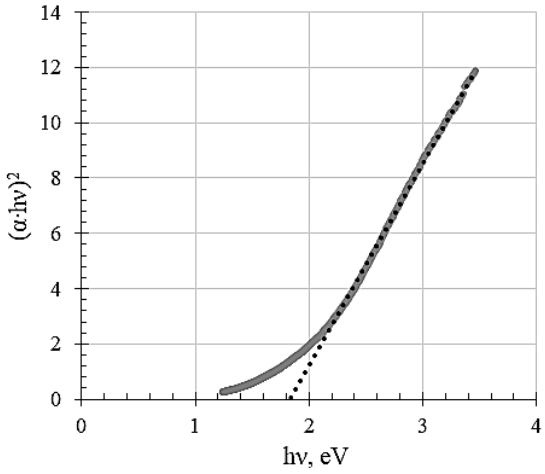


Рисунок 4 - Зависимость модифицированного коэффициента поглощения полупроводника от энергии кванта излучения для пробы, содержащей структуру оксид цинка/оксид меди: анализ пика на длине волны 369 нм, ΔE = 1,83 эВ.

Заключение

Растворными методами синтеза были получены наночастицы оксида меди и гетероструктуры оксида цинка/оксида меди. По анализу полученных оптических спектров поглощения можно предположить, что в результате проведения отдельного синтеза образуется одновалентный оксид меди, так как полученное значение энергии активации материала хорошо согласуется с другими данными о ширине запрещённой зоны Cu_2O. Также можно предположить, что при применении этого метода синтеза уже в растворе, содержащем наночастицы ZnO, образуется гетеропереход ZnO/Cu_2O. В реальности о наличии образованных гетеростуктур судить сложно, так как были получены только данные о сдвиге значения энергии активации. Такой сдвиг вероятен при неустойчивом формировании на поверхности ZnO оксида меди I, часть частиц оксида меди синтезируется в виде CuO. Эти материалы предпочтительны при фотокаталитических реакциях, так как в процессе фотокатализа протекают окислительно-восстановительные процессы.

Список литературы

1) Jellison G. E. et al. Optical functions of uniaxial ZnO determined by generalized ellipsometry //Physical Review B. – 1998. – Т. 58. – №. 7. – С. 3586.

2) Chan Oeurn Chey, Hatim Alnoor, Mazhar Ali Abbasi, Omer Nur, Magnus Willander. Fast synthesis, morphology transformation, structural and optical properties of ZnO nanorods grown by seed-free hydrothermal method. //Phys. Status Solidi A. – 2014. – V.211. – I.11. – P. 2611-2615.

3) Mohammad R. Alenezi, Simon J. Henley, and S. Ravi P. Silva. Controlled Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanostructures. – 2011.

4) Baruah, S.; Dutta, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. Sci. Technol. Adv. Mat. – 2009. – 10 013001.

5) 4. Low-temperature synthesis of ZnO quantum dots for photocatalic degradation of methyl orange dye under UV irradiation / Khan R. Shamshi Hassan M., Jang L.W. // Ceramics international. – 2014. – V. 40. – I. 9B. – P. 14827 – 14831.

6) Lashkova N.A., Maximov A.I., Ryabko A.A. et al. The synthesis of zinc oxide nanostructures for creating a heterostructured photovoltaic elements. Semiconductors. 2016. Vol. 50. № 9. P. 1276-1282

7) Nalimova S. S., Maximov A. A., Moshnikov V. A., Bobkov A. A., Mazing D. S., Ryabko A. A., Levkevich E. A., Semenova A. A. Synthesis and Study of Zinc Oxide Layers Sensitized by Colloidal Nanocrystals //2019 IEEE In-ternational Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). – IEEE, 2019. – С. 223-225.
8) Zak A. K. et al. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol–gel combustion method //Ceramics International. – 2011. – Т. 37. – №. 1. – С. 393-398.
9) Kumari, V., Yadav, S., Jindal, J., Sharma, S., Kumari, K., & Kumar, N. Synthesis and characterization of heterogeneous ZnO/CuO hierarchical nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutant. // Advanced Powder Technology. – 2020. – V. 31 – I. 7. – P. 2658-2668.
10) Lashkova N.A., Maximov A.I., Ryabko A.A. et al. The synthesis of zinc oxide nanostructures for creating a heterostructured photovoltaic ele-ments. // Semiconductors. 2016. Vol. 50. № 9. P. 1276-1282
11) Huang H. et al. Preparation of cubic Cu2O nanoparticles wrapped by reduced graphene oxide for the efficient removal of rhodamine B //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 718. – С. 112-115.
12) Wang, Xian-sheng, Zhang, Yu-duo, Wang, Qiao-chu, Dong, Bo, Wang, Yan-jia and Feng, Wei. "Photocatalytic activity of Cu2O/ZnO nanocomposite for the decomposition of methyl orange under visible light irradiation" Science and Engineering of Composite Materials, vol. 26, no. 1, 2019, pp. 104-113.
13) Li Z. et al. Synthesis and characterization of ZnO/CuO vertically aligned hierarchical tree-like nanostructure //Langmuir. – 2018. – Т. 34. – №. 3. – С. 961-969.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР ДЛЯ АДСОРБЦИОННЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Аубекеров К., Сергеенко Р., Налимова С.С.

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

Аннотация. Газовые сенсоры на основе оксидов металлов представляют большой интерес, так как обладают низкой стоимостью и при этом достаточно высокой чувствительностью. При этом актуальной задачей является дальнейшая оптимизация характеристик сенсоров. Эффективным подходом для этой цели является создание поверхности с дефектами, а также оксидных наногетероструктур. В данной работе рассмотрены современные разработки по созданию наногетероструктур $ZnO/ZnFe_2O_4$ и исследованию их газочувствительных свойств, а также по влиянию кислородных вакансий на поверхности оксидного материала на детектирование газов. Показано, что данные приемы могут улучшить сенсорные характеристики при детектировании паров органических растворителей.

Ключевые слова: газовые сенсоры, оксид цинка, цинковый феррит, гетероструктуры, кислородные вакансии

Газовые сенсоры резистивного типа на основе наноструктрированных оксидов металлов широко исследуются благодаря их низкой стоимости, высокой чувствительности и экологически безопасного синтеза. В этих сенсорах измерения электрического сопротивления используются для обнаружения присутствия газа. Чувствительность и селективность этих датчиков были улучшены путем включения гетероструктур. Характеристики сенсора могут быть улучшены при использовании гетероструктур за счет большей каталитической активности и адсорбционной способности, а также создания обедненного слоя, приводящего к большей модуляции сопротивления [1]. Другим подходом к увеличению адсорбционной способности и реакционной активности является создание дефектной структуры поверхности [2].

Гетеронаноструктуры, характеризующиеся двумя или более оксидами металлов, имеют большой потенциал применения в газовых сенсорах, катализе и литий-ионных аккумуляторах. В последние годы многие исследования показали, что характеристики этих композитов намного превосходят их индивидуальные оксидные аналоги. Поэтому был проведен большой объем исследований по синтезу этих гибридных композитов с

различными компонентами и были разработаны многочисленные гетеронаноструктуры, такие как α-Fe_2O_3/SnO_2, ZnO/TiO_2, ZnO/In_2O_3, α-Fe_2O_3/ZnO и SnO_2/ZnO.

Среди оксидов металлов оксид цинка является одним из наиболее распространенных материалов для применения в сенсорике [3-5]. Между тем бинарные оксидные полупроводники, такие как ферриты со структурой шпинели (AFe_2O_4, A = Zn, Ni, Cu, Cd, Co), также привлекают огромное внимание из-за их потенциального применения в газовых сенсорах. Учитывая тот факт, что улучшенные эксплуатационные характеристики могут быть получены путем сборки отдельных оксидов металлов вместе, композиты ZnO/$ZnFe_2O_4$ с иерархической архитектурой могут обладать уникальными свойствами [6,7]. По этой причине разработка и синтез композитов ZnO/$ZnFe_2O_4$ с новой архитектурой имеют важное научное и практическое значение.

В работе [8] разработана методика синтеза гибридных наноструктур ZnO/$ZnFe_2O_4$. Сначала упорядоченные наноразмерные массивы ZnO были предварительно синтезированы. Затем полученные образцы были погружены в раствор $FeSO_4$ на определенное время (рис. 1).

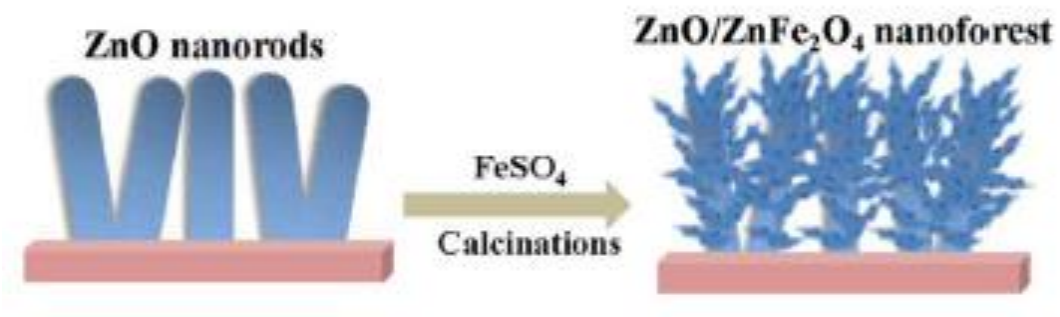


Рис. 1. Схема синтеза наноструктур ZnO/$ZnFe_2O_4$ [8].

При этом шаблон частично растворялся при воздействии H^+, полученными в результате гидролиза $FeSO_4$, что, в свою очередь, ускорило гидролиз и инициировало построение архитектуры. Обсужден механизм образования наноструктур ZnO/$ZnFe_2O_4$ и исследовано влияние концентрации Fe^{2+} на морфологию продуктов ZnO/$ZnFe_2O_4$. Установлено, что газовый сенсор на основе полученных полупроводниковых композитов ZnO/$ZnFe_2O_4$ показал большую чувствительность к этанолу при температуре 275°C, превосходящую чувствительность наностержней ZnO. Наблюдаемый экспериментальный факт может быть объяснен уникальной структурой, а также изменением барьера в гетеропереходе в различных газовых средах.

Направленное изменение дефектной структуры в кристаллах позволяет управлять их свойствами и получать новые функции [9]. Это расширяет области применения материалов, например, индуцированная дефектами люминесценция в широкозонных полупроводниках подходит для применения в оптике, улучшенное оптическое поглощение перспективно для эффективного фотокатализа, магнетизм в немагнитных материалах - для спинтроники. Например, в работе [10] получен TiO_2 с высоким содержанием кислородных вакансий путем гидрирования, обладающий улучшенной фотокаталитическую активностью. Кроме того, установлено, что создание кислородных вакансий является эффективной стратегией усиления сенсорных свойств [11]. В работе [2] разработан новый способ получения обогащенного кислородными вакансиями цинкового

феррита самокатализируемой низкотемпературной быстрой реакцией с помощью винной кислоты.

Полученные образцы продемонстрировали улучшенные газочувствительные свойства по сравнению с коммерческим $ZnFe_2O_4$, то есть высокую чувствительность, быструю реакцию и скорость восстановления. Чувствительность полученного $ZnFe_2O_4$ была примерно в 4 раза выше, чем коммерческого $ZnFe_2O_4$ при воздействии 600 ppm ацетона. Кроме того, у полученных образцов наблюдались быстрые скорости отклика/восстановления 6/4 с. Большое количество кислородных вакансий, образующихся при локальном быстром нагреве и быстром охлаждении самокатализирующегося процесса, объясняет улучшенные чувствительные свойства.

Таким образом, газочувствительные материалы с кислородными вакансиями обладают огромным потенциалом для высокочувствительных и быстро реагирующих газовых сенсоров. Использование оксидных наногетероструктур является эффективным подходом к улучшению газочувствительных характеристик сенсоров на их основе.

Список литературы

1. Walker J. M., Akbar S. A., Morris P. A. Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nanoheterostructures: A review // Sensors and Actuators B. 2019. V. 286. P. 624–640.
2. Peng S., Wang Z., Liu R., Bi J., Wu J. Controlled oxygen vacancies of $ZnFe_2O_4$ with superior gas sensing properties prepared via a facile one-step self-catalyzed treatment // Sensors and Actuators B. 2019. V. 288. P. 649–655.
3. Nalimova S.S., Ryabko A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A. Light-activation of gas sensitive layers based on zinc oxide nanowires // Journal of Physics: Conference Series. 2020. P. 012128
4. Bobkov A.A., Mazing D.S., Ryabko A.A., Nalimova S.S., Semenova A.A., Maksimov A.A., Levkevich E.A., Moshnikov V.A. Study of gas-sensitive properties of zinc oxide nanorod array at room temperature // IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech 2018. Proceedings. 2018. P. 219-221.
5. Nalimova S.S., Kononova I.E., Moshnikov V.A., Dimitrov D.Tz., Kaneva N.V., Krasteva L.K., Syuleyman S.A., Bojinova A.S., Papazova K.I., Georgieva A.Ts. Investigation of the vapor-sensitive properties of zinc oxide layers by impedance spectroscopy // Bulgarian Chemical Communications. 2017. V. 49. N 1. P. 121-126.
6. Карпова С.С., Мошников В.А., Мякин С.В., Коловангина Е.С. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO, Fe_2O_3 и $ZnFe_2O_4$ // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 3. С. 369-372.
7. Налимова С.С., Мошников В.А., Максимов А.И., Мякин С.В., Казанцева Н.Е. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO, Fe_2O_3 и $ZnFe_2O_4$ на их газочувствительность по отношению к парам этанола // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 8. С. 1022-1026.
8. Ma J., Cai Y., Li X., Yao S., Liu Y., Liu F., Lu G. Synthesis of Hierarchical ZnO/$ZnFe_2O_4$ Nanoforest with Enhanced Gas-sensing Performance toward Ethanol // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 8683-8688
9. Nalimova S.S., Bobkov A.A., Kondrat'ev V.M., Ryabko A.A., Moshnikov V.A., Shomakhov Z.V. Study of doped zinc oxide nanowires by X-ray photoelectron spectroscopy // Proceedings of the 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, EIConRus 2020. 2020. P. 991-993.
10. Chen X.B., Liu L., Yu P.Y., Mao S.S. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals // Science. 2011. V. 331. P. 746–750.
11. Wang S., Cao J., Cui W., Fan L., Li X., Li D. Oxygen vacancies and grain boundaries potential barriers modulation facilitated formaldehyde gas sensing performances for In_2O_3 hierarchical architectures // Sensors and Actuators B. 2018. V. 255. P. 159–165.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Басараб В., Кондратьев В. А.

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

Аннотация. В работе исследовались образцы монокристаллического карбида кремния, подвергнутые многоэтапной механической обработки с различными технологическими параметрами (зернистость абразива, время), методом атомно-силовой микроскопии. Результаты измерений были обработаны в программе Gwyddion. Полученные значения шероховатости пластин позволяют сделать вывод о целесообразности модификации классического цикла механической обработки с целью достижения стабильно повторяемого результата шероховатости поверхности монокристаллического карбида кремния 0.5 нм.

Ключевые слова: механическая обработка, атомно-силовая микроскопия, шероховатость, карбид кремния, морфология поверхности

Индустрия экстремальной электроники нацелена на улучшение качества изделий, для этого требуется оптимизировать весь технологический маршрут. Прежде чем выращенный монокристалл станет, к примеру, подложкой для микросхемы, он пройдёт множество этапов обработки: шлифовка по диаметру, резка, снятие фаски, шлифовка, полировка, а затем, качественная очистка. Все этапы нацелены на достижение шероховатости пластинки менее 1 нм.

С определением шероховатости таких размеров наиболее достоверно справляется атомно-силовая микроскопия. Она позволяет исследовать структурные, топологические, морфологические и другие свойства твердых тел. Принцип работы АСМ (рис.1) заключается в силовом взаимодействии между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли и регистрируется оптическими методами. Оптическая система АСМ настраивается так, чтобы излучение лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. По отклонению консоли строится изображения рельефа поверхности. [1]

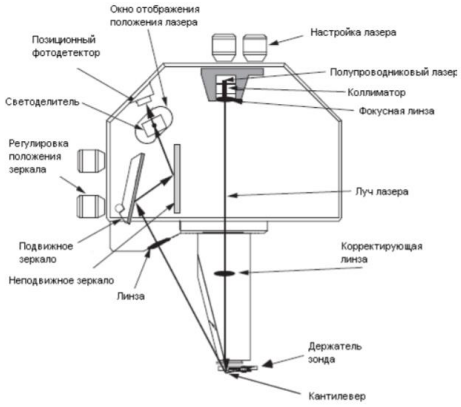


Рис. 1. Общий вид сканирующей головки зондового микроскопа Dimension 3100 [3]

В качестве контрольных образцов были использованы пластины монокристалла карбида кремния (4H-SiC), выращенного по методу «ЛЭТИ».[2] Образец 1 прошёл

классический цикл обработки, включающий в себя шлифовку на станке PR HOFFMAN PR-1 SERIES с применением свободного абразива фракцией АСМ 5/3. Шлифовка производилась в течение 180 минут. Далее первичная полировка пастой АСМ 3/2 НОМ (350 минут). Завершающая полировка пастой АСМ 1/0 НОМ (360 минут). Также для этого образца проводилась дополнительная полировка пастой экспериментального состава на основе гидрокарбоната натрия, однако результат оказался неудовлетворительным, вследствие того, что на полируемую поверхность попали зерна крупной фракции. Данный факт является грубым нарушением технологического процесса. Результаты представлены на рис. 2.

Образец 2 был подвергнут классическому циклу механической обработки. Полученные результаты (рис. 3) соответствуют стандарту шероховатости 1 нм.

Образец 3, также прошёл классический цикл, но после был подвергнут дополнительной полировке пастой АСМ 0,25/0 НОМ в течение 70 минут. Результат (рис. 4) оказался очень хорошим, качество обработанной поверхности соответствует самым современным нормам наноэлектроники. Добиться стабильной повторяемости такого результата является основной задачей оптимизации процесса механической обработки.

Математическая обработка включала в себя определение следующих параметров: средняя квадратичная шероховатость, средняя арифметическая шероховатость.

Средняя квадратичная шероховатость – среднее значение измеренных отклонений от средней линии взятых на длине оценки

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} r_j^2}$$

Средняя арифметическая шероховатость – среднее отклонение всех точек профиля шероховатости от средней линии на длине оценки

$$R_a = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} |r_j|$$

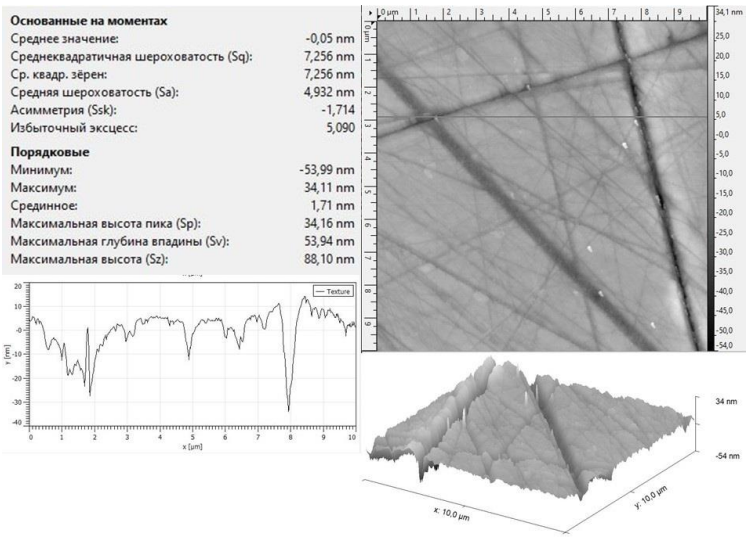


Рис. 2. Образец 1. Статистические величины, изображение с АСМ, двумерный и трехмерный профиль поверхности.

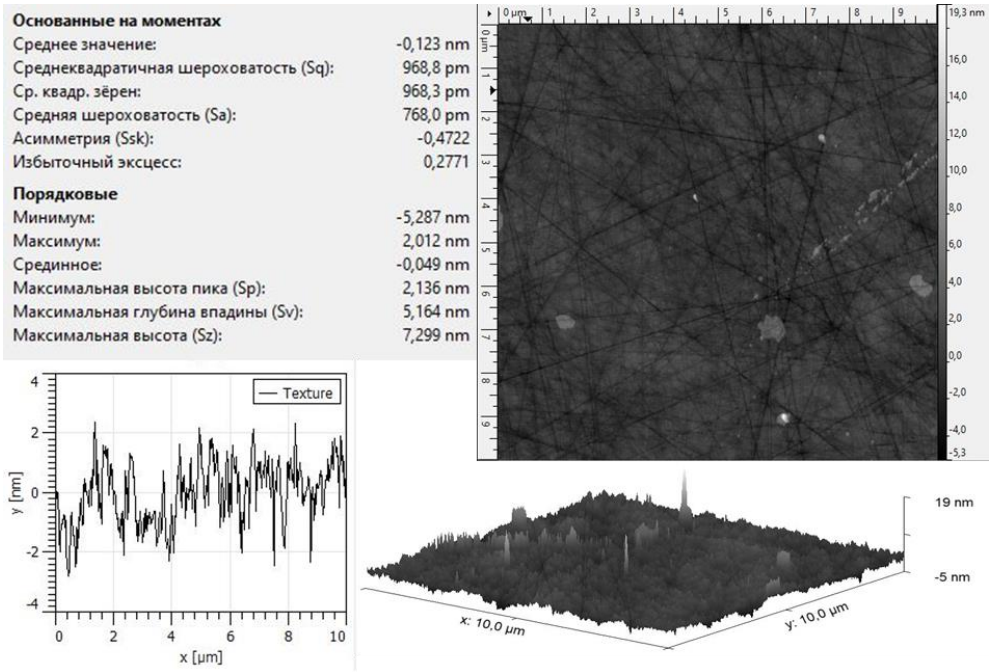


Рис. 3. Образец 2. Статистические величины, изображение с АСМ, двумерный и трехмерный профиль поверхности.

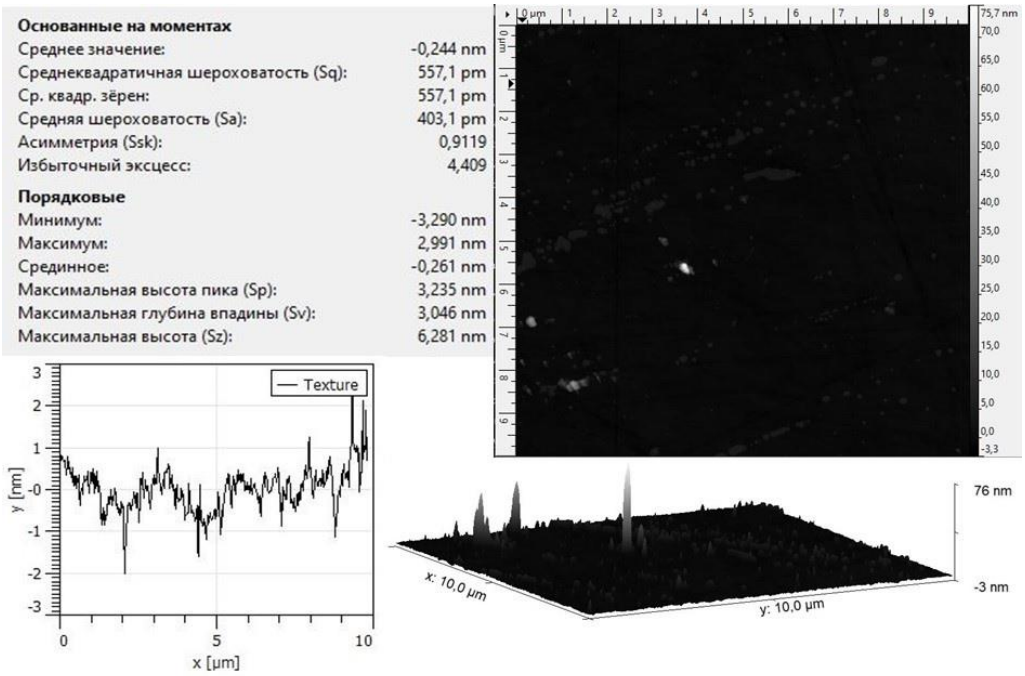


Рис. 4. Образец 3. Статистические величины, изображение с АСМ, двумерный и трехмерный профиль поверхности.

Обработка изображений производилась в программе Gwyddion (находится в открытом доступе). Погрешности, связанные с проведением измерения, исключены выравниванием строк срединным методом, который основан на расчёте некоторой высоты, представляющей линию скана, и её вычитании, тем самым перемещая линии (строки) на высоту срединного значения линии скана. Погрешности, связанные с загрязнениями, отфильтрованы по пороговому значению 3 нм. Для избежания такого рода погрешности

следует проводить дополнительную очистку ультразвуковыми или плазмохимическими методами.

Таким образом при использовании атомно-силового микроскопа были получены численные результаты шероховатости поверхности нескольких образцов монокристаллического карбида кремния, по которым сделаны выводы о целесообразности модификации классического цикла механической обработки с применением финишной тонкой полировки пастой зернистостью менее 0.25/0 АСМ и возможности получения пластин с шероховатостью менее 0.5 нм.

Список литературы

1. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии – 2004.
2. Лучинин В.В., Таиров Ю.М. Отечественный карбид кремния – 2011.
3. В.А. Ильин, В.В. Трушлякова, Е.Н. Севостьянов Методы анализа материалов и структур электроники – 2017.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЫХ И ПОРИСТЫХ НАНОСФЕР И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Безверхний В.П.

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

Аннотация. В данной работе проанализированы способы получение и области применения полых наносфер. Также будут рассмотрены основные свойства полых и пористых наносфер, позволяющие им использоваться в специальных областях. Данная работа проведена для понимания и дальнейшего моделирования процессов получения пористых наносфер на основе халькогенидов свинца [1-3].

Ключевые слова: наносферы, пористые наносферы, пористые материалы

Введение.

Пористые и наноструктурированные материалы, наноархитектоника их иерархического строения характеризуются широкой вариативностью свойств и форм, что позволяет находить множество применений в различных областях науки и техники. Композитные наноструктурированные материалы позволяют увеличить функциональность других материалов, таких как кровь, краски и чернила, ДНК, косметика, лекарства, оптические и фотоэлектрические элементы и многих других. В данной работе основное внимание будет уделено части наноструктурированных материалов – полым и пористым наносферам. Наносферы – это наночастицы сферической формы с полостью (пористые) или без неё, характеризующиеся размерами до 1 мкм [4,5].

Методы получения пористых наносфер.

Основные методы получения полых наносфер:

1) с использованием жесткой матрицы;
2) метод расходуемой матрицы;
3) с использованием мягкой матрицы;
4) безматричные методы, методы самосборки.

Получение наносфер методом жесткой матрицы происходит в четыре этапа. Первый этап – создание жесткой матрицы, второй – модифицирование и функционализация поверхности для придания ей необходимых свойств. Затем матрица покрывается требуемым

материалом или его прекурсором и при необходимости обрабатывается. И наконец, селективно удаляется матрица и получается необходимая полая структура.

Особенностью метода расходуемой матрицы является то, что сама матрица участвует в процессе создания полых структур в качестве реагента, из которого в процессе обработки получается конечный продукт или его прекурсор. Так же как и в случае жестких матриц, расходуемые матрицы определяют формы и размеры получаемых структур, одновременно играя роль прекурсора для конечной оболочки. В течение процесса синтеза оболочки жертвенная матрица тратится полностью или частично. Получение полых структур методом расходуемой матрицы обычно более эффективно, чем методом жесткой матрицы.

Классический метод жесткий метод имеет ряд недостатков: низкий выход продукта, сложность и многоступенчатость процесса, низкая механическая прочность конечных структур. К тому же сейчас одна из важнейших задач полых структур, доставка лекарств, труднореализуема в данном методе.

Возможность легкого капсулирования и функционализирования полых структур в конечном итоге привела к появлению методов мягких матриц: газообразных или жидких. Капли жидкости, распределенной в дисперсной системе, служат микрореакторами для получения полых или сплошных полимерных структур. Ключевая идея данного метода – осаждение требуемого материала на границу раздела дисперсионной среды и дисперсной фазы. Основными видами данного метода являются золь-гель процессы, синтетические подходы, такие как гидротермальные и обработка излучением, фотохимический синтез. В качестве мягких матриц можно использовать эмульсии и пены, получаемые из пузырьков газов, диспергированных в жидкой фазе.

Наличие матрицы позволяет с высокой эффективностью синтезировать полые структуры, однако для этого требуется много этапов, времени и усилий. Удаление матрицы так же сопряжено с трудностями: при удалении происходит механическая деформация оболочки и ее качество ухудшается. Идеальным решением является одно- или двухстадийный процесс безматричный процесс для получения полых структур с возможностью контролировать размеры и их распределение. Основные механизмы таких процессов обычно оствальдовское созревание, эффект Киркендалла. Иногда применяются нетрадиционные методы, вроде пиролиза аэрозолей или при воздействии пучков высоких энергий [6].

Типичный процесс в методе самосборки выглядит как в работе [7]. В ней синтезировали наносферы германия. В качестве субстрата GeO_2 и кверцетин, действующего как стабилизатор, растворяли в водном растворе гидроксида натрия каждый. Затем эти два раствора смешали вместе, перемешивая и доводя pH до нужного значения соляной кислотой (раствор А). Затем боргидрид натрия растворяли в воде (раствор В). Раствор А непрерывно перемешивали на предварительно нагретой масляной бане и по каплям добавляли раствор В. Реакция длилась 5 часов, а затем наносферы промывали водой при центрифугировании.

Применение пористых наносфер.

Наносферы имеют множество применений в разных сферах [4]:

А) катализ;

Б) отражательные и антиэлектростатические покрытия;

В) оптическая и газовая сенсорика;

Г) синтетические пены;

Д) огнеупорная термоизоляция;

И) инкапсуляция (медицинские препараты, краски, косметика и др.);
К) хранение газов и химикатов;
Л) энергетика (суперконденсаторы, литий-ионные батареи);
М) фильтрация жидкостей и газов и др.

Одно из самых перспективных направлений пористых систем – биомедицина. Основные качества, которыми должны в таком случае обладать наносферы, являются биосовместимость и нетоксичность, часто также предпочтительна биодеградируемость [8].

Одно из важнейших применений наносфер в биомедицине – различного вида биодиагностика. Так наносферы можно использовать для иммуноанализа. Например, флуоресцентные свойства наносфер ZnS, модифицированные квантовыми точками CdTe можно использовать для колориметрического и флуориметрического определения биомаркера рака α-фетопротоина [9].

Наносферы могут применяться и для фундаментальных исследований в биомедицине. Например, в работе [7] функционализированные зеленым флуоресцентным протеином и липидной оболочкой наносферы кремния с высоким показателем преломления в инфракрасном диапазоне использовались в качестве захватываемых оптических зондов для оптических пинцетов. Таким образом, исследовались кинезиновые молекулярные двигатели, передвигающиеся по микротрубочкам и переносящие белки в организме. Наносферы Ge смогли увеличить пространственное разрешение метода до нескольких нанометров, что позволило отслеживать каждый шаг кинезинового двигателя белков.

Одно из важнейших и перспективных направлений применения полых структур, в частности наносфер – это капсулирование медицинскими препаратами и адресная доставка лекарств [8]. Направленная доставка с помощью наносфер может повысить специфичность фармакологического действия лекарства, а также снизить дозу и токсичность препаратов. В работе [10] полые наносферы бычьего сывороточного альбумина капсулировали паклитакселом – противораковым препаратом.

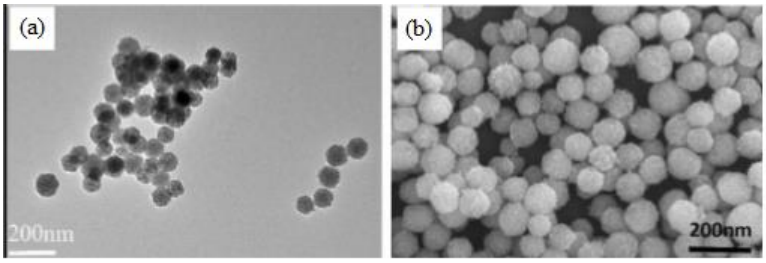


Рисунок. TEM (a) и FSEM (b) изображения полых наносфер CeO_2

Наносферы могут обладать каталитическими и адсорбционными свойствами, которые могут использоваться в различных химических реакциях для катализа, фильтрации и хранения газов или жидкостей. Возможность таких применений обусловлено пористостью и большой удельной поверхностью. Для адсорбции и катализа можно применять пористые наносферы оксида цезия CeO_2 [11]. Их изображение представлено на рисунке. Эти наносферы имеют большую удельную площадь, развитую поверхность и адсорбционную способность, что позволяет использовать их для катализа и фильтрации сточных вод. Эти же наносферы могут применять для хранения оксидов азота [12]. Они обладают превосходной способностью окислять NO, высокой адсорбционной и накопительной способностью.

Применение пористых структур, к которым относятся и наносферы, для энергетики, благодаря большой удельной площади и адсорбционной способности, является перспективным направлением для исследований и практического применения. Основное

направление исследований в настоящее время в данной сфере – это поиск решений, связанных с литий-ионными батареями на основе наносфер. В работе [13] пористые наносферы MoS_2 обладают высокой способностью накапливать литий и хорошими циклическими характеристиками. Большая удельная поверхность и пористая структура улучшают обратимую емкость и стабильность цикла литий-ионной батареи.

Выводы.

Таким образом, полые и пористые наносферы и структуры на их основе – новый широкий класс наноматериалов, применяемых в различных практических и научных сферах. Уникальные свойства, их вариативность и возможность их контролировать при получении позволяют находить все новые применения. В настоящее время самым востребованным способом получения является метод самосборки.

Список литературы

1. .Мараева Е. В., Мошников В. А., Таиров Ю. М.Модели формирования оксидных слоев в наноструктурированных материалах на основе халькогенидов свинца при обработке в парах кислорода и иода //Физика и техника полупроводников. –2013. –Т. 47.–No. 10. –С. 1431-1434.

2. Спивак Ю.М., Мошников В.А. Особенности строения фоточувствительных поликристаллических слоев сетчатого типа на основе PbCdSe // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. No 1. С. 97–102.

3. Мараева Е.В., Мошников В.А., ПетровА.А., Таиров Ю.М. К модели окисления поли-кристаллических слоев халькогенидов свинца в йодо-содержащей среде // Физика и техника полупровод-ников. –2016. –Т. 50. –No 6. –С. 791-793.

4. Wilcox, David L.; Berg, Morris (1994). Microsphere Fabrication and Applications: an Overview. MRS Proceedings, 372, 3. DOI: 10.1557/proc-372-3.

5. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы. /Под ред. В.В. Лучинина и Ю.М. Таирова. М.: Физматлит.2006

6. Маркелова М.Н. Полые микро- / наноструктуры: синтез и применение [Электронный ресурс] // nanometer.ru: нанотехнологическое сообщество. 2010. 12 июня. URL: http://www.nanometer.ru/2010/06/08/12759428459207_214318.html (дата обращения: 16.02.2021).

7. Sudhakar, Swathi & Abdosamadi, Mohammad & Jachowski, Tobias & Bugiel, Michael & Jannasch, Anita & Schäffer, Erik. (2021). Germanium nanospheres for ultraresolution picotensiometry of kinesin motors. Science. 371. eabd9944. DOI: 10.1126/science.abd9944.

8. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине / Под ред. акад. РАН В. Я. Шевченко, акад. РАН О. И. Киселева, проф. В. Н. Соколова. ─СПб: Химиздат, 2015. —368

9. Zhu, D., Hu, Y., Zhang, X. et al. Colorimetric and fluorometric dual-channel detection of α-fetoprotein based on the use of ZnS-CdTe hierarchical porous nanospheres. Microchim Acta 186, 124 (2019). https://doi.org/10.1007/s00604-018-3225-4

10. Lotfalian, Sanaz & Nematollahzadeh, Ali & Ghasemi, Sahar. (2021). Hierarchically structured protein-based hollow-nanospheres for drug delivery. Reactive and Functional Polymers. 158. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104821.

11. Li, Longfeng & Li, Chengyu & Liu, Mingzhu & Wang, Cheng. (2017). Synthesis of CeO 2 Porous Nanospheres with Tunable Pore and Particle Sizes and Their Adsorption to Methyl Orange. Nano. 12. DOI: 10.1142/S1793292017501326.

12. Liu, Wenxu & Cao, Huiming & Wang, Zhongpeng & Cui, Chenchen & Gan, Liangran & Liu, Wei & Wang, Liguo. (2021). A novel ceria hollow nanosphere catalyst for low temperature NO storage. Journal of Rare Earths. Doi: 10.1016/j.jre.2021.02.011.

13. One-pot Hydrothermal Synthesis of MoS2 Porous Nanospheres and Their Electrochemical Properties. / Hongdong Liu, Yu Lei, Ye Lin, Lei Zhang, Yao Lu. // Int. J. Electrochem. Sci.,15 (2020)1942–1948, doi: 10.20964/2020.03.17.

ВЛИЯНИЕ ПОТОКА РАБОЧЕГО ГАЗА НА КРИТИЧЕСКУЮ ТЕМПЕРАТУРУ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК WSi

Михайлова И.В., Богачев М.А.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Аннотация. В статье рассмотрено исследование формирования сверхпроводящих пленок $W_{0,8}Si_{0,2}$ при нескольких значениях потока рабочего газа. Рассчитан коэффициент загрязнения пленки $W_{0,8}Si_{0,2}$ при нескольких значениях потока газа и построена их зависимость. Измерена критическая температура сверхпроводящих пленок $W_{0,8}Si_{0,2}$ и построена зависимость критической температуры от потока рабочего газа. Приведен поток рабочего газа, требуемый для достижения наибольшей критической температуры пленки.

Ключевые слова: WSi, сверхпроводниковый однофотонный детектор, критическая температура, тонкая пленка, магнетронное распыление, рабочий газ, коэффициент загрязнения

Введение

Сверхпроводниковый однофотонный детектор (SNSPD) является перспективной технологией для высокоэффективного детектирования одиночных инфракрасных фотонов. SNSPD показывают лучшие свойства по сравнению со сверхпроводниковыми болометрами, фотоэлектронными умножителями и лавинными фотодиодами благодаря высокой квантовой эффективности ~ 86%, низкому джиттеру ~ 90 пс, быстрому времени восстановления ~ 2 нс, низкой скорости темновых отсчетов ~ 35 Гц [1]. SNSPD применяются в качестве счетчиков одиночных фотонов для безопасного распределения квантовых ключей в квантовой криптографии [2], реализации оптической космической связи [3], тестирования CMOS микросхем [4], визуализации глубины предмета высокого разрешения на дальних расстояниях [5], создания коротковолновой инфракрасной однофотонной камеры [6].

Актуальным направлением исследования являются SNSPD с чувствительным элементом из сверхпроводящей ультратонкой плёнки силицида вольфрама (W_xSi_{1-x}) благодаря возможности достичь эффективности детектирования, приближающейся к 100% [7].

Для детектирования излучения чувствительным элементом ультратонкая пленка находится в сверхпроводящем состоянии. Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние является одним из важных свойством пленки, от которого зависят параметры детектора [8]. На критическую температуру влияет структура пленки и, следовательно, количество “загрязняющих” примесей [9].

В лаборатории кафедры «Электронные технологии в машиностроении» сверхпроводящие пленки $W_{0,8}Si_{0,2}$ формируются на установке ВУП-11М методом магнетронного распыления из двух источников [10]. При магнетронном распылении загрязняющими факторами для пленок являются поток натекания из окружающей среды через уплотнения и остаточная среда в вакуумной камере, которая зависит от быстроты откачки насоса.

Перед проведением процесса установка откачивается до давления $2\cdot10^{-3}$ Па. Затем напускается рабочий газ для работы магнетронов. В связи с напуском газа давление в камере увеличивается. Требуемое рабочее давление выставляется закрытием затвора. При увеличении потока рабочего газа для поддержания рабочего давления необходимо приоткрыть затвор. Чем больше поток рабочего газа, тем больше открыт затвор, а значит выше быстрота откачки на входе в затвор.

Таким образом, на количество загрязняющих примесей в сверхпроводящей пленке может влиять поток рабочего газа при формировании покрытия. Поэтому целью нашей работы является определение влияния потока рабочего газа на критическую температуру сверхпроводящих пленок $W_{0,8}Si_{0,2}$.

Экспериментальная часть

Проведен ряд экспериментов по формированию сверхпроводящих пленок $W_{0,8}Si_{0,2}$ толщиной 6 нм при варьировании потока рабочего газа от 0,72 л/ч до 3,38 л/ч. При потоке рабочего газа 0,72 л/ч затвор был почти закрыт, а при давлении 3,38 л/ч – открыт. Максимальный поток рабочего газа связан с предельным потоком, который способен откачать насос. При разном потоке газа затвор находится в разном положении для выставления рабочего давления 0,21 Па. Измерено остаточное давление при разном положении затвора для определения парциального давления загрязняющих частиц (табл. 1).

Таблица 1

Остаточное давление в вакуумной камере в зависимости от потока рабочего газа

Поток рабочего газа, л/ч	0,72	1,04	1,30	2,60	3,12	3,38
Остаточное давление, Па·10^3	9,50	7,70	6,10	3,00	2,50	2,30

Проведено измерение состава остаточной среды в вакуумной камере квадрупольным масс-спектрометром Extorr XT200 [11] для определения возможных “загрязняющих” примесей в пленке. Результат измерения показал, что в остаточной среде присутствуют следующие частицы: ионы водорода в количестве 37% от всех частиц, ионы азота – 5%, ионы кислорода – 18%, ионы гидроксильной группы – 15% и пары воды – 25%.

При магнетронном распылении источником загрязнения пленки могут быть примеси, содержащиеся в рабочем газе. При формировании покрытий использовался баллон с рабочим газом аргоном высокой чистоты марки 5.5 с объемной долей аргона не менее 99,9995%. Парциальное давление загрязнений в рабочем газе из баллона на 4 порядке меньше парциального давления газов остаточной среды, поэтому их влияние не учитывалось.

Расчет коэффициента загрязнения пленки

По формуле (1) рассчитан коэффициент загрязнения пленки γ, показывающий отношение количества “загрязняющих” атомов или молекул – $N_з$ к количеству атомов или молекул осаждаемого материала – $N_м$ [12].

$$\gamma = \frac{N_з}{N_м}, \tag{1}$$

где $N_з$ – количество “загрязняющих” атомов или молекул и $N_м$ количество атомов или молекул осаждаемого материала определяются как:

$$N_з = \sum_{i=1}^{n} \frac{p_i \alpha_i \sqrt{N_A}}{\sqrt{2\pi kTM_i}},$$

$$N_м = \frac{V_0 N_A}{M_м},$$

где p_i – парциальное давление i-го газа, Па;

α_i – коэффициент аккомодации (α_i = 0,003);

T – температура стенок вакуумной камеры, К (T = 293 К);

M_i – молекулярная масса i-го газа, кг/кмоль;

V_0 – скорость осаждения пленки, кг/(м^2·с) ($V_0 = 5{,}2\cdot10^{-6}$ кг/(м^2·с));

M_M – молекулярная масса материала пленки, кг/кмоль (M_M = 211,9 кг/кмоль);

N_A – число Авагадро, кмоль$^{-1}$ ($6{,}02\cdot10^{26}$ кмоль$^{-1}$);

k – постоянная Больцмана, Дж/К ($1{,}38\cdot10^{-23}$ Дж/К).

Парциальное давление i-го газа рассчитывалось из остаточного давления (табл. 1) и состава остаточной среды.

По результатам расчета подтвердилось, что поток рабочего газа влияет на количество “загрязняющих” примесей в пленке (рис. 1). Чем больше поток газа, тем меньше коэффициент загрязнения пленки. Это связано с тем, что при большем потоке газа быстрота откачки на входе в затвор выше, а значит большее количество загрязняющих газов откачивается насосом.

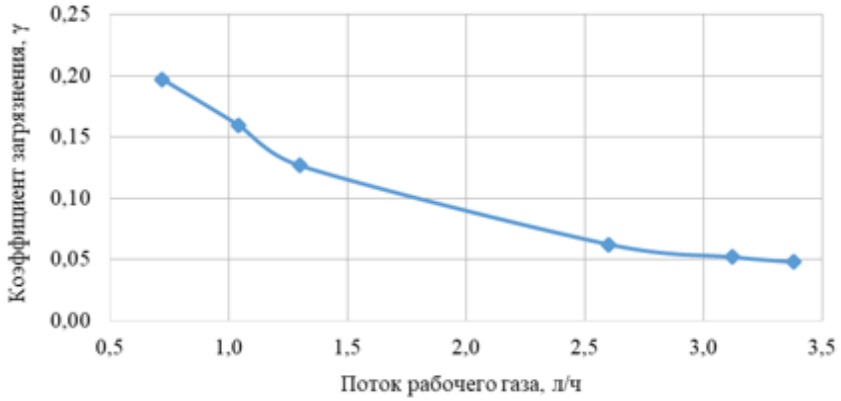


Рис.1. Зависимость коэффициента загрязнения пленки от потока рабочего газа

Измерение критической температуры пленки

Для измерения критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние пленки $W_{0,8}Si_{0,2}$. помещались в сосуд Дьюара в специальной вставке, которая откачивалась вакуумным насосом, что позволяло достигать температуру охлаждения 1,7 К.

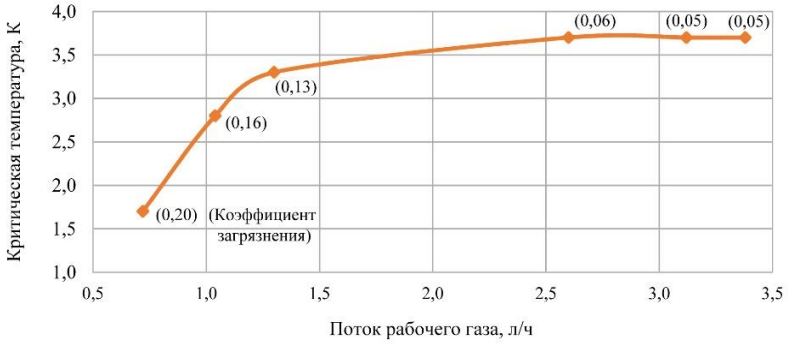


Рис.2. Зависимость критической температуры от потока рабочего газа (в скобках указаны значения коэффициента загрязнения)

Результаты измерения критической температуры пленок $W_{0,8}Si_{0,2}$ толщиной 6 нм показали, что с увлечением потока рабочего газа до 2,6 л/ч и уменьшением коэффициента загрязнения пленки до 0,06 критическая температура увеличивается до 3,7 К.

Далее с увеличением потока рабочего газа и уменьшение коэффициента загрязнения пленки критическая температура не изменялась (рис. 2).

Заключение

При увеличении потока рабочего газа с 0,72 л/ч до 3,38 л/ч коэффициент загрязнения пленки $W_{0,8}Si_{0,2}$ уменьшается с 0,20 до 0,05. Это связано с увеличением отношения парциальных давлений рабочего газа и загрязнений, из-за изменения быстроты откачки на входе в затвор.

Коэффициент загрязнения влияет на структуру формируемой пленки, а значит на ее критическую температуру. При увеличении потока рабочего газа с 0,72 л/ч до 2,60 л/ч критическая температура пленок $W_{0,8}Si_{0,2}$ толщиной 6 нм возрастает с 1,7 К до 3,7 К. Дальнейшее увеличение потока газа не приводит к изменению критической температуры. Таким образом, при формировании сверхпроводящей пленки $W_{0,8}Si_{0,2}$ на установке ВУП-11М для достижения максимальной критической температуры необходимо выставлять поток рабочего газа более 2,6 л/ч.

При формировании тонких пленок поток рабочего газа и положение затвора являются важными факторами, влияющими на количество загрязнений в пленке, что в свою очередь влияет на свойства пленки.

Список литературы

1. M. Moshkova, A. Divochiy, P. Morozov, Yu. Vakhtomin, A. Antipov, Ph. Zolotov, V. Seleznev, M. Ahmetov and K. Smirnov, J. Opt. Soc. Am. 36, B20-B25 (2019).
2. L. Hoi-Kwong, M. Curty and K. Tamaki Nat. Photonics 8, 595–604 (2014).
3. M. Grein, E. Dauler, A. Kerman, M. Willis, B. Romkey, B. Robinson, D. Murphy and D. Boroson, “A superconducting photon-counting receiver for optical communication from the Moon,” SPIE (2015).
4. J. Zhang, N. Boiadjieva, G. Chulkova, H. Deslandes, G. Gol'tsman, A. Korneev, P. Kouminov, Electronics Letters 39, 1086-1088 (2003).
5. McCarthy, N. J. Krichel, N. R. Gemmell, X. Ren, M. G. Tanner, S. N. Dorenbos, V. Zwiller, R. H. Hadfield and G. S. Buller, Opt. Express 21, 8904-8915 (2013).
6. T. Gerrits, D. J. Lum, V. Verma, J. Howell, R. P. Mirin and S. W. Nam, Opt. Express 26, 15519 (2018).
7. X. Zhang, A. Engel, Q. Wang, A. Schilling, A. Semenov, M. Sidorova, H. Hubers, I. Charaev, K. Ilin and M. Siegel, Phys. Rev. 94, 174509 (2016).
8. I. Holzman and Ya. Ivry, Adv. Quantum Technol. 2, 3-4, 1800058 (2019).
9. D. Bosworth, S.-L. Sahonta, R. H. Hadfield, and Z. H. Barber, AIP Advances. 5, 087106 (2015).
10. D.D. Vasilev, E.I. Malevannaya and K.M. Moiseev, IOP Conf. Series: Journal of Physics. 872, 012027 (2017).
11. Васильев Д.Д., Малеванная Е.И., Моисеев К.М. Исследование влияния вспомогательных операций на состав остаточной атмосферы установки ВУП-11М // XX Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в промышленности России»: материалы конференции. Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015.
12. Панфилов Ю.В. Электронные, ионные и плазменные технологии: методические указания. Москва: МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2009.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИКРОФЛЮИДНЫХ ЧИПОВ

Богданова М.В.

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

Аннотация. Статья посвящена изучению существующих технологий создания устройств для микрофлюидного анализа и их применения. Приводится описание материалов и методов изготовления микрофлюидных чипов, их достоинства и недостатки.

Ключевые слова: микрофлюидика, микрофлюидный чип, ПДМС, нанофлюидика, наноканалы, нанопоры.

Целью данной работы является исследование актуальности изучения материалов и методов создания микрофлюидных устройств. Работа основана на личном практическом опыте автора и приведенных литературных источниках по исследуемой теме.

Микрофлюидика (микрогидродинамика) как междисциплинарная наука основывается на изучении гидродинамики жидкостей микро- и нанообъемов. Технология микрофлюидики приобрела известность в 80-х годах и в настоящее время находит применение во множестве различных приложений, среди которых особенно важны биологические и биомедицинские. В своем развитии она тесно связана с совершенствованием микро- и нанотехнологий, позволяющих осуществлять моделирование природных процессов и осуществлять прецизионный анализ биологических объектов. Технологии микрофлюидики используются для разработки и испытаний лекарственных препаратов и их доставки, обнаружения и идентификации биомолекул, моделирования различных органов и их свойств, секвенирования нуклеиновых кислот, изучения токсичности веществ и механизмов их действия на живые ткани и т.д.

Анализировать поведение микро- и нанообъемов жидкостей позволяют миниатюрные устройства, содержащие системы чрезвычайно узких каналов и мембран, называемые микрофлюидными чипами (МФЧ). Преимущество приборов на основе МФЧ по сравнению с макроаналогами заключается в анализе и расходе малого (до долей нанолитров) [1] объема проб, компактности и возможности встраивания микрочипа в аналитические системы со сложной архитектурой, низком энергопотреблении и высокой чувствительности к исследуемым компонентам. Первые МФЧ изготавливались из стекла и кремниевых пластин, что требовало много времени и дорогостоящего оборудования даже для получения единичных устройств, не говоря уже о серийном производстве [2]. Сейчас же существуют достаточно доступные технологии, позволяющие массово получать чипы с глубиной каналов от десяти нанометров при ширине в несколько микрометров, например, фотолитография и химическое травление [3]. Однако, получение структур с высоким аспектным соотношением ($R>1$) все еще трудоемкий и дорогостоящий процесс.

Особенно важными материалами для микрофлюидики являются полимеры, такие как полидиметилсилоксан (ПДМС), полиметилметакрилат, поликарбонат, полиимид, полистирол, поливинилхлорид и др. Для них разработано множество технологий формирования микроструктур, условно разделяемых на технологии прямого изготовления (прецизионная механическая обработка), технологии с использованием масок и шаблонов, методы с применением мастер-форм, аддитивные технологии и 3D-печать.

Наиболее часто используемым материалом для оперативного изготовления простых микрофлюидных устройств является ПДМС – термореактивный эластомер, позволяющий достаточно просто формировать в себе прецизионные структуры за счет уникальных свойств. Он эластичен, достаточно прочен и, что важно для биологических и биомедицинских исследований, имеет хорошую биосовместимость. ПДМС обладает высокой газопроницаемостью, обеспечивающей подачу кислорода к клеткам в микроканалах, что освобождает от необходимости создания отдельных устройств генерации кислорода, необходимых в кремниевых, стеклянных и пластиковых устройствах [4]. Материал является оптически прозрачным в диапазоне от 240 до 1100 нм, что обеспечивает легкое визуальное наблюдение процессов в реальном времени, и имеет хорошую адгезию к кремнию и стеклу. Среди недостатков ПДМС можно выделить абсорбцию молекул лекарств на поверхности материала и гидрофобность, увеличивающую абсорбцию белка [4], а также испарение воды через материал. Эти факторы составляют серьезную проблему при проведении биологических и фармакологических анализов. При этом присущая ПДМС гидрофобность может быть устранена воздействием плазмы, но не на длительный срок. Чтобы преодолеть временный характер гидрофильности, обеспечиваемой плазменной обработкой, для изготовления используется комбинация полиэтиленоксида с ПДМС, с помощью которой гидрофильность может поддерживаться в течение длительного времени [2]. Также серьезной проблемой при работе под высоким давлением становится низкий модуль упругости ПДМС, приводящий к значительному изменению геометрии канала [5]. Для повышения механической прочности и химической стабильности ПДМС смешивается с различными нанокомпозитами. Несмотря на то, что этот материал обладает многими нужными для микрофлюидики качествами, его популярность возросла во многом за счет появления технологий микрожидкостного изготовления, особенно «мягкой» литографии.

Метод «мягкой» литографии заключается в репликации микроструктур, посредством заливания жидкого полимера на мастер-форму, его дегазации и затем отвердевания. Для герметизации изготовленные системы соединяют с защитной пластиной из стекла или полимера после предварительной обработки. Наиболее распространенным методом герметизации конструкций типа ПДМС-ПДМС, ПДМС-стекло, ПДМС-SU-8 является плазменная обработка в кислородной или аргоновой среде, при которой образуется неразъемное соединение. Мастер-форму получают методами литографии (фотолитографии, электронной, ионной, наноимпринтной литографии и т.п.), в качестве подложки обычно выступает кремний (возможно использование кварца, стекла, эластомеров и т.д.).

Несмотря на популярность полимерных материалов в микрофлюидике, большинство МФЧ, в том числе и для полимеразной цепной реакции, изготавливают из кремния и/или стекла. Микро- и наноразмерные структуры в кремниевых и стеклянных подложках обычно получаются методом фотолитографии и кислотного травления, который в общем случае включает три стадии: 1) приготовление исходной заготовки (химическая очистка и активация поверхности, нанесение тонкого металлизированного слоя и однородного слоя фоторезиста, удаление растворителей, используемых при его применении); 2) разработка и изготовление фотошаблона, контроль его качества; 3) формирование структур в подложке (при помощи экспонирования фоторезиста через фотошаблон). Широкий список марок стекол позволяет удовлетворить необходимость в доступном недорогом материале с желаемыми свойствами. Так, например, в работе [1] в качестве базового материала МФЧ используется натриево-силикатное оптическое стекло крон К8 (аналог

BK7 Schott Glass), подходящее для проведения многих биологических исследований. Благодаря высокой химической устойчивости к действию влажной атмосферы это стекло также хорошо подходит для роли материала защитных пластин. Одним из самых надежных методов герметизации стеклянных МФЧ является спекание – нагревание и выдерживание при определенной температуре соприкасающихся стеклянных пластин, дающее неразъемное соединение прочности порядка самого стекла.

Переход от микрофлюидики к нанофлюидике позволяет более точно изучать отдельные биологические объекты, такие как ДНК, вирусы, белки и др., чьи размеры находятся в интервале от 1 до 100 нм [6]. При этом масштабе структур возникают определенные особенности: свойства жидкостей больше не могут быть рассмотрены в рамках модели сплошной среды, сильно проявляются эффекты, связанные с соотношением размеров молекул и наноструктур, а также с энтропией и т.д. В наноканалах и нанопорах, которые используются для исследования конформационных, динамических и энтропийных свойств молекул ДНК, значительными становятся явления, определяемые двойным электрическим слоем. Эти наноструктуры также имеют важное применение при анализе биологических проб, так как используются для извлечения и концентрирования исходных компонентов. Одиночные наноканалы и нанопоры применяются для изучения отдельных молекул, а системы параллельных наноструктур дают возможность более полно анализировать состав образца. Помимо вышеперечисленного, наноразмерные системы обладают фундаментальным и прикладным значением в развитии различных областей физики и химии. Однако высокая стоимость и сложность процессов изготовления, а также контроля и испытаний наноструктур, препятствуют масштабным исследованиям в нанофлюидике.

Список литературы

1. Евстрапов А. А., Лукашенко Т. А., Рудницкая Г. Е., Буляница А. Л., Курочкин В. Е., Гусев В. С., Иванов О. Г., Беркутова И. Ф., Савицкая А. А. Микрофлюидные чипы из стеклянных материалов. Научное приборостроение, 2012, том 22, № 2. с. 27–43.
2. Kiran R. M., Chakraborty, S. PDMS microfluidics: A mini review. Journal of applied polymer science, 2020. DOI: 10.1002/APP.48958
3. Евстрапов А.А., Белобров П. И., Буляница А. Л., Белоусов К. И., Букатин А. С., Денисов И. А., Есимбекова Е. Н., Кухтевич И. В., Лукьяненко К. А., Посмитная Я.С., Сорокин В. В., Якимов А.С. Микрофлюидные технологии биологического анализа природных и промышленных вод. Новосибирск: СО РАН. 2017. 162 с.
4. Афоничева П. К., Буляница А. Л., Евстрапов А. А. "Орган-на-чипе" – материалы и методы изготовления. Научное приборостроение, 2019, том 29, № 4. с. 3–18.
5. Sollier E., Murray C., Maoddi P., Carlo D. Rapid prototyping polymers for microfluidic devices and high pressure injections. The Royal Society of Chemistry, 2011, 3752–3765.
6. Евстрапов А.А. Наноразмерные структуры в микрофлюидных устройствах. Научное приборостроение, 2011, том 21, № 3. с. 3–16.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ПОРИСТЫХ КРЕМНИЕВЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ С СЕРЕБРЯНЫМИ НАНОТОЧКАМИ

Гагарина А. Ю., Богословская Л.С. [1], Новикова К. Н. [2]

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

[2] *Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук*

Аннотация. Была разработана технология синтеза пористых кремниевых наностержней с серебряными наноточками методом металл-стимулированного электрохимического травления. Представлены исследования морфологии полученного нанокомпозита методами сканирующей электронной микроскопией.

Ключевые слова: MACE, пористый кремний, газовая сенсорика

Введение

Одной из наиболее перспективных модификаций пористого кремния являются пористые кремниевые наностержни (PorSiNW). PorSiNW особенно привлекательны, поскольку легко совместимы с существующими технологиями обработки полупроводников, фотоактивны и проводят электрический ток, что открывает новые возможности для оптоэлектроники на основе кремния, устройств преобразования энергии, химического зондирования, биосенсорики и газовой сенсорики [1-2].

В настоящее время большое внимание уделяется развитию сенсоров, регистрирующих малые и сверхмалые количества биологических объектов. Эта задача особенно актуальна в период пандемии, а также в условиях угрозы биотерроризма. Среди биосенсоров наиболее перспективными являются сенсоры на основе гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС), так как чувствительность такого анализа позволяет «снимать отпечатки пальцев» даже с отдельных молекул, что делает сенсоры на основе ГКРС уникальным инструментом для диагностического анализа [3]. Так, в [4] была продемонстрирована возможность обнаружения органических красителей вплоть до 100 пМ. При этом отмечалось, что дополнительная модификация структуры сенсора позволяет понизить порог обнаружения до 1 пМ в зависимости от типа соединения. В ряде работ сообщается, что гибридные структуры на основе PorSi являются подходящим материалом для обнаружения и более сложных молекул [5-6].

Целью настоящей работы является разработка технологии синтеза вертикально расположенных массивов пористых кремниевых наностержней (PorSiNW) методом металл-стимулированного электрохимического травления с осажденными на поверхность наноточками серебра для потенциального применения в газовой сенсорике.

Экспериментальные методы и материалы

Синтез пористых кремниевых наностержней осуществлялся в два этапа. На первом этапе производилось осаждение наночастиц серебра из водного раствора $AgNO_3$ методами электрохимии с одновременным порообразованием на поверхности монокристаллической пластины кремния с кристаллографической ориентацией (100) и p-типом электропроводности. На втором этапе осуществлялось электрохимическое травление образцов в электролите на основе HF, спирта и H_2O_2. В завершение эксперимента образцы подвергались очистке посредством погружения в деионизированную воду и изопропиловый спирт, по-

сле чего сушились при комнатной температуре. Эксперимент проводился в гальваностатическом режиме с использованием однокамерной электрохимической ячейки.

Технологические параметры получения композитов представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Технологические параметры получения образцов PorSiNW

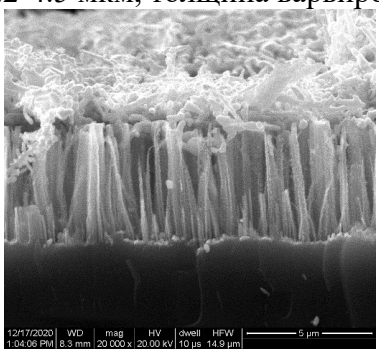
Этап	PorSiNW			Эталонный образец		
	t, мин	j, мА/см^2	Электролит	t, мин	j, мА/см^2	Электролит
1	4.5	15	$HF:C_3H_5OH:H_2O:AgNO_3$	4.5	15	$HF:C_3H_5OH:H_2O:AgNO_3$
2	30	20	$HF:C_3H_5OH:H_2O_2$	–	–	–

Методы измерения

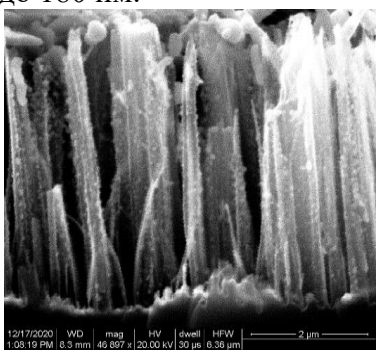
Исследование полученных образцов осуществлялось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ). РЭМ применялась для контроля морфологии синтезируемой наноструктуры на этапе получения и оценки аспектного соотношения наностержней. Исследования проводились на приборе марки FEI Quanta. Типичные значения увеличения составляли 20.000X−48.000 X, значение ускоряющего напряжения составляло 20.000 кВ.

Обсуждение результатов

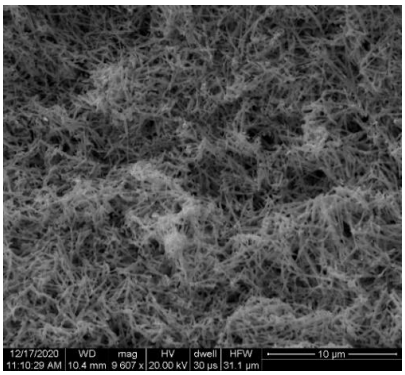
На рис. 1 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии синтезированных двухстадийным методом металл-стимулированного электрохимического травления PorSiNW с осажденным серебром на поверхности массива стержней. Аспектное соотношение высоты к толщине стержня составляет порядка 28:1. Высота стержней составила 4.2-4.5 мкм, толщина варьировалась от 160 нм до 180 нм.



а



б



в

Рис. 1. РЭМ-изображения: (а) – PorSiNW при увеличении 20.000X; (б) – PorSiNW при увеличении 46.897X; (в) – поверхности пластины после первого этапа синтеза PorSiNW

На представленных изображениях четко прослеживается образование дендритной структуры в процессе электрохимического осаждения серебра на поверхность КДБ (100),

ранее экспериментально было выявлено, что осаждение частиц серебра из водного раствора $AgNO_3$ на кремниевую пластину с n-типом электропроводности с одинаковой концентрацией Ag носит островковый характер [7]. Также видно, что на втором этапе формирования массива пористых наностержней наночастицы серебра, обладающие каталитической активностью, способствуют преимущественному вертикальному протравливанию пористого кремния и удаляются из структуры на этапе пост-обработки, однако при этом дендритная структура на поверхности пластины сохраняется.

Заключение

Исследования методами сканирующей электронной микроскопии показали, что при заданных технологических условиях удается синтезировать композит на основе PorSiNW и наноструктурированного серебра, морфологические особенности которого делают нанокомпозит перспективным для применения в биосенсорике и газовой сенсорике. При этом было обнаружено, что осажденное на поверхность кремниевых наностержней серебро обладает дендритной структурой при достаточно малых концентрациях соли нитрата серебра в исходном электролите.

Одной из задач последующих исследований является изучение влияния концентрации $AgNO_3$ на процесс осаждения на поверхность PorSi серебра, исследование электрических характеристик синтезированного нанокомпозита, а также изучение влияние кристаллографической ориентации и типа проводимости исходной пластины на вышеописанные параметры.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Спивак Ю.М., доценту каф. МНЭ СПбГЭТУ "ЛЭТИ", и Мошникову В.А., профессору каф. МНЭ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», за научное руководство.

Список литературы

1. Peng, K. Q., Wang, X., Lee, S. T. Gas sensing properties of single crystalline porous silicon nanowires //Applied Physics Letters. – 2009. – Т. 95. – №. 24. – С. 243112.
2. Smerdov, R. S., Mustafaev, A. S., Soukhomlinov, V. S., Spivak Y. M. and Moshnikov V. A. Nanostructured Porous Silicon and Graphene-based Materials for PETE Electrode Synthesys // IEEE Conf. of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (IEEE). – 2019. – С. 786-790
3. Graham, D., Faulds, K. and Smith, W. E. Chemical communications. – 2006. – Т. 42. С. 4363-4437
4. Agafilushkina, S. N., Žukovskaja, O., Dyakov, S. A., Weber, K., Sivakov, V., Popp, J., Cialla-May, D., Osminkina, L. A. Raman Signal Enhancement Tunable by Gold-Covered Porous Silicon Films with Different Morphology // Sensors. – 2020. – Т. 20. – №. 19. – С. 5634.
5. Maher, P. The effects of stress and aging on glutathione metabolism //Ageing research reviews. – 2005. – Т. 4. - №. 2. – С. 288-314.
6. Bu, Y., Zhu, G., Li, S., Qi, R., Bhave, G., Zhang, D., Han, R., Sun, D., Liu, X, Hu, Z, Liu, X. Silver-nanoparticle-embedded porous silicon disks enabled SERS signal amplification for selective glutathione detection //ACS applied nano materials. – 2017. – Т. 1. - №. 1. – С. 410-417.
7. Spivak, Y. M., Gagarina, A. Y., Portnova, M. O., Zaikina, A. V. and Moshnikov, V. A. One-step electrochemical synthesis of Ag/por-Si composite from monocrystalline Si // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1697. – №. 1. – С. 012126.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

Василенко Н.М.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН

Аннотация. *Для получения наноструктурированных алюмосиликатов с постоянным составом и строением применяется метод направленного гидротермального синтеза. Этот метод позволяет создавать новые материалы, которые имеют большую перспективу применения в таких направлениях как адресная доставка лекарств, катализ, очистка воды и растворов, стабилизация наночастиц металлов, медицинские сорбенты.*

Ключевые слова: гидротермальный синтез, наноматериалы, алюмосиликаты

Введение

Алюмосиликатные наноструктуры находят широкое применение в керамике, полимерных композитах, тканевой инженерии, антимикробных покрытиях, применяются в качестве матриц для переноса лекарств, а также они являются хорошими сорбентами и могут использоваться в очистке воды и различных растворов от органических загрязнений, синтетические алюмосиликаты также могут поглощать и удерживать в своей структуре ионы и наночастицы металлов- это лишь часть применений для данных структур.

Актуальность работы

Природные материалы являются сложными и непостоянными по составу многокомпонентными системами. Их свойства зависят от многих факторов, таких как тип катионообменной формы и количество примесей. Эти обстоятельства сужают круг применения природных алюмосиликатов и глинистых материалов, особенно в тех областях, где необходимо постоянство структурных и физико-химических характеристик используемых материалов. Кроме того, разнообразие состава и структурных свойств природных минералов не позволяют осуществить фундаментальные исследования влияния параметров материалов на свойства веществ.

Основная часть

В лаборатории ИХС РАН разработан и осуществляется способ гидротермального синтеза синтетических алюмосиликатов из гелей соответствующих составов в интервале температур от 200 до 350°С в течение различного времени- от 24 до 288 часов. Преимущество синтетических материалов заключается в однородности состава, а также в возможности получить любую заданную структуру, даже ту, которой нет в природе.

В лаборатории ИХС РАН был получен цеолит - Beta, который не встречается в природных месторождениях. Здесь же впервые были получены алюмосиликатные наногубки. На рисунках 1 и 2 представлены электронные микрофотографии алюмосиликатов различной морфологии и цеолита Beta соответственно.

При проведении синтеза в лабораторных условиях существует возможность менять параметры процесса и, как следствие, получать материалы разного строения с заданным набором свойств. Так, например, при синтезе в кислой среде образуются преимущественно сферические структуры, в щелочной среде - пластинки.

Помимо прочего на основе алюмосиликатов можно создавать нанокомпозиты с принципиально новыми свойствами- гидротермальный метод синтеза позволяет «встраивать» некоторые компоненты на этапе создания вещества. Подтверждением тому является

структура, созданная в системе цеолит/магнетит. Сочетание свойств этих компонентов может послужить мощным толчком для развития адресной доставки лекарственных препаратов внутрь живых организмов. Еще одно достоинство - нетоксичность, в сумме с остальными характеристиками цеолитов можно говорить о дальнейшем использовании алюмосиликатов как безвредных носителей медикаментов, а также попутной сорбции нежелательных веществ. Исходя из опытов, проведённых в лаборатории института, перспектива создания фильтров для гемо- и лимфосорбции нового поколения становится всё более реальной.

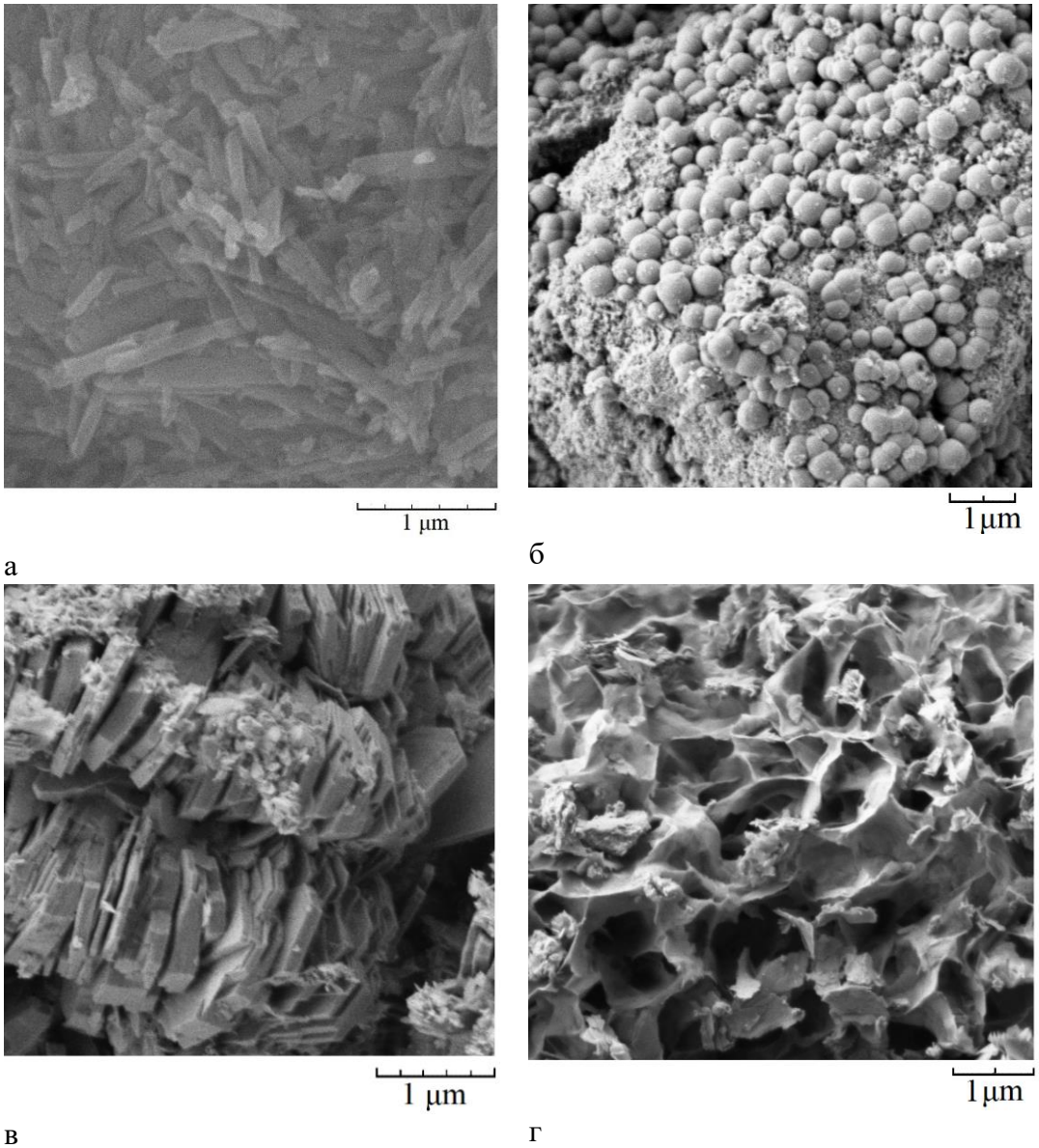


Рис.1 – Микрофотографии: а- природный нанотрубчатый галлуазит; б- синтетический алюмосиликат со сферической морфологией частиц;
в- синтетический алюмосиликат с пластинчатой морфологией частиц, г- синтетический алюмосиликат с губчатой морфологией частиц.

Применение полученных в институте структур включает в себя также стабилизацию наночастиц и кластеров. Как показали исследования, паулингит, модифицированный наночастицами и кластерами серебра, обладает высокой каталитической и биологической

активностями, в частности антимикробной и противоопухолевой активностью, что еще раз подчеркивает уникальные свойства синтетических силикатов, полученных направленным синтезом.

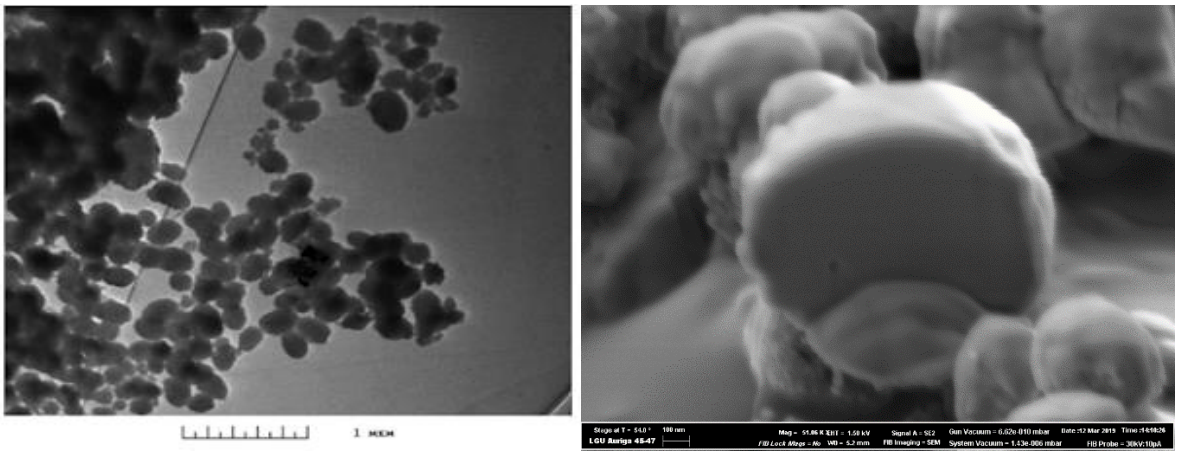


Рис.2. - Электронные микрофотографии образцов цеолита Beta допированного модифицированными наночастицами магнетита.

Заключение

Все перечисленные выше преимущества и перспективы возможны при синтезе алюмосиликатов гидротермальным методом. Он позволяет варьировать параметры синтеза и получать принципиально новые вещества. Варьируя такие параметры как давление, температура, время синтеза, скорость перемешивания, изменяя среду и добавляя различные «присадки» мы получаем огромное число перспективных структур с различными свойствами и морфологией.

Список литературы

1. Голубева О.Ю., Аликина Ю.А., Калашникова Т.А. Влияние условий гидротермального синтеза на морфологию и сорбционные свойства пористых алюмосиликатов со структурами каолинита и галлуазита / Applied Clay Science, 2020
2. Бразовская Е.Ю, Голубева О.Ю. Разработка магнитных нанокомпозитов на основе Бета-цеолитов и изучение их сорбционных свойств / Petroleum Chemistry, 60

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ЭЛЕКТРОГИДРИРОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Висурханова Я.А. Соболева Е.А., Иванова Н.М.

Институт Органического Синтеза и Углехимии Республики Казахстан

Аннотация: Ультрадисперсные частицы серебра синтезированы химическим восстановлением с помощью боргидрида натрия и гидразингидрата в водно-этанольной среде без и с добавлением полимерного стабилизатора (поли(N-винилпирролидона) и поливинилового спирта). Их строение и морфологические особенности исследованы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Установлено, что при применении боргидрида натрия образуются стержнеобразные частицы серебра, использование гидразингидрата приводит к формированию округлых частиц. Установлено, что все синтезированные порошки серебра проявляют электрокаталитическую активность в электрогидрировании ацетофенона, нитробензола и п-нитроанилина, повышая скорость гидрирования и их конверсию по сравнению с электрохимическим восстановлением.

Ключевые слова: серебро, ультрадисперсные частицы, полимерные стабилизаторы, электрокаталитическое гидрирование, ацетофенон, нитробензол, п-нитроанилин

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08855930).

Созданию ультрадисперсных частиц серебра, его углеродсодержащим и полимерным композитам посвящены многие исследования благодаря их новым оптическим, электронным, каталитическим, антибактериальным и другим свойствам. К примеру, синтезированные нами полимер-серебряные композиты путём введения нитрата серебра *in situ* процессов полимеризации или поликонденсации мономера, были применены в качестве электрокатализаторов в электрогидрировании органических соединений [1]. Было установлено, что катионы серебра в составе полимерной матрице восстанавливаются в электрохимической системе в заданных условиях с формированием микро- и наночастиц серебра, проявляющих электрокаталитическую активность в электрогидрировании *о*-нитроанилина.

Целью данной работы является изучение электрокаталитических свойств ультрадисперсных частиц серебра, полученных химическим восстановлением без и в присутствии водорастворимых полимерных стабилизаторов (поли(N-винилпирролидона) (ПВП) и поливинилового спирта (ПВС)) в электрогидрировании таких органических соединений, как ацетофенон (АФ), нитробензол (НБ) и *п*-нитроанилин (*п*-НА). Продукты их гидрирования (метилфенилкарбинол, анилин, *п*-фенилендиамин) являются известными органическими реагентами с широким спектром применения.

Следует отметить, что для получения наночастиц серебра химическим восстановлением применяют различные методы, к которым относятся цитратный метод, боргидридный, методы восстановления различными органическими восстановителями (формальдегидом, глюкозой, фруктозой, этанолом, этиленгликолем, диметилформамидом, олеиновой кислотой и др., описанные в работе [2]. Кроме того, хорошо известно, что свойства наночастиц серебра, как и других наноразмерных частиц металлов, сильно зависят от их размера и формы. Поэтому получение Ag-частиц с контролируемой морфологией вызывает большой интерес. Обзору таких исследований посвящена работа [3], в которой обсуждены синтезы наночастиц Ag кубической формы, сферической, в виде наностержней, нанопроволок,

нанобрусьев, в форме треугольных пирамид, нанопризм и цветков. При этом отмечается, что получить наночастицы серебра разной формы можно как физическими и химическими, так и биологическими методами.

В данной работе ультрадисперсные частицы серебра были синтезированы в водно-этанольной среде без и с добавлением полимерных стабилизаторов с применением таких эффективных химических восстановителей, как гидразингидрат и боргидрид натрия. Восстановления катионов серебра с их помощью описываются следующими уравнениями реакций:

$$2AgNO_3 + 2NaBH_4 + 6H_2O \rightarrow 2Ag^0\downarrow + 7H_2\uparrow + 2NaNO_3 + 2H_3BO_3,$$

$$4AgNO_3 + N_2H_4 + 4NaOH \rightarrow 4Ag^0\downarrow + N_2\uparrow + 4NaNO_3 + 4H_2O.$$

Кристаллические структуры полученных химическим восстановлением ультрадисперсных частиц серебра были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА). Согласно результатам РФА, в составе порошков серебра, синтезированных без и с участием полимерных стабилизаторов с применением боргидрида натрия и гидразингидрата присутствуют, в основном, кристаллические фазы нуль-валентного серебра с пиками высокой интенсивности (рисунок 1). Имеется также аморфная фаза полимера (рисунок 1, *б*).

После применения частиц серебра, полученных без и с добавлением полимерных стабилизаторов, для активации катода в электрогидрировании органических соединений в их фазовых составах присутствуют также только кристаллические фазы Ag^0.

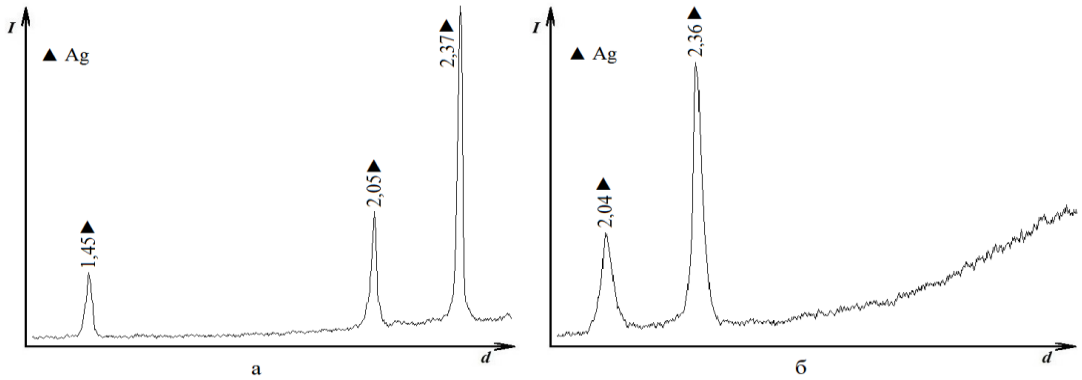


Рис. 1. Рентгенограммы порошков Ag($N_2H_4 \cdot H_2O$) (а) и Ag($NaBH_4$) + ПВС (б) после синтезов

Строение и морфологические особенности ультрадисперсных частиц серебра были изучены методом электронной микроскопии на растровом сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU. Как следует из приведённых рисунке 2, *а* микроснимках, ультрадисперсные частицы серебра, полученные восстановлением его катионов боргидридом натрия, состоят, в основном, из связанных друг с другом стержнеобразных частиц диаметром от 30-50 нм и более и длиной ~300 нм.

Частицы серебра, приготовленные в присутствии ПВС с применением гидразингидрата, имеют округлую форму, их размеры изменяются от 50 нм и выше, и они покрыты тонкой пленкой полимера (рисунок 2, *б*). После применения этого образца в электрогидрировании НБ размеры Ag частиц незначительно возрастают (рисунок 2, *в*).

Приготовленные ультрадисперсные частицы серебра были применены в качестве электрокатализаторов в электрогидрировании органических соединений при нанесении их (без закрепления) на поверхность горизонтально расположенного медного катода. Эксперименты выполнены в диафрагменной электрохимической ячейке в спиртово-водно-

щелочном католите при силе тока 1,5 А и температуре 30°С. Анодом служила платиновая сетка. Начальные концентрации взятых для электрогидрирования соединений составляли: 0,198 моль/л (АФ); 0,066 моль/л (НБ и *n*-НА).

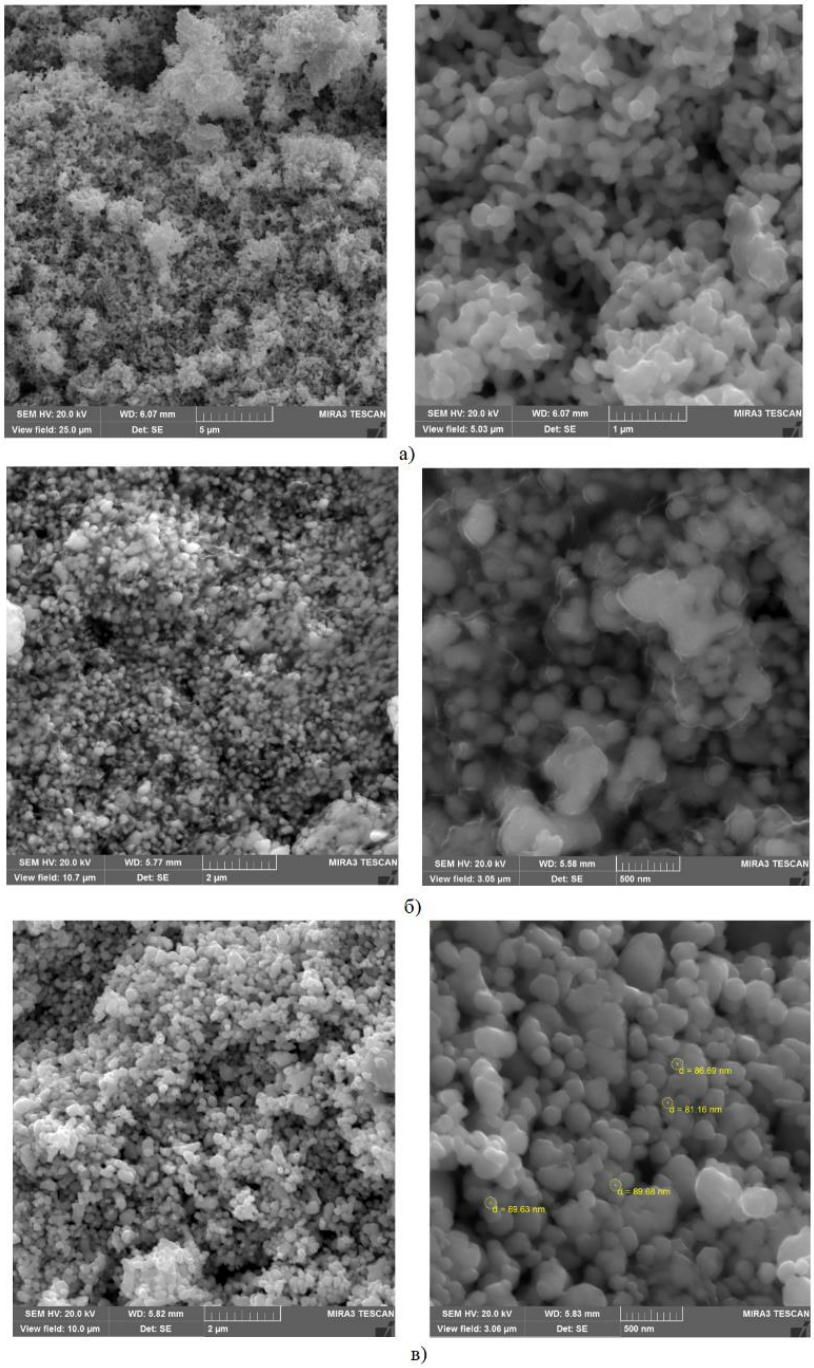


Рис. 2. Микроснимки порошков Ag ($NaBH_4$) (а) и Ag ($N_2H_4 \cdot H_2O$) + ПВС до (б) и после гидрирования НБ (в)

В таблице 1 приведены данные по содержанию серебра в 1 г синтезированных ультрадисперсных порошков и результаты по электрокаталитическому гидрированию АФ, НБ и *n*-НА с их применением. Здесь же, для сравнения приведены результаты электрохимического восстановления органических соединений на Cu-катоде, которое проходит со сравнительно высокой скоростью (W = 7,8 и 6,6 мл H_2/мин) и степенью превращения гидриру-

емого вещества (α = 95,6 и 86,7%) в случае НБ и *n*-НА в отличие от АФ – 1,0 мл H_2/мин и 22,1%, соответственно.

Таблица 1

Электрокаталитическое гидрирование органических соединений с применением синтезированных порошков серебра

Катализатор	Содержание серебра в 1 г порошка, г	АФ		НБ		*n*-НА	
		W, мл H_2/мин (α = 0,25)	*α*, %	W, мл H_2/мин (α = 0,25)	*α*, %	W, мл H_2/мин (α = 0,25)	*α*, %
Cu-катод	-	1,0	22,1	7,8	95,6	6,6	86,7
Восстановитель – $NaBH_4$							
Ag (H_2O + EtOH)	0,733	5,0	70,8	8,9	96,5	9,8	90,9
Ag (H_2O + EtOH) + ПВП	0,670	1,8	39,3	6,5	77,4	5,8	72,7
Ag (H_2O + EtOH) + ПВС	0,703	2,8	42,9	7,9	87,0	7,0	86,5
Восстановитель – $N_2H_4 \cdot H_2O$							
Ag (H_2O + EtOH)	0,536	4,6	55,6	9,5	100,0	8,6	92,0
Ag (H_2O + EtOH) + ПВП	0,421	3,7	50,4	8,7	77,0	7,7	77,9
Ag (H_2O + EtOH) + ПВС	0,527	3,9	54,3	9,3	94,0	8,6	91,2

Согласно данным таблицы 1, все синтезированные порошки серебра проявили электрокаталитическую активность в электрогидрировании АФ: скорость гидрирования увеличилась в 1,8-5,0 раз по сравнению с его электрохимическим восстановлением, хотя его конверсия не превысила 70,8%. В электрогидрировании нитроароматических производных также происходит заметная интенсификация процессов при применении порошков серебра. Однако наиболее каталитически активными оказались частицы Ag, приготовленные в водно-этанольной среде без полимерного стабилизатора.

Список литературы

1. Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Лазарева Е.С. Структурно-фазовые изменения полимерных композитов с введённым нитратом серебра и их электрокаталитическая активность // Электрохимия. – 2018. – Т. 54, № 11. – С. 1010-1017.
2. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 3. – С. 242-269.
3. Khodashenas B., Ghorbani H.R. Synthesis of silver nanoparticles with different shapes // Arabian J. Chemistry. – 2019. – Vol. 12. – P. 1823-1838.

ПЛЁНКИ АНОДИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Ануфриев И. Е., Гаврилов К. А., Кривицкий В. В., Муратова Е.Н.

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

Аннотация. Обзор информации о синтезе, морфологии, структуре и свойствах пористого анодированного оксида алюминия. Рассмотрены типы и условия формирования плёнок при анодировании, механизм образования пор и основные величины количественной оценки их структуры, а также параметры, влияющие на образование плёнки оксида алюминия при анодировании.

Ключевые слова: анодированный оксид алюминия, пористые плёнки, барьерный слой, ветвление пор, диаметр пор, высокоупорядоченная структура

Последние несколько десятилетий интерес учёных всего мира сконцентрирован в области создания и изучения наноструктур. Материалы, полученные на основе наноструктур, находят всё большее применение в технике и промышленности, позволяют создавать приборы с качественно новыми свойствами. При этом наноразмерные объекты представляют и более глубокий, фундаментальный интерес для изучения законов микромира [1]. Среди наноматериалов особое место занимают наноструктурированные оксиды металлов. На их основе уже реализованы [2] прозрачные электроды, транзисторы с высокой подвижностью носителей заряда, газовые сенсоры, фотовольтаические преобразователи, приборы сбора и хранения энергии и элементы энергонезависимой памяти. Одним из наиболее перспективных материалов для создания наноструктур высокой упорядоченности является оксид алюминия [3]. Для его наноструктурирования широко используют следующие методы: осаждение при малых углах (glancing angle deposition); плазмо-химическое осаждение; осаждение из газовой фазы; химические методы; электрохимические методы. Последние две группы особенно распространены в силу их низкой себестоимости и технологической простоты [4].

В связи с этим целью данной работы является обзор информации о плёнках оксида алюминия получаемых электрохимическим методом (анодированием), с акцентированием внимания на рассмотрении технологии получения, механизма образования и структуре, пористого анодированного оксида алюминия.

Начнём с технологии процесса анодирования алюминия. Оно заключается в следующем [5]: используется ёмкость, заполненная электролитом, в неё погружаются электроды, на которые подаётся разность потенциалов, катод (отрицательный полюс) и анод (положительный полюс) в качестве материала анода используется алюминий, поверхность которого, как известно, покрыта оксидной плёнкой. Методами контроля процесса анодирования является изменение/поддержание напряжения на электродах и изменение/поддержание температуры электролита.

Структура и свойства плёнок, получаемых в ходе электрохимический реакций на аноде, определяются характером взаимодействия электролита с оксидом в этой связи выделяют три группы электролитов анодирования: электролиты, практически не растворяющие оксид (растворы борной кислоты, нитратов, фосфатов), электролиты, слабо растворяющие оксид (фосфорная, щавельная и др. кислоты), электролиты, активно растворяющие оксид (соляная кислота, едкие щёлочи).

Таким образом, могут получаться плёнки трёх типов соответственно: барьерная плёнка (непроводящая, не пористая, плотная оксидная плёнка, толщиной до 2,5 мкм, может применяться как защитное покрытие), пористая плёнка (имеет упорядоченные каналы перпендикулярные поверхности оксида, уходящие в его глубь, толщиной до 300 мкм), в последнем случае наблюдается питтинговая коррозия и травление алюминия по кристаллографическим граням, поэтому анодная плёнка не образуется или формируется сильно разрыхлённое покрытие. [6]

Рассмотрим механизм образования пористой структуры. Для этого обратимся к схематичному изображению стадий образования пористой структуры при анодировании (Рис. 1.)

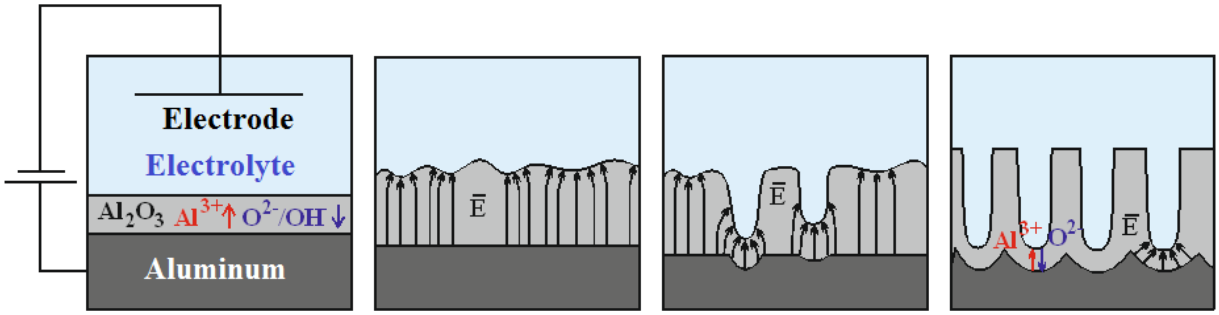


Рис. 1. Схематичное изображение стадий образования пористой структуры. Слева направо: (1) – рост барьерного слоя; (2) – концентрация силовых линий электрического поля в углублениях оксидной пленки; (3) – зарождение пор благодаря локализации силовых линий и локального перегрева; (4) – равномерный рост пор.

На первой стадии происходит окисление, поверхность алюминия покрывается барьерным слоем, который состоит из непроводящего оксида алюминия. Напряженность электрического поля резко возрастает в углублениях и дефектах оксидной пленки (стадия 2), что приводит к протеканию процесса растворения оксида, как за счет локального роста температуры, так и растворения оксида под действием электрического поля (стадия 3). Растворение оксида алюминия под действием электрического поля происходит за счет поляризации связи Al–O, с последующим выходом/отщеплением иона Al^{3+} из структуры оксида.

Ввиду конкуренции соседних точек стока заряда часть пор прекращают свой рост, в результате чего начинается равномерный рост оксидной пленки с постоянным расстоянием между центрами пор. Образование пор происходит за счет растворения оксида на дне поры под действием электрического поля или химического растворения, скорость которого увеличивается за счет теплоты, выделяющейся под действием тока.

В то же время, рост оксидной пленки происходит, в основном, на интерфейсе металл-оксид за счет электромиграции кислородсодержащих анионов через барьерный слой. Кроме того, под действием электрического поля происходит движение ионов Al^{3+} через барьерный слой в сторону электролита, при этом, часть ионов Al^{3+} достигших интерфейса электролит/оксид также участвует в формировании оксида на этом интерфейсе.

В случае высокого выхода по току (в электролитах, содержащих фосфорную или хромовую кислоту), практически все ионы Al^{3+} достигшие интерфейса электролит/оксид участвуют в образовании оксида на данном интерфейсе. В то же время, при низком

выходе по току, к примеру, при анодировании в щавелевой кислоте практически все ионы Al^{3+}, достигшие интерфейса электролит/оксид переходят в раствор. [7]

Структуру пористых пленок анодного оксида алюминия можно представить в виде плотноупакованного гексагонально упорядоченного массива ячеек, при этом в центре каждой ячейки находится пора (Рис. 2.) [7]

В рамках этой модели, пористую структуру можно характеризовать следующими параметрами: диаметр пор ($d_{пор}$), толщина стенки пор ($d_{ст.}$), расстояние между центрами пор (d_{int}), толщина барьерного слоя ($L_{бс}$), толщина оксидной пленки (L) данные параметры пористой структуры схематично показаны на (Рис. 2).

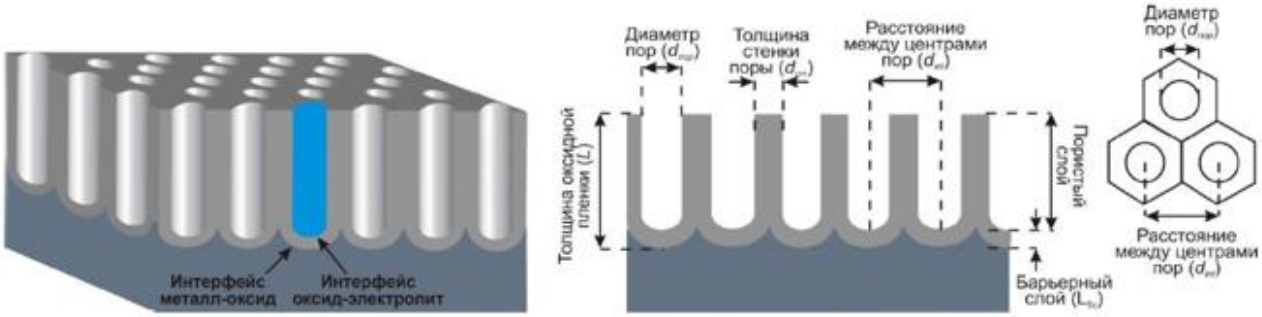


Рис. 2. Схематическое изображение структуры пленки анодного оксида алюминия и обозначение основных параметров пористой структуры.

Помимо этого, для описания структуры пленок анодного оксида алюминия вводят «степень» заполненности оксидной плёнки порами: пористость (η), рассчитываемая как отношение объема пор к объему всей оксидной пленки:

$$\eta = \frac{V_{пор.}}{V_{плен.}} \quad (1)$$

Если диаметр пор постоянен по всей толщине пленки, пористость может быть рассчитана, как отношение площади пор, к площади оксидной пленки:

$$\eta = \frac{S_{пор.}}{S_{плен.}} \quad (2)$$

Тогда в приближении гексагональной структуры (Рис. 1.) формула имеет вид:

$$\eta = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{{d_{пор.}}^2}{{d_{int}}^2} \quad (3)$$

Помимо вышеперечисленных параметров, часто используется плотность пор ($n_{пор.}$) (количество пор на единицу площади,), которая, в приближении гексагонального упорядочения пор, может быть рассчитана, как:

$$n_{пор.} = \frac{2}{\sqrt{3}\, {d_{int}}^2} \quad (4)$$

Согласно работе [8], расстояние между центрами пор формируемой мембраны пропорционально используемому напряжению анодирования, коэффициент пропорциональности (k) составляет 0.9 (нм/В) в достаточно широком диапазоне напряжений, то есть:

$$d_{int} = kU_A \ (5)$$

При этом, согласно формуле (4) и (5), уменьшение напряжения анодирования приводит к увеличению плотности пор. С другой стороны, поскольку пористая структура формируется за счет протекания двух конкурирующих процессов: электрохимический рост оксидной пленки и его химическое растворение, то расстояние между центрами пор зависит от концентрации электролита и его *pH*. Уменьшение *pH* электролита в растворе, в котором производиться анодирование приводит к уменьшению диаметра пор. Согласно результатам [9], для модели гексагонально упорядоченной пористой структуры анодного оксида алюминия, сформированного в «мягких» условиях (плотность тока при анодировании, порядка единиц мА/см^2), пористость составляет около 10% ($\eta = 0.1$). Тогда из (2) и (5) получаем:

$$d_{\text{пор.}} = \sqrt{\frac{2\sqrt{3}}{\pi}\eta}\, kU_A \ \ (6)$$

Из этого соотношения вытекает любопытное следствие: если начать процесс анодирования на некотором начальном напряжении и в ходе роста пористой структуры понизить начальное напряжение, то число пор увеличиться, при этом их диаметры уменьшаться, т.е. внутри поры начального диаметра образуется несколько пор меньшего диаметра, т.е. произойдёт ветвление поры. Детальный механизм этого явления мало изучен. Впервые возможность ветвления одной поры на две части при уменьшении напряжения анодирования была показана в работах [10,11]. Пленки анодного оксида алюминия с ветвящимися порами используются в качестве темплатов для формирования углеродных нанотрубок и металлических нанонитей с ветвлением.

В заключении обзора хочется сказать, что плёнки пористого оксида алюминия, находят всё большее применение в науке и технике. Для них есть хорошо отработанная технология синтеза, накопленный и систематизированный, а также постоянно растущий и требующий осмысления, объём экспериментальных данных, что делает исследования в этой области многообещающими, в частности большой интерес представляет изучение структурных, оптических и электрофизических свойств этих плёнок.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента Российской Федерации МК-2268.2020.8: соглашение № 075-15-2020-520 от 13.04.2020

Список литературы

1. Белов А.Н., Гаврилов С.А., Шевяков В.И. Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия / Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1. – № 1–2. – С. 223–227.
2. Functional Metal Oxide Nanostructures. / Ed.by Wu J., Cao J.,Han W.-Q., Janotti A., Kim H.-C. – Springer New York Dordrecht Heidelberg London, 2012. – 368 p.
3. Муратова Е.Н. Глава «Формирование нанопористых мембран на основе оксида алюминия» в лабораторном практикуме: Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование. / под ред. В.А. Мошникова, О.А. Александровой. Спб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015. 248 с.
4. Чаплыгин, Ю. А. Нанотехнологии в электронике. Выпуск 2 / Под ред. Ю. А. Чаплыгина - Москва : Техносфера, 2013. - 688 с.
5. Патент на полезную модель: «Электрохимическая ячейка для получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников». Заявитель СПбГЭТУ. Авторы: Травкин П.Г., Соколова (Муратова) Е.Н., Спивак Ю.М., Мошников В.А. № 2012122692 (01.06.2012).
6. Электрохимические процессы в технологии микро- и наноэлектроники : учеб. пособие для вузов / С. А. Гаврилов, А. Н. Белов. — М. : Издательство Юрайт ; ИД Юрайт, 2014. — 257 с.

7. Петухов Д.И., Валеев Р.Г., Решетников С.М. / Пористые анодные оксиды алюминия и титана: структура, свойства, синтез: учебное пособие. – Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2018. – 122 с.
8. Zaraska L., Sulka G.D., Szeremeta J., Jaskula M. Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum. // Electrochimica Acta. 2010. V.55. N.14. P.4377-4386.
9. Nielsch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R.B., Gosele U. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule. / Nano Letters. 2002. V.2. N.7. P.677-680.
10. Li J., Papadopoulos C., Xu J. Nanoelectronics - Growing Y-junction carbon nanotubes. / Nature. 1999. V.402. N.6759. P.253-254.
11. Papadopoulos C., Rakitin A., Li J., Vedeneev A.S., Xu J.M. Electronic transport in Y-junction carbon nanotubes. / Physical Review Letters. 2000. V.85. N.16. P.3476-3479.

МИКРОФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, СИНТЕЗ НАНООБЪЕКТОВ ДЛЯ ТЕРАНОСТИКИ

Джураева Е.Н.[1], Лазарева Е.О.[1,2], Королев Д.В[2].

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

[2]*ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова» Минздрава России*

Аннотация. Объектом исследования является синтез наночастиц оксида железа в микрофлюидном реакторе методом химического соосаждения. Также в работе рассматривается применение наночастиц магнетита в биомедицинских целях, раскрывается понятие тераностики.

Ключевые слова: Микрофлюидика, лаборатория на чипе, тераностика, синтез наночастиц магнетита.

Капельная микрофлюидика - технология, позволяющая формировать монодисперсные капли с заданными характеристиками в жидкой среде, осуществлять разнообразные манипуляции с ними и перемещать их по закрытым каналам в различные области микрофлюидного чипа [1].

Микрофлюидный чип представляет собой малогабаритную систему, содержащую сеть микроканалов и различных геометрических модификаций или резервуаров, вытравленных на подложке, с помощью которых можно оперировать потоками реакционных жидкостей. Достоинствами таких систем являются относительно низкая стоимость, портативность, высокие аналитические характеристики, быстрое и точное изменение параметров процесса и короткое время реакций. Микрофлюидные чипы перспективны не только в качестве микрореакторов в органической и неорганической химии, но и в качестве портативных аналитических устройств, например, для диагностики онкологических и инфекционных заболеваний или для проведения анализов на основе полимеразной цепной реакции, а также в синтезе магнитных наночастиц.

В данной работе стоит задача синтезировать наночастицы оксида железа (II,III) из водного раствора сульфата железа (II) и гидрата аммиака на основе системы точного дозирования прекурсоров в микрофлюидном реакторе.

Магнитные наночастицы обладают рядом преимуществ: их можно конъюгировать с такими биологически важными компонентами, как ДНК, пептиды и антитела, благодаря их реакции на внешнее магнитное поле на их основе можно конструировать универсальные системы, которые одновременно обладают магнитными и биологическими

функциями для биомедицинской диагностики и терапии, а также их совместного действия – тераностики[2].

В биомедицине среди магнитных наночастиц чаще используются наночастицы магнетита Fe_3O_4 или спионы (superparamagnetic iron oxide nanoparticles, SPION).

Наночастицы магнетита находят широкое применение в таких направлениях, как магнитная сортировка клеток [3], адресная доставка лекарственных средств[4], МРТ диагностика(в качестве контрастных агентов) [5], магнитоуправляемая доставка и трекинг различных типов клеток in vivo[6]. Применяемые в биомедицине спионы представляют собой магнитоактивное ядро, окружённое оболочкой из различных полимеров (полисахаридов, полипептидов, полиэтиленгликоля и др.) или других стабилизирующих молекул (цитрата, оксида кремния и др.). Такая оболочка предотвращает укрупнение наночастиц и взаимодействие их ядер, защищает магнитное ядро от окисления и эрозии, обеспечивает проникновение наночастиц внутрь клеток [7], дает возможность иммобилизовать лекарственные препараты.

Одним из методов получения наночастиц магнетита является химический метод осаждения частиц. Он заключаются в совместном осаждении (соосаждении) компонентов продукта из раствора в виде нерастворимых солей или гидроксидов. В данной работе синтез предлагается провести с помощью микрофлюидного устройства. Реагенты смешиваются за счет модификаций устройства, а затем инкапсулируются в капли, изолированные от стенок канала непрерывной фазой.

Установка для проведения эксперимента представляет собой систему для подачи реактивов – пневмо-гидравлический контроллер (рисунок 1) на базе разработанной пневмо-гидравлической и электрической схемы. Регистрация потоков жидкостей осуществлялась с помощью микросокопа «Биомед – 2» с камерой для передачи изображения на компьютер. На предметном столике микроскопа располагается микрофлюидный чип.

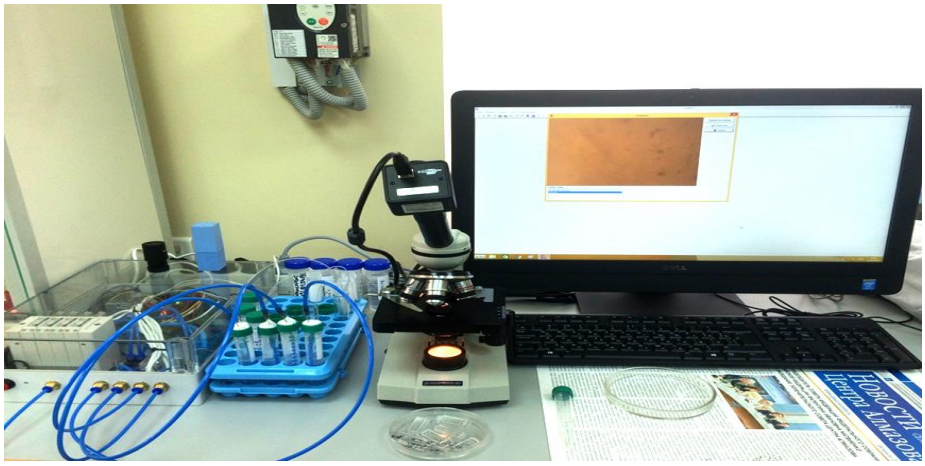


Рисунок 1. Установка для проведения эксперимента

Синтез предлагается провести в микрофлюидном реакторе с совмещёнными топологиями фокусировки потока (рисунок 2) для формирования двойных эмульсий, в котором водный раствор сульфата железа (II) (2% по массе раствора) смешивается с раствором гидрата аммиака (1:3). В водный раствор сульфата железа предлагается добавить соль цитрата аммония (0.2% по массе раствора) для создания буферного раствора, в котором pH среды будет изменяться более плавно, что является главным

критерием для образования монодисперсных частиц. Также топология чипа включает дополнительный канал, в который подается минеральное масло, в которое инкапсулируются полученные в ходе реакции наночастицы магнетита.

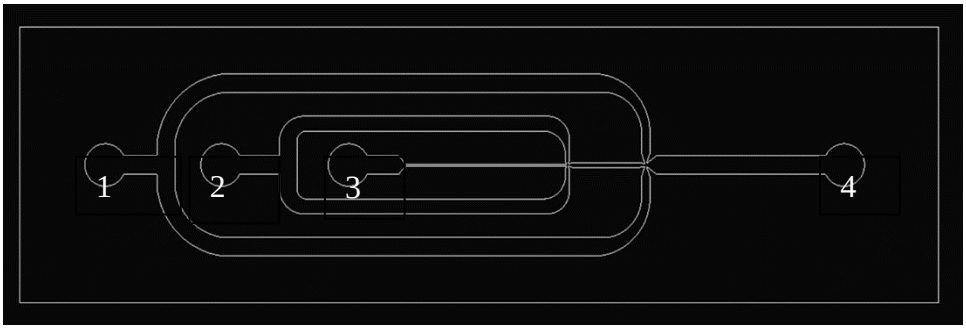


Рисунок 2. Топология чипа, используемого в эксперименте: 1,2,3-загрузочные отверстия; 4-порт удаления продукта, где 1-подача непрерывной фазы (масло), 2,3- подача дисперсных фаз (гидрата аммиака и сульфата железа)

С помощью микрофлюидного контроллера давлений раствор гидрата аммиака подавался непрерывно под давлением 32,6 кПа, а раствор сульфата железа (II) – 32 кПа. Для получения эмульсии на резервуар с непрерывной фазой (маслом) подавалось давление 40 кПа.

В результате эксперимента было установлено, что частицы магнетита, в ходе проведения химической реакции оседают на стенках канала между двумя перекрестиями микрофлюидного реактора, создавая агломерации, что в итоге приводит к закупорке канала. Поэтому, синтез далее предлагается проводить в топологиях, предусматривающих сначала инкапсулирование реагентов, а потом слипание полученных капель. Таким образом, реакция получения магнетита будет проводиться внутри эмульсии, что поможет избежать соприкосновения наночастиц с поверхностью каналов, что предотвратит их закупорку.

Список литературы

1. А. Евстрапов, А. Л. Буляница. Нанотехнологии в биологии и медицине. Микрофлюидика : курслекций [Электронный ресурс] – Электрон. дан. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2015
2. Young-wook Jun, Jung-wook Seo, and Jinwoo Cheon, Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabilities in Biomedical Sciences, Acc. Chem. Res. 2008, 41, 2, 179–189
3. Wang Y., Chen Q., Gan C. et al. A review on magnetophoretic immunoseparation. J. Nanosci. Nanotechnol. 2016; 16(3): 2152-63.
4. Barakat N.S. Magnetically modulated nanosystems: a unique drug-delivery platform. Nanomedicine (Lond.) 2009; 4(7): 799-812.
5. Li Y.W., Chen Z.G., Wang J.C. et al. Superparamagnetic iron oxide-enhanced magnetic resonance imaging for focal hepatic lesions: systematic review and meta-analysis. World J. Gastroenterol. 2015; 21(14): 4334-44.
6. Connell J.J., Patrick P.S., Yu Y. et al. Advanced cell therapies: targeting, tracking and actuation of cells with magnetic particles. Regen. Med. 2015; 10(6): 757-72.
7. Laurent S., Forge D., Port M. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. Chem. Rev. 2008; 108: 2064-110.

УПРАВЛЕНИЕ РЕГУЛЯТОРОМ РАСХОДА ГАЗА ПО ПРОТОКОЛУ «MODBUS RTU» ДЛЯ НАПУСКА РАБОЧЕГО ГАЗА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПЛАЗМЕННОЙ ОЧИСТКИ НА УСТАНОВКЕ MPC ONE

Ежова П.А., Васильев Д.Д.

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана

Аннотация. В статье представлены результаты изменения угла смачивания при варьировании технологических параметров: количества кислорода в смеси аргона и кислорода (0, 10 и 20%) и времени плазменной очистки предметного стекла (от 0 до 120 секунд). Напуск газа осуществлялся с помощью регуляторов расхода газа (РРГ-12), управляемых по протоколу «Modbus RTU», с помощью одноплатного компьютера Raspberry Pi, который управляет всем оборудованием на установке плазменной обработки MPC One. Для проведения тестирования цифрового управления РРГ-12 разработано подключение к Raspberry Pi, написан код и создан интерфейс.

Ключевые слова: плазменная очистка, регулятор расхода газа (РРГ-12), протокол Modbus RTU, установка плазменной обработки MPC One, Raspberry Pi

В современных электронных изделиях для нанесения покрытий или перед пайкой требуется высокая чистота поверхности, которая может быть достигнута с помощью плазменной или жидкостной химической обработки. Причём плазменный метод очистки поверхности является не только эффективным, но и экологичным. Для удаления загрязнений, ухудшающих смачиваемость поверхности подложки, может применяться установка плазменной обработки MPC One. Её система автоматического управления основана на одноплатном компьютере Raspberry Pi [1], причём для напуска рабочих газов планируется использовать регуляторы расхода газа (РРГ-12) от «Элточприбор», управляемые по протоколу «Modbus RTU».

Перед внедрением кода для цифрового управления РРГ-12 в общую программу, управляющую всеми устройствами установки, её необходимо протестировать. Для этих целей написан код на языке Python и создан интерфейс в программе Qt Creator, представленный на рисунке 1.

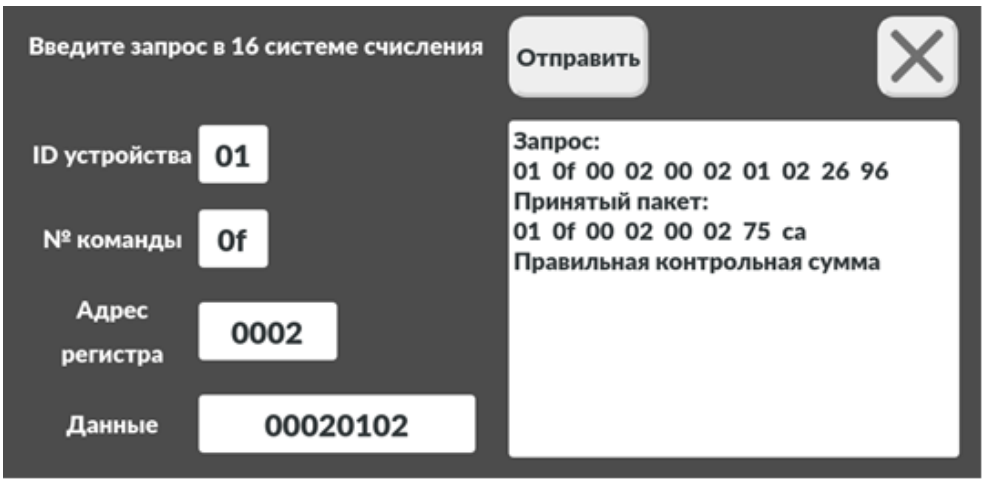


Рис. 1. Интерфейс для управления РРГ-12

Данный интерфейс позволяет оператору вводить запросы, получать ответы и результаты проверки контрольной суммы. Таким образом, оператор с помощью руководства к РРГ-12, где содержится расшифровка запросов и ответов, может управлять напуском газа в вакуумную камеру.

Регулятор расхода газа подключается к Raspberry Pi с помощью преобразователя интерфейсов USB-RS485 и блока питания (+15В) так, как это представлено на рисунке 2.

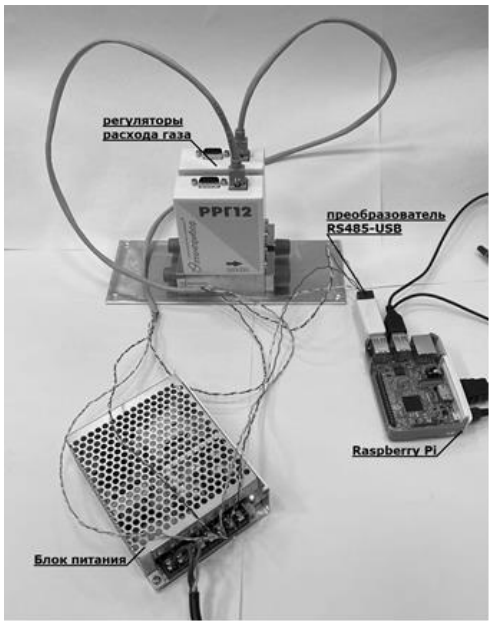


Рис. 2. Соединение РРГ-12 с Raspberry Pi

С помощью управления РРГ-12 по протоколу «Modbus RTU» на установке плазменной обработки MPC One проведено исследование зависимости угла смачивания от времени обработки и концентрации кислорода в смеси газов аргона и кислорода. Литературный обзор выявил, что после определённого времени плазменной обработки (около 50 секунд в зависимости от материала и мощности плазмы) [2, 3] угол смачивания практически не меняется, поэтому целью эксперимента является выявление времени, после которого проведение плазменной очистки нецелесообразно, так как угол смачивания остается примерно равным 6–8 градусам.

В ходе эксперимента варьируются технологические параметры: время обработки от 0 до 120 секунд и концентрация кислорода в смеси рабочих газов аргона и кислорода (0, 10 и 20 %). При этом суммарный поток газов стабилизирован, поэтому плазменная очистка проводится при практически одинаковом давлении (около 50 Па). Также все эксперименты проводились при одинаковой мощности разряда (50 Вт).

Угол смачивания измеряли на гониометре и в программе DropShape. Размер капли контролировали с помощью микролитового шприца. Размер исследуемой капли примерно 1мкл В таблице 1 представлены основные технологические параметры эксперимента.

Таблица 1

Режимы обработки предметного стекла в плазме мощностью 50 Вт

Кислород в смеси аргона и кислорода, %	0	10	20
Давление, Па	48,3	51,7	54,2
Поток рабочего газа (Аргон/кислород), л/ч	26,0 / 0	23,4 / 2,6	20,8 / 5,2

По результатам эксперимента построена зависимость угла смачивания от времени обработки и количества кислорода в смеси газов аргона и кислорода (рисунок 3).

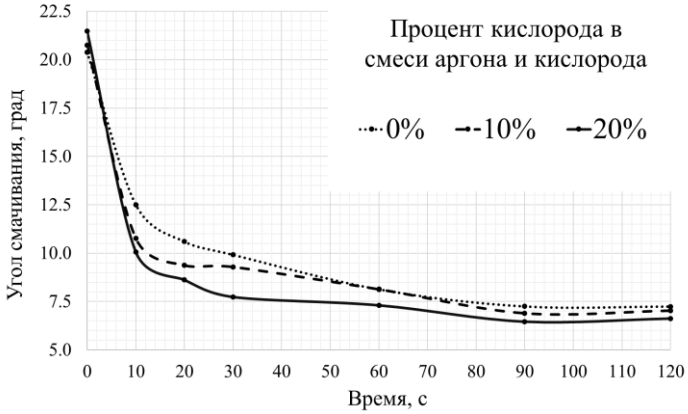


Рис. 3. Зависимость угла смачивания от времени очистки стеклянной подложки при различной концентрации кислорода в смеси газов

Установлено, что при увеличении концентрации кислорода в смеси газов аргона и кислорода плазменная обработка происходит интенсивнее. То есть чем больше концентрация кислорода в смеси, тем за меньшее время будет достигнут необходимый угол смачивания. Однако, проводить плазменную обработку более 90 секунд нецелесообразно, так как угол смачивания практически не меняется, а остается примерно равным 6-8°.

В ходе выполнения работы сделан вывод о том, что для достижения угла смачивания (6-8°) за минимальное время (30 секунд) на стеклянной подложке при мощности разряда 50 Вт и давлении примерно 50 Па рекомендуется использовать смесь аргона и кислорода в соотношении 80%/20% (20,8/5,2 л/ч соответственно).

В результате проделанной работы разработано соединение РРГ-12 с Raspberry Pi, разработан интерфейс и написан код для управления РРГ-12 по протоколу «Modbus RTU».

В дальнейшем панируется применить написанный код для автоматизации установки плазменной обработки MPC One, где управление потоком будет осуществляться в цифровом режиме. А также продолжить экспериментальные исследования, варьируя количество кислорода в смеси аргона и кислорода, материал подложки, мощность плазмы, время плазменной обработки.

Список литературы

1. Ezhova P.A., Vasilev D.D., Sidorova S.V., Moiseev K.M. Automatic Control System for the Plasma Processing Unit Multi Plasma Cleaner One // Advances in Automation II. – 2021. – Vol. 729. – P. 61-69. DOI: 10.1007/978-3-030-71119-1_7

2. Русанов В., Нономура М. Технология обработки поверхностей плазмой для установки корпусов флип-чип // Компоненты и Технологии. – 2008. – №89. – С. 148-152.

3. Yamamoto M., Matsumae T., Kurashima Y., Takagi H., Suga T., Itoh T., Higurashi, E. Comparison of Argon and Oxygen Plasma Treatments for Ambient Room-Temperature Wafer-Scale Au–Au Bonding Using Ultrathin Au Films. // Micromachines. – 2019. – Vol. 10(2). – P. 119. DOI:10.3390/mi10020119

СОЗДАНИЕ КОМПАКТНОГО ПОГРУЖНОГО ФЛУОРИМЕТРА

Загорский Г. А., Горяинов В. С.

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

Аннотация. В данной статье рассматривается вопрос проектирования и создания компактного флуориметра для исследования природных водоемов с целью оценки концентрации в них одноклеточных водорослей по интенсивности флуоресценции хлорофилла, содержащегося в их клетках. Описывается принцип работы данного прибора, приведена схема устройства, его функции и задачи.

Природные воды, флуориметр, оптическая система, устройство регистрации флуоресценции, хлорофилл.

Актуальность

Существует большое количество методов и способов мониторинга фитопланктона и микроводорослей в толще воды и на её поверхности: спектральное дистанционное зондирование со спутников, мониторинг с беспилотных и пилотируемых воздушных судов, контроль вод с кораблей, надводных и подводных [1][2]. Полученные экспериментальные данные вносят вклад в понимание процессов, влияющих на фотосинтетическую продуктивность природного фитопланктона, и являются основой для использования метода быстрой флуоресценции в гидробиологических и океанологических исследованиях.

Однако ни один из методов не является исчерпывающим по объему получаемой информации. Поэтому все методы применяются в комплексе, и информация, полученная с различных приборов, составляет единую глобальную картину.

В настоящее время широкое распространение получили оптические методы мониторинга вод Мирового океана и внутренних водоемов для определения концентрации различных микроорганизмов, в том числе содержащих в своих клетках хлорофилл *a*.

Один из классов приборов, применяемых при исследовании морей, океанов и озер – это погружные флуориметры. Главной задачей данных приборов является регистрация флюоресценции, по интенсивности которой затем определяют количество фитопланктона (объёмную концентрацию или массу живого вещества). При этом учитывают экологическое состояние вод, виды водорослей, составляющих фитопланктон, и условия их развития. Конструктивно более сложные гидрооптические зонды могут решать ряд побочных задач, среди которых регистрация облученности толщи воды, температуры воды, а также измерение ослабления излучения в воде.

С помощью разрабатываемого флуориметра может быть получена информация об экологическом состоянии разных водоемов, построены глубинные разрезы и трехмерные карты распределения количества одноклеточных водорослей, содержащих хлорофилл *a*, температурных и оптических параметров водной среды, а также выявлены районы, подверженные антропогенному загрязнению

Конструкция прибора

Конструктивно прибор состоит из следующих элементов: прочный герметичный корпус, Arduino Uno (программируемый микроконтроллер на базе ATmega328), светодиод на длину волны 460 нм, мощностью 1 Ватт, красный фильтр (КС-13), фотоприемник (фотодиод со спектральным максимумом чувствительности в красной области), неселективный датчик освещенности, температурный датчик, SD-накопитель, элементы питания.

Все компоненты имеют надежное сведение в виде пайки. Сам корпус разборный, сделано это для обслуживания и замены компонентов прибора, так как устройство должно работать в агрессивной среде на глубинах более 2 метров, а также для извлечения накопителя информации и подзарядки аккумулятора.

Использование малогабаритных компонентов при проектировании и создании устройства позволяет сделать его весьма компактным. Предполагаемые размеры приборы не превышают 10 см по длине и ширине и 5 см в высоту.Примерная конструкция создаваемого прибора показана на рис. 1.

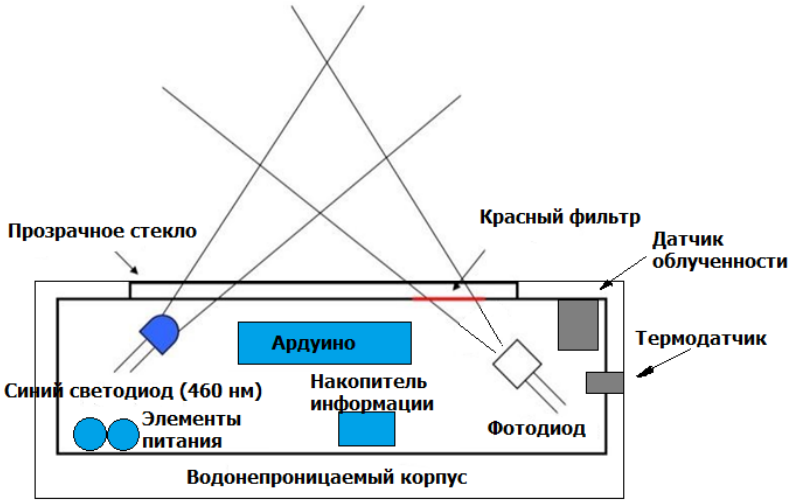


Рис. 1. Конструкция флуориметра [5]

Подготовка к работе

Перед работой по измерению флуоресценции прибор необходимо откалибровать. При калибровке используется готовое удобрение для прикормки растений «Хлорелла» в виде суспензии одноклеточных водорослей с высоким содержанием хлорофилла. Определение содержания хлорофилла в суспензии проводится весовым методом.

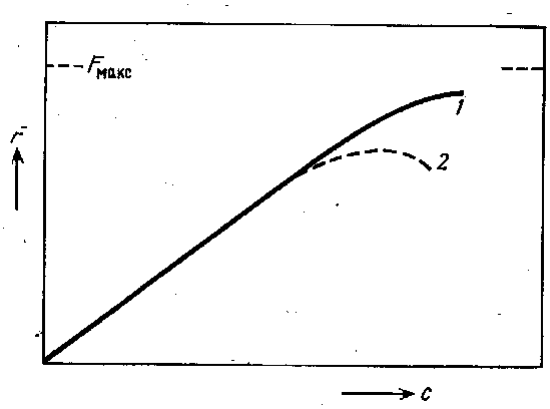


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцирующего вещества в среде. F – интенсивность флуоресценции; $F_{макс}$ – теоретически достижимая максимальная интенсивность флуоресценции; c – концентрация флуоресцирующего вещества; 1 – теоретическая зависимость; 2 – экспериментальная кривая [3].

После определения концентраций водорослей в контрольных пробах через них пропускают пучок от светодиода, который будет в дальнейшем установлен в прибор. Пучок, пропущенный сквозь контрольный раствор, детектируется спектрометром.

Операция проводится несколько раз с разными пробами, концентрации хлореллы в которых различны, в результате получаем график зависимости интенсивности свечения флуоресценции от концентрации водорослей, подобный качественной зависимости на рис. 2.

Чувствительность, полученная по итогам калибровки прибора, должна обеспечивать обнаружение минимального содержания хлорофилла в природных водах, которое в олиготрофных зонах океана может составлять всего 0,2 мкг/л [4]. Датчик облучения и датчик температуры в калибровке не нуждаются, их корректная работа обеспечивается использованием библиотек в коде программы микроконтроллера, то есть данная задача решается на программном уровне.

Применение устройства

Прибор на тросе от судна, лодки или беспилотного летательного аппарата опускается под воду. Находясь в воде и следуя за подвижной платформой, прибор производит замеры, тем самым формирует картину распределения флуоресцирующих веществ в пространстве. При достаточно высокой скорости перемещения носителя и небольшой области исследования данные, полученные в различных координатах, можно считать квазисиноптическими (практически одновременными). Модифицированный метод измерений предполагает использовать каскад таких устройств, закрепленных на тросе с фиксированным шагом между ними, и позволяет получить одновременную картину распределения хлорофилла на различных глубинах. Данные, полученные с нескольких таких линий, составляют 3D-карту распределения вещества.

Второй способ использования прибора предполагает его установку на якоре на фиксированной глубине и применение в качестве станции непрерывного слежения за показателями водоема. Таким методом могут быть исследованы дневные, недельные или даже месячные колебания хлорофилла *a*, температуры и облученности на определенной глубине.

Список литературы

1. Салюк, П. А. Определение концентрации хлорофилла *a* спутниковыми радиометрами MODIS-Aqua и VIIRS в Восточной Арктике и Беринговом море / П. А. Салюк, И. Е. Степочкин, О. А. Букин, Е. Б. Соколова, А. Ю. Майор, Ю. В. Шамбарова, А. Р. Горбушкин // Исследование Земли из космоса. – 2016. – № 1–2. – С. 1–12.
2. Осипов, В. А. Зависимость флуоресцентных параметров микроводорослей от факторов среды, включая антропогенные загрязнения. М.: Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 2006. с 6.
3. Хольцбехер, З. Органические реагенты в неорганическом анализе / З. Хольцбехер, Л. Дивиш, М. Крал, Л. Шуха, Ф. Влачил. Пер. с чешского д-ра хим. наук З. З. Высоцкого. М.: Мир, 1979. 377 с.
4. Мордасова, Н. В. Косвенная оценка продуктивности вод по содержанию хлорофилла // Труды ВНИРО. – 2014. – Т. 152. – С. 41–56.
5. Leeuw, T. In situ measurements of phytoplankton fluorescence using low cost electronics / T. Leeuw, E. S. Boss, D. L. Wright // Sensors. – 2013. – Vol. 13. – pp. 7872–7883.

РАЗРАБОТКА И ИЗГОТОВЛЕНИЕ МИКРОФЛЮИДНОГО ЧИПА ДЛЯ ОБЪЕКТОВ НАНОТЕРАНОСТИКИ

ЗАУГРИН Н.С[1], ЛАЗАРЕВА Е.О.[1,2], КОРОЛЕВ Д.В[2].

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

[2]*ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова» Минздрава России*

Аннотация. Объектом разработки являются микрофлюидные чипы. В этих устройствах осуществляется воспроизводимое управление течением жидкостного и газожидкостного потоков нано- и пиколитровых объемов жидкости в микроразмерных каналах. Данные приборы используются в биомедицинских целях.

Ключевые слова: Микрофлюидика, лаборатория на чипе, тераностика.

Микрофлюидика - наука, описывающая поведение малых (порядка микро и нанолитра) объёмов и потоков жидкостей. Стремительное развитие микрофлюидики привело к разработке приборов, в которых осуществляется воспроизводимое управление течением жидкостного и газожидкостного потоков нано- и пиколитровых объемов жидкости в микроразмерных каналах. Появилась возможность реализации методик анализа и создания приборов с отличными от макроаналогов техническими характеристиками. Таким прибором, например, является микрофлюидный чип.

Микрофлюидный чип представляет собой малогабаритную систему, содержащую сеть микроканалов и различных геометрических модификаций или резервуаров, вытравленных на подложке, с помощью которых можно оперировать потоками реакционных жидкостей. Достоинствами таких систем являются относительно низкая стоимость, портативность, высокие аналитические характеристики, быстрое и точное изменение параметров процесса и короткое время реакций. Микрофлюидные чипы перспективны не только в качестве микрореакторов в органической и неорганической химии, но и в качестве портативных аналитических устройств, например, для диагностики онкологических и инфекционных заболеваний.

В данной работе стоит задача разработать и изготовить микрофлюидный чип для синтеза объектов нанотераностики.

Изготовление микрофлюидных устройств из полидиметилсилоксана (ПДМС) происходит методом «мягкой литографии» [1]. «Мягкая литография» – это набор недорогих методов для копирования образцов – с мастер-форм, сгенерированных фотолитографией, механической обработкой или другими методами, на ряд подложек. Данный набор методов хорошо подходит для создания микрофлюидных каналов в ПДМС с размерами от 5 до 1000 мкм и воспроизведения структур с размерами элементов от 10 нм.

Процесс изготовления микрофлюидного чипа (МФЧ) начинается с выбора подходящей мастер-формы. Мастер-форма – это пластина с рельефом, на основе которого формируется топология будущего устройства. Изготавливают мастер-форму из полупроводниковых материалов. Топология МФЧ выбирается на этапе проектирования мастер-формы в программе COMSOL Multiphysics®.

В настоящее время наметилась устойчивая тенденция широкого использования полимерных материалов в конструкциях микрочипов. Наиболее применяемыми являются: полидиметилсилоксан (ПДМС), поликарбонат (ПК), полиметилметакрилат (PMMA), полиэтилентерефталат (ПЕТ), полиимид (ПИ), SU-8 и т. д. Каждый материал обладает

различными свойствами и физико-химическими характеристиками и поэтому имеет свои преимущества и недостатки [2].

В конкретном случае использовался ПДМС с затвердителем в пропорции 10 к 1. Материал выбран с учётом его совместимости с большинством реагентов и прозрачности. Такж одноразовые МФЧ на основе ПДМС выигрывают в стоимости по сравнению с аналогами из кремния и стекла.

После заливки производится процесс дегазации. Это необходимо для очистки топологии от пузырьков воздуха и предотвращения порчи каналов будущего МФЧ. Дегазация происходит следующим образом: под купол устройства для дегазации (рисунок 1) помещают мастер-форму, залитую ПДМС. Затем добиваются понижения давления в объёме устройства до 15-14 кПа. Затем, открыв клапан, резко закачивают воздух под купол, тем самым лопая всплывшие на поверхность МФЧ пузырьки. Данный процесс повторяют до тех пор, пока топология чипа не будет полностью избавлена от полостей.

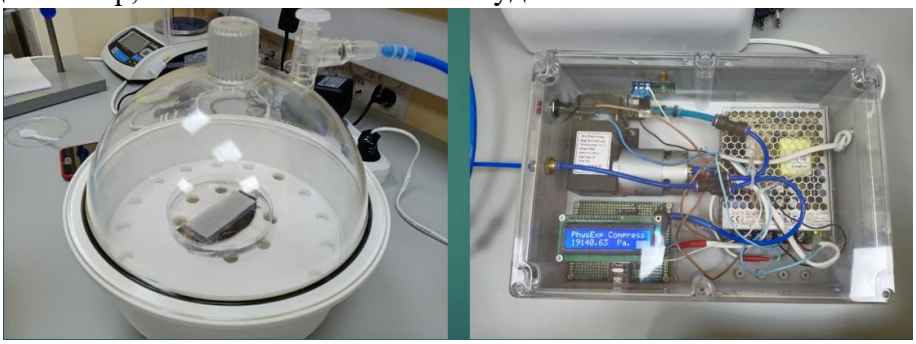


Рис. 1 Устройство для дегазации микрофлюидного чипа.

Для более быстрой полимеризации мастер-форма ставится в разогретый термостат на 4 часа при 60°C. После чего чип необходимо вырезать с помощью медицинского скальпеля, а также сделать отверстия для резервуаров с помощью аппарата для биопсии кожи.

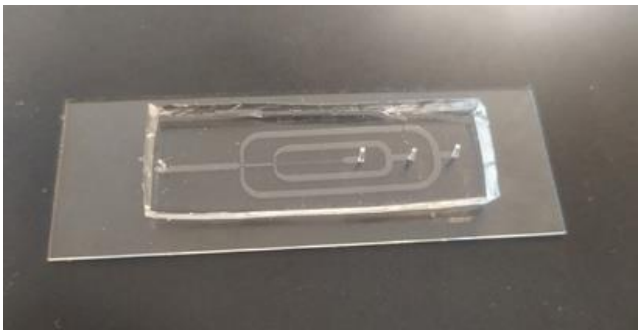


Рис. 2 Готовый микрофлюидный чип.

Следующим этапом в изготовлении МФЧ является активация поверхностей чипа и подложки. В простейшем случае микрофлюидные чипы представляют собой конструкцию из двух герметично соединенных пластин: на одной пластине формируются микроканалы, реакторы, клапаны, электроды и другие функциональные элементы, другая пластина — защитная [3]. С помощью активации необходимо произвести герметизацию участка стыка двух поверхностей. Для данного чипа используется аппарат Дарсонваля. Заменив стеклянную трубку аппарата на медную пластину, с помощью напряжения производится анодное связывание двух поверхностей (в данном случае это предметное стекло и ПДМС). Затем две поверхности стыкуются, и устройство вновь помещается в духовой шкаф на 30 минут для большей герметизации.

Результат работы – готовый МФЧ на основе ПДМС. Микрофлюидные устройства с данной топологией в основном используются в капельной микрофлюидике для создания эмульсий. Эмульсии — это дисперсные систем, состоящие из микроскопических капель одной жидкости (так называемой дисперсной фазы), распределенных в другой жидкости (дисперсионной среде). Данные системы могут быть образованы любыми несмешивающимися жидкостями (например, водой и жидкими углеводородными жирами). Капли служат своеобразными микрореакторами – сосудами малого размера, в которых можно проводить реакции с малым количеством пробы. Данный прибор является одноразовым, его можно использовать для экспресс-анализов (например, ПЦР) с высокой производительностью и быстродействием, что уменьшает затраты на проведение реакций и делает их более доступными. Готовый чип изображен на рисунке 2.

Список литературы

1. Love J.C., Anderson J.R., Whitesides G.M. Fabrication of Three-Dimensional Microfluidic Systems by Soft Lithography // Mrs. Bulletin. – 2001 – P.523–528.
2. А. А. Евстрапов, Т. А. Лукашенко, Г. Е. Рудницкая, А. Л. Буляница, В. Е. Курочкин, В. С. Гусев, О. Г. Иванов, И. Ф. Беркутова, А. А. Савицкая МИКРОФЛЮИДНЫЕ ЧИПЫ ИЗ СТЕКЛЯННЫХ МАТЕРИАЛОВ. НАУЧНОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, 2012, том 22, № 2
3. А. А. Евстрапов. Микрофлюидные чипы для биологических и медицинских исследований. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2011, т. LV, № 23

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ GAAS/SI(100) ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ПОЛУЧЕННОЙ НА ПОДАТЛИВОЙ SI(100) ПОДЛОЖКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ALGAAS СВЕРХРЕШЕТКИ В КАЧЕСТВЕ БУФЕРНОГО СЛОЯ

Золотухин Д.С. [1], Леньшин А.С. [1], Голощапов Д.Л. [1], Арсеньтев И.Н.[2], Середин П.В. [1]

[1]*Воронежский государственный университет*
[2]*ФТИ им. А.Ф. Иоффе*

Аннотация. В настоящей работе изучено влияние AlGaAs сверхрешетки в составе сложносоставного буферного слоя: свехрешетка SL-AlGaAs на предсформированном нанопористом подслое кремния por-Si на оптические и структурные свойства GaAs/Si гетероструктур. Для сравнения методом МО ГФЭ были получены GaAs/SL-AlGaAs/por-Si/Si (**а**) и GaAs/por-Si/Si (**б**) гетероструктуры. РД анализ показал более высокое структурное качество образца **а**, что хорошо согласуется с результатами анализа спектров ФЛ, из которого видно, что спектр образца **а** имеет большую интенсивность. Кроме того, АСМ исследование морфологии поверхности образцов показало наличие на поверхности образца **а** блоков большего размера и более прямоугольной формыю

Ключевые слова: арсениды, газофазная эпитаксия, пористый кремний, рентгенодифракционный анализ, атомно-силовая микроскопия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 19-72-10007 и поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №. FZGU-2020-0036 в рамках государственного задания ВУЗам.

Введение

Интеграция оптических элементов в существующую кремниевую технологию является актуальной задачей современной науки и технологии. Создание гибридных устройств III-V на кремнии позволит создавать гибридные оптоэлектронные устройства, позволяющие значительно улучшить производительность существующих приборных

решений для многих задач. Наиболее хорошо изученной и промышленно освоенной системой материалов оптоэлектроники в настоящее время является AlGaAs, однако ее интеграция с кремниевой технологией значительно затруднена в силу значительного рассогласования параметров решетки GaAs и Si (4.1%) и коэффициентов температурного расширения 120.4% [1]. Эти различия приводят к генерации высокой плотности дислокаций несоответствия, которые существенно ухудшают приборные характеристики, а также к генерации значительных по величине напряжений, которые затрудняют, а порой и делают невозможной, постростовую обработку. В наших предыдущих работах показано, что использование por-Si подслоя положительно сказывается на структурном и оптическом качестве гетероструктур [2]. В настоящей работе мы демонстрируем развитие данного подхода формирования III-V/Si гетероструктур, путем введения SL-AlGaAs слоя в состав буферного, что позволяет значительно снизить число прорастающих дислокаций, в то время как por-Si слой позволяет снизить генерацию напряжений.

Эксперимент

Нанопористый por-Si слой был сформирован на подложках c-Si (100) ориентации описанным ранее [3] методом травления исходной подложки в течение 1 мин в растворе следующего состава: 1 часть HF + 1 часть уксусной кислоты + 40 частей азотной кислоты. Непосредственно перед ростом подложки Si с предсформированным por-Si слоем отжигалась в AsH_3 в течение 20 минут при температуре 750°C.

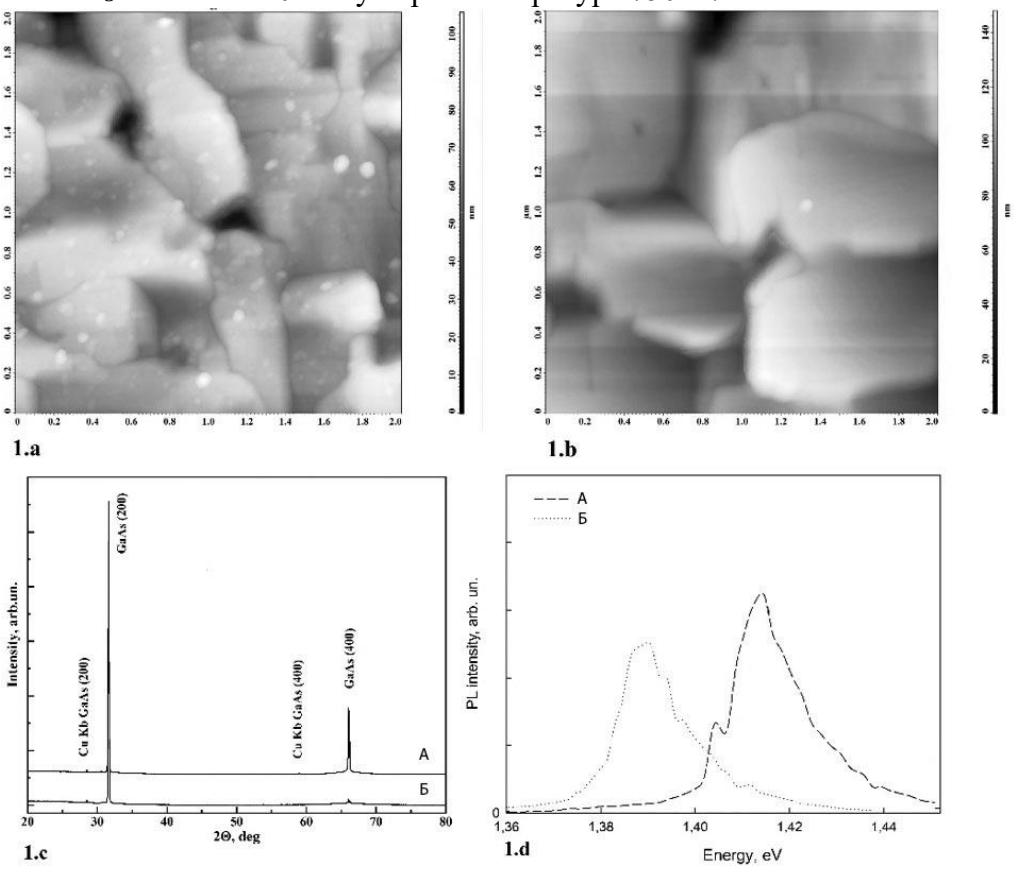


*Рис. 1. АСМ изображение (**1.a**, **1.b**), РД спектры (**1.c**), и ФЛ спектры (**1.d**) образцов **а** и **б**.*

Затем были выращены буферные слои AlAs толщиной 10 нм и вышележащие - GaAs толщиной 30 нм, после чего температура повышалась в течение 7 минут до 550°C при потоке AsH_3. При этой температуре для структуры **б** выращивался слой GaAs толщиной

360 нм, а для структуры **а** был выращен слой SL-AlGaAs толщиной ~100 нм с вышележащим слоем GaAs толщиной 700 нм. Ростовые процессы производились на установке МО ГФЭ EMCORE GS3100 при давлении газов 77 Торр и скорости вращения подложкодержателя в 1000 об./мин. ТМГ (($Al(CH_3)_3$)) и арсин (AsH_3) использовались в качестве источников исходных компонентов, а водород (H_2) использовался в качестве газа-носителя.

Результаты

АСМ изображение поверхности образцов показало, что для образца **а** поверхность имеет более выраженную структуру с блоками более правильной, прямоугольной формы большего размера. Увеличение размера блоков, наблюдаемых на поверхности свидетельствует о большем размере островков нуклеации в процессе смешанного механизма роста Странского–Крастанова, что приводит к меньшей протяженности межостровковых границ, являющихся источниками генерации дислокаций при срастании островков.

Лучшее структурное качество образца **а** также подтверждается РД анализом спектров: для структуры выращенной с использованием SL-AlGaAs буфера наблюдается более высокая интенсивность спектра отражения.

Эти данные находятся в хорошем согласии с интенсивностями спектров фотолюминесценции образцов. На рисунке **1.d** видно, что максимум ФЛ спектра образца **а** интенсивнее чем образца **б**. Стоит отметить, что энергетическое положение обоих пиков ФЛ смещено относительно нормального значения в 1.42 эВ для GaAs. Природа данного эффекта является предметом изучения будущих работ.

Список литературы

1. Kukushkin et al. Rev Adv Mater Sci n.d. 17, 1 (2008)
2. P.V. Seredin, et al., Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures, 104, 101 (2018)
3. A.S. Lenshin, et al., Mat. Sci. Semicond. Proc. 30, 25 (2015)

СИНТЕЗ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ZNO/AG_2O ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА

Иванова С.А., Аникина М.А., Максимов А.И.

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

Аннотация. Описаны методы гидротермального низкотемпературного синтеза наночастиц оксида цинка, оксида серебра, а также гетероструктур ZnO/Ag_2O. По спектрам поглощения полученных частиц построены зависимости в координатах Тауца и определена ширина запрещенной зоны. Рассчитанные значения согласуются с теоретическими данными по соответствующим оксидам.

Ключевые слова: фотокатализ, оксид цинка, оксид серебра, гетероструктура, фотокатализатор

Оксид цинка является прямозонным полупроводниковым соединением с шириной запрещенной зоны Eg ≈ 3,34 эВ при 300 К, n-типа проводимости. Оксид цинка широко используется в газовых сенсорах, фотовольтаике и в качестве фотокатализатора в системах очистки воздушной и водной сред [1, 2]. Однако, из-за большого значения ширины запрещенной зоны, поглощение оксида цинка приходится на УФ часть спектра.

Оксид серебра является узкозонным полупроводником p-типа электропроводности. Ширина запрещенной зоны составляет 1,2 – 1,5 эВ, при формировании гетероструктуры

ZnO/Ag2O удается получить фотокатализатор, работающий в видимом диапазоне излучения [3].

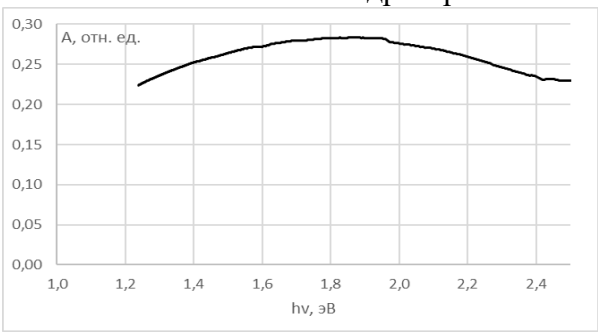
Фотокатализ представляет собой процесс использования солнечной энергии для проведения реакций.

К фотокаталитическим реакциям в гетерогенных системах относят реакции превращения исходных реагентов А в продукты В под действием квантов света на поверхности катализатора К, которые в символической форме можно представить как:

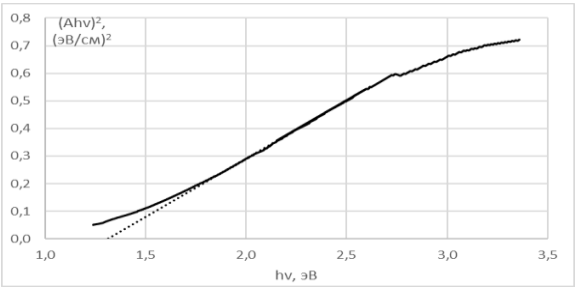
$$A+K+h\nu \rightarrow B+K$$

Фотокатализаторы, поглощая кванты света, вступают в химические взаимодействия с участниками реакции, вызывают их превращения и сами подвергаются регенерации после каждого цикла таких превращений [4].

Для синтеза оксида цинка авторами работы использовался низкотемпературный гидротермальный метод. В настоящее время низкотемпературный гидротермальный метод стал основным методом синтеза наностержней ZnO, поскольку синтез проводится при невысоких температурах, не требует дорогостоящего оборудования и легко масштабируется для массового производства. Для синтеза оксида серебра и гетероструктуры ZnO/Ag2O также использовался гидротермальный метод.



а



б

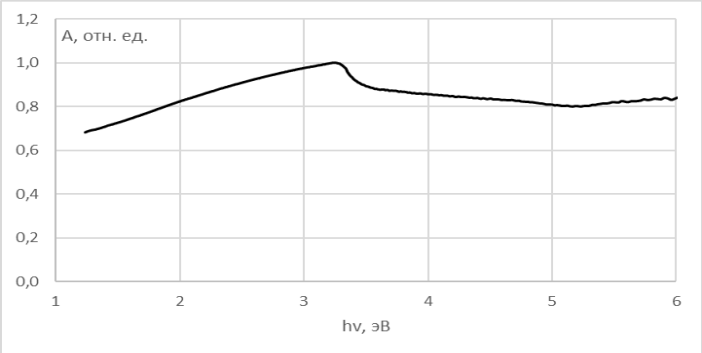
Рис. 1. (а) спектр оптической плотности синтезированного оксида серебра, (б) построение спектра в координатах Тауца, полученная ширина запрещенной зоны 1,32 эВ совпадает со справочными значениями

Для синтеза частиц ZnO в качестве прекурсоров использовались Zn(NO3)2, NH4OH, PVP, HTMA. В двух ёмкостях растворяются в 40 мл воды (по 40 мл в каждой) отдельно 395,3 мг Zn(NO3)2 и 292,6 мг HTMA. Раствор Zn(NO3)2 помещается на магнитную мешалку на 300 об/мин до полного растворения. В процессе перемешивания вливается раствор HTMA. Далее по каплям вливается аммиак до устойчивой прозрачности раствора (около 3 мл). Раствор помещается в термостат при 80 °C на 40 минут. Центрифугирование и промывку дистиллированной водой повторяли дважды. Осадок с небольшим количеством воды сушили в чашке Петри трое суток до полного испарения воды. В результате были получены наностержни оксида цинка, которые были

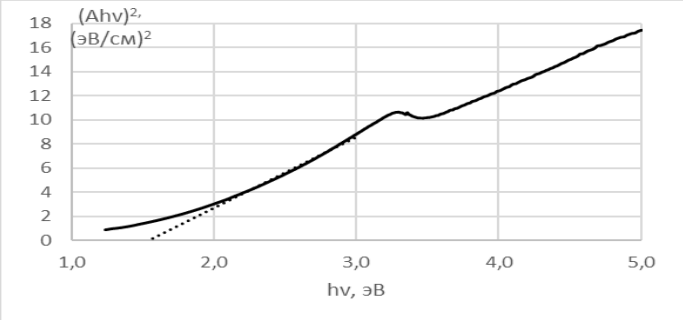
использованы для синтеза гетероструктуры.

Для синтеза оксида серебра необходимо растворить отдельно по 0,1 г NaOH и AgNO3 в 50 мл каждый. Раствор AgNO3 помещается на магнитную мешалку без нагрева, NaOH растворяется в воде и добавляется после растворения по каплям в раствор на магнитной мешалке до образования равномерно распределенных по размерам частиц оксида серебра.

Для синтеза частиц оксида серебра, осажденных на наностержнях оксида цинка, используются те же объемы и концентрации, но до растворения порошка AgNO3, в 50 мл воды в течение 30 минут диспергируется заранее подготовленный оксид цинка (0,1 г), после этого помещается на магнитную мешалку, добавляется по каплям раствор AgNO3 и в течение часа в отсутствии света перемешивается. После добавляется по каплям NaOH (около 5 мл). После синтеза структуру необходимо собрать и дважды промыть.



а



б

Рис. 2. (а) спектр оптической плотности ZnO/Ag2O, (б) – определена ширина запрещенной зоны в координатах Тауца – около 1,55 эВ

На представленных зависимостях в координатах Тауца аппроксимированы линейные участки, соответствующие пикам поглощения оксида серебра и оксида цинка. По точке пересечения с осью энергий определены значения ширины запрещенной зоны: 1,45 эВ (рис. 1 (б)) и 1.55 эВ (рис. 2 (в)) соответствуют диапазону значений ширины запрещенной зоны оксида серебра (1,2-1,5 эВ).

Список литературы

1. Mohammad R. Alenezi, Simon J. Henley, and S. Ravi P. Silva. Controlled Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanostructures. – 2011.
2. Baruah, S.; Dutta, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. Sci. Technol. Adv. Mat. – 2009. – 10 013001.
3. De A. K. et al. Zn doping induced band gap widening of Ag2O nanoparticles //Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 832. – С. 154127.
4. Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук // Введение в гетерогенный фотокатализ. – СПб.: изд-во С.-Петерб. ун-та. – 1999. – №132. – 304.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ОСТРОВКОВЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК АЛЮМИНИЯ

Гуляева П.С., Исаева А.А., Попков М.Г.

МГТУ им. Н.Э. Баумана

Аннотация. Проведено исследование электрической проводимости лабиринтных пленок, сформированных методом термического испарения в вакууме. Представлены компоновки стендов контроля начальных стадий роста тонкопленочных покрытий и стенда поверхностного сопротивления. Получены сканы топологии образцов, определены размеры островков.

Ключевые слова: островковые тонкие пленки, лабиринтные пленки, термическое испарение, вакуум, атомно-силовой микроскоп, сопротивление, четырехзондовый метод.

Введение

Островковые тонкие пленки (ОТП) – пленки, формирование которых завершено на этапе образования островков (рис.1). ОТП вызывают особый интерес ввиду возможности прохождения по островкам туннельного тока. Благодаря применению островковых тонкопленочных покрытий в приборах и устройствах могут быть увеличены параметры: быстродействие до 5 раз, спектральная чистота до 9000 Кд·м^2, долговечность до 5 раз, а также КПД. Снижены параметры: энергопотребление до 3 раз, габариты (ввиду уменьшения размеров тонкой пленки), количество используемого материала.

Рис. 1. Островковая тонкая пленка

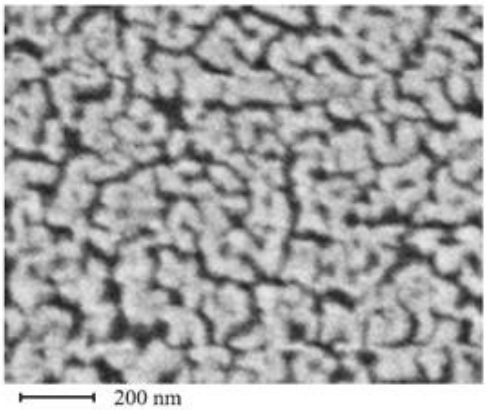


Рис. 2. Лабиринтная тонкая пленка

Тонкие пленки, формирование которых завершили на стадии роста больших червеобразных островков и образовании системы узких каналов между ними, называют лабиринтными пленками (ЛП) (рис.2).

ОТП и ЛП отличаются нелинейной электропроводностью – скачкообразным изменением сопротивления при приложении напряжения. Они имеют два состояния проводимости (высокоомное и низкоомное) и поддерживают моно- и биполярное переключение. Эффект электронного переключения с памятью в ЛП обусловлен способностью сохранять возбужденную электрическим полем проводимость за счет потенциальных барьеров из-за макродефектов. Данное состояние можно описать системой потенциальных ям (островки), разделенных потенциальными барьерами (каналы) [1]. Важная часть изготовления приборов и устройств микро- и наноэлектроники – контроль выходных параметров, необходимый для оценки качества проведенных операций. Одним из таких методов является измерение удельного поверхностного сопротивления (ПС) [2]. Метод подходит для контроля

сплошных и островковых пленок. Однако, при контроле ОТП необходимо подключение пикоамперметра, позволяющего измерять токи пико- и наноамперметрового диапазона.

Экспериментальное оборудование

На кафедре «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана реализован стенд измерения удельного ПС (рис. 3). Стенд состоит из блока питания 1, подключенного к сети, амперметра (пикоамперметра) 2, подающем ток к крайним зондам, находящимся в зондовой головке 3, и вольтметра 4, снимающего напряжение между двумя средними зондами. По данным приборов определяется поверхностное сопротивление.

Для измерения туннельного тока во время формирования покрытий и остановки процесса нанесения как на стадии ОТП, так и ЛП на кафедре «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана реализован стенд контроля начальных стадий роста тонкопленочных покрытий (рис. 4).

Стенд контроля туннельного тока состоит из пикоамперметра Keithley 6485, источника питания постоянного тока Б5-44, клемм и проводов. В ходе обработки значений туннельного тока через подложку в процессе нанесения в вакууме материала получается кривая зависимости туннельного тока от времени. По графику $I_т(t)$ определяют три основные стадии роста тонкой пленки [3]:

1. Отсутствие нанесения – старт эксперимента, рост островков еще не начался.
2. Образование, рост и слияние островков – формирование ОТП и ЛП.
3. Образование сплошной пленки – изменился характер роста кривой, угол наклона более острый.

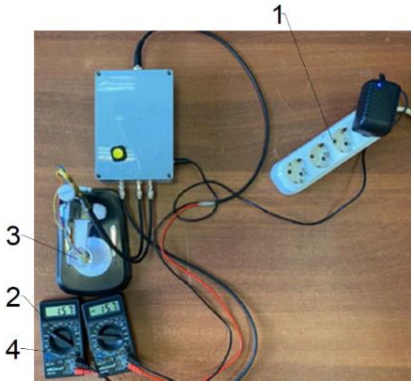


Рис. 3. Стенд измерения поверхностного сопротивления

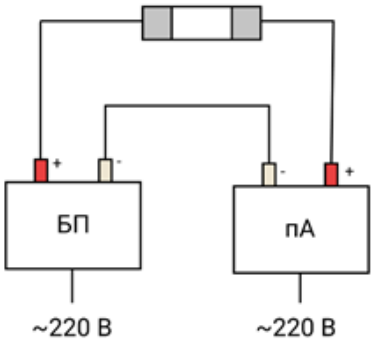


Рис. 4. Схема стенда контроля роста тонкопленочных покрытий

Для более подробного изучения процесса формирования начальных стадий роста тонкопленочных покрытий предлагается исследование электропроводности несплошных тонких металлических пленок (ОТП и ЛП) в процессе их формирования.

Постановка и проведение экспериментальных исследований

Целью проведения исследований является определение параметров формирования ЛП алюминия, избегая стадии формирования ОТП (начальный этап) и сплошной тонкой пленки (завершение формирования пленки).

Для проведения экспериментов были подготовлены 9 образцов (Таблица 1). Нанесение алюминия проводили методом термического испарения на вакуумной установке

МВТУ-11-1МС, расположенной на кафедре «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана.

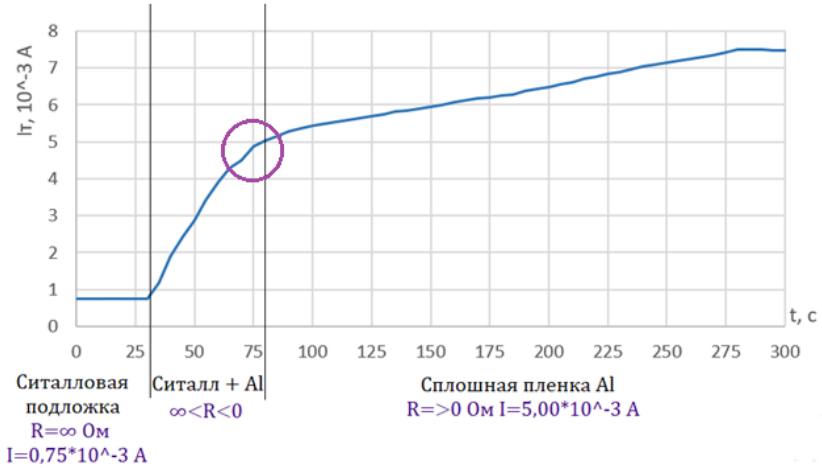


Рис. 5. Кривая зависимости туннельного тока от времени при формировании тонкой пленки алюминия

Параметры процесса: материал - алюминий, ток $I_{БП}$=900mA и напряжение $U_{БП}$=0,1В источника питания БП-44, $I_{ТИ}$=5А. Модуль термического испарения установки МВТУ-11-МС координируется низковольтным блоком питания ИВЭ-341NS с регулированием по току $I_{ТИ}$=5А. Варьируемые параметры - управляющий ток, время нанесения, расстояние испаритель-подложка.

Предварительно с помощью стенда контроля начальных стадий роста тонкопленочных покрытий были получены зависимости (рис. 5) туннельного тока от времени.

Определен интервал времени получения лабиринтной пленки алюминия: 58–78 с.

Обработка результатов

Проведена серия экспериментов по получению 9 тонких пленок алюминия при варьировании управляющего модулем термического испарения тока, времени нанесения и расстояния испаритель-подложка.

Таблица 1

Значения входных и выходного параметра эксперимента

Параметр	Значение							
Время X1, с	58				78			
Ток X2, А	3,5		5		3,5		5	
Расстояние испаритель-подложка X3, мм	80	100	80	100	80	100	80	100
Сопротивление У, кОм	1707	2287	1455	1592	1528	2056	396	512
Образец №	1	2	3	4	5	6	7	8

Образец в центре плана (68с; 4,25А; 90мм; №9);

Топологии полученных образцов были исследованы на атомно-силовом микроскопе (рис. 6) с целью оценки размеров сформированных структур. Проводили измерение как

латеральных размеров структур, так и их высоту и расстояние между сформированными областями.

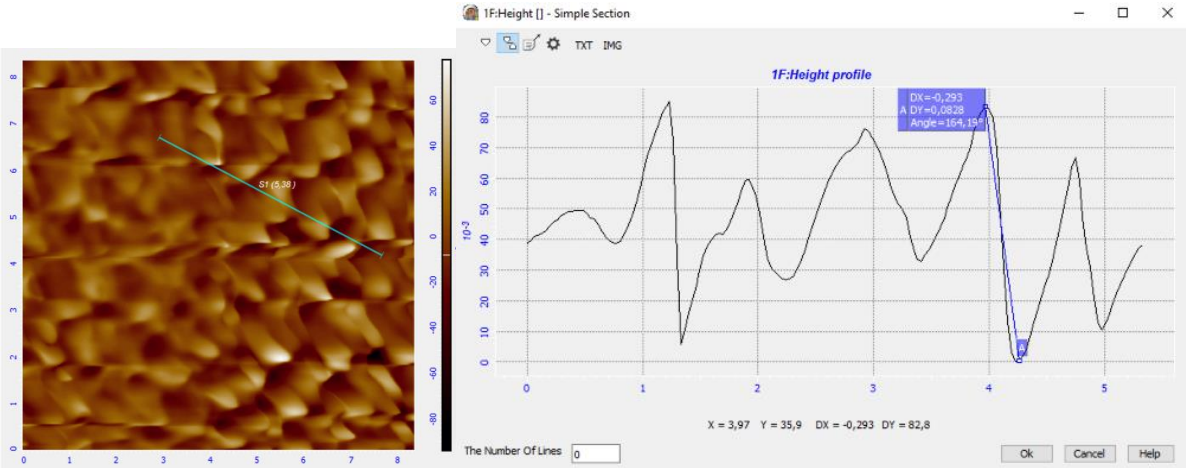


Рис. 6. Исследование топологии образца №1

В результате исследований удалось определить среднюю высоту островка лабиринтных пленок и электрические характеристики сформированных покрытий (таблица 2).

Таблица 2

Размеры и электрические характеристики лабиринтных пленок

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Размер, нм	82,8	90	42,9	48,0	88,3	100,1	16,2	5,8	17,2
Ток (нА)	69	38	73	69	73	60	230	760	75
Напряжение, В	0,0260	0,0192	0,0234	0,0242	0,0246	0,0272	0,0201	0,0859	0.0208
Сопротивление, кОм	1707	2287	1455	1592	1528	2056	396	512	1258

Установлено, что при повышении тока на модуле термического испарения, увеличении длительности процесса и сокращении расстояния испаритель-подложка сопротивление образца падает. Это соотносится с тем, что значение сопротивления стремится к значению сопротивления сплошной пленки. Также, средняя высота островков сначала увеличивается, а затем начинает уменьшаться, что свидетельствует о том, что покрытие становится сплошным, пустоты между островками и червеобразными областями заполняются материалом нанесения

Заключение

В результате проведенных экспериментальных исследований получена серия образцов несплошных (лабиринтных и островковых) тонких пленок алюминия на диэлектрических подложках. Исследованы электрические характеристики полученных ЛП, в том числе поверхностное сопротивление. Для определения временного интервала образования ЛП

применяли стенд контроля начальных стадий роста тонкопленочных покрытий, контролируя изменение туннельного тока в процессе роста покрытия из алюминия.

В дальнейшем предлагается исследовать свойства переключения электропроводности лабиринтных пленок алюминия. По подтверждении данного свойства лабиринтные пленки планируется внедрить в переключающий диэлектрический слой Al_2O_3 ячейки резистивной памяти для увеличения скорости переключения из низкорезистивного в высокорезистивное состояние и наоборот, а также для повышения числа циклов перезаписи бита данных.

Список литературы

1. Шерченков А.А. Материалы электронной техники/ А.А. Шерченков, Ю.И. Штерн/ Учеб. пособие - М.: МИЭТ, 2004. - 86 с.
2. Гуляева П. С., Сидорова С. В. «Резистивная память: особенности, принцип действия и модернизация технологии внедрением лабиринтных пленок», 2020. 9 с.
3. С. В. Сидорова. Расчет технологических режимов и выбор параметров оборудования для формирования островковых тонких пленок в вакууме, 2016. 19 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ НАНОЧАСТИЦ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Исаченко А.Д.

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

Аннотация. Наночастицы пористого кремния (por-Si) активно используются в современной биотехнологии. В частности, на их основе разрабатываются контейнеры для направленной доставки лекарств. При разработке контейнеров-носителей лекарств важнейшими параметрами пористых частиц являются: размеры и форма частиц, морфология поверхности, размеры пор, пористость, удельная площадь поверхности, а также физико-химический состав поверхности и ее зарядовое состояние (дзета-потенциал). Одним из важнейших достоинств использования пористого кремния является возможность управления параметрами частиц, с помощью изменения технологических условий их получения. В данной работе исследуются зависимости параметров частиц por-Si от технологических условий их получения.

Ключевые слова: наночастицы, пористый кремний, адресная доставка лекарств, дзета-потенциал

В данный момент активно ведутся исследования в области биомедицины, в том числе адресной доставки лекарств. Кремнийсодержащие соединения являются одним из самых распространённых материалов для разработки контейнеров-носителей, в частности пористый кремний (por-Si). Его использование в биомедицинских задачах объясняется технологичностью, возможностью создания дисперсных конструкций в большом диапазоне параметров (пористости, размеров, заряда, удельной площади и морфологии поверхности, физико-химического состава), многофункционального использования (как матрицы-носителя, в качестве маркера, сенсора, катализатора), а также низкая токсичность и биодеградируемость [1]. На данный момент por-Si используют в тканевой инженерии для восстановления элементов соединительной ткани, для лечения диабета, в офтальмологии, для адресной доставки лекарств ко внутреннему уху, лечению язвенного колита и т.д.[2-4]. Спектр применения пористого кремния очень широк, его также используют в качестве различных функциональных элементов в биомедицинских

устройствах: фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии, биосенсорах различного назначения.

Таблица 1

№	Марка Si	Ja, мА/см^2	t, мин	Электролит	УЗ-воздействие, мин	Гомогенизация, мин	Центрифугирование, мин
1	КЭФ - 4,5 (111)	80	20	H_2O:C_3H_7OH:HF (2:1:1)	30	40	30
2		80	20		30	40	-
3		80	20		30	-	30
4		80	20		30	-	-
5	КДБ –10 (111)	20	20	H2O:C3H7OH:HF (2:1:1)	30	40	30
6		20	20		30	40	-
7		20	20		30	-	30
8		20	20		30	-	-
9	КДБ - 10 (111)	2	20	H2O:C3H7OH:HF (2:1:1)	30	40	30
10		2	20		30	40	-
11		2	20		30	-	30
12		2	20		30	-	-
13	КДБ - 10 (111)	80	20	H2O:C3H7OH:HF (2:1:1)	30	40	30
14		80	20		30	40	-
15		80	20		30	-	30
16		80	20		30	-	-
17	КДБ - 10 (111)	80	20	H2O:C3H7OH:HF (2:2:1)	30	40	30
18		80	20		30	40	-
19		80	20		30	-	30
20		80	20		30	-	-
21	КДБ - 10 (111)	80	20	H2O:C3H7OH:HF (1:1:1)	30	40	30
22		80	20		30	40	-
23		80	20		30	-	30
24		80	20		30	-	-

К основным характеристиками Por-Si относятся: диаметр пор, пористость, толщина пористого слоя, тип пористой структуры, фазовый состав, удельная площадь поверхности [5,6], дзета-потенциал. Каждый параметр влияет на то, для каких целей можно в дальнейшем использовать полученные частицы. Морфология поверхности por-Si определяет характер закрепления молекул лекарственного вещества в носителе. Пористость и размер частиц определяют «грузовую ёмкость» частицы-носителя. Эффекты старения пористого кремния обуславливаются его текстурой. Контролируя удельную площадь поверхности частиц, можно менять скорость высвобождения лекарственного вещества в организме. Размеры, форма, морфология, заряд пористых частиц также влияют на их биораспределение, биосовместимость и токсичность.

Одним из самых важных преимуществ пористого кремния является возможность изменения размера, диаметра пор и других характеристик, а также функционального состава поверхности частиц путем управления технологическими условиями их получения в широком диапазоне. От состава электролита, условий анодирования, а также от выбора марки монокристаллического кремния будут зависеть состав и состояние функциональных групп на поверхности пористого кремния, его зарядовое состояние и, природа адсорбционных центров. Выбор исходного материала также зависит от формы,

наиболее подходящий для доставки лекарства к определённому органу. Например, для доставки ко внутреннему уху наиболее оптимальным являются частицы формой близкой к сферической, а с точки зрения дзета-потенциала наночастиц наибольшая эффективность прохождения гематолабиринтного барьера наблюдалась у наночастиц со слабым отрицательным зарядом. Состав электролита влияет на токсичность частиц. Образцы, полученные при применении водно-спиртового раствора плавиковой кислоты, нетоксичны, по сравнению с образцами, полученными в том же растворе, но с добавлением перекиси водорода, которые проявили небольшую токсичность.

Целью данной работы являлось изучение влияния технологических условий получения и пост-обработки на параметры наночастиц пористого кремния для применения в адресной доставке лекарств.

Наночастицы пористого кремния были получены методом электрохимического травления. Варьируемыми параметрами являлись состав электролита, плотность тока анодирования, а также условия пост-обработки. В качестве исходного материала был выбран монокристаллический кремний марок КДБ-10 (111) и КЭФ-4,5 (111). Предварительная подготовка пластин проводилась для всех образцов одинаково. Изменялись следующие условия: технологические условия получения частиц приведены в таблице 1.

Распределение частиц по размеру и их дзета-потенциал изучаются при помощи метода динамического светового рассеивания ZetaSizer Ultra (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Ожидается, что седиментация может повлиять на значение дзета-потенциала: гомогенизация увеличивает его значение. Это значит, что частицы после дополнительного воздействия становятся более устойчивыми. Также, гомогенизация приводит к более однородному распределению по размерам. Достижение высокого значения дзета-потенциала [7] играет важное значение в использовании пористого кремния для адресной доставки лекарств, поэтому результаты исследования важны для понимания зависимости параметров полученных частиц от технологических условий их получения. Большая плотность тока позволяет получить частицы с положительным дзета-потенциалом, низкие – с отрицательным.

Таким образом, в ходе работы были получены наночастицы пористого кремния при разных технологических условиях: плотности тока анодирования, составе электролита и пост-обработке. Были исследованы распределение по размерам и дзета-потенциал наночастиц пористого кремния в зависимости от условий его получения и пост-обработки ультразвуковым воздействием.

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. 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;

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. Hierarchical structured and programmed vehicles deliver drugs locally to inflamed sites of intestine/Wei Li, Yunzhan Li, Zehua Liu, Nattha Kerdsakundee, Ming Zhang, Feng Zhang, Xueyan Liu, Tomás Bauleth-Ramos, Wenhua Lian, Ermei Mäkilä, Marianna Kemell, Yaping Ding, Bruno Sarmento, Ruedeekorn Wiwattanapatapee, Jarno Salonen, Hongbo Zhang, Jouni T. Hirvonen, Dongfei Liu, Xianming Deng, Hélder A. Santos // Biomaterials 185 (2018) 322-332.

5. Co-delivery of a hydrophobic small molecule and a hydrophilic peptide by porous silicon nanoparticles / D. Liu, L. M. Bimbo, E. Mäkilä [et al.] // Journ. of Controlled Release. 2013. Vol. 170, is. 2. P. 268–278.
6. Surface Functionality Features of Porous Silicon Prepared and Treated in Different Conditions / Yu. M. Spivak, S. V. Mjakin, V. A. Moshnikov [et al.] // Jurn. of Nanomaterials, 2016. Vol. 2016. P. 8; doi: org/10.1155/2016/2629582
7. Дзета-потенциал. Двойной электрический слой. – [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.photocor.ru/theory/zeta-potential, свободный доступ. Дата обращения: 10.04.2019.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРЕМНИЯ В СТРУКТУРЕ $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y/Si$, ВЫРАЩЕННОЙ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

Караборчев А.А.[1], Фирсов Д.Д.[1], Коляда Д.В.[1], Тимофеев В.А.[2], Комков О.С.[1]

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

[2]*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН*

Аннотация. Изучены спектры низкотемпературной фотолюминесценции гетероструктур $Ge_{0.3}Si_{0.63}Sn_{0.07}/Si$, отличающихся толщиной слоёв сверхрешётки, а также типом Si подложки. Отжиг гетероструктуры при 400 °C позволил соотнести серию пиков фотолюминесценции 0.693-0.767 эВ с ранее опубликованной. Их природа связана с дефектами, обусловленными наличием кислорода в кремнии. Проведение травления на различную глубину дало информацию о связи интенсивного сигнала в диапазоне 0.3-0.7 эВ (с максимумом при 0.414 эВ) со сверхрешёткой $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y/Si$.

Ключевые слова: фотолюминесценция,GeSiSn, сверхрешётка

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 20-79-10092.

Введение

Кремний является важнейшим полупроводниковым материалом электроники, на его основе создают интегральные микросхемы и планарные транзисторы, а также дискретные приборы: выпрямительные и импульсные диоды, биполярные и полевые транзисторы, стабилитроны, тиристоры и фотодиоды. Однако, в связи с тем, что кремний является непрямозонным полупроводником, интенсивность люминесценции его объёмных слоёв значительно меньше люминесценции прямозонных полупроводников. Для создания на кремниевых подложках приборов, излучающих в инфракрасном (ИК) диапазоне, используются сверхрешётки $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y/Si$. На основе этих очень перспективных гетероструктур возможно создание излучающих диодов [1], лазеров с оптической накачкой (работающих на длине волны 1.59 мкм)[2] и квантово-каскадных лазеров [3].

Фотолюминесценция (ФЛ) позволяет проводить эффективный бесконтактный анализ полупроводниковых структур. Спектры ФЛ определяются излучательной рекомбинацией созданных лазером накачки неравновесных носителей зарядов: дырок и электронов. Для изучения спектров ФЛ в ИК диапазоне необходимо учитывать планковское (тепловое) излучение. Для наблюдения полезного сигнала ФЛ структур это фоновое тепловое излучение необходимо отсекать. Решение этой проблемы достигается модулированием интенсивности лазера накачки с последующим усилением регистрируемой ФЛ на частоте модуляции.

Целью данного исследования являлось расшифровка сигналов фотолюминесценции, полученных от кремниевых структур со сверхрешёткой $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y/Si$. Для этого был проведён анализ влияние отжига и травления на ФЛ этих сверхрешёток.

Описание образцов и методика эксперимента

Структуры $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y/Si$ выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в условиях сверхвысокого вакуума. Источником кремния являлся электронно-лучевой испаритель, а источниками германия и олова служили эффузионные ячейки Кнудсена. Контроль роста обеспечивался с помощью метода дифракции быстрых отражённых электронов. Данная методика позволила вырастить образцы, схематическое изображение которых представлено на рис. 1.

Образцы серии *а* (рис.1 а) выращивались с чередованием десяти слоёв 22 нм Si и 2 нм $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y$ (x=0.63, y=0.07) на подложке КДБ-10 со 150 нм буферным слоем (БС) нелегированного кремния. Один из образцов данного состава был отожжён при температуре 400 °С. В образцах серии *б* (рис.1 б) в сверхрешётке была изменена толщина слоя кремния: 7 нм Si и 2 нм $Ge_{0.3}Si_{0.63}Sn_{0.07}$, рост проводился на подложке КЭФ-1000 с таким же БС. Также у этой серии образцов сверху был добавлен слой эпитаксиального кремния толщиной 10 нм. Некоторые образцы серии *б* были протравлены с помощью химических реагентов. Скорость травления изначально определялась по чистому кремнию. Исходя из предварительных данных, глубина травления в структуре составила 50, 100, 150 и 2000 нм.

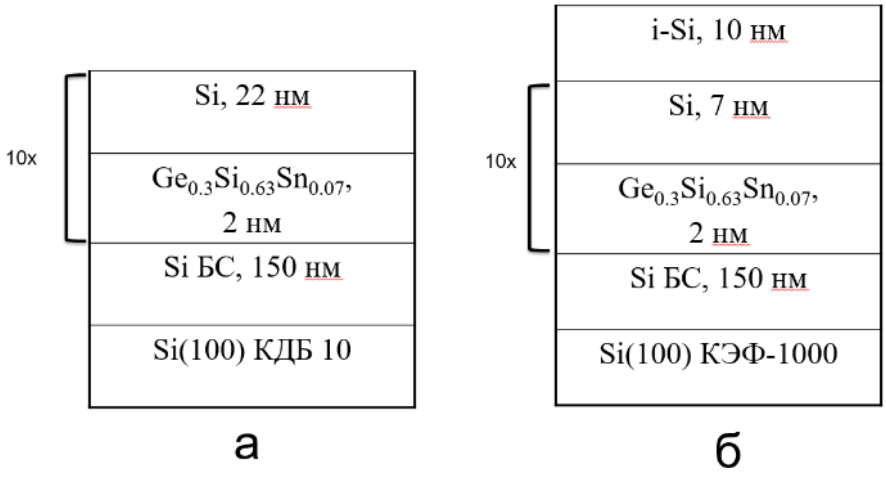


Рис. 1 Структуры образцов $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y/Si$ серии а – (2 нм $Ge_{0.3}Si_{0.63}Sn_{0.07}$ + 22 нм Si)·10 и серии б – (2 нм $Ge_{0.3}Si_{0.63}Sn_{0.07}$ + 7 нм Si)·10

Спектры ФЛ были получены с помощью измерительной установки на основе фурье-спектрометра VERTEX-80. Низкая температура образцов обеспечивалась гелиевым криостатом замкнутого цикла Janis CCS-150, позволяющего достигать минимальную температуру 11 К. Оптическая накачка производилась с помощью лазеров с длиной волны 785 нм и 405 нм с мощностью 125 мВт и 250 мВт, соответственно. Модулированный луч лазера попадал на образец и возбуждал неравновесные носители заряда. Детектирование ФЛ осуществлялось фотоприёмником InSb, который охлаждался жидким азотом. Усиление полезного сигнала проводилось на частоте модуляции 2500 Гц при помощи синхронного детектора.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены спектры двух образцов серии *a*, один из которых был подвергнут предварительному отжигу. Самый интенсивный пик ФЛ наблюдается при энергии 1.096 эВ. В литературе данный пик был охарактеризован как переход в кремнии с участием поперечного оптического фонона (TO-phonon). Слабый пик при энергии 1.031 эВ является фононным повторением этого сигнала. При энергии 1.134 эВ также расположен менее интенсивный пик, который был охарактеризован как переход в Si с участием поперечного акустического фонона (TA-phonon)[4].

При меньших энергиях наблюдается серия пиков, которая начинается с самого интенсивного сигнала при 0.767 эВ. В работе [5] было определено, что данный сигнал связан с дефектами, образованными электрически активными кислородными комплексами из нескольких атомов кислорода в кремнии. Серия пиков от 0.767 до 0.693 эВ наблюдалась в работе [6], где исследовали спектры ФЛ от кремния, выращенного методом Чохральского. Авторы предположили, что данные пики так же, как и пик при 0.767 эВ, обусловлены кислородными комплексами.

При сравнении спектров от двух образцов видно, что при отжиге интенсивность пиков ФЛ в диапазоне от 0.767 до 0.693 эВ уменьшаются. В работе [6] наблюдалась та же тенденция к уменьшению интенсивности этого излучения.

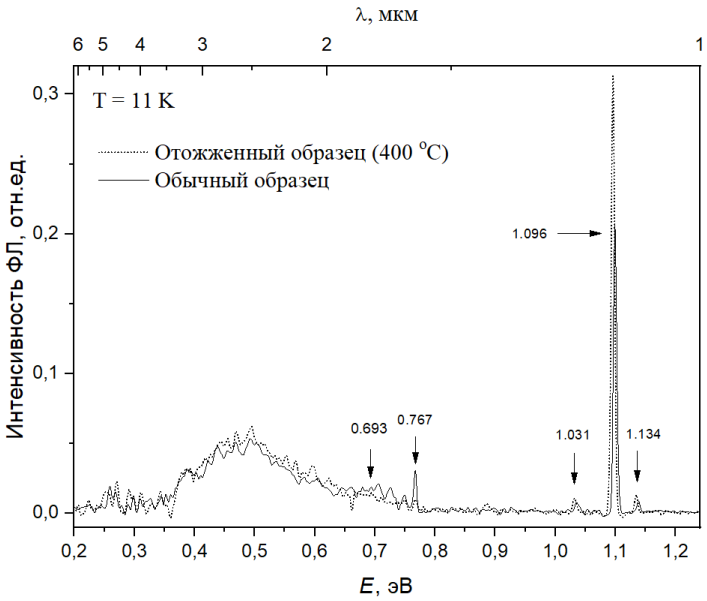


Рис. 2 Спектры ФЛ образца $Ge_{0.3}Si_{0.63}Sn_{0.07}/Si$ (сплошная кривая) и отожжённого образца $Ge_{0.3}Si_{0.63}Sn_{0.07}/Si$ (пунктир) серии a

Самый широкий пик, который лежит в более длинноволновой области от 0.34 до 0.66 эВ, наблюдался ранее в работе [7]. В ней было сделано предположение, что данное излучение также связано с образованными атомами кислорода дефектами. Однако в нашей работе после отжига уменьшения интенсивности этого сигнала не обнаружено. Поэтому, чтобы понять природу данного пика, было необходимо провести дополнительные исследования.

Были рассмотрены спектры ФЛ похожих образцов с разной номинальной глубиной травления – 50, 100, 150 нм, а также 2 мкм. На рисунке 3 самый интенсивный среди трёх

представленных спектров соответствует травлению слоя структуры на глубину 50 нм. В длинноволновой области наблюдается широкий сигнал с максимумом при 0.414 эВ.

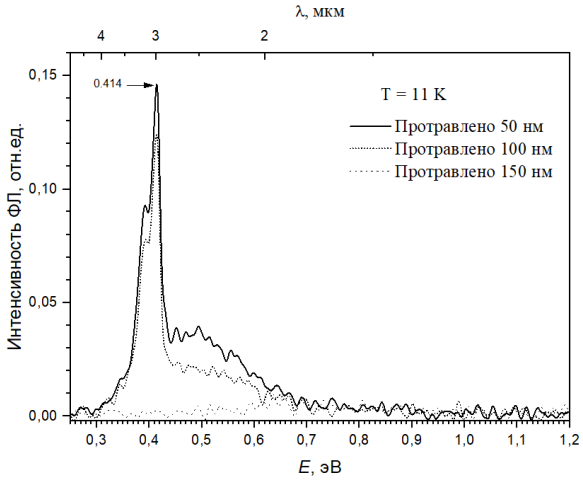


Рис. 3 Спектры ФЛ от протравленных образцов $Ge_{0.3}Si_{0.63}Sn_{0.07}$/Si серии б

После травления на глубину порядка 100 нм видно снижение интенсивности всех сигналов. Данная глубина соответствует удалению всей структуры $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y$/Si, однако из-за наличия германия и олова уменьшилась изначально рассчитанная скорость травления и, видимо, остались нижние слои сверхрешётки. При травлении на глубину 150 нм все сигналы ФЛ полностью исчезают, но номинально на подложке ещё остаётся буферный слой эпитаксиального кремния. Это позволяет охарактеризовать данный сигнал как сигнал от сверхрешётки $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y$/Si.

Также был получен спектр ФЛ от образца, протравленного на 2 мкм. В нём также наблюдалось полное исчезновение сигнала ФЛ в длинноволновой области, но появлялся пик ФЛ от кремниевой подложки при 1.1 эВ, который наблюдался нами в спектре на рис. 2. Серия пиков в диапазоне от 0.767 до 0.693 эВ не наблюдалась, благодаря чему можно говорить о меньшей дефектности подложки КЭФ-1000 по сравнению с КДБ-10.

Выводы

В спектрах ФЛ обнаружен сигнал от структуры $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y$/Si в длинноволновой области с максимумом в 0.414 эВ, который ранее в похожих структурах не наблюдался. Травление структур позволило доказать, что он связан со сверхрешёткой. Также было определено, что данный пик не исчезает после отжига при температуре 400 °C. Это подтверждает, что сигнал не связан с множеством пиков в диапазоне энергий от 0.767 до 0.693 эВ, обусловленных дефектами, от которых возможно избавиться с помощью отжига. Замена подложки КДБ-10 на КЭФ-1000 позволила уменьшить паразитное излучение от самой подложки. В спектрах ФЛ образцов серии *б* наблюдалось исчезновение многих пиков от кремния, а также снижение сигнала при 1.1 эВ.

Список литературы

1. J.D. Gallagher, C. Xu, C.L. Senaratne, T. Aoki, P.M. Wallance, J. Kouvetakis, J. Menendez. Ge1-x-ySixSny light emitting diodes on silicon for mid-infrared photonic applications. J. Appl. Phys. 118, 135701 (2015).
2. J. Liu, X. Sun, R. Camacho-Aguilera, L.C. Kimerling, J. Michen, Ge-on-Si laser operating at room temperature. Opt. Lett. 35, 679 (2010).
3. G. Sun, H.H. Cheng, J. Menendez, J.B. Khurgin, R.A. Soref. Strain-free Ge⁄GeSiSn quantum cascade lasers based on L-valley intersubband transitions. Appl. Phys. Lett. 90, 251105 (2007).
4. P.J. Dean, J.R. Haynes, W.F. Flood. New radiative recombination processes involving neutral donors and acceptors in silicon and germanium. Phys. Rev. 3, 161 (1967).

5. S. Pizzini, M. Guzzi, E. Grilli, G. Borionetti. The photoluminescence emission in the 0.7–0.9 eV range from oxygen precipitates, thermal donors and dislocations in silicon. Phys. Condens. Matter 12, 10131 (2000).
6. T. Mehl, I. Burud, E. Letty, E. Olsen. Oxygen-related defects in n-type Czochralski silicon wafers studied by hyperspectral photoluminescence. Energy Procedia 124, 107 (2017).
7. А.В. Юхневич, В.Д. Ткачёв. Излучательная рекомбинация в кремнии, содержащем радиационные нарушения структуры. ФТТ 7, 11, 3410 (1965).

ОБЗОР СИНТЕЗА НАНОСТЕРЖНЕЙ ZNO, ВЫРАЩЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ПУТЕМ НА ПОРИСТОЙ КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

Кемелбекова А.Е.

Satbayev University, Физико-технический институт, г. Алматы, Казахстан

Аннотация Данная работа посвящена обзору синтеза наностержней ZnO выращенных на подложке из пористого кремния (PS) методом низкотемпературного химического осаждения в ванне. Систематически исследованы структурные и оптические свойства полученных наноструктур ZnO на подложке PS. Автоэлектронная сканирующая микроскопия (FESEM) показала, что самосборка плотно упакованных наностержней ZnO происходит на поверхности, внутри пор и на стенках пор подложки PS.

Ключевые слова: Наностержни ZnO; пористые материалы; кристаллическая структура; химическое осаждение в ванне.

Оксид цинка (ZnO) представляет собой широкозонный полупроводниковый материал, имеющий при комнатной температуре ширину запрещенной зоны 3,37 эВ [1]. В настоящее время проводятся активные исследования наноразмерных структур из ZnO – наночастиц, нанонитей, нанолент [2]. Прямозонная структура энергетических зон и устойчивая люминесценция наноструктур из ZnO при комнатной температуре позволяют использовать данный материал в светоизлучающих устройствах и фотодетекторах [3, 4]. Одним из способов получения массива наноструктур из ZnO является использование упорядоченных матриц пористого кремния (ПК), в которых диаметр пор задает размеры формируемых структур ZnO. Такие нанокомпозитные материалы на основе ПК и ZnO могут использоваться в качестве источников белого света [5], а также в качестве газовых сенсоров [6]. Заполнение пор ПК осаждаемым материалом зависит от структуры ПК и морфологии стенок пор, которые определяют конфигурацию областей пространственного заряда в полупроводниковом скелете ПК и пути протекания тока в нем [7]. Так, при использовании мезо-ПК с разветвленной структурой каналов пор, локальные сужения пор могут быть перекрыты формирующимися частицами ZnO, которые препятствуют дальнейшему осаждению материала в глубине пористой матрицы. Это приводит к преимущественному росту кристаллов ZnO на поверхности ПК [8]. Использование упорядоченных матриц ПК с однородными порами, направленными перпендикулярно поверхности, и имеющими гладкие стенки, может предотвратить преждевременное перекрытие каналов пор частицами ZnO и позволить добиться более полного заполнения матрицы ПК. Таким образом, метод химического осаждения в ванне (CBD) [9] является подходящим методом для роста наноструктур ZnO, поскольку это простой, низкотемпературный, недорогой и масштабируемый процесс. В данной работе были охарактеризованы оптические и структурные свойства наноструктур ZnO, выращенных методом CBD на подложке из зародышевого слоя ZnO/PS.

Экспериментальная установка и метод синтеза были описаны в исследовании [10]. В данной работе [11] субстраты PS были сформированы на n-типе Si (100) пластины методом фотоэлектрохимического травления в тефлоновой ячейке, содержащей смесь плавиковой кислоты и этанола (96%) в объемном соотношении 1:4. Формирование подложки PS осуществляли при комнатной температуре с использованием Pt проволоки и Si-пластина в качестве катода и анода соответственно. Для получения подложки PS применяли плотность тока 20 мА/см^2 и время травления 20 мин. Образцы в процессе травления освещались видимой лампой мощностью 60 Вт. Образцы были промыты в деионизированной воде, после травления были высушены газообразным азотом. На подготовленную поверхность наносили зародышевый слой ZnO толщиной 70 нм, PS –подложки были нанесены с помощью радиочастотной магнетронной системы распыления. Наноструктуры ZnO были синтезированы на подложках ZnO/PS методом CBD. Количество гексагидрата нитрата цинка 0,050 моль/л ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) и равная молярная концентрация гексаметилентетрамина ($C_6H_{12}N_4$) были отдельно растворены в деионизированной воде при температуре 80 °C для выращивания наноструктур ZnO на подложках PS. Оба раствора смешивали в мензурке, и образцы вертикально погружали внутрь мензурки. Для получения наноструктур ZnO на затравочном слое подложки ZnO/PS помещали в печь при температуре 95 °C на 5 ч. Образцы промывались горячей водой, сушились газообразным азотом.

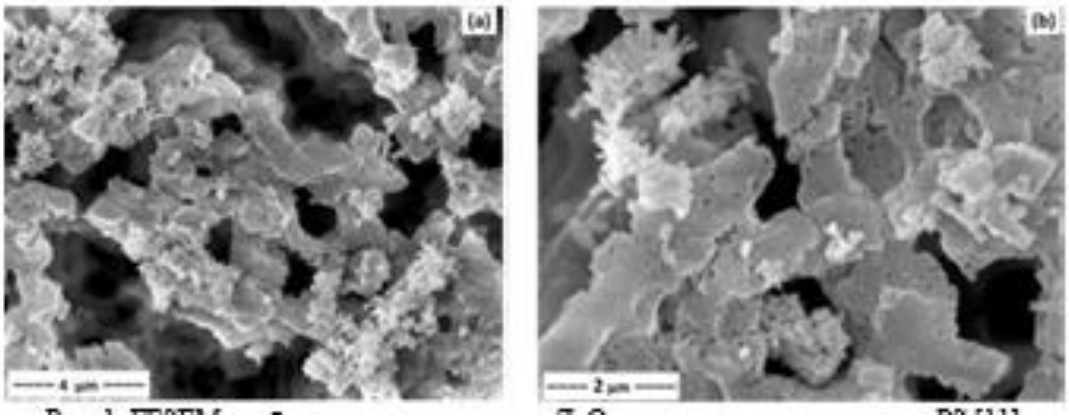


Рис. 1: FESEM-изображение наноструктур ZnO, выращенных на подложке PS [11].

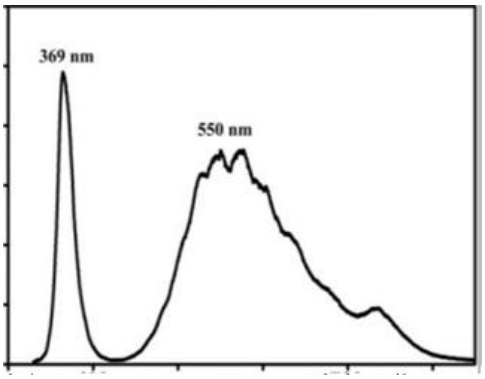


Рис. 2: Спектр фотолюминесценции наноструктур ZnO, выращенных на подложке PS

На рисунке 1 показаны наноструктуры ZnO, выращенные на подложке PS. Большая часть полученных наноструктур ZnO образовалась в результате самосборки плотно упакованных наностержней ZnO, ориентированных в разных направлениях. Средний диаметр

и длина наностержней ZnO составляли 150 и 500 нм соответственно. На рис. 1(b) хорошо видно, что самосборка плотно упакованных наностержней ZnO росла на поверхности, внутри пор и на стенках пор подложки PS. На рис. 1(b) также показано, что самосборка плотно упакованных и выровненных двухслойных наноразмерных массивов ZnO происходила внутри пор подложки PS. Таким образом, эти наностержни ZnO могут быть использованы для изготовления газовых сенсорных устройств.

Самосборку плотно упакованных наностержней ZnO на подложках затравочного слоя ZnO/PS возбуждали с помощью He-Cd лазера с длиной волны 325 нм при комнатной температуре. На рис. 2 показаны спектры фотолюминесценции при комнатной температуре, упакованных наностержней ZnO, синтезированных на подложке PS.

Наличие острого и высокоинтенсивного пика PL при 369 нм объясняется ближнезонным УФ-излучением широкой полосы ZnO, возникающим в результате рекомбинации свободных экситонов в процессе экситон–экситонного столкновения [12]. Исходное значение УФ-излучения объемного ZnO составляет 367,655 нм [13]. Красное смещение пика PL наностержней ZnO в сторону большей длины волны при 369 нм приписывается вакансиям Zn в энергетической запрещенной зоне ZnO. Широкий видимый пик излучения (от 500 нм до 700 нм) был связан с глубоким уровнем излучения (DLE) запрещенной зоны ZnO, который был обусловлен специфическими дефектами, такими как кислородные вакансии и интерстиции цинка. Наличие небольших пиков около 740 нм обусловлено дифракцией второго порядка пиков высокоинтенсивного УФ-излучения (вблизи края полосы) [14].

Самосборка плотно упакованных наностержней ZnO была успешно синтезирована [14] методом CBD на подложке PS. Средний размер кристаллита и деформация сжатия наностержней ZnO были определены как 37 нм и-0,002 % соответственно. Изображение FESEM показало, что самосборка плотно упакованных и выровненных двухслойных наноразмерных массивов ZnO происходит внутри пор подложек PS. PL-спектры этих наноструктур ZnO при комнатной температуре показали резкий и высокоинтенсивный пик УФ-излучения при 369 нм.

Таким образом, самосборки плотно упакованных наностержней ZnO могут быть использованы для изготовления детекторов ультрафиолетового излучения и газовых сенсоров.

Список литературы

1. Zinc oxide thin films: characterization and potential applications / S. O'Brien [et al.] // Thin Solid Films. – 2010. –Vol. 518, № 16. – P. 4515–4519.
2. Lashkova N. A., Maximov A. I., Ryabko A. A., Bobkov A. A.,. Moshnikov V. A and Terukov E. I., “Synthesis of zno-based nanostructures for heterostructure photovoltaic cells,” Semiconductors, 2016, vol. 50, N.9, P. 1254-1260.3. Qiao Q., Li B.H., Shan C.X. et el. // Mater. Lett. 2012. Vol. 74. P. 104–106.
3. Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов / Бобков А.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Сомов П.А., Теруков Е.И. // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49. – №. 10. – С. 1402-1406.
4. Law J.B., Thong J.T. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 1–4.
5. Singh R.G., Singh F., Agarval V. et al. // Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 3090–3093.
6. 10. Мошников В. А. и др. Нанолитографическая самосборка коллоидных наночастиц //Письма в Журнал технической физики. – 2016. – Т. 42. – №. 18. – С. 81-87.
7. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications. Moshnikov V.A., Gracheva I., Lenshin A.S., Spivak Y.M., Anchkov M.G., Kuznetsov V.V., Olchowik J.M.// Journal of non-crystalline solids. 2012. Vol. 358. №3. P. 590-595.
8. Hamilton B. // Semicond. Sci. Technol. 1995. Vol. 10. P. 1187–1207.
9. Shabannia R., Vertically Aligned ZnO Nanorods on Porous Silicon Substrates: Effect of Growth time, Progress in Natural Science: Materials International, 25: 95-100 (2015).

10. Shabannia R., Abu Hassan H., Growth of Aligned ZnO Nanorods Grown on Polyethylene Naphthalate Substrates: Effect of the Growth Duration, Advanced Materials Research, 925: 195-9 (2014).
11. Shabannia R., Ghasemtabar M., Self-Assembly of Densely Packed ZnO Nanorods Grown Chemically on Porous Silicon Substrate // IRANIAN JOURNAL OF CHEMISTRY & CHEMICAL ENGINEERING-INTERNATIONAL ENGLISH EDITION 2016.- 35(1):57-61
12. Umar A., Karunagaran B., Suh E., Hahn Y., Structural and Optical Properties of Single-Crystalline ZnO Nanorods Grown on Silicon by Thermal Evaporation, Nanotechnology, 17: 4072 (2006).
13. Voos M., Uzan P., Delalande C., Bastard G., Halimaoui A., Visible Photoluminescence from Porous Silicon: A Quantum Confinement Effect Mainly Due to Holes?, Applied Physics Letters, 61: 1213-5 (1992).
14. Tonon C., Duvignacq C., Teyssedre G., Dinguirard M., Degradation of the Optical Properties of ZnO-Based Thermal Control Coatings in Simulated Space Environment, Journal of Physics D: Applied Physics, 34: 124 (2001).

ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРОФИЛЛА В КАЧЕСТВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КОМПОНЕНТА

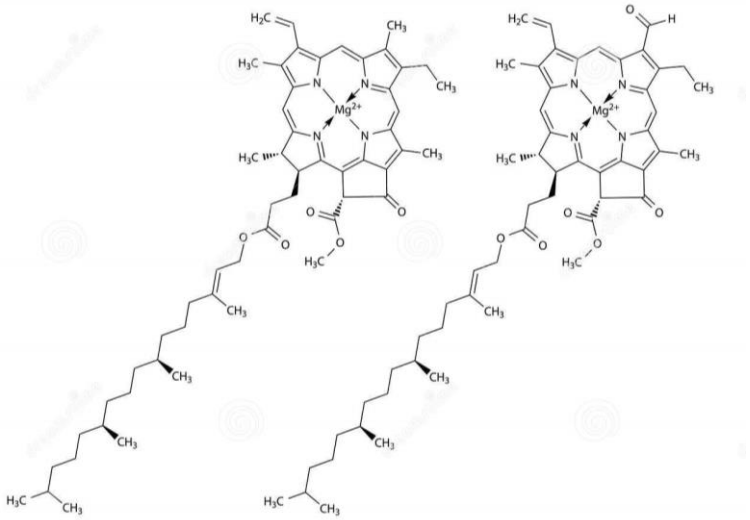
Костылев Г.А., Фролова В.А., Севостьянов Е. Н.

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

Аннотация. В статье рассмотрены методы создания органической полевых транзисторов на основе хлорофиллов. Проведено выделение хлорофиллов и разработка макета O–FET.

Ключевые слова: органический полевой транзистор O-FET, хлорофиллы, биосенсоры.

В настоящее время огромный интерес привлекло использование органических материалов в микроэлектронике, поскольку они не загрязняют окружающую среду и находятся в открытом доступе в природе. Примером таких материалов является хлорофилл для органических полевых транзисторов. Наше внимание привлек именно хлорофилл, его структурные формулы изображены на рисунке 1, поскольку он, как говорят ученые, действует как типичный полупроводник, квант света образует в этой молекуле пару электрон - "дырка", а в листе по "электронно-транспортной цепи", протекает микроток.



Хлорофилл А Хлорофилл В

Рис.1 Структурные химические формулы хлорофиллов А и В из растений.

Хлорофилл можно встретить в природных материалах, например, в шпинате, петрушке, брюссельской капусте, брокколи, салате ромэн, зеленых оливках. Мы рассматривали выделение его из растения «сансевиера», в котором хлорофилл также содержится в большом количестве.

Извлечь хлорофиллы с высокой степенью чистоты, является сложной задачей. Прежде всего, потому что они являются оптически-лабильными легко трансформируемыми и разлагаемыми веществами. Они быстро реагируют на изменение внешних условий, поэтому работа с ними требует внимательности и тщательности.

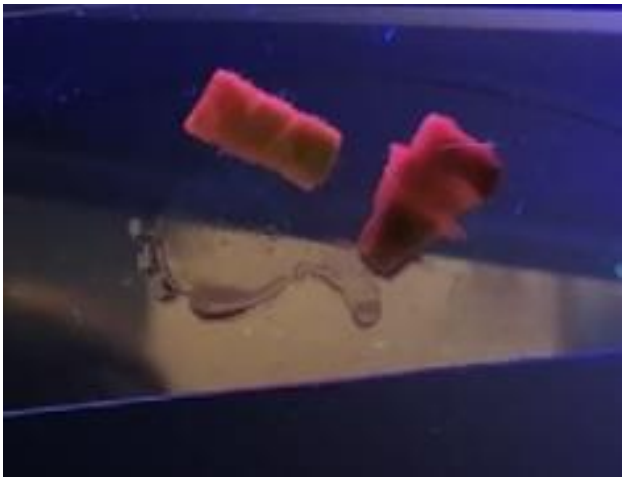


Рис. 2 Свечение препаратов хлорофилла в суспензии на стекле в УФ свете.

В данной работе проводили экстракцию из листьев растения Sansevieria следующими этапами: промывка материала, диспергирование и экстракция в органическом растворителе. Материал поместили в стеклянную колбу, залили его изопропанолом, чтобы он покрывал весь объем растений, разогрели до температуры равной 82,5 оС. Когда изопропанол начал кипеть, сняли колбу с плитки и ждали 5 мин., пока пигменты экстрагируются из материала. Раствор получили с осадком. Затем проверили раствор в УФ свете (рис. 2). Наблюдали ярко-красное свечение, как индикатор активности вещества.

Для получения кристаллов хлорофилла экстракт упаривали и ценрифугировали. Образцы исследовали методом атомно силовой микроскопии и электронной микроскопии (рис. 3).

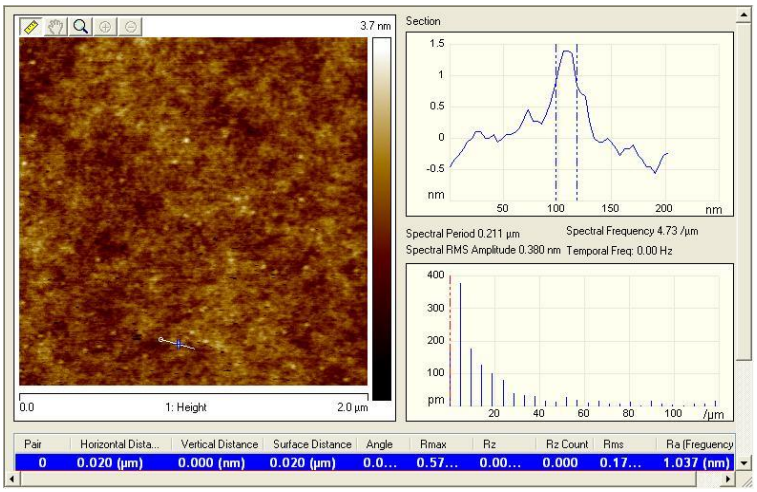


Рис. 3. Результат сканирования поверхности

Органический полевой транзистор (OFET)) - это полевой транзистор, в котором роль полупроводника исполняет органическое вещество. Могут быть получены либо при помощи вакуумного напыления малых молекул, либо при помощи механического переноса из очищенного монокристаллического слоя в субстрате на подложку. Эти устройства были разработаны для реализации недорогих электронных устройств большой площади и для биоразлагаемой электроники. Органические полевые транзисторы могут иметь различную структуру и геометрию. Наиболее распространенная форма - верхний затвор и нижние сток и исток, потому что эта структура подобна структуре обычного МДП транзистора на кремниевой подложке. Другие органические полимеры, такие как полиметилметакрилат, могут быть использованы в качестве диэлектрика.

В данной работе предлагается проанализировать перспективу использования хлорофила.

Выводы: Хлорофиллы очень перспективны для использования в качестве полупроводников, ведь это незатратно, органично и интересно.

Список литературы:

1. Orona-Navar, A., Aguilar-Hernández, I., Nigam, K.D.P., Cerdán-Pasarán, A., Ornelas-Soto, N. Alternative sources of natural pigments for dye-sensitized solar cells: Algae, cyanobacteria, bacteria, archaea and fungi published in Journal of Biotechnology 332, с. 29-53 2021г.

2. Badu, S., Melnik, R., Singh, S. Analysis of photosynthetic systems and their applications with mathematical and computational models published in Applied Sciences (Switzerland)10(19),6745 2020г.

3. Sreeja, S., Pesala, B. Efficiency Enhancement of Betanin-Chlorophyll Cosensitized Natural Pigment Solar Cells Using Plasmonic Effect of Silver Nanoparticles published in IEEE Journal of Photovoltaics 10(1),8918120, с. 124-134 2020г.

Благодарности: Авторы выражаю благодарность Зиминой Т.М. и Трушляковой В.В. за помощь в подготовке материалов

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Крюков Р. С.[1], Истомина М. С.[1,2]

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

[2]ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова» Минздрава России

Аннотация. В настоящей работе произведён синтез углеродных квантовых точек гидротермальным методом из глюкозы, исследование характеристик и зависимости от параметров синтеза для последующего применения в био- и оптоэлектронных направлениях.

Ключевые слова: углеродные квантовые точки, квантовые точки, гидротермальный синтез, оптоэлектроника

Углеродные квантовые точки (УКТ) представляют собой новый класс наноматериалов, демонстрирующих огромный потенциал для применения в медицине и оптоэлектронике благодаря таким преимуществам, как: низкая токсичность [1], биосовместимость [2], высокая люминесценция [3], растворимость в воде, высокая фотостабильность [4].

Оптические свойства УКТ, такие как фотолюминесценция и многофотонное преобразование, зависят от размера, формы, модификации поверхности функциональными группами и легирования самих точек [5], из-за чего они представляют большой интерес в оптоэлектронном применении. УКТ используют в качестве химических и биологических сенсоров, в фотокатализе, электрокатализе, точечной

доставке лекарств и биовизуализации [6]. На сегодняшний день, данных о применении УКТ в электронике недостаточно, поэтому дальнейшей целью данной работы является исследование характеристик УКТ для применения в оптоэлектронике.Для исследования характеристик, УКТ были получены гидротермальным методом из глюкозы (Вектон, Россия). Во всех опытах 2,7 г глюкозы были растворены в 15 мл воды. Этот раствор переносился в тефлоновый вкладыш, который закрывался в стальном миниавтоклаве, после чего был помещен в термостат. Синтез проводился при температуре 160°С с варьированием времени синтеза. Названия образцов с параметрами их синтеза приведены в таблице 1.

Таблица 1

Названия образцов и параметры синтеза

Название образца	Время синтеза, ч.	Температура, °С
Глюкоза-4,5	4,5	160
Глюкоза-6	6	
Глюкоза-8	8	
Глюкоза-10	10	

Для удаления побочных и непрореагировавших продуктов реакции после гидротермального синтеза растворы УКТ были очищены с помощью центрифугирования и диализа. Центрифугирование проводилось при скорости 13 000 об/мин в течение 3 минут.

После центрифугирования образцы отправлялись на измерение размеров частиц, их концентрации и дзета потенциала раствора на Zetasizer Ultra Red Label (Malvern Panalytical Ltd., Великобритания) (рисунок 1, таблица 2). Дальнейшая отчистка растворов проводилась с помощью диализных мембран 3,5 кДа и 12 кДа в течение 5 дней с периодической заменой воды. Полученные после диализа растворы УКТ также были исследованы на Zetasizer Ultra Red Label для определения размеров частиц, дзета потенциала, а также для получения значений концентраций частиц (рисунок 2, таблица 3).

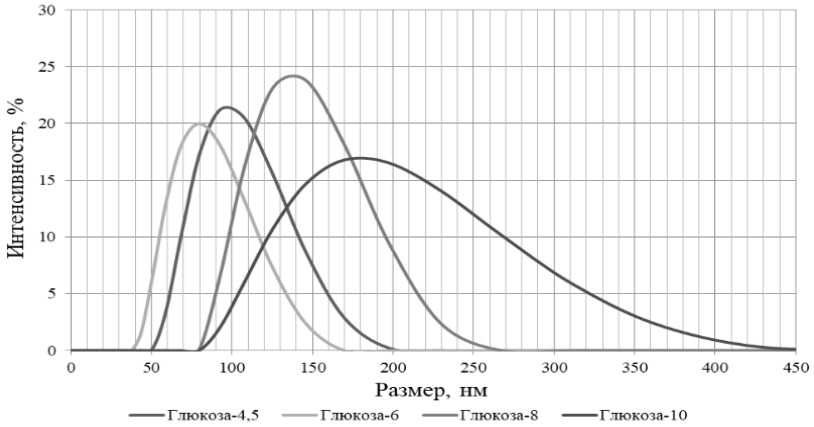


Рис 1. Распределение частиц по размерам для четырёх разных растворов УКТ до диализа

Из рисунка 1 видно, что с увеличением времени гидротермального синтеза, происходит увеличение размеров УКТ связанное с тем, что при большем времени синтеза увеличивается количество прореагировавших компонентов, а далее и агломератов. Этим же можно объяснить уменьшение концентрации раствора при большем времени синтеза – из-за большего количества агломератов частиц в растворе становится меньше.

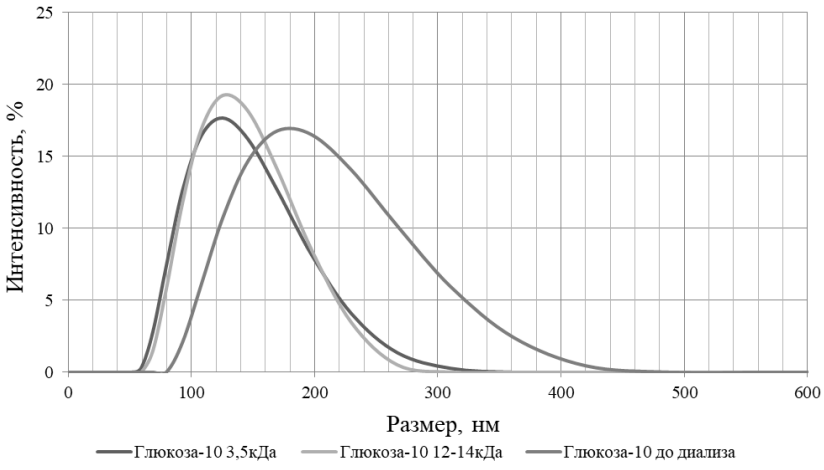
Сравнение характеристик раствора глюкоза-10 приведено на рисунке 2.

Таблица 2

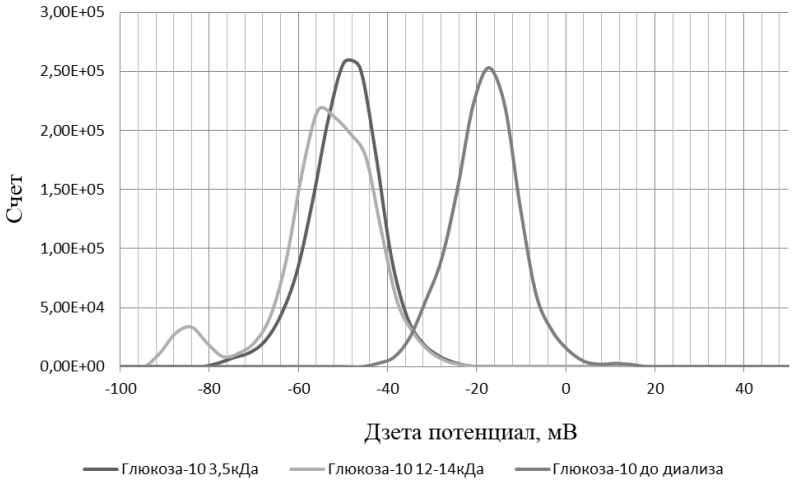
Значения концентраций четырёх растворов УКТ

Название раствора	Концентрация, частицы/мл
Глюкоза-4,5	$3{,}03 \cdot 10^8$
Глюкоза-6	$2{,}08 \cdot 10^9$
Глюкоза-8	$7{,}66 \cdot 10^6$
Глюкоза-10	$1{,}31 \cdot 10^6$

На рисунке 2а видно, что после диализа размер частиц в растворе уменьшился. Из рисунка 2б можно увидеть, что процесс диализа также увеличивает стабильность раствора УКТ – среднее значение дзета потенциала раствора сдвинулось с -18 мВ до -49,56 (3,5 кДа) и -53,84 (12-14 кДа) мВ.



а)



б)

Рис 2. а) Распределение частиц растворов УКТ по размерам до и после диализа; б) Распределение дзета потенциалов растворов УКТ до и после диализа

Опираясь на эти характеристики, можно сказать, что растворы УКТ, прошедшие очистку в диализных мембранах, намного стабильней, чем растворы УКТ, полученные после центрифугирования. Самый большой показатель дзета потенциала был получен

после очистки раствора в диализной мембране 12 кДа, что говорит о том, что диаметр пор диализных мешков влияет на стабильность полученного раствора.

Таблица 3

Концентрация растворов до и после диализа

Название раствора	Концентрация, частицы/мл
Глюкоза-10 до диализа	$6{,}09 \cdot 10^6$
Глюкоза-10 3,5 кДа	$6{,}17 \cdot 10^6$
Глюкоза-10 12-14 кДа	$1{,}31 \cdot 10^6$

Благодаря их высокой стабильности, такие УКТ могут быть использованы в медицинских целях, а также для создания на их основе оптоэлектронных устройств, таких как светодиоды и солнечные панели.

Список литературы

1. Yao, Kun; Lv, Xiaohui; Zheng, Guangqiang; Chen, Zuohong; Jiang, Yuelu; Zhu, Xiaoshan; Wang, Zhenyu; Cai, Zhonghua (2018). Effects of carbon quantum dots on aquatic environments: Comparison of toxicity to organisms at different trophic levels. Environmental Science & Technology, doi:10.1021/acs.est.8b04235
2. Huang, Yu; Liang, Yanling; Rao, Yongfang; Zhu, Dandan; Cao, Jun-ji; Shen, Zhenxing; Ho, Wingkei; Lee, Shun Cheng (2017). Environment-Friendly Carbon Quantum Dots/ZnFeO Photocatalysts: Characterization, Biocompatibility, and Mechanisms for NO Removal. Environmental Science & Technology, 51(5), 2924–2933. doi:10.1021/acs.est.6b04460
3. Sun, Ya-Ping; Zhou, Bing; Lin, Yi; Wang, Wei; Fernando, K. A. Shiral; Pathak, Pankaj; Meziani, Mohammed Jaouad; Harruff, Barbara A.; Wang, Xin; Wang, Haifang (2006). Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. doi:10.1021/ja062677d
4. Zhao, Jinxing; Liu, Cui; Li, Yunchuan; Liang, Jiyuan; Liu, Jiyan; Qian, Tonghui; Ding, Jianjun; Cao, Yuan-Cheng (2016). Preparation of carbon quantum dots based high photostability luminescent membranes. Luminescence. doi:10.1002/bio.3230
5. Zhang, Yijun; Yuan, Rongrong; He, Meiling; Hu, Guangcai; Jiang, Jutao; Xu, Tao; Zhou, Lei; Chen, Wei; Xiang, Weidong; Liang, Xiaojuan (2017). Multicolour nitrogen-doped carbon: tuneable photoluminescence and sandwich fluorescent glass-based light-emitting diodes. Nanoscale. doi:10.1039/C7NR05363K
6. Lim, Shi Ying; Shen, Wei; Gao, Zhiqiang (2015). Carbon quantum dots and their applications. Chem. Soc. Rev., 44(1), 362–381. doi:10.1039/C4CS00269E

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТ FAMACs

Кузьмина У.А., Дегтерев А.Э., Политыко С.В.

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

Аннотация. В работе были исследованы тонкие пленки кристаллической структуры перовскит, полученные методом центрифугирования. Перовскитный слой представляет собой смесь органических и неорганических катионов. Для данной структуры были получены спектры поглощения. Показано, что использование хлорбензола в процессе создания перовскитного слоя улучшает его характеристики.

Ключевые слова: перовскит, тонкая пленка.

Исследование проводилось в рамках проекта № 075-01024-21-00, который выполнялся в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

На сегодняшний день вопрос обеспечения электроэнергией крайне актуален. В связи с тем, что запасы полезных ископаемых ограничены, изучаются и разрабатываются способы получения энергии с помощью возобновляемых источников: Солнца, ветра, приливов,

отливов и пр. В настоящее время на рынке возобновляемой энергетики превалирует солнечная. Подавляющее большинство солнечных элементов созданы на основе кремния, однако эффективность таких элементов приближается к теоретическому максимуму 31% [1]. По этой причине вопрос поиска альтернативных кремнию материалов становится всё более и более актуальным.

Среди альтернативных кремнию фотоактивных материалов выделяются перовскиты. Солнечные элементы на их основе отличаются простотой и дешевизной производства. Несмотря на то, что первый перовскитный солнечный элемент (ПСЭ) был создан в 2009 году и имел эффективность 3,8%, сейчас рекорд эффективности составляет 25,5% [2]. Это делает ПСЭ одной из самых быстро развивающихся и перспективных фотоэлектрических технологий. Однако коммерциализации данной технологии мешают такие недостатки, как использование некоторых токсичных материалов (например, свинец), чувствительность к влаге и воздуху, что вызывает деградацию фотоактивного перовскитного слоя.

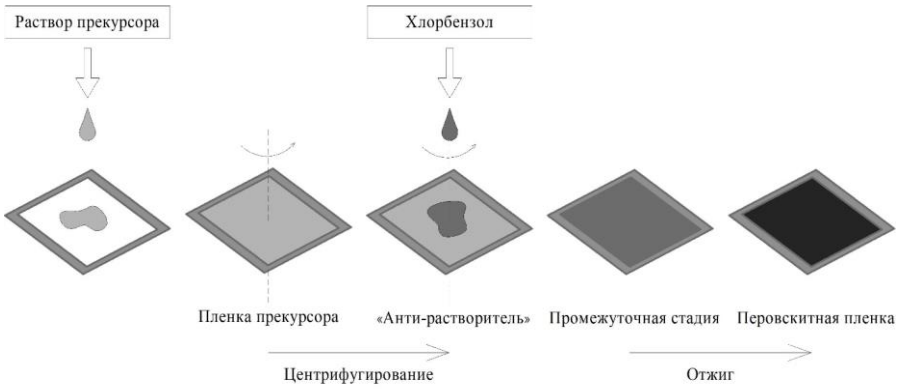


Рис. 1. Процесс создания пленки кристаллической структуры перовскит FAMACs

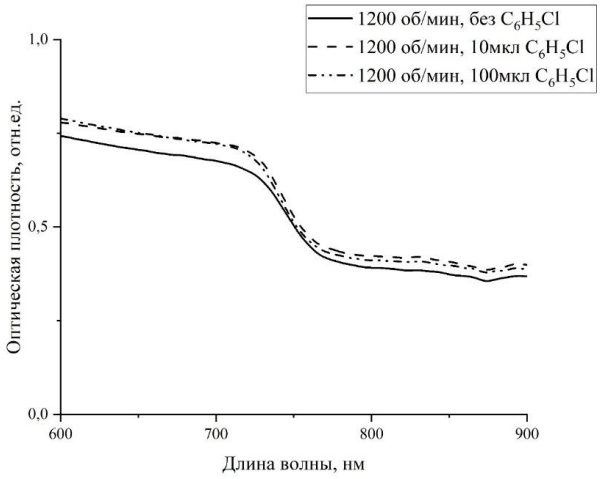


Рис. 2. Спектры поглощения перовскитной пленки FAMACs в зависимости от объема хлорбензола при скорости вращения центрифуги 1200 об/мин

В процессе работы были получены тонкие пленки кристаллической структуры перовскит FAMACs, созданные методом «анти-растворителя». Фотоактивный слой представляет собой смесь органических катионов: формамидиния ($HC(NH_2)_2$ или FA) и метиламмония (CH_3NH_2 или MA), также в состав данного соединения входит неорганический катион цезий Cs. Для создания тонкой пленки кристаллической

структуры перовскит FAMACs были смешаны порошки иодида формамидиния FAI, бромида метиламмония MABr, бромида свинца $PbBr_2$ и иодида свинца PbI_2, растворены в смеси диметилсульфоксида и диметилформамида. В полученный раствор был внесен растворенный в диметилсульфоксиде иодид цезия CsI. Далее раствор наносился на подложку методом центрифугирования. Скорость процесса центрифугирования варьировалась от 1200 об/мин до 1800 об/мин. Время центрифугирования составляло 20 секунд, за 5 секунд до конца процесса наносился хлорбензол. Финальной стадией получения перовскитной пленки является отжиг при 100 °C в течение 30 минут, при которой формируется кристаллическая структура. Процесс получения пленки изображен на рис.1 [3].

Были получены пленки с использованием хлорбензола и без него, также варьировался объем наносимого хлорбензола и скорость вращения центрифуги. Спектры полученных пленок приведены на рис. 2-3.

Для полученных спектров характерен спад в районе 745 нм, что согласуется с другими исследованиями тонких пленок FAMACs [4].

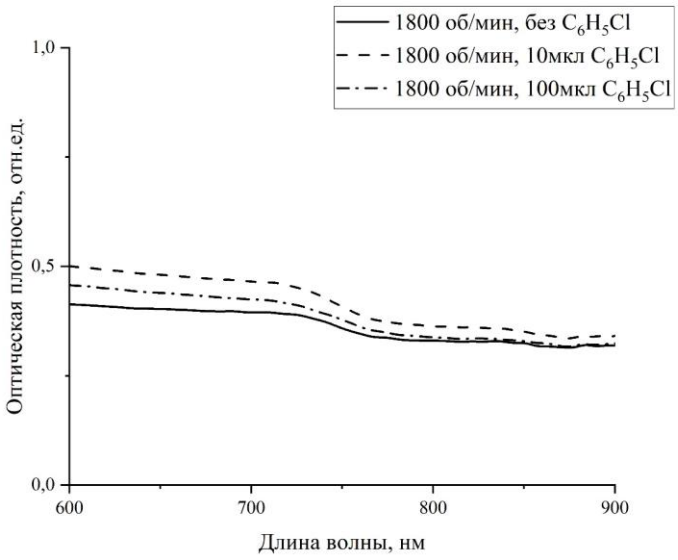


Рис. 3. Спектры поглощения перовскитной пленки FAMACs в зависимости от объема хлорбензола при скорости вращения центрифуги 1800 об/мин

По полученным спектрам можно сделать вывод, что нанесение хлорбензола в конце процесса центрифугирования улучшает способность перовскитной пленки поглощать излучение. Также скорость вращения центрифуги влияет на амплитуду спектров поглощения. Высокая скорость вращения приводит к образованию дефектов в структуре пленки. Следовательно, для получения качественной пленки необходимо выбрать оптимальные скорость вращения центрифуги и объем неполярного растворителя хлорбензола, например, 1200 об/мин и 10мкл хлорбензола, соответственно. В настоящее время ведутся работы по улучшению качества пленок.

Итак, в работе были созданы тонкие пленки кристаллической структуры перовскит FAMACs. Было исследовано влияние величины скорости вращения центрифуги и объема неполярного растворителя хлорбензола на спектры поглощения. Показано, что при малой скорости вращения центрифуги и малом количестве хлорбензола перовскитная пленка обладает большей поглощательной способностью. Сформулированы рекомендации по

созданию более качественного перовскитного слоя путем подбора оптимальной скорости вращения центрифуги и объема хлорбензола. На данный момент ведутся работы по созданию структуры солнечного элемента на основе данной улучшенной перовскитной пленки.

Список литературы

1. Sayak Bhattacharya, Sajeev John. Beyond 30% Conversion Efficiency in Silicon Solar Cells: A Numerical Demonstration // Scientific Reports. (2019) 9:12482.
2. NREL Best Research-Cell Efficiency Chart 2020.
3. Создание структур на основе FAMACs перовскита для фотовольтаки / Кузьмина У.А., Дегтерев А.Э., Романович М.М., Михайлов И.И., Ламкин И.А. // тез. докл. XIV международной конференции «Прикладная оптика – 2020», СПб, 15-18 декабря 2020 г.
4. Hydrazinium cation mixed FAPbI3-based perovskite with 1D/3D hybrid dimension structure for efficient and stable solar cells / Shanshan Yua, Hongli Liua, Shirong Wanga, Hongwei Zhua, Xiaofei Donga, Xianggao Lia // Chemical Engineering Journal. 1385-8947.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ИОННО-ЛУЧЕВЫМ ТРАВЛЕНИЕМ

Кукушкина Л.А., Соломникова А.В.

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

Аннотация. В данной работе исследовались образцы монокристаллического алмаза, подверженные операциям механической обработки и ионно-лучевого травления с различными временными воздействиями. Морфология поверхности образцов исследовалась атомно-силовой микроскопией. Анализ производился по средней арифметической шероховатости (CAP) и RMS до и после воздействий на образец. Показано, что ионно-лучевое травление является перспективным методом обработки поверхности монокристаллического алмаза.

Ключевые слова: монокристаллический алмаз, обработка поверхности, ионно-лучевое травление, атомно-силовая микроскопия, морфология поверхности

В последние десятилетия в мире идет интенсивный поиск новых современных материалов для электронных и полупроводниковых приборов. Алмаз вызывает особый интерес, поскольку обладает уникальными электрическими, механическими и оптическими характеристиками [1]. В таблице приведены сравнительные характеристики наиболее используемых в настоящее время полупроводниковых материалов.

Однако, высокая прочность алмаза является недостатком его применения в масштабном производстве электронных структур и приборов, так как затрудняет использование традиционных для полупроводниковых производств методов обработки поверхности.

В настоящее время получение синтетического монокристаллического алмаза происходит методами осаждения из газовой фазы (CVD-процесс) и выращиванием в камерах высокого давления при 6ГПа с температурным градиентом около 1600-1700 К (HPHT-технология). Для дальнейшего формирования приборов на данных образцах необходимо обеспечить высокую гладкость поверхности. Для этого применяются такие механические методы обработки поверхности как полировка и шлифовка.

Таблица 1

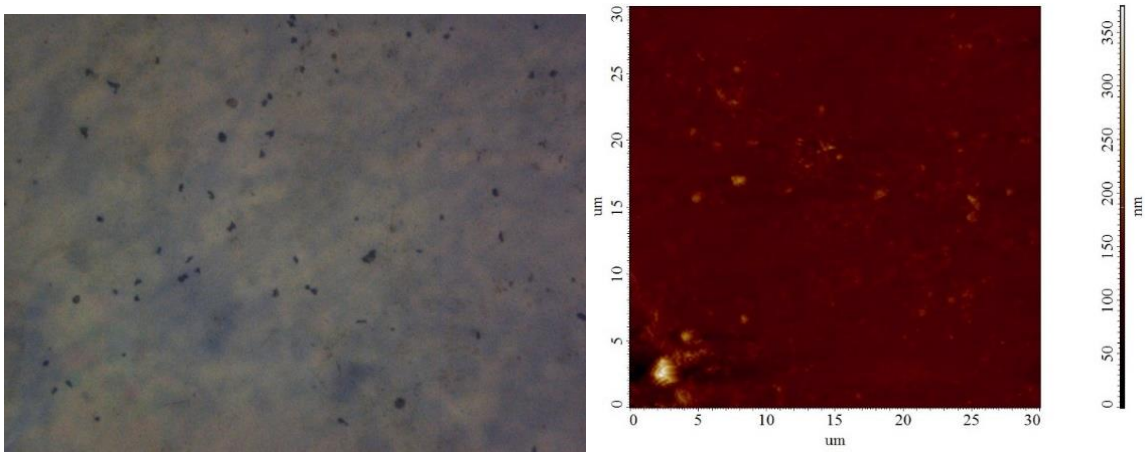
Сравнительные характеристики полупроводниковых материалов

	Алмаз	SiC	Si	GaAs
Ширина запрещенной зоны, эВ	5,48	3,02	1,12	1,43
Температура Дебая, К	2200	1430	640	400
Теплопроводность, Вт/(см К)	20,0	4,9	1,5	0,54
Коэффициент линейного расширения, $\times 10^{-6}$ $К^{-1}$	0,8	4,6	2,5	6,2
Диэлектрическая постоянная	5,5	9,7	11,8	12,8
Критическая напряженность электрического поля	20,0	4,0	0,3	0,4
Подвижность электронов/дырок, $см^2$/(В с)	2200/1600	1000/40	1400/600	10500/450

Для того, чтобы убрать загрязнения после этого этапа, применяются методы немеханической обработки: химико-механическая полировка, термохимическая полировка, лазерная обработка, ионно-лучевое травление, плазмохимическое травление и обработка в электрическом разряде [2,3]. Алмаз по своим свойствам трудно подвергается химическим воздействиям, в результате чего, одним из преимущественных методов обработки является ионно-лучевое травление.

В данной работе исследовались образцы монокристаллического алмаза, легированного азотом, подвергавшиеся операциям механической шлифовки, полировки и ионно-лучевого травления с временами воздействия 10 минут, 30 минут. АСМ-измерения проводились на микроскопе SolverNEXT с использованием зондов с алмазным покрытием. Режим измерений - полуконтактный. Анализ производился по средней арифметической шероховатости (CAP) и RMS.

Далее представлены изображения образца 1 до и после ионно-лучевой обработки: снимки с камеры видеомикроскопа, а также скан морфологии поверхности.



(а) *(б)*

Рис. 1. а) Изображение поверхности образца видеокамерой микроскопа. б) АСМ изображение поверхности

Поверхности образца после десятиминутной обработки ионно-лучевым травлением:

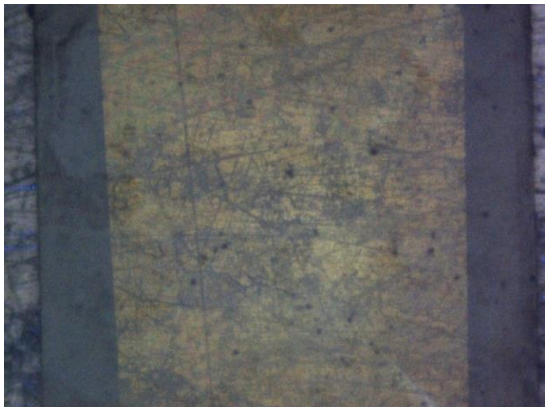
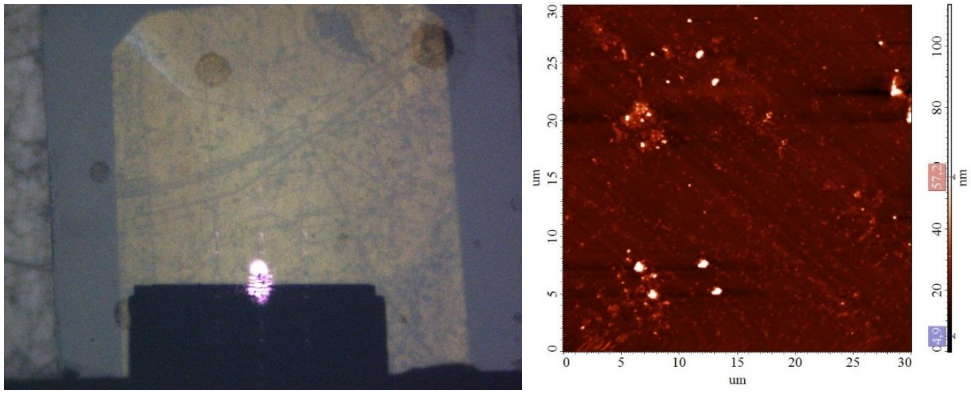


Рис. 2. Изображение поверхности образца видеокамерой микроскопа

Заметно, что по сравнению с образцом до обработки, исчезли макрозагрязнения поверхности. Морфология поверхности образца после тридцатиминутной обработки ионно-лучевым травлением:

Кратковременное ионно-лучевое травление позволяет убирать макродефекты на поверхности образцов. Увеличение времени воздействия привело к существенному сокращению средней арифметической шероховатости, перепад высот и RMS образцов.



(а) *(б)*

Рис. 3. а) Изображение поверхности образца видеокамерой микроскопа. б) АСМ изображение поверхности

Результаты анализа АСМ-измерений приведены в сравнительной таблице ниже.

Таблица 2

Результаты измерений морфологии поверхности

	До обработки	После 10-ти минутного ионно-лучевого травления	После 30-ти минутного ионно-лучевого травления
Исследуемая площадь, мкм×мкм	900,2	900,2	900,0
Размах высот, нм	371,8	263,3	113,4
Среднее квадратичное значение (RMS), нм	15,3	12,1	4,1
Средняя шероховатость, нм	8,4	6,2	1,9

Проведенное исследование показало, что ионно-лучевое травление является перспективным методом обработки поверхности монокристаллического алмаза для получения образцов, пригодных для дальнейшего приборного процессирования.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Задиранову Ю.М. (к.ф.-м.н., ст.н.с. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) и Жмерику В.Н. (д.ф.-м.н., проф. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) за проведение технологической обработки образцов.

Список литературы

1. Хмельницкий Р.А., Н.Х. Талипов, Г.В. Чучелова. Синтетический алмаз для электроники и оптики. М.: Издательство ИКАР. 2017
2. Голованов А.В. Реактивное ионное травление поверхности синтетического алмаза. Труды МФТИ, том №5. 2013
3. Лучинин В.В., Таиров Ю.М. Отечественный карбид кремния. Известия вузов. ЭЛЕКТРОНИКА №6(92) 2011
4. http://www.ftian.ru/works/work2/ (ФТИАН им. К.А. Валиева. Ионно-лучевые технологии)

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТОВ И ФЕРРИТ-ГРАНАТОВ ГАДОЛИНИЯ С ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ МЕТКОЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЕСТЕССТВЕННОГО БИОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Лазарева Д.В.[1], Королев Д.В.[2], Шульмейстер Г.А.[2], Истомина М.С.[1,2]

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

[2]*ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова» Минздрава России*

Аннотация. В работе показан метод синтеза магнитных наночастиц ферритов и феррит-гранатов гадолиния, включающая осаждение смеси гидроксидов железа (II), железа (III) и гадолиния под действием гидроксида аммония с последующей лиофилизацией и прокаливанием в атмосфере водорода. Произведена функционализация их поверхности путем нанесения оболочки из 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) для дальнейшей хемосорбции флуоресцентного красителя – индоцианина зеленого. Изучена стабильность полученных наночастиц и проведено исследование их естественного биораспределения на лабораторных животных.

Ключевые слова: наночастицы, феррит гадолиния, феррит-гранат, флуоресцентные красители

Синтез наночастиц проводили в химическом стакане на 250 мл из термостойкого стекла. В реакционную смесь добавляли 100 мл дистиллированной воды, нитрат гадолиния (III), сульфат железа (II), сульфат железа (III) и оксалат аммония в соотношении, рассчитанном на стехиометрическую смесь, из которых предположительно будут получены феррит гадолиния и феррит-гранат гадолиния. Все компоненты добавлялись в смесь в указанной в таблице последовательности и каждый вводился только после полного растворения предыдущего. Соотношения приведены в таблице 1.

Таблица 1

Доли реагентов при синтезе

Реагент	Феррит гадолиния	Феррит-гранат
Дистиллированная вода, мл	100,00	100,00
Нитрат гадолиния, г	1,21	0,72
Сульфат железа (II), г	2,26	2,26
Сульфат железа (III), г	2,00	2,00
Оксалат аммония, г	0,25	0,25

После растворения всех реагентов с помощью перистальтического насоса капельно подавали в стакан гидроксид аммония до установления уровня pH равным 8-8.5. В

результате реакции выпадала смесь гидроксидов железа (II), железа (III) и гадолиния (III). Раствор отмывали от избытка аммиака методом магнитной сепарации до тех пор, пока не пропал характерный запах аммиака.

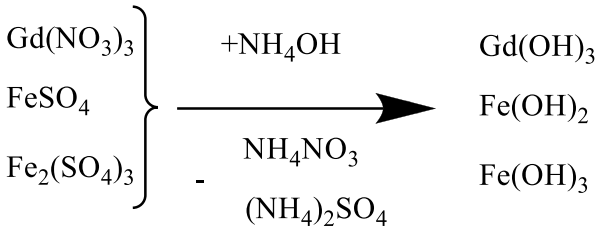


Рис. 1. Осаждение смеси гидроксидов

Схема реакции показана на рисунке 1.

Очищенную смесь сушили на лиофильной сушке при температуре -50 °С и давлении 3 Па в течение 48 часов и прокаливали в атмосфере водорода при температуре 500 °С в течение получаса. Схема синтеза показана на рисунке 2.

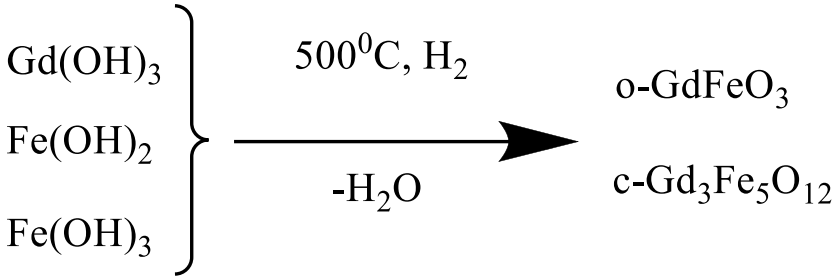


Рис. 2. Синтез в процессе прокаливания

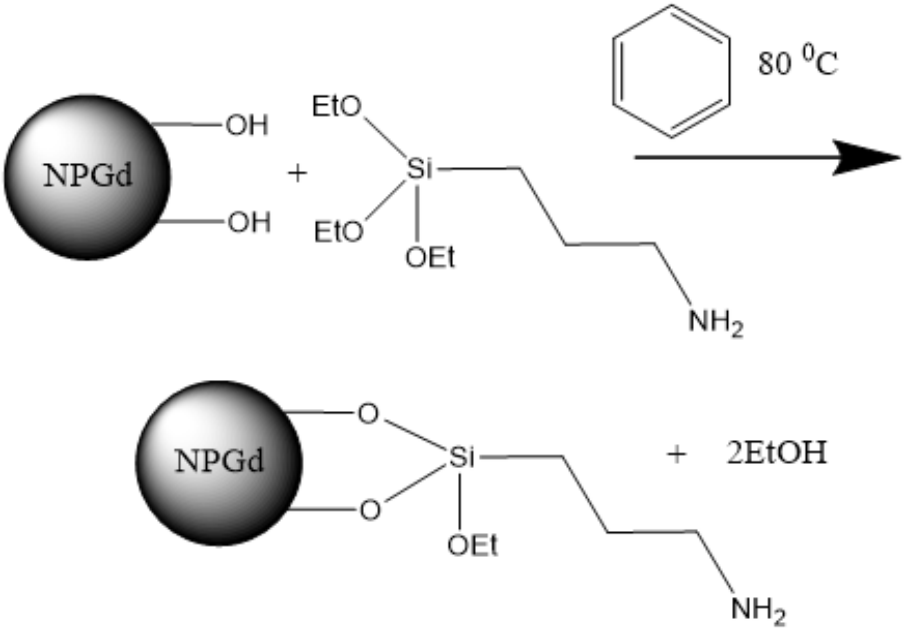


Рис. 3. Схема присоединения АПТЭС

Для использования полученных наночастиц в качестве носителей их поверхность покрывали оболочкой 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС). К 1 г частиц феррит-гранатов добавляли 23,75 мл сухого бензола и 1,25 мл АПТЭС. Процесс аминирования происходил при постоянном перемешивании в избытке бензола в термостатической

ячейке при 80 °С в течение 2 часов. Раствор отмывали этиловым спиртом методом магнитной сепарации трижды, затем сушили в лиофильной сушке. Схема присоединения АПТЭС показана на рисунке 3.

Иммобилизация флуоресцентного красителя проходила следующим образом. Взвешивали 50 мг предварительно аминированных наночастиц, добавляли к ним 1 мл дистиллированной воды и 1 мл раствора индоцианина зеленого концентрацией 1 мг/мл. Сорбция проводилась на перемешивающем устройстве LS 220 в течение 2 часов. Схема иммобилизации ИЦЗ на амино-спейсер показана на рисунке 4.

Полученный раствор анализировали на содержание флуоресцентного красителя с помощью спектрофотометра Unico 2802s (Unico, USA). По полученным спектрам (рис. 5) производился расчет, который показал, что присоединилось 1.036 мг красителя, что соответствует добавленному количеству индоцианина зеленого. При добавлении 2 мл раствора с такой же концентрацией расчет показал, что присоединилось 1.361 мг, и 0,618 мг не прореагировали. Спектры поглощения ИЦЗ показаны на рисунке 5.

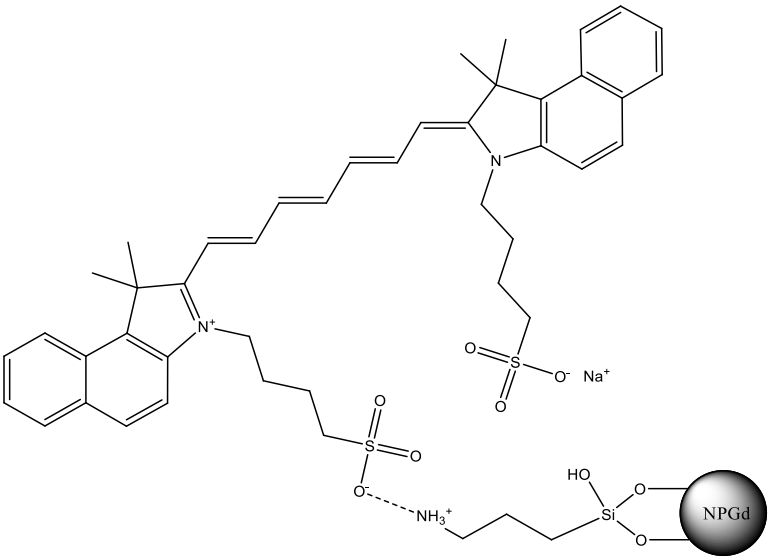


Рис. 4. Схема иммобилизации ИЦЗ на амино-спейсер

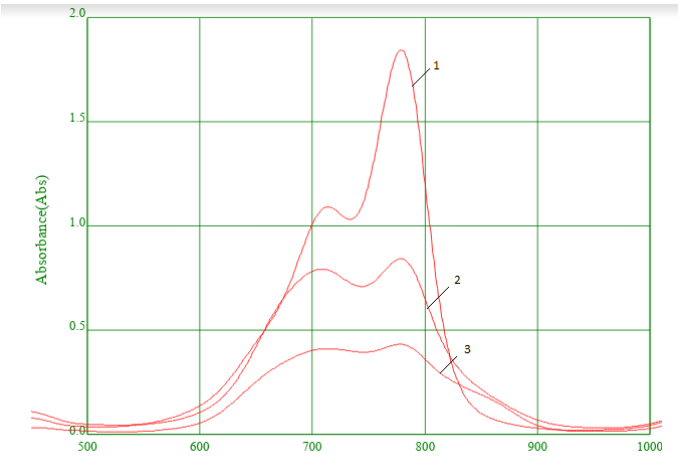


Рис. 5. Спектры поглощения ИЦЗ, десорбированного с поверхности МНЧ: 1 – из раствора, содержащего 2 мг ИЦЗ, 2 – из раствора, содержащего 1 мг ИЦЗ, 3 – остаток после сорбции из 2 мг ИЦЗ

Размер частиц и ζ-потенциал измеряли с помощью прибора Zetasizer Ultra (Malvern, Великобритания). Раствор считается устойчивым при значении ζ > 20. Полученные

значения для частиц феррита гадолиния, феррит-граната гадолиния, аминированных наночастиц, наночастиц с ИЦЗ и флуоресцеином указаны в таблице 2.

Таблица 2

Тип частиц	Размер частиц, нм	ζ-потенциал
Феррит Gd	482.0	17,21
Феррит-гранат Gd	216.2	17,50
Gd – NH_2	224.3	16,95
Gd-NH_2-ICG	869.5	0,58

Как видно из таблицы, ζ-потенциал ферритов и феррит-гранатов гадолиния не достигает нужного значения, а при добавлении индоцианина зеленого приближается к нулю. Предполагается повышение устойчивости частиц с помощью поверхностно-активных веществ.

Исследование биораспределения феррит-гранатов с индоцианином зеленым проводилось на крысах массой 250 грамм. Животные были разделены на две группы: экспериментальную (n=5) и контрольную (n=5) для корректировки фонового излучения. Экспериментальной группе вводился 1 мл суспензии феррит-гранатов с флуоресцентной меткой концентрацией 2 мг/мл, контрольной – 1 мл физиологического раствора. Для оценки накопления гранатов с флуоресцентный меткой после общего биораспределения были исследованы органы (мозг, сердце, лёгкие, печень, почки и селезенка). Биораспределение наночастиц показано на рисунке 6.

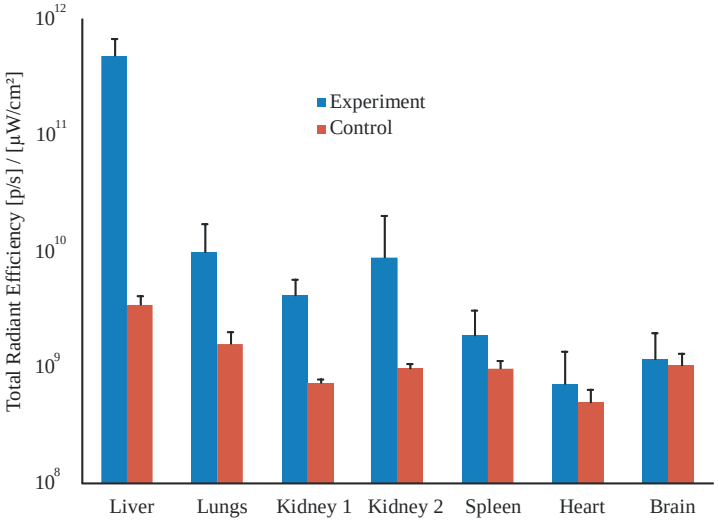


Рис. 6. Биораспределение наночастиц ферритов гадолиния с флуоресцентной меткой

Исследование естественного биораспределения при помощи флуоресцентной метки показало преимущественное накопление наночастиц в трех органах: печени, легких и почках. Накопление в печени и почках свидетельствует о пути выведения препарата. Накопление в легких может быть связано с наличием большого количества мелких сосудов, в которых задерживаются частицы граната.

Список литературы

1. Королев Д.В. Разработка препаратов для тераностики и направленной доставки кардиопротективных субстанций на основе кремнеземных и магнитных наночастиц: Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / СПб, 2019.
2. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов: Учебное пособие для вузов / Л.: Химия, 1983.

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ 3D-СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА И ГИДРОКСИАПАТИТА

Лебедева А.И., Мараева Е.В.

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

Аннотация. В данной работе выполнен анализ статей, проиндексированных на платформе Web of Science, посвященных вопросам формирования и исследования композитных скаффолдов на основе гидроксиапатита и поликапролактона. Были изучены методы получения 3D-скаффолдов, рассмотрены основные тенденции в области их применения и обобщены данные о пористой структуре материалов.

Ключевые слова: гидроксиапатит, поликапролактон, скаффолд, пористая структура

В настоящее время актуальной задачей является улучшение биологических и механических свойств материалов, используемых для регенерации костной ткани. Для этих целей используются клеточные матрицы-скаффолды. Скаффолд — это временный каркас, состоящий из материалов, которые способствуют необходимому клеточному взаимодействию для дальнейшего формирования новых функциональных тканей. Важно иметь пригодные для печати композитные материалы с привлекательными свойствами, такими как механическая и термическая прочность, контролируемая скорость разложения и присутствие биоактивных материалов. При этом материалы, используемые для скаффолдов, должны характеризоваться развитой пористой структурой, чтобы обеспечить миграцию клеток и питательных веществ. С одной стороны размер пор для скаффолдов должен быть достаточно мал для улучшения механических свойств. С другой стороны - достаточно большим, чтобы обеспечить диффузию питательных веществ костной ткани.

Целью работы, представленной в докладе, является изучение основных тенденций в области формирования и применения композитных скаффолдов на основе гидроксиапатита и поликапролактона. Анализ проводился с использованием статей, проиндексированных на платформе Web of Science за последние пять лет.

Рассмотрим для примера серию работ [1-4], посвященных производству композитных скаффолдов на основе ПКЛ и ГАП при добавлении различных веществ, с точки зрения их применения, основных методов получения, параметров пористой структуры и основных свойств.

Методы получения

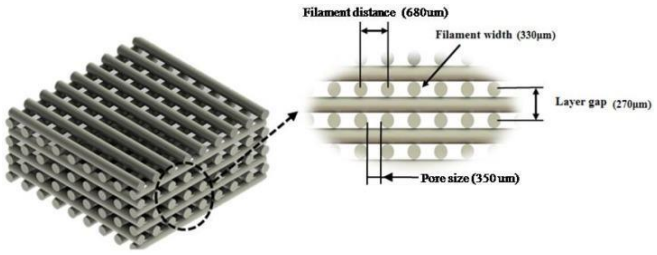


Рис. 1 Схема укладки 0/90 ° и конструктивные характеристики [1]

Во всех рассматриваемых работах скаффолды были изготовлены с использованием аддитивных технологий. Одним из основных методов получения скаффолдов является экструзионная 3D-печать или технология послойного наплавления материала. В работе [1] скаффолды были изготовлены с использованием структуры под углом 0 /90° (рисунок 1).

Скаффолды ПКЛ обладают длительным временем разложения, высокой гидрофобностью и низкой биологической активностью, чтобы преодолеть эти ограничения, а также улучшить механические свойства, ПКЛ был объединен с различными неорганическими материалами. Скаффолды, напечатанные на 3D-принтере в работе [2], были изготовлены в следующих условиях: температура рабочей пластины 38 ° С, скорость потока 0,2 мл / ч, расстояние между иглой и платформой 0,03 мм. В то время как в работе [3] использовался конический наконечник сопла с отверстием диаметром 160 мкм, обеспечивающий подходящий размер капель (~400 мкм) при давлении 10 фунтов на квадратный дюйм. Скаффолды в работе [4] были изготовлены с использованием структуры под углом 0 /90° со следующими параметрами процесса: температурой плавления 90 °С, толщина среза 220 мкм, скорости вращения шнека 22 об / мин и скорости осаждения 20 мм/ с.

Свойства и особенности применения в медицине

В работе [1] в качестве добавки использовались гидроксиапатит, трикальций фосфат, биостекло и графен. Результаты показывают, что добавление ГАП, по сравнению с трикальцийфосфат, улучшает биологические характеристики полученных скаффолдов, однако ухудшает механические свойства. Идеальный композитный скаффолд для регенерации кости должен состоять из смеси трикальцийфосфата и ГАП. В работе [2] использовались помимо ГАП, желатин и бактериальная целлюлоза. Добавление желатина позволило улучшить механические свойства: прочность на разрыв (6,61Мпа) и максимальное удлинение при разрыве (4,66%), что указывает на хорошую деформируемость и гибкость. При добавлении 0,25 масс. % ГАП к композиту ПКЛ / желатин / бактериальная целлюлоза значения прочности на разрыв и относительного удлинения уменьшались. В работе [3] исследуется возможность изготовления скаффолда с использованием системы двух шприцев с композитом из ПКЛ / боратного стекла, растворенного в органическом растворителе в качестве материала скаффолда, одновременно печатая клетки, суспендированные в Матригеле. Образование гидроксиапатитоподобных кристаллов на поверхности скаффолда после замачивания в культуре сроком до двух недель свидетельствует о сильной биоактивности изготовленного композитного скаффолда и его высокой способности к костной репарации. В работе [4] используется графен для улучшения механических свойств скаффолдов и воздействия на биологические свойства из-за его жесткости и наличия морщин и ряби, создаваемых при производстве графена.

Параметры пористой структуры

Анализ выбранной серии работ показывает, что неотъемлемой частью скаффолда является наличие в структуре пор микронного размера. Так, в работе [1] размер пор каркасов ПКЛ, ПКЛ / ГАП (10% и 20%) и ПКЛ / трикальцийфосфат (10% и 20%) составлял от 287 до 317 мкм. Каркасы ПКЛ и ПКЛ / ГАП имели гладкую поверхность с микроямками, тогда как каркасы ПКЛ / трикальцийфосфат имели шероховатую поверхность. Микропоры можно наблюдать с поверхности филамента ПКЛ, в то время как большее количество, но меньшие по размеру поры, наблюдались при виде с поверхности ПКЛ / ГАП 20 масс. %. Образование микропор может быть связано с диспергированием керамических агрегатов на поверхности волокна, а также со столкновениями соседних кристаллических областей, которые росли во время затвердевания. Добавление частиц ГАП может уменьшить размер и увеличить количество зон рекристаллизации ПКЛ, что приведет к меньшей, но более интенсивной микропористости.

В работе [2] были напечатаны каркасы с четырьмя различными скоростями заполнения. Согласно результатам, в этом исследовании были получены оптимальные размеры пор при степени заполнения 80%. Из-за присутствия наночастиц бактериальной целлюлозы и ГАП морфология поверхности изменилась с гладкой шероховатой на межсоединенные поры. Можно отметить, что хотя структуры пор в 3D-печатном каркасе ПКЛ / желатин имели круглую форму, с добавлением бактериальной целлюлозы и ГАП они приняли прямоугольную форму. Средний размер пор увеличился с 301,67 ± 46,3 мкм до 304,77 ± 26,9 мкм за счет добавления бактериальной целлюлозы в ПКЛ / Желатин. Аналогичная тенденция наблюдалась при добавлении 0,50 масс. % ГАП в ПКЛ / желатин / бактериальная целлюлоза, то есть она увеличивалась до 314,14 ± 23,2 мкм. Кроме того, средний размер пор уменьшался при наличии 0,25 масс. % ГАП в ПКЛ / желатин / бактериальная целлюлоза, в то время как при этой концентрации наблюдалось неоднородное распределение пор по размерам по сравнению с таковым в 0,50 масс.% ГАП.

В работе [3] при добавлении боратного стекла никакие поры на поверхности филаменты не были обнаружены. Стеклянные частицы, рассеянные в матрице ПКЛ, можно увидеть внутри. Они заметно отсутствуют на поверхности филаментов. Растворенный ПКЛ в хлороформе заключает в себе частицы стекла. Эффекты поверхностного натяжения между наконечником сопла и ПКЛ во время экструзии, по - видимому, вызвали присутствие только ПКЛ на поверхности.

Добавление графеновых нанослоев к ПКЛ в работе [4] не оказало существенного влияния на диаметр филамента и размеры пор по сравнению с исходными расчетными геометрическими характеристиками (диаметр филамента 330 мкм и размер пор 350 мкм).

Заключение

Для всех материалов, исследуемых в указанной серии работ, характерной особенностью является наличие пористой структуры в диапазоне размеров пор от 200 мкм до 700 мкм. Ниже представлены обобщенные данные о параметрах пористой структуры композиций по рассмотренным работам.

Таблица 1

Данные о пористой структуре в работах [1-4]

Материал	Размер пор, мкм	Источник
ПКЛ	287,76	[1]
ПКЛ/ГАП (10 масс. %)	314,54	[1]
ПКЛ/ГАП (20 масс. %)	305,80	[1]
ПКЛ/ТСР(10 масс. %)	305,80	[1]
ПКЛ/ТСР(20 масс. %)	317,47	[1]
ПКЛ/желатин	301.67-677,48	[2]
ПКЛ/желатин/бактериальная целлюлоза	314,14-660,64	[2]
ПКЛ/желатин/бактериальная целлюло-за/0.25%ГАП	273,04-638,17	[2]
ПКЛ/желатин/бактериальная целлюло-за/0.5%ГАП	314,14-636,92	[2]
ПКЛ/боратное стекло	Нет пор	[3]
ПКЛ/графен	350	[4]

В таблице 2 более подробно представлены данные о пористой структуре материалов, исследованных в работе 2, в зависимости от степени заполнения.

Таблица 2

Данные о пористой структуре в работе [2]

Материал	Размер пор в зависимости от степени заполнения, мкм			
	50%	60%	70%	80%
ПКЛ/желатин	677,48	459,15	355,49	301,67
ПКЛ/желатин/бактериальная целлюлоза	660,64	525,35	424,22	314,14
ПКЛ/желатин/бактериальная целлюлоза/0.25%ГАП	638,17	513,6	365,27	273,04
ПКЛ/желатин/бактериальная целлюлоза/0.5%ГАП	636,92	465,75	407,95	314,14

Для остеокондукции рекомендуется оптимальный размер пор в диапазоне 100–400 мкм. Предполагается, что размер пор более 300 мкм увеличивает возможность образование костной ткани за счет васкуляризации. Размер пор менее 100 мкм не может быть определен с точки зрения миграции клеток и массопереноса и может вызвать образование эндохондрального хряща. Результаты показывают, что оптимальный размер пор (около 300 мкм) достигается при степени заполнения 80%.

Список литературы

1. B. Huang, G. Caetano, C. Vyas, J. James Blaker, C. Diver, P. Bártolo. Polymer-Ceramic Composite Scaffolds: The Effect of Hydroxyapatite and β-tri-Calcium Phosphate. 2018. [Электронный ресурс] URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5793627/
2. A. Cakmak, S. Unal, A. Sahin, F. Oktar, M. Sengor ,N. Ekren, O. Gunduz, D. Kalaskar. 3D Printed Polycaprolactone/Gelatin/Bacterial Cellulose/Hydroxyapatite Composite Scaffold for Bone Tissue Engineering. 2020. [Электронный ресурс] URL: https://www.mdpi.com/2073-4360/12/9/1962/html
3. C. Murphy, K. Kolan, W. Li, J. Semon. 3D Bioprinting of Stem Cells and Polymer/Bioactive Glass Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering. 2017 [Электронный ресурс] URL: https://scholarsmine.mst.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1142&context=biosci_facwork
4. G. Caetano, W. Wang, W. Wang, W. ChiangW, P. Bártolo. 3D-Printed Poly(ε-caprolactone)/Graphene Scaffolds Activated with P1-Latex Protein for Bone Regeneration. 2018. [Электронный ресурс] URL: https://www.researchgate.net/publication/325462696_3D-Printed_Polye-caprolactoneGraphene_Scaffolds_Activated_with_P1-Latex_Protein_for_Bone_Regeneration

СТРУКТУРА ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ

Мадисон П.А.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”

Аннотация. В работе предлагается метод описания структуры икосаэдрических квазикристаллов. Структура описывается как самоподобная упаковка четырех типов квази-элементарных ячеек, которые, в свою очередь, заполняются атомами заданного типа. Метод является альтернативой использованию многомерной кристаллографии для анализа строения икосаэдрических квазикристаллов.

Ключевые слова: квазикристаллы, икосаэдрическая симметрия, апериодические кристаллы.

В современном материаловедении все больше внимания уделяется возможности использования иерархических структур с дальним порядком, основывающемся на фрактальных принципах [1]. Ключевой особенностью таких структур является апериодичность в расположении повторяющихся базовых элементов. Среди материалов, апериодических во всех трех координатных направлениях, наибольший интерес вызывают икосаэдрические квазикристаллы. К их возможным применениям можно отнести создание композитных наноматериалов, материалов для нелинейной оптики и акустики, создание многополостных фильтров и источников излучения, а также, материалов с изотропной во всех направлениях запрещенной зоной. Особенно перспективной является область,

связанная с созданием метаматериалов для оптического и акустического маскирования с нулевым эффективным коэффициентом преломления.

Необычные свойства икосаэдрических квазикристаллов связаны с уникальными особенностями их структуры – наличием запрещенной в классической кристаллографии группы симметрии икосаэдра I или I_h в расположении атомов в совокупности с таким явлением как самоподобие. Наиболее зарекомендовавшим себя методом описания структуры квазикристаллов стал многомерный подход, изначально основывающийся на расшифровке экспериментальных данных дифракционного анализа [2]. Не смотря на очевидные успехи на данный момент этот метод не позволяет полностью интерпретировать идеальную решетку икосаэдрического квазикристалла.

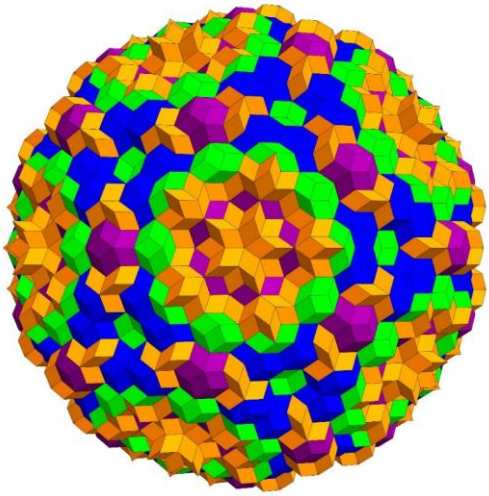


Рис. 1. Фрагмент структуры икосаэдрического квазикристалла.

Нами разрабатывается альтернативный метод, основанный на использовании разбиения Соколара-Стейнхардта [3]. В этом методе структура квазикристаллов описывается при помощи заполнения атомами ячеек четырех типов, представляющих собой трехмерные проекции шестимерного гиперкуба. Ячейка описывается тремя параметрами: типом, координатой центра $\boldsymbol{R}_k$ и ориентацией g_k, соответствующей одной из 60 матриц вращения группы симметрии икосаэдра. Поскольку алгоритм основывается на свойстве самоподобия квазикристаллов, то для нахождения произвольной ячейки достаточно знать положение и ориентацию порождающей ячейки на предыдущем этапе. В результате общий алгоритм генерации структуры икосаэдрических квазикристаллов может быть элегантно записан при помощи двух формул линейной алгебры

$$\boldsymbol{R}_k = \tau^3 \boldsymbol{R}_i + g_i \boldsymbol{R}_j$$

$$g_k = g_i g_j$$

Здесь индекс k соответствует искомой ячейке, индекс i – ячейке на предыдущем этапе, индекс j нумерует ячейку в правилах подстановки, а константа τ, золотое сечение, характеризует масштабный множитель разбиения τ^3 [4].

Упаковка квази-элементарных ячеек в прямом пространстве изображена на рисунке 1. Четыре типа ячеек упаковываются так, чтобы выполнялись правила локального соответствия. Каждый тип ячеек заполняется атомами определенного типа по аналогии с заполнением элементарных ячеек для обычных кристаллов. При этом на правила заполнения накладываются определенные ограничения, чтобы не нарушалась общая икосаэдрическая симметрия структуры.

Знание алгоритма заполнения атомами реального пространства позволяет вычислять теоретические дифрактограммы, что может быть использовано при расшифровке структур реальных квазикристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК», проект №0062155.

Список литературы

1. Бобков А.А., Кононова И.Е., Мошников В.А. Материаловедение микро- и наносистем. Иерархические структуры / под ред. В. А. Мошникова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2017, – 204 с.
2. Socolar J.E.S., Steinhardt P.J. Quasicrystals. II. Unit-cell configurations // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 617-647.
3. Madison A.E., Madison P.A. Looking for alternatives to the superspace description of icosahedral quasicrystals // Proc. Roy. Soc. A. 2019. V. 475. 20180667.
4. Madison A.E., Madison P.A. Structure of icosahedral quasicrystals within the multiple cell approach // Struct. Chem. 2020. V. 31. 1. P.1-21.

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ В РФЭ-СПЕКТРАХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РАМКАХ АДАПТИРОВАННОЙ ДЛЯ ГИБКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Малкин А.А., Аверин И.А., Пронин И.А. Карманов А.А

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»

Аннотация: Установлены корреляционные зависимости в рентгеновских фотоэлектронных спектрах наноструктур на основе оксида цинка, демонстрирующие влияние времени УФ-фотоотжига на процесс структурообразования. Показано, что с увеличением времени воздействия УФ-излучения от 90 до 150 минут наблюдается перераспределения вклада от компонент разложения пика O1s с энергиями связи 530.5 (OI) и 532.0 эВ (OII) соответственно. Продемонстрировано, что аналогичные по характеру зависимости отвечают диапазону энергий связи 275-300 эВ, в котором отчетливо выражены компоненты разложения пика C1s с максимумами 285.0 (CI) и 289.0 эВ (CII).

Ключевые слова: *Золь-гель технология, УФ-фотоотжиг, металлооксиды, оксид цинка, наноструктуры, гибкая электроника.*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента МК-3541.2021.1.2.

Исследования, направленные на синтез наноматериалов на основе широкозонных металлоксидов для целей гибкой электроники становятся все более актуальными. Интерес к оксиду цинка обусловлен, с одной стороны, его разнообразными применениями в области микро- и наноэлектроники [1], газовой сенсорики [2] и фотокатализа [3]. С другой стороны, для гибкой электроники перспективность ZnO обусловлена как различными практическими приложениями, включая создание носимых сенсоров и изогнутых дисплеев с новым форм-фактором [4], так и возможностью управления его характеристиками, такими как электропроводность за счет перестройки внутренней структуры и модификации поверхности.

Синтез наноструктур на основе оксида цинка проводился согласно описанной в работе [5] методике в рамках адаптированной для целей гибкой электроники золь-гель технологии. Формирование тонких пленок на подложках из окисленного монокристаллического кремния осуществлялось центрифугированием. На последнем

этапе синтеза в течение 90 и 150 минут в воздушной среде проводился УФ-фотоотжиг, который совмещали с низкотемпературным нагревом (333-473 К). В качестве образца сравнения выступали пленки ZnO, полученные согласно классической методике золь-гель синтеза [6], которые также наносили методом центрифугирования и отжигали в воздушной среде в течение 30 минут при температуре 823 К. Для исследования особенностей структурообразования оксида цинка и модификации его поверхности под действием УФ-излучения использовалась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

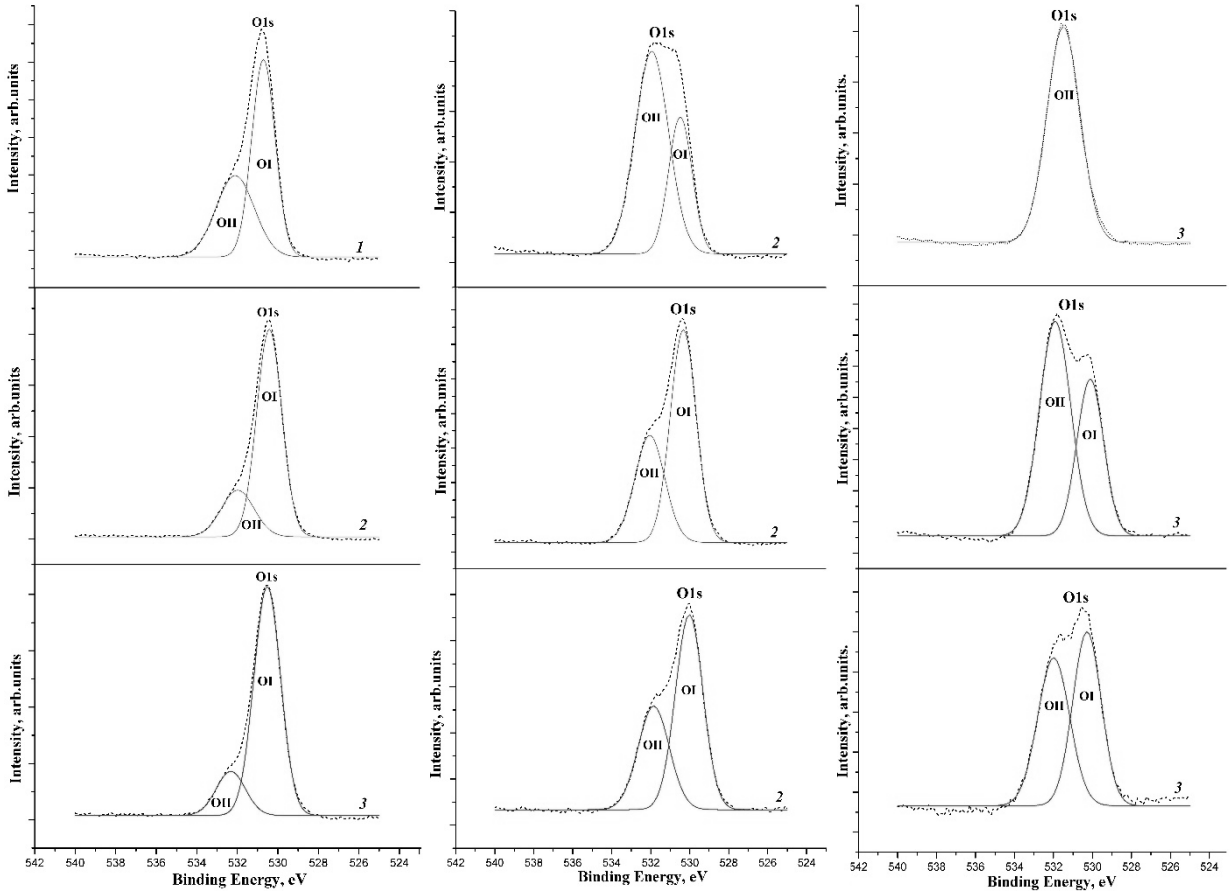


Рис1. РФЭ-спектры O1s наноструктур на основе ZnO, синтезируемых при различном времени УФ-фотоотжига (1 – образец сравнения, 2 – 90 минут, 3 – 150 минут)

Анализ результатов обзорной спектроскопии наноструктур на основе ZnO изложен в более ранней работе [7], при этом было установлено, что для наиболее информативного, согласно аналогичным исследованием, пика Zn2p3/2 (1022.0 эВ) наблюдается лишь незначительный сдвиг максимума в низкоэнергетическую область (≈0.2 эВ) с ростом времени воздействия УФ-излучения. Данную особенность анализируемого пика можно трактовать как увеличение числа кислородных вакансий, окружающих связанный с кислородом цинк. Очистка поверхности пленок ZnO ионами Ar^+ нивелирует наблюдаемую особенность, что позволяет сделать вывод о преимущественной модификации только поверхностного слоя. В связи с этим целесообразным представляется изучение уровней O1s и C1s при различном времени воздействия УФ-излучения.

На рисунке 1 представлено семейство РФЭ-спектров O1s для исследуемых пленок до и после двухэтапной очистки поверхности. Семейство кривых в верхней части рисунка

отвечает образцам до обработки ионами Ar^+, в центральной части – после 1-го травления, в нижней части – после 2-го травления.

Анализ представленных спектров показывает, что сигнал O1s раскладывается на компоненты с энергией связи 530.5 (OI) и 532.0 эВ (OII) соответственно. При этом компонента с низкой энергией отвечает связи O-Zn, а высокоэнергетическая форма может быть связана как с общим дефицитом кислорода в наноматериале (т.е. связь O-Zn, окруженная кислородными вакансиями), так и адсорбцией на поверхности оксида цинка гидроксильных групп – OH. В целом компонента OI является доминирующей для образца сравнения, однако с увеличением времени воздействия УФ-излучения наблюдается перераспределение в сторону формы OII. Причем это перераспределение столь существенно, что для образа с максимальным временем УФ-фотоотжига наблюдается сигнал, только от высокоэнергетической компоненты, что может являться следствием высокой дефектности поверхности ZnO.

Аналогичные по характеру зависимости отвечают диапазону энергий связи 275-300 эВ, в котором отчетливо выражены компоненты разложения пика C1s с максимумами 285.0 (CI) и 289.0 эВ (CII) соответственно. Первая из компонент, наиболее вероятно, соответствует углероду в форме пиролитического графита, а вторая – группе O=C-O, связанной с атомами Zn. В целом данные формы адсорбированного на поверхности углерода характерны для всех трех образцов, при этом для пленок оксида цинка, синтезированных с использованием УФ-фотоотжига, характерен рост атомного содержания компонента CII по отношению к CI. Механизм образования рассматриваемых групп при низкотемпературном нагреве (≈333 К) не до конца ясен, однако, по всей видимости, может быть обусловлен протеканием фотоактивационных процессов, включая фотокаталитическое окисление и озонирование, приводящее к частичному разложению органических компонентов пленкообразующего золя в воздушной среде.

Таким образом, в рамках настоящей работы с использованием метода РФЭС проанализированы особенности структурообразования оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием УФ-излучения. В целом полученные результаты могут представлять интерес при управляемом синтезе наноматериалов на основе широкозонных металлооксидов для целей гибкой электроники.

Список литературы

1. Son D. I., Kwon B.W., Park D.H., Seo W.-S., Yi Y., Angadi B., Lee C.-L., Choi W.K. Emissive ZnO–graphene quantum dots for white-light-emitting diodes //Nature Nanotechnology. – 2012. – V. 7. – №. 7. – P. 465.

2. Pronin I.A., Yakushova N.D., Averin I.A., Karmanov A.A., Moshnikov V.A., Dimitov D.Tz. Investigation of gas-sensitive properties of thin-film thermovoltaic sensor elements based on zinc oxide // Coatings. – 2019. – V. 9. – № 11. – P. 693.

3. Tekin D., Tekin T., Kiziltas H. Photocatalytic degradation kinetics of Orange G dye over ZnO and Ag/ZnO thin film catalysts //Scientific Reports. – 2019. – V. 9. – №. 1. – P. 1-7.

4. Lee S. M. et al. A review of flexible OLEDs toward highly durable unusual displays // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2017. – V. 64. – №. 5. – P. 1922-1931.

5. Аверин И.А., Пронин И.А., Якушова Н.Д., Карманов А.А., Алимова Е.А., Игошина С.Е., Мошников В.А., Теруков Е.И. Адаптация зол-гель технологии наноструктурированного оксида цинка для целей гибкой элетроники //Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – №. 12. – Р. 1917-1922.

6. Мошников В.А., Грачева И.Е., Аньчков М.Г. Исследование наноматериалов с иерархической структурой, полученных золь-гель методом // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 5. С. 485-495.

7. Малкин А.А., Пронин И.А., Карманов А.А. Структурообразование оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием УФ-излучения // В сборнике: Полупроводниковые материалы в современной микро- и наноэлектронике. – 2020. – С. 67-70.

LCM – BASED ON NANOCOMPOSITES FOR CATHODE MATERIALS IN FUEL CELLS

MAMANAZIROV J.I. [1], IBODULLAYEV S.A.[2], RUZIMURADOV O.N.[1], MAMATKULOV [1]

[1]*Institute of Materials Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan.*

[2]*Institute of Physics and Technology of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan*

Abstract. Reactions taken place through th solid state reaction method. The structural properties and crystal size of the calcined powders were characterized by powder X-ray diffraction. **s**em images and edx results are analyzed. formation of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ including porosity is more satisfactory if heating temperature is higher and time of heating is more longer.

Acknowledgement. This work is carried out under the project № Ф3-201906066 "Development of technology for producing solid oxide fuel cells based on rare earth metals" funded by Ministry of innovative of development of Republic of Uzbekistan.

Key Words: solid oxide fuel cells; perovskites; calcium-substituted lanthanum manganite; high-temperature calorimetry;

Solid oxide fuel cells have come into view as efficient alternatives to combustion engines due to their potential to minimize the environmental influence of the use of fossil fuels. A fuel cell uses certain type of chemical fuel as its energy source, and there is a direct transformation of chemical energy into electrical energy like a battery. Solid oxide fuel cells are the most common examples of fuel cells [1]. Solid oxide fuel cells (SOFCs), based on conducting electrolyte in the form of an oxide-ion, can generate electricity and heat and they are considered as energy-saving, environment-friendly, and effective energy conversion devices. SOFCs exhibited several features compared to the other types of fuel cells like high-energy conversion efficiency, cheap materials, low sensitivity to the fuel impurities, low pollution emissions [2–3]. Perovskite oxides exhibited fascinating properties like good electrical conductivity similar to that of metals, high ionic conductivity, and perfect mixed ionic and electronic conductivity. In addition, mixed-conduction perovskite oxides possess beneficial electrochemical reaction; thermal, and chemical stabilities; and ideal mixed electronic and ionic conductivities to be used as effective component for intermediate temperatures SOFC [4]. Calcium and strontium substituted lanthanum manganites, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, are of technological importance for use as cathodes in solid oxide fuel cells (SOFCs) . These materials have high electronic and ionic conductivity at high substitution levels. In particular, their chemical stability and their reactivity with other materials in SOFCs can only be described thoroughly on the basis of a thermodynamic analysis. A considerable amount of work has been performed to determine the thermodynamic properties of $LaMnO_{3\pm\delta}$. Most of the thermodynamic data have been obtained by thermo gravimetric analyses of the decomposition of $LaMnO_{3\pm\delta}$ to the binary constituents [5].

In this work we use the La_2O_3, CaO and MnO oxides with a purity of 99.99% for synthesis of cathode for solid oxide fuel cells. All of reagents were dissolved in isopropyl alcohol and mixed until we get homogeneous material. Obtained material then dried in an oven at $600\ °C$ for 15 min at heating rate of $5\ °C/min$ and sintered at $800-1000\ °C$ for $20\ h$ under the heating rate of $5\ °C/min$ to confirm the formation of single phase structure. SEM images of the obtained materials are presented in Fig 1, 2 and 3.

Figure 1 shows the result of an electron microscope of LCM_1, synthesized at 800 ˚C for 16 h, showing that the pores in the sample were not sufficiently formed. The porosity of the sample provides the gas conductivity property and this is a necessary property for the cathode material.

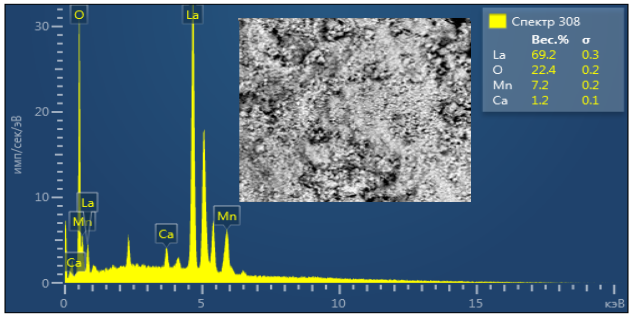


Figure 1: Result of an electron microscope of the first sample that LCM_1, treated at 800 ˚C for 16 hours.

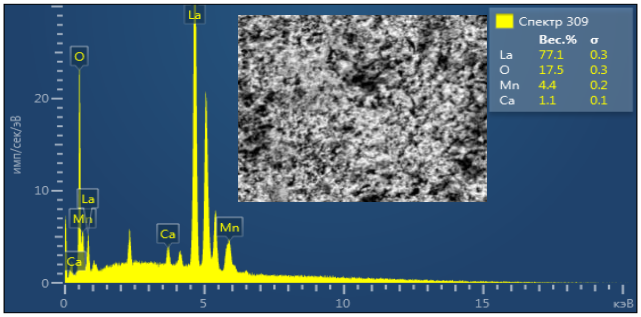


Figure 2: Result of an electron microscope of the second sample that LCM_2, treated at 900 ˚C for 20 hours.

Figure 2 shows the result of an electron microscope of a sample , LCM_2 , synthesized for 20 hours at a temperature of 900 ˚C, which clearly shows that the pores are relatively well formed in the sample. **Figure 3** shows the result of an electron microscope of a sample LCM_3, synthesized for 20 hours at a temperature of 1000 ˚C, which clearly shows that the pores are well formed in the sample. Hence we can mention the third sample as the one with the highest gas permeability property.

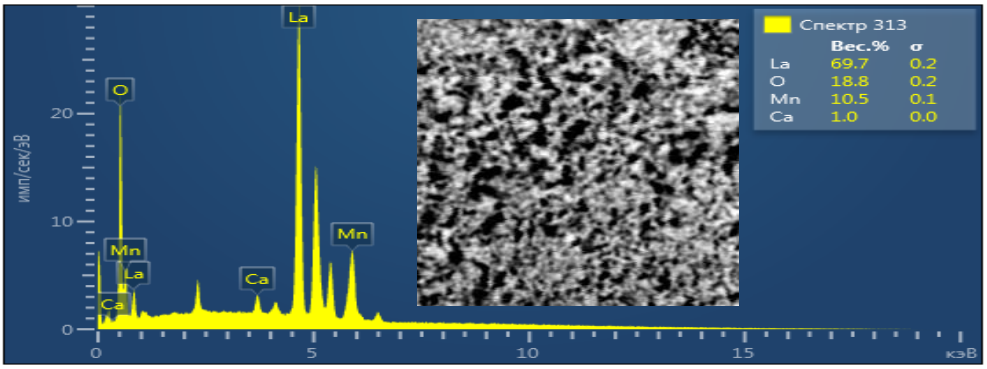


Figure 3: Result of an electron microscope of the third sample that LCM_3, treated at 1000 ˚C for 20 hours.

XRD result of the obtained material presented in Fig 4 is the spectral graph of the sample LCM_3 which was heated for 20 hours at 1000 degrees Celsius. The y-axis represents the incident X-rays to the detector per second and the x-axis represents the angle 2θ as the scanner travels around the sample. This graph gives the location and intensity peaks of the diffracted X-rays, which we can use to visually compare the sample to the reference data.

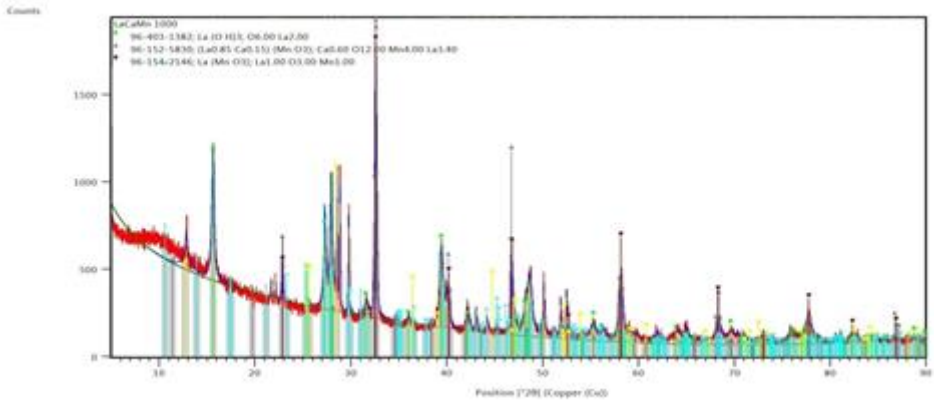
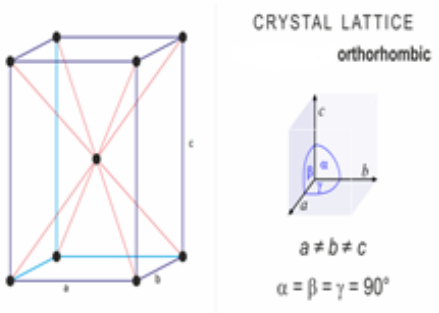


Figure 4: XRD result of the sample $\boldsymbol{LCM_3}$ obtained at 1000° C for 20 h.

XRD-graphical analysis shows that $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskite is well formed with a $x = 0.15$ proportion of calcium. According to the obtained data, when calculating the crystal lattice size, it became clear that an orthorhombic structural crystal of the $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ composite was formed (picture 1). And crystal lattice size was calculated, this confirms that the lattice size with $a = 1.21$ Å, $b = 0.57$ Å and $c = 11.24$ Å.



Picture 1. Orthorhombic crystal structure with a, b, and c edges at 1.21 Å, 0.57 Å and 11.24 Å respectively.

Thus, we synthesized electronic and ionic conducting cathode electrode materials based on $La2O3$, CaO and MnO oxides, in particular for the application as catalytically active cathode in SOFC systems. SEM images and XRD results clearly shows well-formed pores and crystalline structures of the LCM materials.

References:

1. Haile SM. Fuel cell materials and components. Acta Materialia. 2003;51:5981–6000.
2. Shao Z, Haile SM. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. Nature. 2004;431:170–173. DOI: 10.1038/nature 02863.
3. Raza MA, Rahman IZ, Beloshapkin S. Synthesis of nanoparticles of $La_{0.75}\,Sr_{0.25}\,Cr_{0.5}\,Mn_{0.5}O_{3+\delta}$ $(LSCM)$ perovskite by solution combustion method for solid oxide fuel cell application. Journal of Alloys and Compounds. 2009;485:593–597. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.06.059.
4. Song K, Lee K. Characterization of $Ba_{0.5}\,Sr_{0.5}\,M_{1-x}\,Fe_xO_{3-\delta}$ ($M = Co$ and Cu) perovskite oxide cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. Ceramics International. 2012;38:5123–5131. DOI: 10.1016/j.ceramint. 2012.03.015.
5. Lisbeth Rormark, Svein Stolen, Kjell Wiik, and Tor Grande Enthalpies of Formation of $La_{1-x}\,A_x\,MnO_{3+\delta}$ ($A = Ca$ and Sr) Measured by High-Temperature Solution Calorimetry Department of Chemistry, Norwegian University of Science and Norway 2001.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОДИСКОВОГО ЛАЗЕРА СО СФЕРИЧЕСКОЙ НАНОАНТЕННОЙ SI

Мельниченко И.А.[1,2], Крыжановская Н.В.[2, 3], Пидгайко Д. А.[4], Школдин В. А.[3,4], Логунов Л.С.[4], Богданов А. А.[4]

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

[2] *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,*

[3] *Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН*

[4] *Национальный исследовательский университет ИТМО*

Аннотация. Полупроводниковые микродисковые лазеры, работа которых основана на модах шепчущей галереи, обладают высокой добротностью, характеризуются сравнительно малым размером (единицы - десятки микрон) и низкой потребляемой мощностью. Эти качества делают перспективными использование таких резонаторов в качестве малогабаритных источников когерентного излучения. Однако одной из проблем является сложность вывода излучения из таких микролазеров, которое изотропно распределяется в плоскости подложки. В данной работе представлен метод для вертикального вывода излучения из микродиска, в котором на микродиск, работающий при оптической накачке, помещается кремниевая частица.

Ключевые слова: нанофотоника, диэлектрические наноантенны, миркодисковые резонаторы МШГ

Полупроводниковые микродисковые лазеры с модами шепчущей галереи (МШГ) являются одним из видов современных миниатюрных источников когерентного излучения пригодных для различных практических применений, включая передачу данных на плате и детектирование. Однако из-за дисковой симметрии, большая часть излучения лазера распространяется изотропно в плоскости подложки. Поэтому актуальной задачей является поиск способов эффективного и направленного вывода излучения из микролазера. Примерами подобных решений могут быть использование специальных «точечных рассеивателей» на структуре микродиска [1], плазмонных металлических антенн, соединенных с микродиском оптоволокном [2], а также поликристаллический вискер Pt-C, выращенный на стенке микрорезонатора, обеспечивавший вывод излучения и больший коэффициент подавления побочных мод, чем в обычном микрорезонаторе [3].

В данной работе для вывода излучения из микролазера на его поверхности размещаласьна нанотенна, которая представляет собой сферу кремния радиусом в несколько сотен нанометров. Такие наноантенны преобразуют электрические и магнитные поля, локализованные в субволновых областях, в свободно распространяющиеся. Свое применение они находят в нелинейной оптике и сенсорах [4]. В качестве материалов для наноантенн обычно используются металлы (Au, Ag) или диэлектрики. Диэлектрические сферы обладают большим показателем преломления и меньшими диссипативными потерями.

В данной работе исследовался спектр микродискового лазера диаметром 8 мкм до и после нанесенния на его поверхность одиночной Si частицы. Полупроводниковая гетероструктура формировалась методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложке GaAs. После осаждения буферного слоя GaAs выращивался слой $Al_{0.98}Ga_{0.02}As$ толщиной 400 нм. В качестве активной области микролазера служили 5 слоев квантовых точек $InAs/In_xGa_{1-x}As$/ GaAs отделенных друг от друга спэйсерами GaAs. Спектральное положение основного перехода квантовых точек располагается вблизи 1.3 мкм при

комнатной температуре. Микродисковые резонаторы были сформированы методом фотолитографии и ионно-лучевого травления (Ar^+). Слой $Al_{0.98}Ga_{0.02}As$ был преобразован в оксид $(AlGa)_xO_y$ методом селективного окисления для реализации оптического ограничения со стороны подложки, препятствующего утеканию моды в подложку. Для исследования был выбран дискв диаметром ~8 мкм. Изображение микролазера, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, представлено на рисунке 1.

Для получения корректного вывода излучения из микролазера необходимо правильно выбрать размер Si частицы и ее местоположение на диске. Первое необходимо для совпадения резонансов частицы и лазерной моды, а чем ближе частица будет располагаться к центру диска, тем меньше она будет влиять на высокодобротные моды шепчущей галлереи микролазера, распространяющиеся вдоль окружности [5]. Из этих соображений была выбрана частица 430 нм в диаметре и помещена в 450 нм от края микродиска.

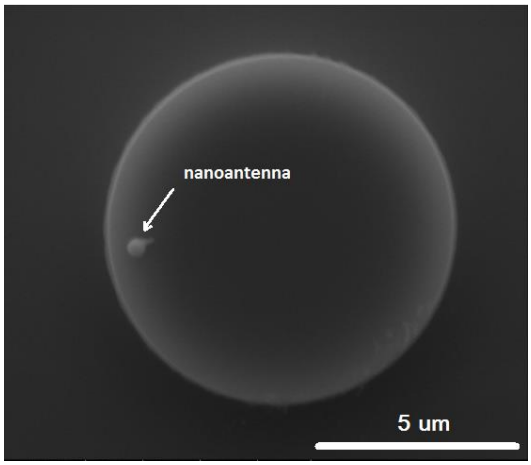


Рис. 1. СЭМ-изображение микродиска с частицей.

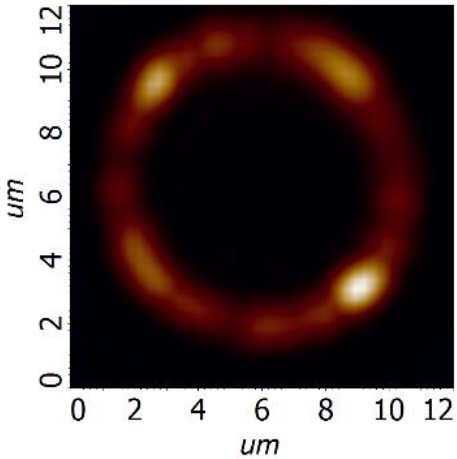


Рис. 2. Изображение изотропного вывода.

Наноантенны Si формировались с помощью лазерной абляции пленки гидрогенизированного кремния (a-Si:H). Далее частицу из массива было необходимо перенести на микродиск. Для этого использовался зонд в камере сканирующего

электронного микроскопа (рисунок 1), а частица, помещенная на поверхность микродиска, удерживалась силами Ван-дер-Ваальса.

Спектры микрофотолюминесценции лазера исследовались с помощью установки Интегра-Спектра (НТ-МДТ) при комнатной температуре. Для возбуждения использовался Nd:YLF лазер, работающий в непрерывном режиме (длина волны 527 нм). Излучение возбуждающего лазера фокусировалось с помощью 100x микрообъектива (Mitutoyo, M Plan APO NIR) с числовой апертурой NA = 0.5. Для сбора сигнала фотолюминесценции микродиска использовался тот же объектив. Излучение с помощью зеркал направлялось на входные щели монохроматора (Sol Instruments MS5204i). Детектирование выполнялось с помощью охлаждаемой InGaAs ПЗС-линейки (iDUS). Для исследования зависимостей свет-свет мощность падающего излучения ослаблялась с помощью нейтральных светофильтров. Сканирование распределения излучения по поверхности выполнялось с помощью системы зеркал, отклоняющих оптический луч. Для низкотемпературных измерений образец помещался в криостате Montana Instruments s50.

Было исследовано пространственное распределение выходного излучения микролазера в спектральном диапазоне 1270-1300 нм до нанесения Si частицы (рис.2). Видно, что выходное излучение не имеет преимущественного направления.

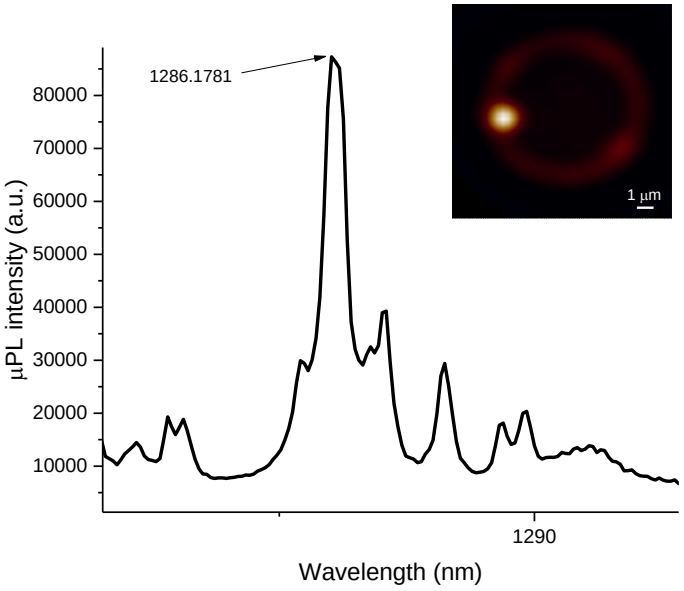


Рис. 3. Спектр излучения микролазера при комнатной температуре, 1 мВт накачки, и карта пространственного распределения интенсивности излучения микролазера.

После нанесения частицы (в левой части диска, у края) картина распределения выходного излучения кардинально меняется: теперь основной точкой выхода излучения служит Si частица (вставка к рис.3). Спектр излучения микролазера при комнатной температуре приведен на рис.3. Спектр многомодовый и содержит более десятка мод в исследованном диапазоне, спектральное положение доминирующей линии ~1286 нм. Увеличение мощности оптической накачки не приводит к переходу в режим лазерной генерации при комнатной температуре.

Для получения лазерной генерации образец был помещен в криостат и охлажден до 211° К. Были исследованы спектры микрофотолюминесценции при различной мощности оптической накачки (рисунок 4).

На рисунке 4,a приведены спектр излучения микролазера, полученный в режиме лазерной генерации на длине волны ~1254 нм вблизи основного перехода квантовых точек при 211 К. Переход в режим лазерной генерации подтверждается уменьшением ширины резонансной линией одновременно с пороговым возрастанием ее интенсивности при увеличении мощности оптической накачки (рисунок 4,b). Пороговая мощность накачки составила около 2,4 мВт.

Анализ распределения интенсивности излучения микродиска с Si наноантенной, расположенной вблизи его края позволяет говорить о существенном усилении вывода излучения в области частицы. Лазерная генерация в резонаторе с Si наноантеной получена при температуре 211 К и мощности оптической накачки 2,4 мВт.

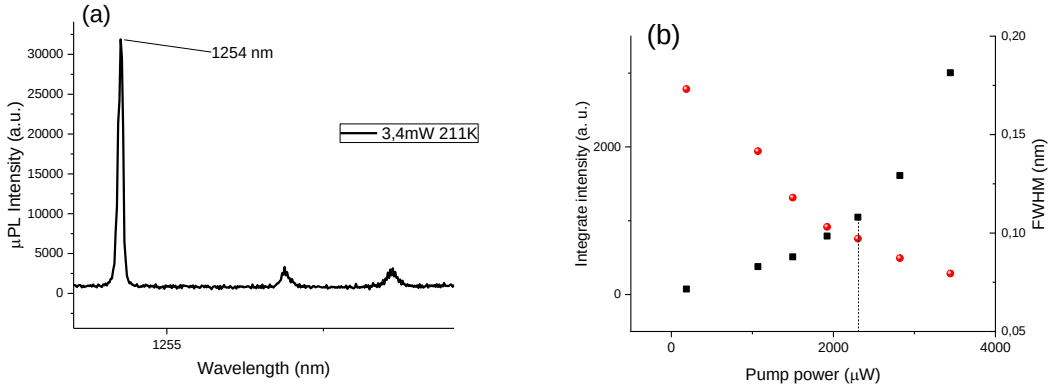


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции микролазера при температуре 211 К (a) и зависимость интенсивности доминатной моды и ее полуширины от мощности оптической накачки (b).

Благодарности

РФФИ, 18-29-20063 мк. Исследование при пониженных температурах осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2021 году.

Список литературы

1. Dettmann C. P. et al. Unidirectional emission from circular dielectric microresonators with a point scatterer //Physical Review A. – 2009. – Т. 80. – №. 6. – С. 063813.
2. Li Z. et al. Coupling of light from microdisk lasers to nano-antennas with nano-tapers //IEEE Photonics Conference 2012. – IEEE, 2012. – С. 889-890.
3. Moiseev E. I. et al. Light outcoupling from quantum dot-based microdisk laser via plasmonic nanoantenna //ACS Photonics. – 2017. – Т. 4. – №. 2. – С. 275-281.
4. Kuznetsov A. I. et al. Optically resonant dielectric nanostructures //Science. – 2016. – Т. 354. – №. 6314
5. Крыжановская Н.В. Полупроводниковые микролазеры на основе резонаторов с модами шепчущей галлереи

ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Мирошниченко О. В. [1], Травкин П.Г.[2], Спивак Ю.М. [1]

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

[2]*ООО "A-TEAM"*

Аннотация. Предлагается схема установки для импульсного спекания наночастиц пористого кремния. Отрабатываются технологические режимы спекания. Особенностью импульсного спекания является подавление роста зерна. Обсуждаются предварительные результаты спекания таблеток измельченного кремния.

Ключевые слова: пористый кремний, нанопоры, импульсное спекание

Введение

Мультимодальные пористые материалы с несколькими уровнями пор, то есть микро-мезо-макропористые (3М) материалы имеют эффективность выше, чем другие материалы того же состава: в работе [1] пористые микросферы с диаметром 6-8 мкм с иерархической структурой и высокой удельной площадью поверхности (57 м^2/г) продемонстрировали адсорбционную способность выше, чем другие различные материалы.

Пористый кремний, обладающий иерархической структурой, представляет интерес для широкого круга применений и наиболее перспективен в качестве электродных материалов различного назначения (в топливных элементах, электродов литий-ионных аккумуляторов), катализаторов, интегральных сенсоров различного принципа действия, мембран, контейнера пролонгированной доставки лекарственных веществ и покрытия анода [2-5]. Например, в качестве компонента источника энергии электрод на основе макропористого кремния обладает стойкостью к разрушительным процессам, происходящим при заряде и разряде аккумулятора, а также накапливает ионы с высокой плотностью хранения энергии и скорость накопления выше, чем у аналогичных материалов анодов [6].

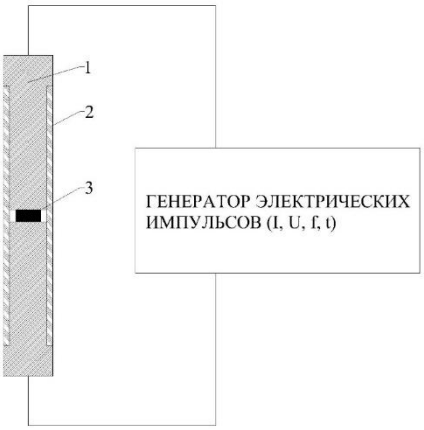
Основной проблемой остается способ получения такой структуры. При получении пористого кремния традиционными методами, такими как электрохимическое траление, химическое (жидкофазное, газофазное) травление и т.п. происходит формирование каналов пор в кремнии [3,7]. При этом микро- и мезопористые текстуры, удельная площадь поверхности которых имеет высокие значения, как правило, труднодоступны с точки зрения проницаемости каналов пор. Фактически, обычно, доступен небольшой объем микро- и мезопористых текстур. Формирование макропор – транспортных каналов в таких системах перспективно с точки зрения повышения доступности всего объема микропор и мезопор. В работе [2] показана возможность создания макропористого кремния методом холодной компрессии и последующего спекания. Данная работа посвящена разработке условий получения пористого кремния с мультимодальной пористой структурой методом искрового спекания из наночастиц пористого кремния.

Разработка конструкции стенда

В работе предлагается лабораторный стенд, основные компоненты которого составляют: генератор мощных импульсов, позволяющий регулировать подаваемый ток, напряжение, частоты и длительность подаваемых импульсов, а также их количество;

ячейка, в которой располагаются образцы. В ячейку, состоящую из кварцевой трубки и высокопроводящих графитовых электродов, помещается прессованная заготовка. Заготовка спекается методом искрового спекания. Данный метод характеризуется коротким мощным разрядом и обладает необходимым преимуществом – при спекании подавляется рост зерна, что особенно актуально для наноразмерных порошков. Также возможно спекание образцов на воздухе без применения защитной атмосферы из-за кратковременности воздействия.

Предполагаемый размер спекаемый массы будет иметь диаметр 6 мм, а толщина 2-4 мм. Напряжение и ток импульсов выбирается исходя из параметров спекания керамики, то есть напряжение от 0 до 20В, разрядный ток от 1 А до 10 кА [8-10]. Длительность токовых импульсов 0.5–2 с, паузы между импульсами 0.5–2 с [11-13]. Оптимальные параметры спекания наночастиц пористого кремния будут исследованы в ходе дальнейшей работы



1- высокопроводящие графитовые электроды; 2-кварцевая трубка; 3-прессованная заготовка
Рис. 1. Схема лабораторного стенда

Отработка технологических режимов

В качестве материала для апробации стенда выбраны порошки монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5 (111) и наночастицы пористого кремния, полученные из кремния КЭФ 4,5 (111) методом электрохимического анодного травления с последующим измельчением ультразвуком. Наночастицы пористого кремния, полученные в выбранных условиях, представляют собой мезо-макропористый кремний с характерным размером мезопор порядка 15-40 нм и макропор 60-80 нм. Наночастицы пористого кремния округлой формы с типичным размером диаметра порядка 500-600 нм [14, 15].

Целью отработки технологических параметров спекания являются такие условия, при которых происходит спекание наночастиц только в местах контакта, иначе слишком высокие токи приведут к потере формы частичек и термодиффузионному залечиванию пор при спекании.

Предварительные результаты отработки параметров спекания на таблетках измельченного кремния показали эффективность спекания при следующих условиях: разрядный ток I= 15 А, АС, f=300 Гц, синусоидальный сигнал, длительность токовых импульсов t= 0.5 с, паузы между импульсами 2 с, количество импульсов n=5. Спекаемые таблетки получены путем прессования при давлении 150 бар в течение 1 минуты на ручном гидравлическом прессе ПГР400.

Исследования геометрических характеристик полученных пористых материалов проводили методами тепловой десорбции азота (по БЭТ) и капиллярной конденсации

(СОРБИ N.4.1). Перед измерениями проводилась термотренировка образцов для дегазации пористых материалов, на станции подготовки образцов “SorbiPrep”. Проводились методические работы по выбору оптимальных условий термотренировки образцов. Было определено, что при температуре 350 ^{0}C и времени термотренировки 90 минут освобождается большая часть пор. Результаты исследования представлены в таблице 1 ниже.

Также была оценена удельная площадь поверхности таблеток до спекания электрическим импульсом с разными условиями прессования: 100 бар, 150 бар и 200 бар.

Таблица 1

№	Образец	Диаметр, мм	Толщина, мм	Условия спекания (Ток, его параметры, время импульса, количество импульсов)				$S_{уд}$, $м^2/г$
				Сила тока	Частота, тип сигнала	Время импульса	Кол-во импульсов	
1	Таблетка (100 бар, 1 мин)	6	3	-	-	-	-	8,272
2	Таблетка (150 бар, 1 мин)	6	3	-	-	-	-	6,054
3	Таблетка (200 бар, 1 мин)	6	3	-	-	-	-	5,389
4	Таблетка (150 бар, 1 мин)	6	2	I= 15 A	AC, f=300 Гц, синусоидальный сигнал	t= 0.5 c	n=5	5,16
5	Таблетка (150 бар, 1 мин)	6	2	I= 15 A	AC, f=300 Гц, синусоидальный сигнал	t= 0.75 c	n=5	1,422
6	Таблетка (150 бар, 1 мин)	6	3	I= 15 A	AC, f=300 Гц, синусоидальный сигнал	t= 1 c	n=5	1,571
7	Таблетка (150 бар, 1 мин)	6	3	I= 5 A	AC, f=300 Гц, синусоидальный сигнал	t= 1 c	n=20	1,941
8	Таблетка (150 бар, 1 мин)	6	3	I= 25 A	DC, f=15 кГц	t= 0.5 c	n=5	1,499
9	Порошок пористого кремния	-	-	-	-	-	-	109,5

Все спеченные образцы показали свою стабильность при механическом воздействии, в отличие от прессованных таблеток. Как видно из Табл. 1, после спекания пористые материалы, сформированные из частиц кремния, демонстрировали снижение удельной площади поверхности. Это, очевидно, связано со спеканием частиц кремния в местах контакта и уменьшением пористости образца. Образцы из частиц кремния имеют меньшую, чем наночастицы пористого кремния, удельную площадь поверхности, что показывает перспективность наночастиц пористого кремния в качестве материала с высокой адсорбционной способностью.

Заключение

Получены серии образцов пористого кремния из наночастиц кремния и пористого кремния методом искрового спекания в атмосфере аргона при вариации величины разрядного тока, длительности импульса и количества импульсов. Исследования полученных пористых материалов методом тепловой десорбции азота (по БЭТ) показали, что при спекании образцов происходит уменьшение удельной площади поверхности на 10-15%. Измерения полной изотермы адсорбции для наночастиц пористого кремния n-типа проводимости показали наличия микропор (3-4 нм) и мезопор (6-25 и 40-45 нм).

Список литературы

1. Synthesis of hierarchical porous zinc oxide (ZnO) microspheres with highly efficient adsorption of Congo red / C. Lei, M. Pi, C. Jiang et al. // J. of Col-loid and Interface Sci. 2017. Vol. 490. P. 242–251.
2. Е.В. Астрова, В.Б. Воронков, А.В. Нащекин и др. Получение пористого кремния путем спекания нанопорошка // Физика и техника полупроводников – 2019 – том 53 – вып. 4 – С. 540–550
3. Мошников В.А., Спивак Ю.М. Глава 5. Электрохимические методы получения пористых материалов для топливных элементов (Основы водородной энергетики. Под ред. В.А. Мошникова и Е.И. Терукова. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2010. – 288 с.)
4. L. Oakes. Surface engineered porous silicon for stable, high performance
electrochemical supercapacitors / L. Oakes, A. Westover, J.W. Mares, S. Chatterjee et al. // Scientific Reports. – 2013. – P. 03020-1-7.
5. M. Ge. Review of porous silicon preparation and its application for lithiumion battery anodes / M. Ge, X. Fang, J. Rong, C. Zhou // Nanotechnology. – 2013.
– V. 24. – P. 422001-1-10.
6.Enevate’s Silicon Anodes Could Yield EV Batteries That Run 400 km on a 5-Minute Charge // https://spectrum.ieee.org/energywise/energy/batteries-storage/enevates-silicon-anodes-could-give-batteries-that-run-400-km-on-a-5minute-charge (дата обращения: 17.11.2020)
7. Гаврилов С.А. Электрохимические процессы в технологии микро- и наноэлектроники: Учеб. пособие / С.А. Гаврилов, А.Н. Белов – М.: Высшее образование, 2009. – 257 с.
8. А. Ш. Асварова, А. Э. Муслимова, А. К. Ахмедов и др. Лабораторная установка искрового плазменного спекания керамических и композиционных материалов // Приборы и техника эксперимента – 2019 – Вып. 5 - С. 138–142
9. Е.А.Олевский, Е.В.Александрова, А.М.Ильина и др. Электроконсолидация порошковых материалов. I. Методы низковольтной и высоковольтной консолидации // Физика и химия обработки материалов – 2013 – Вып. 2 - С.53-64
10. Болдин М.С. Физические основы технологии электромпульсного плазменного спекания: электронное учебно-методическое пособие. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
11. Field Assisted Sintering Technology (“FAST”) for the consolidation of innovative materials, J. Hennicke, H.U. Kessel, cfi/Ber.DKG 81 [11] (2004) E14-E16.
12. Электроискровое спекание // http://www.hydro.nsc.ru/technology/techn4.php (дата обращения: 08.10.2020)
13. Анненков Ю. М., Акарачкин С. А. и Ивашутенко А. С. Физический механизм искрового плазменного спекания керамики // “Бутлеровские чтения”. http://butlerov.com/readings/ (поступила в редакцию 20 апреля 2012 г.)
14. Ю.М. Спивак, А.О. Белорус, А.А. Паневин и др. Пористый кремний как наноматериал для дисперсных транспортных систем направленной лекарственной доставки ко внутреннему уху // ЖТФ, 2018. Т. 88. Вып. 9. С. 1394-1403
15. Белорус А.О., Мараева Е.В., Спивак Ю.М. Современные методы анализа параметров пористой структуры материалов. Исследование порошков пористого кремния методом капиллярной конденсации // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. 2015. Т. 2. С. 11-14.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТРАНСПОРТНОГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ПЕРОВСКИТНЫХ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК

Врублевский И.А.[1], Тучковский А.К.[1], Лушпа Н.В.[1], Муратова Е.Н.[2]

[1]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники*

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

Аннотация. Предложены режимы синтеза пленок TiO_2 с полупроводниковыми свойствами методом электрохимического окисления Ti в электролите на основе смеси 2% водного раствора щавелевой и 1% водного раствора сульфаминовой кислот. Представлены результаты исследований изменения толщины пленок TiO_2 от напряжения анодирования и плотности пор на поверхности TiO_2 от глубины окисления слоя Ti.

Ключевые слова:транспортный слой, полупроводниковые свойства, диоксид титана, фотовольтаическая ячейка

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ГКНТ №Ф19ВТНГ-001.

В настоящее время широкозонный полупроводник TiO_2 с электронной проводимостью используется во многих областях техники [1]. Одной из перспективных областей применения таких пленок является солнечная энергетика [2]. Среди различных технологий получения широкозонных полупроводниковых пленок, таких как магнетронное распыление, золь-гель технология, пиролиз, микродуговое плазменное оксидирование, химическое осаждение из паровой фазы, метод электрохимического анодирования Ti имеет значительные преимущества. Такой метод является относительно простым и недорогим методом, позволяет с высокой точностью контролировать толщину получаемых пленок, а также обеспечивает высокую однородность и скорость формирования пленок и может применяться для получения пленок на подложках сложной формы. Кроме того, анодные пленки TiO_2, полученные электрохимическим анодированием, характеризуются высокой устойчивостью к истиранию [3].

Получение пленок TiO_2 с полупроводниковыми свойствами методом низкотемпературного электрохимического окисления позволяет использовать такой материал в качестве электронного транспортного слоя в перовскитных фотовольтаических ячейках [4]. В этом случае величина электронной подвижности в таком материале выходит на первый план, так как она определяет возможности слоя по доставке электронов.

На уровень электронной проводимости анодных пленках оказывают влияние, как совершенство структуры получаемых пленок, так и особенности ее кристаллической структуры [5]. Поэтому исследования электронных свойств полупроводниковых пленок TiO_2 и поиск способов повышения электронной подвижности в таких пленках, являются предметом многочисленных исследований.

Пленки TiO_2, полученные электрохимическим анодированием, являются аморфными. Характерной особенностью процесса анодирования является точный контроль тока или напряжения, свойств электролита и длительности процесса анодирования. В результате такой процесс обеспечивает получение однородных по структуре анодных пленок с управляемыми электронными свойствами.

Методом электронно-лучевого испарения в установке «Оратория-9» на подложки из кремния и алюминиевой фольги осаждались пленки Ti толщиной 50-60 нм. Перед

процессом вакуумного напыления подложки проходили химическую очистку с последующей отмывкой в дистиллированной воде и сушкой в сушильном шкафу при температуре 60 °С. Использовались следующие режимы напыления: скорость осаждения пленок 0,4 нм $с^{-1}$, давление остаточных газов в камере 10^{-3} Па, температура подложки – комнатная. Электрохимическое окисление Ti пленки проводилось в электролите на основе смеси 2% водного раствора щавелевой и 1% водного раствора сульфаминовой кислот (по массе). Для обеспечения поддержания заданного значения потенциала при анодировании использовался потенциостат П-5827М. В качестве катода применялся графитовый электрод. Заданное значение напряжение на потенциостате за счет саморегулируемости процесса анодного окисления Ti определяло конечную толщину формируемой пленки TiO_2.

Для измерения толщины пленки TiO_2 использовался элипсометр ЛЭФ-3М-1. Такие исследования проводились с пленками титана, напыленными на кремниевые подложки. Для этого пленки Ti анодировались в электролите при разных напряжениях до полного прекращения протекания тока через оксид. После проведения процесса анодирования образцы промывались в дистиллированной воде и изопропиловом спирте. Затем они выдерживались на воздухе при температуре 80 °С для удаления остатков воды и стабилизации структуры пленок.

Для использования анодных пленок в конструкции фотовольтаической ячейки необходимо подобрать такие режимы их формирования, которые могли бы обеспечить минимальную пористость пленок. Значение пористости пленок TiO_2 имеет важное значение, так как при наличии пор существует вероятность короткого замыкания через них на несущую металлическую пленку. В работе оценка пористости полученных пленок TiO_2 проводилась металлографическим методом. Для этого поверхность анодных пленок TiO_2 обрабатывалась в водном растворе, содержащем 1% соляной кислоты, 1% солянокислой меди и 1% перекиси водорода. Затем с использованием оптического микроскопа Планар МКИ-2М по точкам, в которых высаживалась медь на поверхность в местах выхода пор,определялась пористость пленок. Толщина образовавшейся пленки TiO_2вычислялась из рис.1.

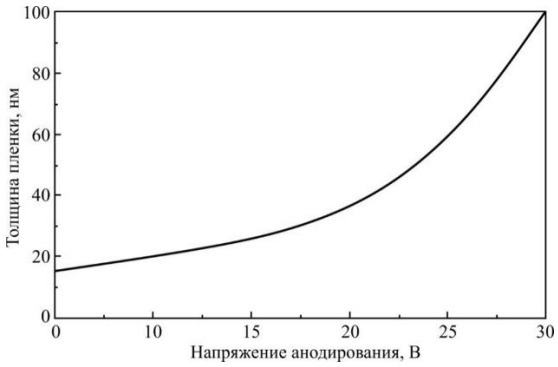


Рис. 1. Изменение толщины пленки анодного TiO_2 от напряжения анодирования

Как видно из рис. 1, полученную зависимость толщины пленки анодного TiO_2 от приложенного напряжения можно разделить на два участка: *1* – до 20 В (линейный рост) и *2*– выше 20 В (экспоненциальный рост).

Результаты исследований плотности пор на поверхности анодной пленки TiO_2 показаны на рис.2.

Как видно из рис.2, с увеличением напряжения анодирования плотность пор значительно уменьшалась. Для объяснения полученных результатов сделано предположение, что уменьшение плотности пор связано с заполнением пор в TiO_2 оксидом алюминия в процессе анодирования. В частности, при окислении пленки TiO_2 на всю глубину, происходит полное заполнение пор пленок TiO_2 оксидом алюминия, что приводит к формированию беспористой пленки. Как результат такой структуры пленки, количество возможных «проколов» пленки оксида становится минимальным или почти полностью исчезает. Следует отметить, что закорачивание алюминия на слой перовскита сопровождается также резким уменьшением ЭДС ячейки.

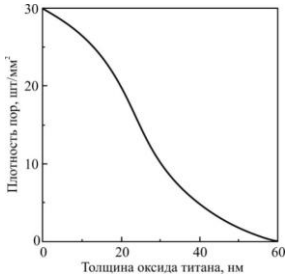


Рис. 2. Зависимость плотности пор на поверхности TiO_2 от глубины окисления слоя Ti толщиной 60 нм на Al

Заключение

Для проведения исследований пленки TiO_2 толщиной 50-60 нм на подложке из кремния и алюминиевой фольги осаждали методом электронно-лучевого испарения.

Предложены режимы синтеза пленок TiO_2 с полупроводниковыми свойствами методом электрохимического окисления Ti в электролите на основе смеси 2% водного раствора щавелевой и 1% водного раствора сульфаминовой кислот. Полученная зависимость толщины пленки анодного TiO_2от приложенного напряжения можно разделить на два участка: *1* – до 20 В (линейный рост), *2* – выше 20 В (экспоненциальный рост). Оценка пористости пленок анодногоTiO_2 проводилась металлографическим методов. Для этого пленки Ti анодировались в электролите при разных напряжениях до полного прекращения протекания тока через оксид. После проведения процесса анодирования образцы промывались в дистиллированной воде и изопропиловом спирте. Затем они выдерживались на воздухе при температуре 80 °С для удаления остатков воды и стабилизации структуры пленок.

Представлена зависимость плотности пор на поверхности TiO_2 от глубины окисления слоя Ti толщиной 60 нм на Al.

Списоклитературы

1. Machado A.E.H., Borges K.A., Silva T.A., Santos L.M., Borges M.F., Machado W.A., Caixeta B.P., Franca M.D., Oliveira S.M., Trovo A.G., Patrocínio A.O.Applications of Mesoporous Ordered Semiconductor Materials – Case Study of TiO_2 // Solar Radiation Applications. 2015. 32 pp.
2. Rahman D.Y., Rokhmat M., Yuliza E., Sustini E., Abdullah M. New design of potentially low-cost solar cells using TiO_2/graphite composite as photon absorber // International Journal of Energy and Environmental Engineering. 2016. Vol. 7. P. 289-296.
3. Vera M.L., Rosenberg M.R., Schvezov C.E., Ares A.E.Wear Resistance of Anodic Titanium Dioxide Films Produced on Ti-6Al-4V Alloy // Nanomaterials and Nanotechnology. 2015. Vol. 5. Iss. 6. 7 pp.
4. Hu W., Yang S., Yang S. Surface Modification of TiO_2 for Perovskite Solar Cells // Trends in Chemistry.2019 Vol. 2.№ 2.P. 148-162.
5. Hossein-Babaei F., Alaei-Sheini N. Electronic Conduction in Ti/Poly-TiO_2/Ti Structures // Scientific Reports. 2016. 29624. 11 pp.

НАУКА НАСТОЯЩЕГО И БУДУЩЕГО: 2D МАТЕРИАЛЫ И ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ

НАЛИМОВА С.С.

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

Аннотация. 2D материалы обладают уникальными физико-химическими свойствами, этот класс материалов может проявлять свойства диэлектриков, полупроводников, металлов или даже сверхпроводников. Гетеропереходы ван-дер-Ваальса дают возможность комбинировать слои с различными свойствами в качестве строительных блоков для создания новых функциональных материалов для высокопроизводительных электронных устройств, химических датчиков или фотокатализаторов с расщеплением воды. В данной работе рассмотрены основные свойства и области применения 2D материалов и гетероструктур на их основе.

Ключевые слова: 2D материалы, Ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры, дихалькогениды переходных металлов, максены

Исследования графена, а также двумерных (2D) слоистых материалов открыли новые перспективы в электронике, оптоэлектронике, энергетике и сенсорике [1]. 2D материалы обладают уникальными физико-химическими свойствами, при этом они могут быть получены с помощью недорогих методов и интегрированы в существующие полупроводниковые технологии [2]. Этот класс материалов может проявлять свойства диэлектриков, полупроводников, металлов или даже сверхпроводников. На рис. 1 обобщены основные классы современных 2D материалов: графен, дихалькогениды переходных металлов, черный фосфор, топологические изоляторы, висмутен, максен, антимонен [3].

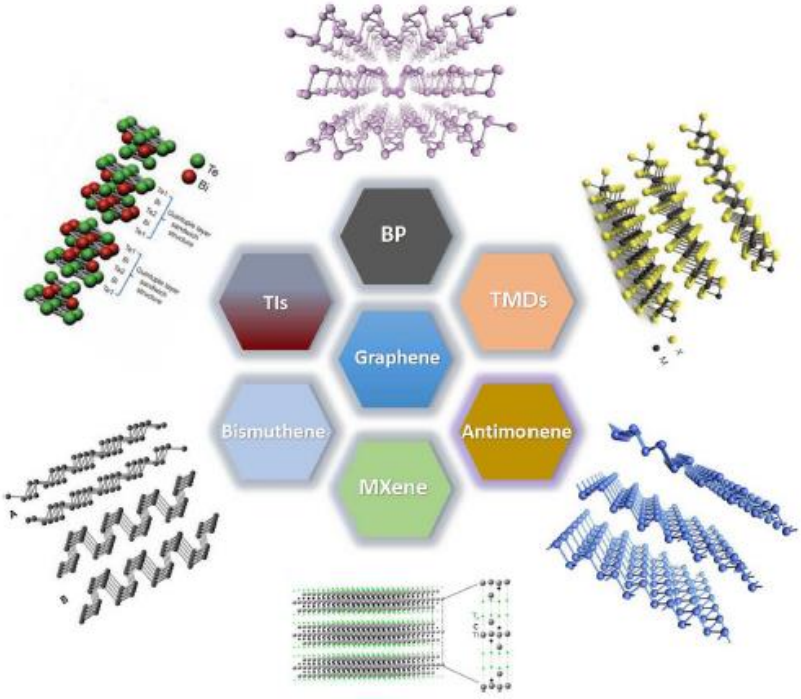


Рис. 1. Основные классы 2D-материалов [3]

Связи внутри слоев являются ковалентными, а между собой слои объединены с помощью сил Ван-дер-Ваальса, образуя объемные структуры. В общем случае количество

слоев можно регулировать с учетом конкретных свойств. Возможность точного прогнозирования физических свойств слоистых материалов с точным количеством слоев является уникальной возможностью для проектирования и изготовления новых электронных и оптоэлектронных устройств.

Различные типы 2D-материалов могут образовывать гетеропереходы между собой или с объемными материалами без необходимости точного согласования параметров решетки. В этих гетеропереходах слабые силы ван-дер-Ваальса не вносят существенных изменений в электронную структуру материалов. Таким образом, гетеропереходы ван-дер-Ваальса дают возможность комбинировать слои с различными свойствами в качестве строительных блоков для создания новых функциональных материалов для высокопроизводительных электронных устройств, химических датчиков или фотокатализаторов с расщеплением воды. Большим преимуществом является то, что простая укладка различных 2D-материалов позволяет получить гораздо большее количество комбинаций, чем любой традиционный метод роста [4].

В данной статье обобщены современные экспериментальные и теоретические исследования 2D материалов и их Ван-дер-Ваальсовых гетеропереходов для применения в электронике, оптоэлектронике, энергетике и фотокатализе.

Дефекты Стоуна-Уэльса, образованные вращением C-C связи в шестиугольном кольце, являются наиболее распространенными топологическими дефектами в графене. Они могут привести к появлению запрещенной зоны, поэтому важны для применения графена в электронных устройствах. Графен с дефектами Стоуна-Уэльса (SWG) включает в себя две пары пятиугольных–семиугольных колец, молекулы адсорбируются на его поверхности легче, чем на идеальном графене, что играет роль в сенсорных приложениях. В работе [5] показано, что зонную структуру SWG можно регулировать при взаимодействии его с циклопентадиенилом и полуметаллоценом Fe, Co или Ni.

Расчеты из первых принципов [6] показали, что электронная структура и оптические свойства графена и монослойного дисульфида молибдена (MoS_2) изменяются после их объединения в гетероструктуру. MoS_2 является наиболее известным материалом класса дихалькогенидов переходных металлов (TMD).Обнаружено, что оптические свойства системы графен/MoS_2 улучшаются по сравнению с оптическими свойствами двух отдельных слоев. Запрещенная зона и диэлектрическая проницаемость гетероструктуры графен/MoS_2 увеличиваются, при этом коэффициент поглощения, показатель преломления и коэффициента отражения сдвигаются в красную область, а спектр потерь энергии сдвигается в синюю область.

Максены - это новый, большой класс слоистых материалов, состоящих из карбидов переходных металлов, нитридов и карбонитридов [7]. Примерами моно-и двойных максенов переходных металлов являются Ti_2C, Ti_4N_3, Ti_3CN, Mo_2N, Mo_2TiC_2, $Mo_2Ti_2C_3$, Cr_2TiC_2 и др. Максены, такие как Nb_2CTx, Ti_2CTx или Ti_3C_2Tx, на поверхности которых находятся функциональные группы Tx (например, O, F, OH, Cl), сочетают высокую металлическую проводимость с гидрофильной природой их поверхности, проявляют свойства так называемых “проводящих глин”. Максены применяются для хранения энергии, очистки воды, химических катализаторов, электрохимических датчиков, полевых транзисторных датчиков, газовых датчиков и т. д.

Дихалькогениды переходных металлов (TMD) являются наиболее изученными 2D-материалами после графена. Они состоят из монослоя атомов переходных металлов, расположенного между двумя слоями атомов халькогена в гексагональной или пентагональной решетке. Их стандартная структурная формула - MX_2, где M представляет

переходный металл, а X-халькоген. Дисульфид молибдена (MoS_2) и диселенид ($MoSe_2$) и дисульфид вольфрама (WS_2) и диселенид (WSe_2) являются наиболее распространенными TMD с гексагональной структурой, диселенид палладия ($PdSe_2$) является прототипом TMD с пентагональной структурой. Такие особенности, как отсутствие оборванных связей, электрокаталитические свойства, химическая стабильность, механическая гибкость, перестраиваемая по количеству слоев ширина запрещенной зоны в диапазоне от полуметалла до более чем 2 эВ, делают эти материалы предпочтительными для разработки новых датчиков, электронных устройств и фотокатализаторов с расщеплением воды. Действительно, были продемонстрированы различные типы биологических датчиков на основе TMD, гибких газовых датчиков, тактильных датчиков, а также крупномасштабные электронные устройства и схемы, включая логические, запоминающие, оптоэлектронные и аналоговые устройства или фотокатализаторы для использования в деградации загрязняющих веществ и выделении водорода.

В работе [8] предложено использовать максен Ti_3C_2Tx в сочетании с дихалькогенидами переходных металлов для создания новых оптических сенсоров на основе поверхностного плазмонного резонанса. Ранее были продемонстрированы высокочувствительные сенсоры с покрытиями из диэлектрических материалов, графена или TMD на металлических пленках.

Слоистые материалы на основе благородных переходных металлов, такие как Pd и Pt, приобрели популярность после успешного отслоения $PdSe_2$ и открытия его стабильности в воздухе. После наблюдения образования Pd_2Se_3 путем объединения слоев PdSe авторами [9] были изучены физические свойства и применение монослоя Pd_2Se_3 с помощью расчетов из первых принципов. Они демонстрируют, что монослои Pd_2Se_3 обладают большим потенциалом в качестве поглотителя в ультратонких фотоэлектрических устройствах благодаря своей квазипрямой запрещенной зоне 1,39 эВ, высокой подвижности электронов (> 100 $см^2В^{-1}с^{-1}$) и сильному оптическому поглощению (~10^5 $см^{-1}$) в видимом солнечном спектре.

Поиск эффективных водорастворимых фотокатализаторов способствовал исследованиям из первых принципов, в которых графеноподобный нитрид углерода g-C_3N_4 и оксид цинка g-ZnO использовали для образования 2D гетеропереходов с халькогенидами переходных металлов. Исследование гетероструктур CdS/g-C_3N_4 [10] и g-ZnO/WS_2 [11] направлено на поиск соответствующих стратегий модуляции электронных и фотокаталитических свойств отдельных материалов. Действительно, как CdS [12], так и g-C_3N_4 [13] имеют подходящие значения ширины запрещенной зоны для поглощения видимого света (2,4 и 2,7 эВ, соответственно), и могли бы использоваться для фотокатализа, но первые не обладают стабильностью из-за самоокисления фотогенерированных частиц, в то время как последние обладают низкой фотокаталитической активностью из–за быстрой рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар. Однако значительно улучшенная фотокаталитическая активность, по сравнению с отдельными 2D материалами, может быть достигнута при их гетероструктуре. Встроенное электрическое поле, обусловленное накоплением/истощением заряда вокруг интерфейсов, способствует эффективному разделению и миграции фотогенерированных носителей, что благоприятно сказывается на фотокаталитических характеристиках.

Хотя графен оказался наиболее подходящим материалом для многих областей применения, другие 2D материалы были выделены или синтезированы для лучшего удовлетворения конкретных потребностей. Благодаря подходящей ширине запрещенной

зоны халькогениды переходных металлов хорошо подходят для электроники, оптоэлектроники и фотокатализа.

Управление слоями в двумерных материалах обеспечивает эффективную стратегию модуляции их оптических и электрических свойств. Формирование Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур с улучшенными характеристиками дает уникальную возможность создавать новые материалы.

Список литературы

1. Lin Z., McCreary A., Briggs N., Subramanian S., Zhang K., Sun Y., Li X., Borys N.J., Yuan H., Fullerton-Shirey S.K. 2D materials advances: From large scale synthesis and controlled heterostructures to improved characterization techniques, defects and applications. 2D Materials. 2016. V. 3. P. 042001.
2. Grillo A., Di Bartolomeo A., Urban F., Passacantando M., Caridad J.M., Sun J., Camilli L. Observation of 2D Conduction in Ultrathin Germanium Arsenide Field-Effect Transistors. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 12998–13004.
3. Chen Y. L., Analytis J. G., Chu J.-H., Liu Z. K., Mo S.-K., Qi X. L., Zhang H. J., Lu D. H., Dai X., Fang Z., Zhang S. C., Fisher I. R., Hussain Z., Shen Z.-X. Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi2Te3. Science. 2009. V. 325. P. 178-181
4. Hu W., Yang J. Two-dimensional van der Waals heterojunctions for functional materials and devices. J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 12289–12297.
5. Xie K., Jia Q., Zhang X., Fu L., Zhao G. Electronic and Magnetic Properties of Stone–Wales Defected Graphene Decorated with the Half-Metallocene of M (M = Fe, Co, Ni): A First Principle Study. Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 552.
6. Qiu B., Zhao X., Hu G., Yue W., Ren J., Yuan X. Optical Properties of Graphene/MoS_2 Heterostructure: First Principles Calculations. Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 962.
7. Наночастицы, наносистемы и их применение / под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой // Уфа: ООО «Аэтерна», 2015.
8. Xu Y., Hsieh C.-Y., Wu L., Ang L.K. Two-dimensional transition metal dichalcogenides mediated long range surface plasmon resonance biosensors. J. Phys. D Appl. Phys. 2019. V. 52. P. 065101.
9. Li X., Zhang S., Guo Y., Wang F., Wang Q. Physical Properties and Photovoltaic Application of Semiconducting Pd_2Se_3 Monolayer. Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 832.
10. Wang G., Zhou F., Yuan B., Xiao S., Kuang A., Zhong M., Dang S., Long X., Zhang W. Strain-Tunable Visible-Light-Responsive Photocatalytic Properties of Two-Dimensional CdS/g-C_3N_4: A Hybrid Density Functional Study. Nanomaterials. 2019. V. 9. P. 244.
11. Wang G., Li D., Sun Q., Dang S., Zhong M., Xiao S., Liu G. Hybrid Density Functional Study on the Photocatalytic Properties of Two-dimensional g-ZnO Based Heterostructures. Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 374.
12. Cheng L., Xiang Q., Liao Y., Zhang H. CdS-Based photocatalysts. Energy Environ. Sci. 2018. V. 11. P. 1362–1391.
13. Dong G., Zhang Y., Pan Q., Qiu J. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 2014. V. 20. P. 33–50.

СИНТЕЗ ЛИПОСОМАЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ТЕРАНОСТИКИ

Никифоров А.И. [1], Королев Д.В. [2], Шульмейстер Г.А. [2]

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

[2]*ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова» Минздрава России*

Аннотация. В работе исследован синтез липосом с различными включёнными веществами: благородными металлами, кардиопротекторами, флуорофорами и нейротоксинами. Синтез проводился методом дегидратации/регидратации тонкой пленки. Изучены основные параметры синтезированных образцов: спектр поглощения, гидродинамический размер частиц и дзета-потенциал.

Ключевые слова: липосомы, кардиопротекторы, флуорофоры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 075-15-2020-800

Липосомы – микроскопические частицы сферической формы, заполненные жидкостью. Их исследование в настоящее время очень перспективно: с их помощью возможно осуществление целенаправленной доставки лекарственного препарата, что значительно увеличивает его эффективность. Основу липосом составляют фосфолипиды – они являются амфифильными и способны самостоятельно образовывать бислойные липидные мембраны, таким образом отделяя внутреннее содержимое липосом от внешней среды [1].

Классическим способом синтеза липосом является метод, основанный на явлении дегидратации/регидратации тонкой пленки [2]. В качестве источника фосфолипидов используется соевый лецитин, растворителем являлся хлороформ, но также кроме него можно использовать и гексан. Во время синтеза необходимо включение в состав антиоксидантов, которые предотвращают перекисное окисление липидов. В качестве такового использовался α-токоферола ацетат (витамина Е). Витамин Е является жирорастворимым антиоксидантом, предотвращающим образование и распад гидропероксидов жирных кислот и дезактивацию свободных радикалов. Для придания жёсткости оболочке использовался холестерин. Его наличие позволяет сохранить структуру липосом и предотвратить вытекание жидкости.

Для синтеза многослойных липосом сначала получали липидную плёнку в круглодонной колбе объёмом 2000 мл. Для этого навеску соевого лецитина в количестве 75 мг и холестерина в количестве 15 мг растворяли в 15 мл хлороформа. Далее добавляли 10 мкл α-токоферола ацетата для предотвращения окисления. Растворитель упаривали на ротационном испарителе (RE-5000 Rotary Evaporator, Китай) под вакуумом (N 810 LABOPORT, UK) без нагревания до образования тонкой плёнки. Полученную липидную плёнку досушивали при температуре водяной бани 35±5°С до состояния прозрачности.

Далее производили гидратацию раствором, в котором включено нужное вещество. В таблице 1 приведены инкапсулируемые вещества и их функциональные назначения.

Полученные липосомы имеют размер около 1 мкм. Для получения однослойных липосом использовалась ультразвуковая обработка на УЗГ 13-0,1/22 (Россия). Под действием ультразвука происходит разрыв везикул больших липосом и образование более мелких. В результате “озвучивания” липосомы теряют свою стабильность. Кроме того, такая обработка ведёт к неоднородности состава [3].

После синтеза полученные образцы подвергались анализу. Наиболее важными характеристиками, которые необходимы для комплексной оценки полученных липосом, являются размер частиц, дзета-потенциал, индекс полидисперсности (PDI) и спектр поглощения.

Таблица 1.

Инкапсулируемые вещества и их функциональное назначение

Инкапсулируемое вещество	Функциональное назначение
Наночастицы золота	Антибактериальный компонент, используется для лечения инфекционных болезней
Наночастицы серебра	
Индоцианин зелёный (ИЦЗ)	Флуоресцентный краситель, используемый для определения функций печени
ИЦЗ, связанный с альбумином	
Квинакрин	Флуоресцентный краситель, обладающий кардиопротекторными свойствами
Аденозин	Нуклеозид, способный оказывать цитопротекторное воздействие.
Ботулотоксин типа А	Нейромодулирующий эффект

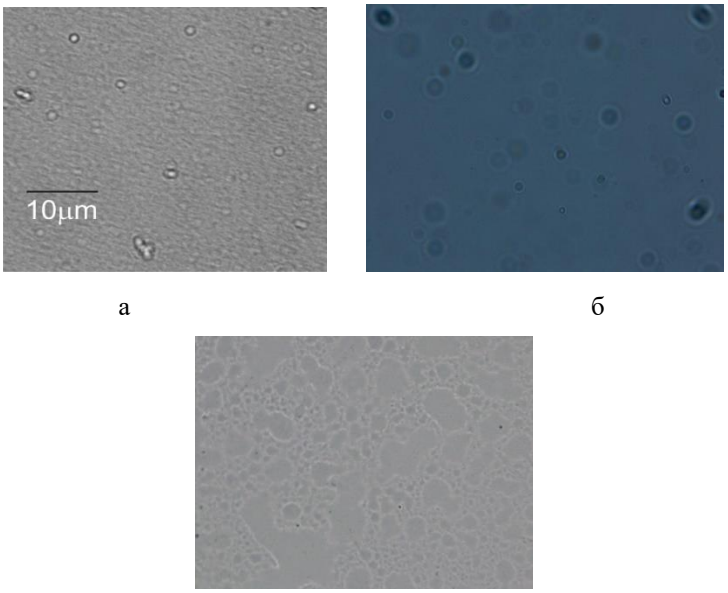


Рис. 1. Микрофотографии полученных липосом: а — с инкапсулированными частицами золота; б — с инкапсулированным раствором ИЦЗ; в — высушенная суспензия липосом

После анализа микрофотографий можно сделать вывод, что липосомы имеют форму, близкую к сферической (рис. 1, а, б). При высыхании липосомы лопаются и образуют сетку неправильной формы (рис. 1, в).

От размера липосом зависит их устойчивость и применение: липосомы малого размера очень хрупкие, и в результате их использования инкорпорированное вещество может просто вытекать из них. Слишком крупные липосомы могут застревать. На рисунке 2 представлено распределение полученных липосом по размерам. Как видно, распределение липосом одномодально и имеет размер, соответствующий 200-300 нм.

Дзета-потенциал — это характеристика полного заряда частицы, которым она обладает в коллоидном растворе. Чем выше величина дзета-потенциала, тем больше склонность частиц находиться в отдалённом друг от друга диспергированном коллоидном растворе.

PDI даёт представление об однородности полученного коллоидного раствора по размерам. Так как этот показатель у всех образцов соответствует примерно значению 0,3 и меньше, можно сделать вывод, что в раствор является монодисперсным.

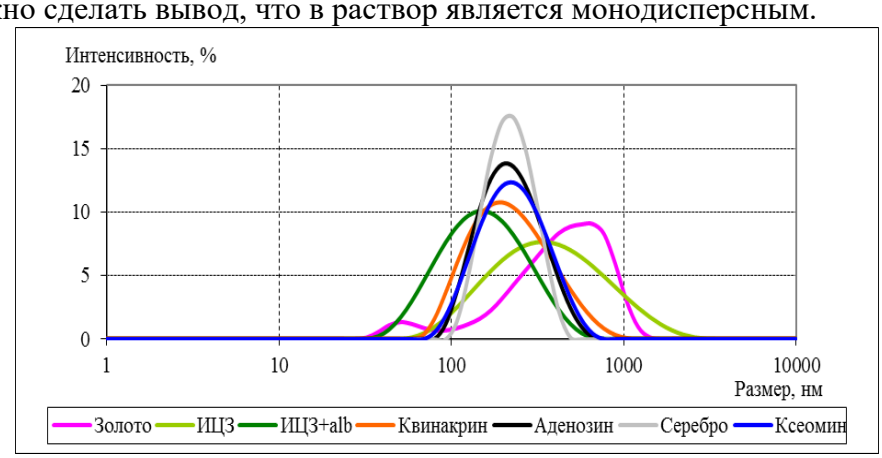


Рис. 2. Распределение липосом по размерам

Все изученные характеристики синтезированных образцов сведены в таблицу 2.

Таблица 2.

Физико-химические характеристики липосом

Инкапсулированное вещество	Размер, нм	Дзета-потенциал, мВ	PDI
НЧ золота	310	-15	0,3806
НЧ серебра	205	-52	0,0897
ИЦЗ	285	-64	0,3337
ИЦЗ, связанный с альбумином	165,5	-67	0,2874
Квинакрин	195,3	-41,53	0,2006
Аденозин	203,3	-47,84	0,1144
Ксеомин	211,1	-55,96	0,244

По пикам спектра поглощения можно определить наличие инкапсулируемого вещества в липосомах.

На приведённой на рисунке 3 зависимости поглощения от длины волны можно наблюдать характерные пики поглощения для каждого из образцов.

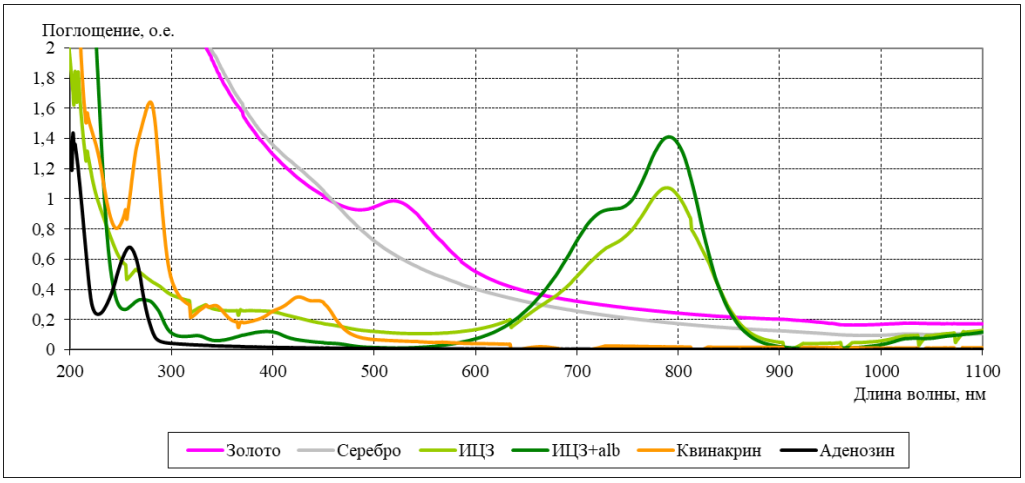


Рис. 3. Зависимость поглощения от длины волны для всех образцов

Таким образом, из полученных результатов можно сделать вывод, что липосомы, полученные методом дегидратации тонкой плёнки возможно использовать в системах

тераностики. Они однородны по размерам, их коллоидный раствор достаточно устойчив, а процент инкапсулированного вещества является высоким, о чём можно судить по пикам поглощения.

Список литературы

1. Толчева Е.В., Н.А. Оборотова. Липосомы как транспортное средство для доставки биологически активных молекул // Российский биотерапевтический журнал, 2006; 5(1). – С. 54–61.
2. Забодалова Л.А, Чернявский В.А, Ищенко Т.Н, Скворцова Н.Н. Получение липосом из соевого лецитина // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств», 2011; (2). – С. 75–81.
3. Котова Е.А., Полозкова А.П., Денисова Т.В. и др. Оптимизация состава и технологии изготовления stealth липосом цифелина // Химикофармацевтический журнал, 2011; Т.45, №12. – С. 37-40.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И ПОРИСТОСТИ МНОГОСЛОЙНОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ

Леньшин А.С., Пешков Я.А., Величко К.Е., Канныкин С.В.

Воронежский государственный университет, 394018 Воронеж, Россия

Аннотация. В данной работе представлены исследования образцов многослойного пористого кремния, полученных в разных режимах электрохимического травления, методами рентгеновской рефлектометрии и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Рентгеновской рефлектометрией определена пористость поверхностного слоя образцов по расположению критического угла полного внешнего отражения рентгеновских лучей. Для пористого кремния критический угол уменьшается при увеличении пористости и значительно меньше, чем для подложки из кристаллического кремния. Изучение фазового состава поверхности образцов показало сохранение фазы кристаллического Si с частичным образование оксида кремния SiO_2.

Ключевые слова: пористый кремний, рентгеновская рефлектометрия, пористость, ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Воронежской области в рамках научного проекта № 19-42-363004. Работа по отработке методик формирования слоев пористого кремния различной пористости выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 19-72-10007.

Введение

Пористый кремний (por-Si) является одним из перспективных материалов нанофотоники в связи с перспективой создания на его основе оптоэлектронных устройств. В отличие от обычного кристаллического кремния *c*-Si, обладает яркой фотолюминесценцией (ФЛ) в видимом диапазоне, а также большой удельной площадью поверхности [1]. В то же время, известно, что пористый кремний достаточно неоднородный по составу и свойствам материал, сильно зависящий от технологических параметров его получения и чувствительный к внешним воздействиям. Функциональные свойства por-Si зависят как от морфологии, так и от состава поверхности. В данной работе представлено сопоставление состава поверхностного слоя различных образцов пористого кремния и их показателя пористости. Для этого были использованы методики ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES) и рентгеновской рефлектометрии (XRR), которые являются поверхностными, неразрушающими и имеющими сопоставимую глубину анализа [2].

Экспериментальные методы

Образцы пористого кремния были получены методом электрохимического травления (ЭХТ) при различных плотностях тока (таблица 1) в растворе плавиковой кислоты [3]. Для определения пористости поверхностного слоя, образцы были исследованы методом рентгеновской рефлектометрии на лабораторном дифрактометре ARL X'TRA (Cu K_α) в геометрии Брегга-Брентано (2θ=0.05–0.5°).

Рентгеновские эмиссионные USXES Si $L_{2,3}$ спектры образцов были получены на уникальном лабораторном рентгеновском спектрометре - монохроматоре «РСМ-500», в высоком вакууме ($3*10^{-6}$ Torr). Данная методика чувствительна к локальной парциальной плотности состояний атомов определенного сорта, благодаря чему возможна качественная оценка атомного строения пористого кремния, и полуколичественная оценка относительного содержания фаз в данном материале. В случае пористого кремния USXES Si $L_{2,3}$ спектры отражают распределение Si 3*s*+ Si 3*d* состояний с преобладанием Si 3*s*. Глубина анализа данным методом составляла ~ 30 нм при ускоряющем напряжении на аноде рентгеновской трубки, на который помещался исследуемый образец 2 кВ. Рентгеновские эмиссионные спектры обрабатывались с помощью специальной компьютерной программы, которая позволяет суммированием спектров эталонных материалов с соответствующими весовыми коэффициентами, которые могут входить в состав пористого слоя, определять фазовый состав полученных образцов por-Si [4].

Таблица 1

Условия получения образцов por-Si (режим травления, плотность тока *J* и время *t*), значение XRR пористости *P* и USXES фазовый состав поверхностного слоя

№	Режим травления	*J*, мА/см^2	*t*, мин	*P*, %	Фазовый состав, mol. %	
					c-Si	SiO_2
1	одностадийный	50	10	29	85	15
2	двухстадийный	50/15	5/5	27	90	10

Результаты и обсуждение

На рисунке 1а представлены XRR профили двух образцов пористого кремния, мезопористого кремния [5] и кремниевой подложки *c*-Si. Отражение рентгеновских лучей от поверхности образцов происходит из-за отличий электронных плотностей сред, что соответствует разнице в их показателях преломления. После прохождения критического угла θ_c полного внешнего отражения, интенсивность кривых рентгеновской рефлектометрии начинает резко снижаться. Знание критического угла ПВО позволяет определять плотность и, следовательно, пористость образцов. Для сравнения кривых рефлектометрии, был исследован XRR профиль подложки из кристаллического кремния. Критический угол, при котором отраженная интенсивность рентгеновского излучения падает наполовину, для *c*-Si был равен $\theta_{c\text{-Si}}$=0.223°, что относится к плотности кремния и хорошо согласуется с теоретическими расчётами (0.22°). Пористость поверхностного слоя образцов (таблица 1) можно оценить из соотношения [6]: $P(\%)=[1-(\theta_{c\text{-}PS}/\theta_{c\text{-}Si})^2]\cdot 100$. Исследование фотолюминесцентных свойств образцов пористого кремния показали отсутствие ФЛ у образцов с пористостью менее 30 % и наличие характерной ФЛ [5] для мезопористого кремния с 80% пористостью.

Визуальное сопоставление Si $L_{2,3}$ спектров пористого кремния (рис. 1b), полученного в одностадийном и двухстадийном режимах со спектрами эталонных фаз, показывает, что образцы в своем составе содержат преимущественно кристаллический кремний. Анализ фазового состава показывает, что содержание оксидной фазы в образце, полученном в одностадийном режиме спустя два месяца после получения образцов не превышает 15%. Остальные 85% представляет собой кристаллический кремний (таблица 1). Аналогичная процедура моделирования для образца, полученного двухстадийным травлением с уменьшением плотности тока электрохимического травления показывает уменьшение на поверхности доли оксидов кремния до 10%, при 90% кристаллического кремния. Поскольку оба образца хранились на атмосфере в течение одинакового промежутка времени в одинаковых условиях, данную тенденцию можно объяснить уменьшением площади протравленной поверхности при уменьшении плотности тока ЭХТ и как следствие некоторому снижению степени окисления поверхности пористого слоя.

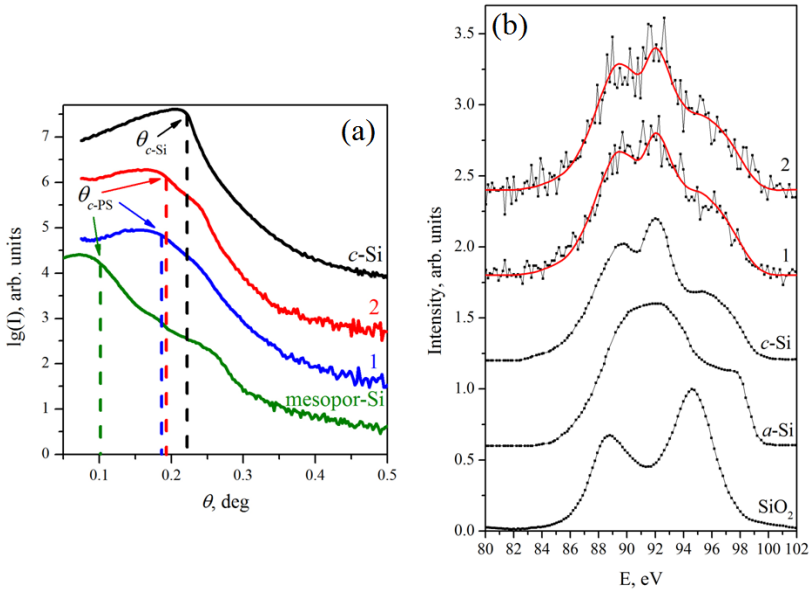


Рис. 1. XRR профили пористого кремния, мезопористого кремния [5] и подложки из c-Si (a). Пунктирными линиями обозначены положения критических углов. Si $L_{2,3}$ эмиссионные спектры образцов и эталонные спектры соединений, используемых в моделировании (b). Точками обозначены экспериментальные данные, красной линией - модельная кривая.

Заключение

В работе были проведены исследования фазового состава и пористости многослойного пористого кремния методами рентгеновской рефлектометрии и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопией. Был определен фазовый состав и пористость поверхностного слоя пористого кремния толщиной около 30 нм. Незначительное увеличение пористости образцов приводит к более активному образованию оксида кремния SiO_2 на пористой поверхности кремния. Результаты показали, что данная методика может успешно применяться для диагностики технологических параметров устройств нанофотоники на основе пористого кремния.

Список литературы

1. A. S. Len’shin, V. M. Kashkarov, S. Yu. Turishchev, M. S. Smirnov, and E. P. Domashevskaya. Effect of natural aging on photoluminescence of porous silicon // Tech. Phys. Lett. 2011. vol. 37. pp. 789-792.

2. M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, S. A. Ponomarenko, and M. V. Kovalchuk. Modern approaches to investigation of thin films and monolayers: X-ray reflectivity, grazing-incidence X-ray scattering and X-ray standing waves. Russ. Chem. Rev. 2014. vol. 83. pp. 1091-1119.
3. A. S. Lenshin, K. A. Barkov, N. G. Skopintseva, B. L. Agapov, and E. P. Domashevskaya. Influence of electrochemical etching modes under one stage and two stage formation of porous silicon on the degree of oxidation of its surface layer under natural conditions. Condensed matter and interphases. 2019. vol. 21. pp. 534-543.
4. E. P. Domashevskaya, Y. A. Peshkov, V. A. Terekhov, Y. A. Yurakov, and K. A. Barkov. Phase composition of the buried silicon interlayers in the amorphous multilayer nanostructures $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})/a\text{-Si:H}]_{41}$ and $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{41}$. Surf. Interface Anal. 2018. vol. 50. pp. 1265-1270.
5. A. S. Lenshin, A. N. Lukin, Ya. A. Peshkov, S. V. Kannykin, B. L. Agapov, P. V. Seredin, and E. P, Domashevskaya. Features of the two-stage formation of macroporous and mesoporous silicon structures. Condensed matter and interphases. 2021. vol. 23. pp. 41-48.
6. D. Buttard, G. Dolino, D. Bellet, T. Baumbach, and F. Rieutord. X-ray reflectivity investigation of thin p-type porous silicon layers. Solid State Commun. 1998. vol. 109. pp. 1-5.

РАЗРАБОТКА ТЕСТ-СИСТЕМЫ НА УГЛЕРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

Подковырина Е.В.[1], Истомина М.С.[1,2], Королёв Д.В.[2]

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

[2]*ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова» Минздрава России*

Аннотация. Современная медицина нуждается в создании удобных и доступных тест-систем для быстрой предварительной диагностики инфекционных, генетических заболеваний и рака. Тест-системы совершенствуются в аспектах чувствительности, селективности и цены. В представленной работе рассматривается возможность создания тест-системы на углеродных квантовых точках.

Ключевые слова: углеродные квантовые точки, наноматериалы, тест-система

На сегодняшний день углеродные квантовые точки (УКТ) вызывают большой интерес за счет таких свойств, как: фотостабильность, малые размеры, биосовместимость, низкая токсичность, высокая химическая инертность и низкая стоимость [1,2,3]. Углеродные квантовые точки нашли свое применение в биомедицине и электронике. Например, химическое зондирование для обнаружения Hg^{2+} [4] или гидрохлорида гидроксиламина [5]; биосенсорика на основе использования антител и их генно-рекомбинантных фрагментов в иммунодиагностике [6].

В настоящее время ведутся разработки лабораторий на чипе, позволяющие проводить, например, диагностику инфекционных [7,8], генетических заболеваний [9], рака [10], обнаружение патогенов в пищевой продукции [11]. Чипы совершенствуются в аспектах чувствительности и селективности, рассматриваются варианты удешевления инструментов исследования из-за интереса в создании биосенсоров для определения белков, нуклеиновых кислот и низкомолекулярных соединений.

Белки способны адсорбироваться на поверхности наночастиц, образуя при этом плотное белковое покрытие. Взаимодействие белков с наночастицами определяет физиологическую реакцию и влияние этих частиц на живые системы, которое зависит от множества факторов, например, размеров и формы наночастиц. Белок может адсорбироваться и денатурироваться в зависимости от характеристик поверхности и самого взаимодействия белка с этой поверхностью.

Взаимодействие квантовых точек с биологическими молекулами может повысить оптические свойства и стабильность квантовых точек [12] или наоборот привести к их деградации [13]. Сывороточный альбумин – один из наиболее изученных белков и самый распространенный в плазме крови. Он играет важную роль в транспортировке большого количества метаболитов, эндогенных лигандов, жирных кислот, билирубина, гормонов, анестетиков и т.д..

Более ранние опыты показали [14], что присоединение альбумина к квантовым точкам приводит к увеличению фотолюминесценции за счет уменьшения дефектов на поверхности точек или агрегации. При этом не изменяется спектр поглощения, что указывает на то, что ядро квантовой точки остается нетронутым.

В данной работе изучали взаимодействие углеродных квантовых точек с желатином, альбумином и флуоресцентным красителем ICG (Indocyanine green) с целью создания тест-системы на их основе.

Углеродные квантовые точки синтезировали гидротермальным методом следующим образом: 2,7 г глюкозы смешали с 15 мл дистиллированной воды. Далее раствор поместили в автоклав и провели гидротермальный нагрев при температуре 160 °C в течение 4,5 ч. Образец центрифугировали при скорости 13000 об/мин в течение 3 мин. для удаления крупных частиц. В результате получили углеродные квантовые точки с размерами около 100 нм со свечением в зеленом спектре флуоресценции.

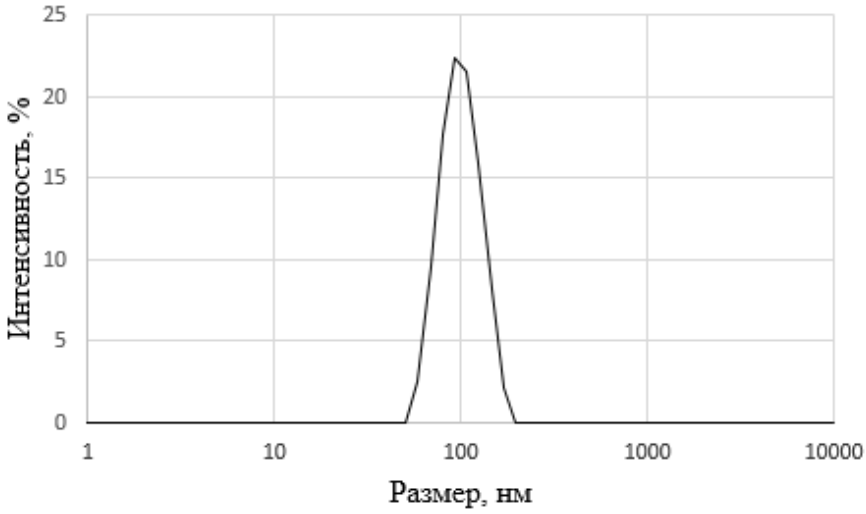


Рис. 1. Распределение углеродных квантовых точек по размеру

Предварительно, 3 г желатина растворили в 47 мл воды. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при 60 °C. Для исследования флуоресценции были приготовлены следующие образцы: 1 – стекло с углеродными квантовыми точками из глюкозы, 2 – стекло с углеродными квантовыми точками и желатином в пропорции 1:1, 3 – стекло с углеродными квантовыми точками, желатином и альбумином в пропорции 1:1:1, 4 – стекло с углеродными квантовыми точками и ICG в пропорции 1:1:1. Все растворы объемом 150мкл наносили на стекло.

Измерение интенсивности флуоресценции проводили на флуоресцентном томографе IVIS SpectrumCT (PerkinElmer, USA) при длинах волн для углеродных квантовых точек: поглощения 570 нм и излучения 620 нм, а для ICG: 745 нм для поглощения и 800 нм для

излучения. Результаты исследования интенсивности флуоресценции представлены на рисунке 2 и в таблице 1.

Таблица 1

Интенсивность свечения исследуемых образцов

Образец	Длина волны поглощения/ излучения, нм	Интенсивность свечения
Углеродные квантовые точки	570 / 620 и 745 / 800 (для ICG)	$5{,}741*10^8$ / -
Углеродные квантовые точки + желатин		$7{,}493*10^8$ / $6{,}16*10^7$
Углеродные квантовые точки + желатин + альбумин		$5{,}086*10^8$ / $5{,}309*10^7$
Углеродные квантовые точки + желатин + ICG		$7{,}309*10^8$ / $4{,}566*10^8$

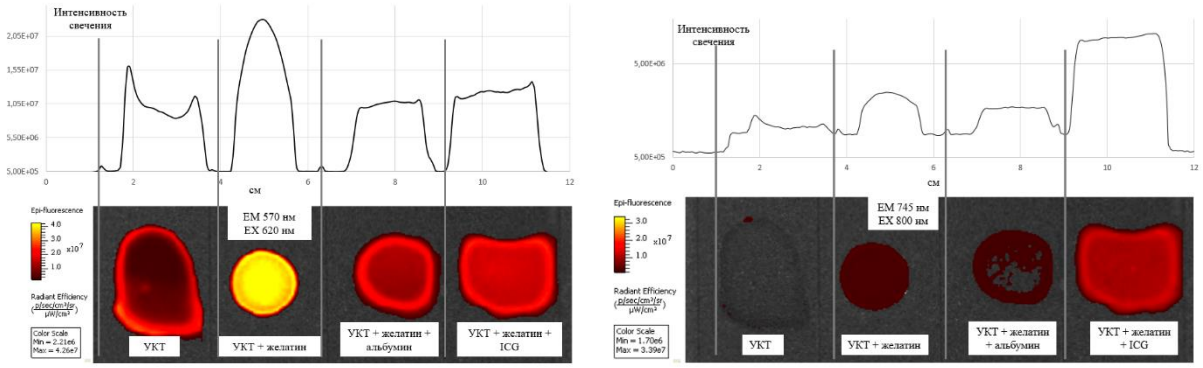


Рис. 2. Визуализация флуоресцентного излучения исследуемых образцов

Из полученных результатов видно, что при длинах волн поглощения и излучения углеродных квантовых точек наибольшая интенсивность свечения наблюдается у образца с желатином. Углеродные квантовые точки с присоединенным к ним альбумином при этих длинах волн имеют самое слабое свечение, но при длине волн поглощения и излучения для ICG флуоресценция все равно наблюдается, в отличие от образца только с углеродными точками. Образец с ICG стабильно показывал высокую интенсивность свечения на исследуемых длинах волн.

Можно сказать, что желатин, присоединенный к углеродным квантовым точкам в чистом виде, увеличивает квантовый выход и флуоресценцию, при этом, присоединение к ним вспомогательного вещества, уменьшает интенсивности свечения. Этот эффект можно модернизировать в дальнейшем и использовать для детектирования антител, например, в плазме крови или в пищевой продукции.

Список литературы

1. Campuzano, S., Yáñez-Sedeño, P., & Pingarrón. Carbon Dots and Graphene Quantum Dots in Electrochemical Biosensing // Biosensing. Nanomaterials. 2019, 9(4). С. 634.
2. Large-scale simultaneous synthesis of highly photoluminescent green amorphous carbon nanodots and yellow crystalline graphene quantum dots at room temperature / Liu, M. L., Yang, L., Li, R. S., Chen, B. B., Liu, H., & Huang, C. Z. // Green Chemistry, 2017, 19(15). С. 3611-3617.
3. Carbon Dots as Nontoxic and High-Performance Fluorescence Imaging Agents / Yang, S.-T., Wang, X., Wang, H., Lu, F., Luo, P. G., Cao, L., Sun, Y.-P. // Journal of Physical Chemistry C. 2009, 113(42). С. 18110-18114.
4. Carbon dots-based fluorescent turn off/on sensor for highly selective and sensitive detection of Hg_2 and biothiols / Liang, J. Y., Han, L., Liu, S. G., Ju, Y. J., Li, N. B., & Luo, H. Q. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2019. 117260.
5. N-doped carbon dots sensor for selective detection of hydroxylamine hydrochloride / Wu, J., Dong, Y., Yang, X., & Yao, C. // Optical Materials. 2019, 94. С. 121–129.

6. Amorphous carbon nanoparticles: a versatile label for rapid diagnostic (immuno)assays / Posthuma-Trumpie, G. A., Wichers, J. H., Koets, M., Berendsen, L. B. J. M., & van Amerongen, A. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2011, 402(2). С. 593–600.
7. Zhuang, J., Yin, J., Lv, S., Wang, B., & Mu, Y. (2020). Advanced “lab-on-a-chip” to detect viruses – Current challenges and future perspectives. Biosensors and Bioelectronics, 163, 112291.
8. C.E. Anderson, J.R. Buser, A.M. Fleming, E.M. Strauch, P.D. Ladd, J. Englund, D. Baker, P. Yager An integrated device for the rapid and sensitive detection of the influenza hemagglutinin Lab Chip, 19 (5) (2019), pp. 885-896
9. Batule, B. S., Seok, Y., & Kim, M.-G. (2019). Paper-based nucleic acid testing system for simple and early diagnosis of mosquito-borne RNA viruses from human serum. Biosensors and Bioelectronics, 111998.
10. Wu, J., Dong, M., Santos, S., Rigatto, C., Liu, Y., & Lin, F. (2017). Lab-on-a-Chip Platforms for Detection of Cardiovascular Disease and Cancer Biomarkers. Sensors,
11. Ahn, H., Batule, B. S., Seok, Y., & Kim, M.-G. (2018). Single-Step Recombinase Polymerase Amplification Assay Based on a Paper Chip for Simultaneous Detection of Multiple Foodborne Pathogens. Analytical Chemistry.
12. Gao X, Chan WCW, Nie S: J Biomed Opt 2002, 7:532-537.
13. Karabanovas V, Zakarevicius E, Sukackaite A, Streckyte G, Rotomskis R: Photochem Photobiol Sci 2008, 7(6):725-729.
14. Poderys, V., Matulionyte, M., Selskis, A., & Rotomskis, R. (2010). Interaction of Water-Soluble CdTe Quantum Dots with Bovine Serum Albumin. Nanoscale Research

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТ $MAPbBr_3$

Политыко С.В[1], Кузьмина У.А.[1], Дегтерев А.Э.[1]

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

Аннотация. Статья посвящена созданию и исследованию тонких пленок кристаллической структуры перовскит. $MAPbBr_3$ был получен двухэтапным методом. Приведены спектры поглощения при различных объемах наносимого на подложку раствора, а также при разных величинах скоростей центрифуги.

Ключевые слова: перовскит, тонкая пленка.

Каждый день человечество потребляет огромное количество энергии как в промышленных целях, так и в бытовых, в то время как запас полезных ископаемых истощается. Решением данной проблемы становится использование возобновляемых источников энергии, примером которых является солнечная энергия. Использование солнечного излучения для выработки энергии не только экономически выгодно, но и экологически чисто, что также играет важную роль. Традиционно сложилось, что одним из главных материалов для изготовления солнечных элементов является кремний, однако исследования показывают, что на данный момент эффективность кремниевых панелей, стоящих на крышах и на электростанциях общего назначения, достигает 20 % [1], поэтому ведется поиск материалов, способных заменить кремний.

В последнее время внимание привлекают органо-неорганические перовскитные материалы, такие как $CH_3NH_3PbX_3$ (X = Cl, Br, I). После того, как в 2009 году была открыта способность перовскитов преобразовывать солнечную энергию в постоянный электрический ток, начались исследования в этой области, и за десять лет эффективность преобразования энергии на основе перовскитов выросла с 3,8 % до 25,2 % [2]. Высокая эффективность, простой процесс изготовления, широкий спектр поглощения делает

органо-неорганические перовскиты перспективной технологией развития солнечной энергетики.

В ходе исследования были получены тонкие пленки кристаллической структуры перовскит $MAPbBr_3$ двухэтапным методом, описанным в работе [3]. Первым этапом был синтез растворов бромида свинца $PbBr_2$ и бромида метиламмония MABr, затем $PbBr_2$ наносился на подложку методом центрифугирования, после чего образец погружался в MABr. По истечении 5 минут образец отправлялся на отжиг при 100 °C на 10 минут. Процесс получения перовскитной пленки изображен на рисунке 1.

Исследование проводилось в рамках проекта № 075-01024-21-00, который выполнялся в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

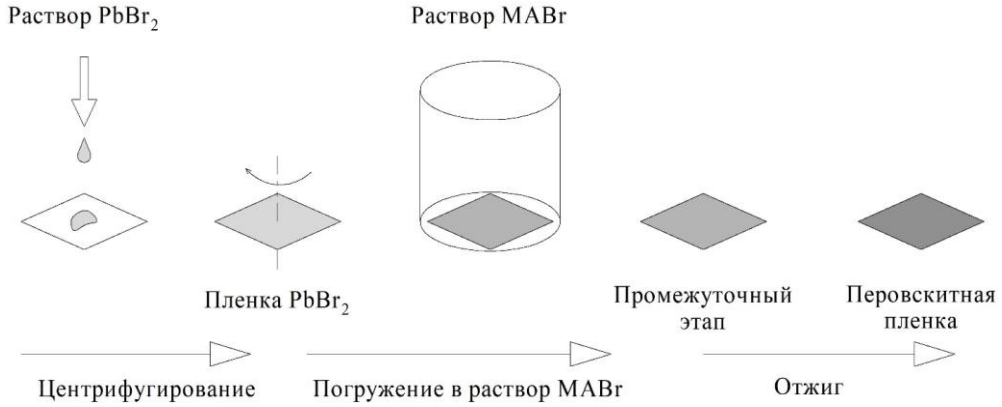


Рис. 1. Схематическое изображение метода получения пленки перовскита $MAPbBr_3$

В процессе работы менялись величина скорости вращения центрифуги (1200 об/мин, 1500 об/мин и 1800 об/мин) и объем наносимого раствора $PbBr_2$ (100 мкл, 150мкл, 200 мкл).

Спектры поглощения полученных пленок приведены на рисунках 2 и 3.

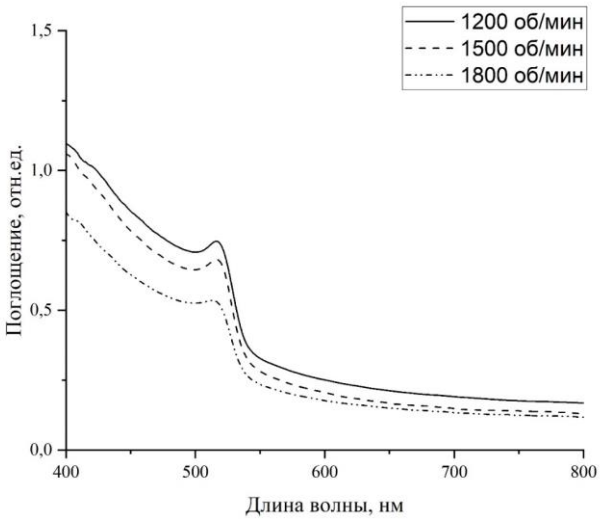


Рис. 2. Спектры поглощения перовскитной пленки $MAPbBr_3$ в зависимости от скорости вращения центрифуги (объем наносимого раствора $PbBr_2$ 100мкл)

Как видно из спектров поглощения, все образцы имеют характерный спад в районе 535 нм. Изменение скорости вращения центрифуги влияет на спектр поглощения. При

небольшой скорости пленка получается неоднородной, а при большой нарушается её структура. Объем бромида свинца также влияет на амплитуду спектра поглощения и напрямую связан с толщиной пленки: при 200 мкл толщина больше, чем при 100 мкл. Для получения качественной пленки требуется выбирать оптимальные условия, такие как скорость вращения центрифуги 1200 rpm и объем наносимого вещества 200 мкл.

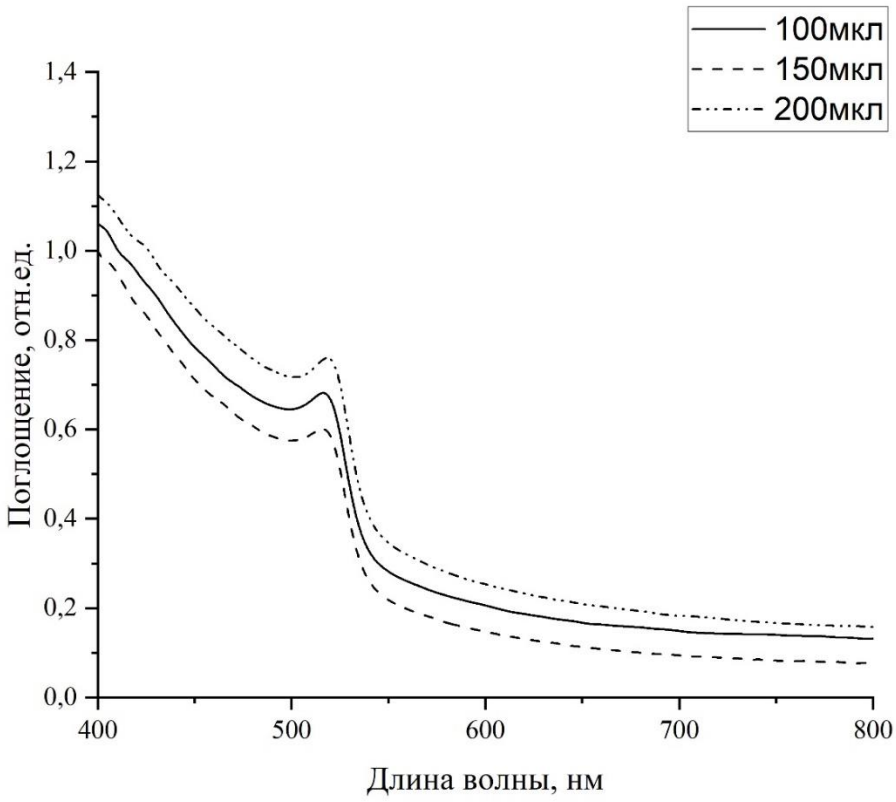


Рис. 3. Спектры поглощения перовскитной пленки $MAPbBr_3$ в зависимости от объема наносимого раствора $PbBr_2$ при скорости вращения центрифуги 1500 об/мин

Таким образом, в процессе работы были созданы тонкие пленки кристаллической структуры перовскит $MAPbBr_3$ и исследованы их спектры поглощения в зависимости от таких факторов, как величина скорости вращения центрифуги и объем наносимого на подложку раствора $PbBr_2$. Следующий этап исследования будет посвящен созданию солнечных элементов на основе тонкой пленки перовскита $MAPbBr_3$, полученной при оптимальных условиях.

Список литературы

1. Antonova E. A, Goryachev S. V. Improving the efficiency of solar batteries of new generation through the use of new materials and their hybridization: 2019.
2. NREL Best Research-Cell Efficiency Chart 2020.
3. Hanadi Mehdi , Asya Mhamd . Riadh Hannachi MAPbBr3 perovskite solar cells via a two-step deposition process: RSC Adv., 2019, 9, 12906.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КАРОТИНОИДОВ В КАЧЕСТВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ

Пров К.А., Антонова Я.А., Серков А.В.

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

Аннотация. В данной статье рассмотрены методы формирования органической полевых транзисторов на основе каротиноидов. Исследован способ выделения каротиноидов из органического сырья. Предложена структура органического транзистора для применения в биосенсорах.

Ключевые слова: органический полевой транзистор O-FET, каротиноиды, биосенсоры.

Применение органических материалов в микроэлектронике привлекает все больший интерес ученых, поскольку такие материалы являются нетоксичными, возобновляемыми, а также не загрязняют окружающую среду. Особенно интересным представляется применение органический материалов в биосенсорике [1].

Одним из устройств микроэлектроники, в которых применяются органические материалы, является органический полевой транзистор (англ. organic field-effect transistor (OFET)) [2]. OFET представляет собой электронное устройство, состоящее из электродов (сток, исток и затвор), подзатворного диэлектрика и органического полупроводника (рис.1 1). Основное технологическое преимущество органических транзисторов заключается в том, что формирование и нанесение всех слоев OFET возможно при комнатной температуре путем сочетания недорогой обработки раствора и прямой записи печати, что делает их производство значительно менее затратным [3].

На рис.1 представлена типовая схема органического полевого транзистора. На подложку нанесен тонкий слой затвора, поверх него слой диэлектрика. Далее идет слой полупроводника и на все слои нанесены сток и исток транзистора.

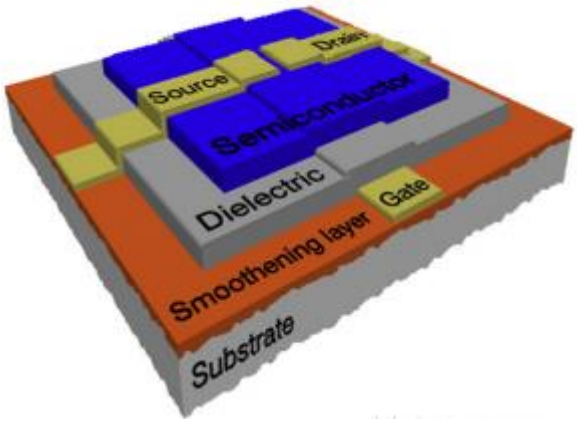


Рис. 1. Схематическое устройство транзистора[4]

К материалам, которые применимы в органических полевых транзисторах относятся фуллерены, рубрен, пентацен, органические красители и др. Также в их число входят некоторые природные пигменты, такие как каротиноиды и хлорофиллы [5]. В данной статье особое внимание уделяется рассмотрению природных пигментов, а именно – каротиноидов.

Каротиноиды широко распространены в природе, они содержатся в таких природных материалах, как морковь, тыква, шпинат, томаты и др. Каркас каротиноидов в основном состоит из восьми изопреновых фрагментов, поэтому каротиноиды являются тетратерпеноидами. Наибольшей биологической активностью обладает β-каротин (рис. 2) [5].

Выделение этих пигментов представляет собой отдельную научную задачу, так как данные вещества являются оптически лабильными и получение их в особо чистом виде представляется достаточно сложным процессом.

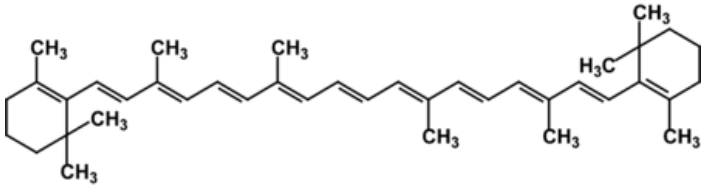


Рис. 2. Химическая формула β-каротина.

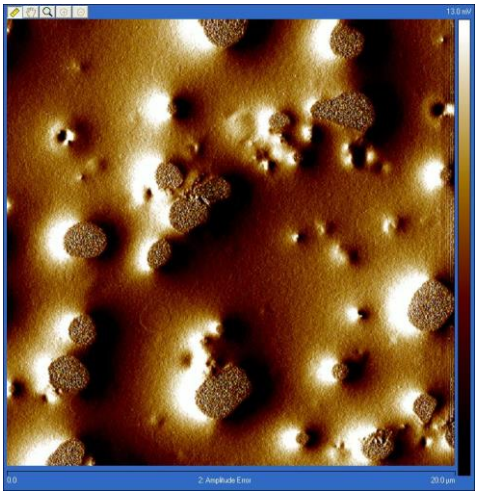


Рис. 3. Продифференцированный рельеф поверхности

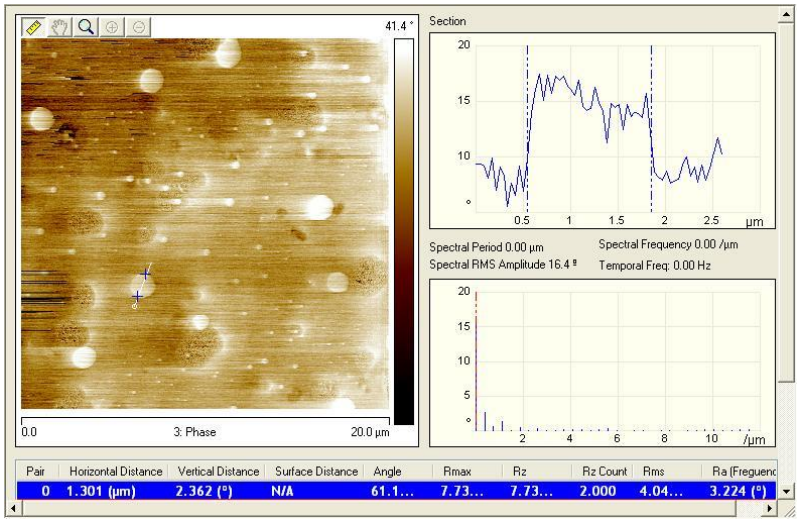


Рис. 4. Размер единичного кристалла на поверхности.

Основываясь на известных методах экстракции [6], был проведен эксперимент по выделению каротиноидов из моркови изопропиловым спиртом. 13,5 г сухого сырья заливали

150 мл изопропанола и кипятили в течение 10 минут. Спиртовой экстракт отстаивался в течение 7 суток без доступа к свету. Несколько капель экстракта помещали на стекло и в процессе испарения образовывался осадок, содержащий кристаллы каротиноидов. Результаты сканирования на атомно-силовом микроскопе(АСМ) представлены на рисунках 3-4.

Рис. 5. Осадок, образованный после центрифугирования

Центрифугирование производилось в Centrifuge 5415 D 10 минут с 16,1 тыс. об/мин.

Рис. 6. Воздействие ультрафиолета на каротиноиды.

Каротиноиды имеют слабое свечение под ультрафиолетом.

Благодарности

Выражаем благодарность к.ф.-м.н., доц. каф. МНЭ Т. М. Зиминой, м.н.с. Е. Н. Севостьянову и доц. каф. МНЭ Трушляковой В. В. за помощь в работе

Список литературы

1. H. Furusawa, Y. Ichimura, K. Nagamine, R. Shiwaku, H. Matsui, S. Tokito. Detection of 1,5-anhydroglucitol as a Biomarker for Diabetes Using an Organic Field-Effect Transistor-Based Biosensor. Technologies. 2018. Vol. 6(3). P. 77.
2. Пат. США US5854139A. МКЛ. C08G61/10; C08G61/12 (1994-06-28). Organic field-effect transistor and production thereof. A. Sukekazu, K. Katsumi, O. Shuichi. Опубл. 1998-12-29.
3. Sirringhaus, H. Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. Adv. Mater. 2005. 17 (20): 2411–2425.
4. Irimia-Vladu M., Troshin P.A., Reisinger M., Schwabegger G., Ullah M., Schwoediauer R., Mumyatov A., Bodea M., Fergus J.W., Razumov V.F., Sitter H., Bauer S., Sariciftci N.S. Environmentally sustainable organic field effect transistors. Organic Electronics. 2010. Vol. 11. No 12. P. 1974–1990.
5. Дейнека В.И., Шапошников А.А., Дейнека Л.А., Гусева Т.С., Вострикова С.М., Шенцева Е.А., Закирова Л.Р. Каротиноиды: строение, биологические функции и перспективы применения. 2020. Научные ведомости.2020. № 6 (46). С. 1-7.
6. Пат. РФ RU2304163C2. МПК. C11B 1/10 (2006.01) Способ экстракции каротиноидов. Зелха М., Седлов Т. Опублик. 10.07.2005.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР СИСТЕМЫ ZN-SN-O ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДСОРБЦИОННЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Пунегова К.Н., Налимова С.С.

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

Аннотация. В настоящее время актуальной задачей является разработка новых наноструктурированных материалов для газовых сенсоров. В данной работе рассмотрены основные особенности получения наностержней оксида цинка гидротермальным методом. Показано, что наностержни оксида цинка могут быть использованы в качестве шаблонов для синтеза наноструктур станната цинка. Полученные с помощью данного технологического приема наностержни станната цинка, а также одномерные гетероструктуры $ZnO/ZnSnO_3$ показали улучшенные газочувствительные характеристики при детектировании этанола и сероводорода.

Ключевые слова: газовые сенсоры, оксид цинка, станнат цинка, наностержни, гидротермальный синтез

В последние годы газовые сенсоры все чаще используются в промышленном производстве и повседневной жизни. Металлооксидные полупроводниковые газочувствительные материалы обладают подходящими для использования в сенсорике физическими и химическими свойствами, низкой стоимостью и могут быть получены простыми методами.

Газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов могут детектировать газ за счет изменения электрического сигнала при появлении газа. Когда оксид металла подвергается воздействию воздуха, молекулы кислорода адсорбируются на поверхности материала. Первым и необходимым этапом процесса детектирования исследуемого газа является адсорбция кислорода на поверхности полупроводниковой металлооксидной пленки.

Чтобы найти наилучшую стратегию повышения эффективности газовых сенсоров на основе полупроводниковых оксидов металлов, следует рассмотреть механизм детектирования газа. Согласно анализу адсорбционно - десорбционной теории, мы можем улучшить сенсорные характеристики полупроводниковых оксидов металлов, увеличив площадь, пригодную для адсорбции газа, создав больше кислородных вакансий и увеличив поверхностную активность для катализа завершения реакции [1]. Основными стратегиями для улучшения газочувствительных свойств датчиков:

1) Открытые грани высокоэнергетических кристаллов
2) Модификация благородными металлами
3) Альтернативное легирование гетероатомами металлов Zn-Sn-O
4) Построение оксидных гетеропереходов.

ZnO (3,37 эВ) и $ZnSnO_3$ (3,6 эВ), широко известные широкозонные полупроводники, относятся к наиболее перспективным газочувствительным материалам [2-5]. Очевидно, что размер зерен и морфология материалов являются критическими факторами, влияющими на их свойства. Учитывая потенциальное применение одномерных (1D) наноматериалов в производстве газовых сенсоров, датчиков влажности и наноэлектронных схем, можно с уверенностью сказать, что 1D наноматериалы $ZnSnO_3$ будут демонстрировать отличные сенсорные свойства и будут применяться в сенсорной технике на промышленном уровне.

Одним из наиболее популярных методов получения наноструктур оксидов металлов является гидротермальный синтез. Для получения наноструктур ZnO (или Zn-Sn-O) обычно используется реакция нитрата цинка с гексаметилентетрамином (HMTA). В этих реакциях нитрат цинка является источником ионов Zn^{2+}, а желаемое количество ионов OH^{-}. Гидротермальный синтез — это метод получения различных видов материалов и соединений, основанный на использовании различных физико-химических процессов, протекающих в водных растворах при повышенных температурах. Гидротермальный синтез очень чувствителен к изменениям параметров окружающей среды. Изменение и контроль этих параметров могут быть успешно использованы для управления размерами полученных наноструктур.

При рассмотрении влияния различных факторов на результаты синтеза ZnO можно выделить следующие зависимости [6].

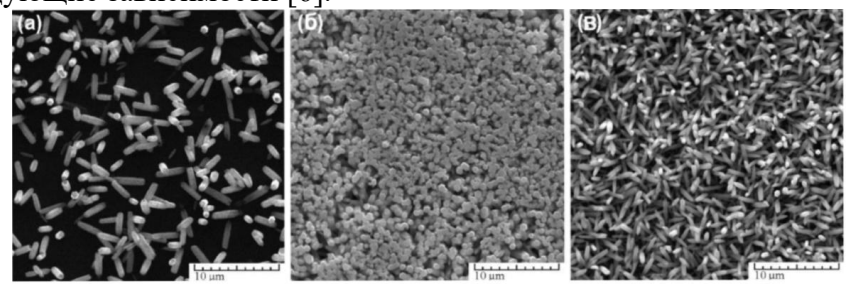


Рис. 1. Изображения наноструктур ZnO, синтезированных при различных температурах ростового раствора: (а) T = 50 ºC, (б) T = 80 ºC , (в) T = 105 ºC

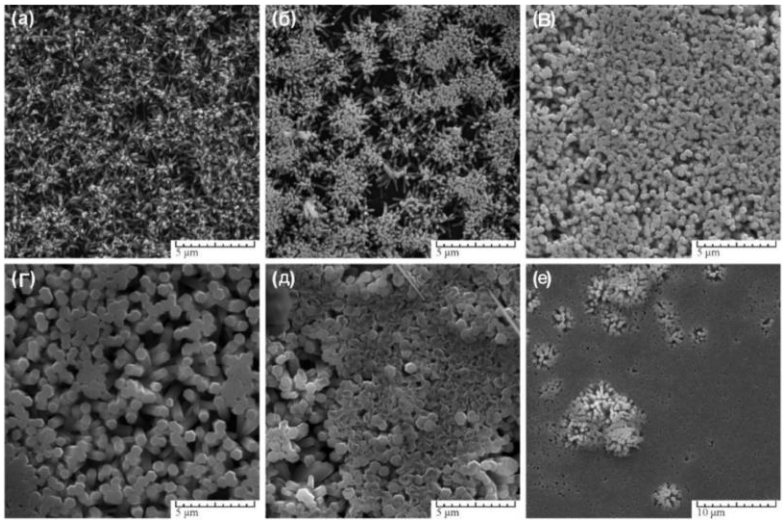


Рис. 2. Изображения наноструктур ZnO, синтезированных при различной концентрации растворов $Zn(NO_3)_2$ и HMTA: (а) 0,0125 M, (б) 0,025 M, (в) 0,05 M, (г) 0,1 M, (д) 0,2 M, (е) 0,3 M

За исключением случаев очень коротких и очень длительных интервалов времени, время роста определяет только длину полученных наноструктур. Оптимальный интервал времени роста определяется в 2-3 часа.

Температура синтеза определяет скорость протекания химических реакций (а следовательно, и скорость роста наноструктур). Повышение температуры позволяет сократить время роста наноструктур. Оптимальное значение температуры роста находится в диапазоне 80–90 ºC (рис. 1).

Концентрация рабочего раствора (менее 0,1 M) определяет заполнение поверхности наноструктурами и диаметр наноструктур (рис. 2).

Увеличение pH рабочего раствора также способствует увеличению скорости химической реакции и обеспечивает необходимое количество ростовых ионов за короткий промежуток времени. Увеличение pH до 8 приводит к ускоренному росту тонких, острых и длинных наноигл. Значение pH раствора сильно влияет на пространственное выравнивание наноструктур: чем выше увеличение значения pH раствора, тем более выражено отклонение наноструктур от вертикального направления до тех пор, пока на поверхности при pH>11 не появятся сферические и полусферические трехмерные наноструктуры, похожие на ежей.

Гидротермальный синтез используется и для синтеза наноструктур станната цинка [7, 8]. В работе [9] наностержни ZnO диаметром 6 нм использовали в качестве шаблона для роста наностержней $ZnSnO_3$. Полученные наноструктуры $ZnSnO_3$ продемонстрировали гораздо лучшую чувствительность и селективность этанола при относительно низкой температуре (250 ºC) по сравнению с другими известными в литературе наноматериалами $ZnSnO_3$.

Эффективным подходом является создание гетероструктур $ZnO/ZnSnO_3$. В работе [10] с использованием наностержней ZnO в качестве шаблона синтезированы наностержни $ZnO/ZnSnO_3$. В полученных структурах реализуется пространственное разделение электронов и дырок, в результате чего на поверхности композита образуется больше отрицательных ионов кислорода (O^{2-} и O^{-}), участвующих в реакции детектирования газа. Таким образом, газовый сенсор на основе $ZnO/ZnSnO_3$ показал большой отклик к различным газам, особенно к H2S, с малыми временами отклика и восстановления и низким пределом обнаружения.

Таким образом, в работе показаны основные направления разработки газочувствительных наноструктур на основе оксида цинка и станната цинка.

Список литературы

1. Ji H., Zeng W., Li Y. Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review // Nanoscale. 2019. V.11. P. 22664-22684.

2. Налимова С.С., Максимов А.И., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. Современное состояние исследований в области синтеза и применения станната цинка // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 4. С. 311-325.

3. Semenova A.A., Yukhnovets O., Maximov A.I., Nalimova S.S., Moshnikov V.A., Zhukov M.V. Cys-modified zinc oxide 1D-nanostructures formation for gas sensors application // EAI Endorsed Transactions on Energy Web. 2019. V. 6. N. 22. P. e5.

4. Шомахов З.В., Налимова С.С., Калажоков З.Х., Мошников В.А. Анализ изменения состава поверхности при образовании наноструктур станната цинка // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. Вып. 12. С. 222-231.

5. Nalimova S.S., Kondratev V.M., Ryabko A.A., Maksimov A.I., Moshnikov V.A. Study of sensor properties of zinc oxide based nanostructures // Journal of Physics: Conference Series. 2020. P. 012033.

6. Gerbreders V., Krasovska M., Sledevskis E., Gerbreders A., Mihailova I., Tamanis E., Ogurcovs A. Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 1346-1358.

7. Levkevich E.A., Maksimov A.I., Kirillova S.A., Nalimova S.S., Kondrat'ev V.M., Semenova A.A. Synthesis, investigation and gas sensitivity of zinc stannate layers // Proceedings of the 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, EIConRus 2020. 2020. V. 984-986.

8. Налимова С.С., Шомахов З.В., Мошников В.А., Бобков А.А., Рябко А.А., Калажоков З.Х. Исследование формирования слоев станната цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. № 7. С. 1132-1135.

9. Men H., Gao P., Zhou B., Chen Y., Zhu C., Xiao G., Wang L., Zhang M. Fast synthesis of ultra-thin $ZnSnO_3$ nanorods with high ethanol sensing properties // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 7581–7583.

10. Wang Y., Gao P., Sha L., Chi Q., Yang L., Zhang J., Chen Y., Zhang M. Spatial separation of electrons and holes for enhancing the gas-sensing property of a semiconductor: $ZnO/ZnSnO_3$ nanorod arrays prepared by a heteroepitaxial growth // Nanotechnology. 2018. P. 29. P. 175501

РАЗРАБОТКА АГРЕГАТИВНО И СЕДИМЕНТАЦИОННО УСТОЙЧИВЫХ СУСПЕНЗИЙ ОКСИДОВ ТИТАНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ ДИСПЛЕЕВ

Ращеня Р.П.[1], Коваленко А.С.[2], Николаев А.М.[2], Шилова О.А.[1,2,3]

[1]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина),*
[2]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН),*
[3]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт*

Аннотация. Работа посвящена исследованию агрегативной и седиментационной устойчивости суспензий с наночастицами диоксида титана разного фазового состава в органическом неполярном растворителе (тетрахлорэтилен). Диоксид титана является перспективным пигментом белого цвета для использования в электронных чернилах электрофоретических диплеев. Исследования проводились методом динамического рассеяния света на приборе NanoBrook 90 Plus Zeta путем измерения гидродинамического диаметра частиц и измерения дзета-потенциала. Наилучшие результаты удалось получить при добавлении ПАВ в суспензии

Ключевые слова: электрофоретический дисплей, электронные чернила, наночастицы диоксида титана, суспензии, агрегативная устойчивость суспензий, седиментационная устойчивость суспензий.

Интерес ученых к оптимизации работы различного рода электронных устройств, которые все глубже и глубже проникают в нашу жизнь, всегда остается актуальным. В последнее время одними из таких устройств стали электрофоретические дисплеи, разработка и оптимизация функционирования которых привлекает внимание ряда ученых. [1-3]

Работа таких дисплеев основана на явлении электрофореза. В микрокапсулы помещают суспензии с частицами белого цвета, заряженными одним знаком, и частицами черного цвета, заряженными противоположно. В результате, при подаче потенциала определенного знака на экран и нижний электрод можно формировать желаемое изображение (рис.1). Соответственно, параметры электрофоретических дисплеев такие, как контрастность изображения, быстрота срабатывания, долговечность качества работы и другие в значительной степени зависят от состава и агрегативно-седиментационной устойчивости этих суспензий, называемых «электронными чернилами». [4-6]

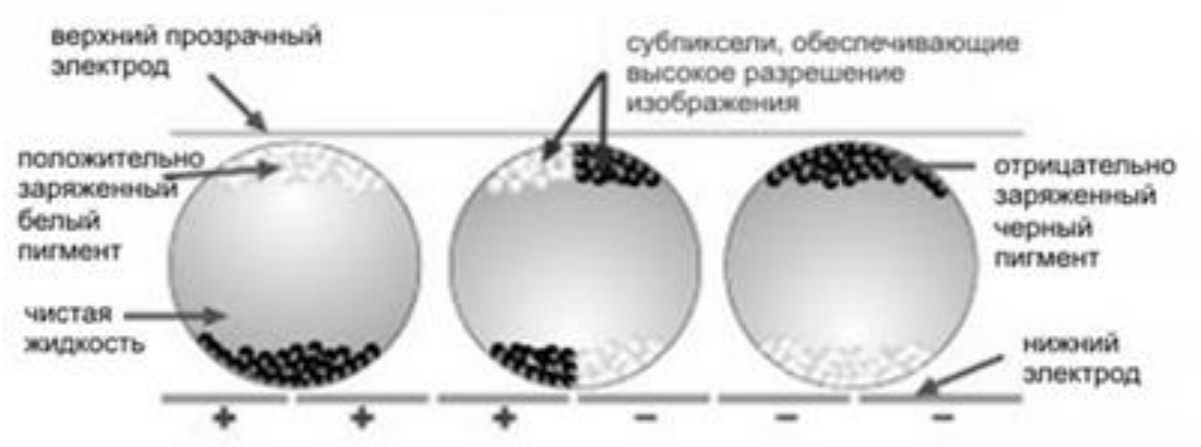


Рис.1 Схематичное изображение принципа работы электрофоретических дисплеев

Целью данной работы является разработка агрегативно и седиментационно устойчивых суспензий на основе наночастиц диоксидов титана для электрофоретических дисплеев.

В данной работе в качестве пигмента белого цвета исследовались две коммерческие модификации наночастиц диоксида титана: TiO_2 (65) и TiO_2 (Plasmotherm), фазовый состав которых был проанализирован методом рентгенофазового анализа (рис.2)

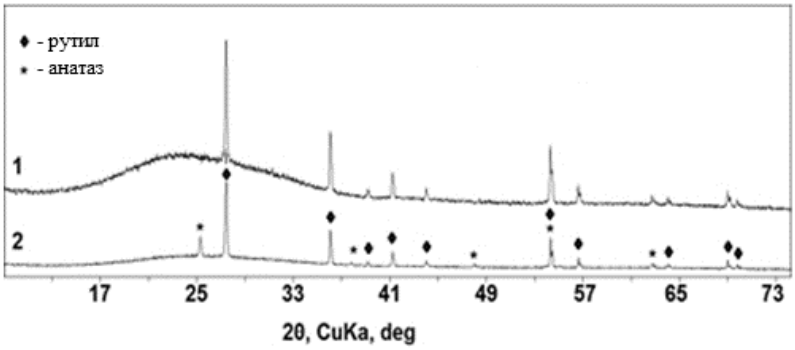


Рис. 2 Рентгенограммы порошков диоксида титана: 1 – TiO_2 (Plasmotherm); 2 – TiO_2 (65)

Согласно результату рентгенофазового анализа порошков диоксида титана, TiO_2 (Plasmotherm) имеет фазовый состав рутила, а TiO_2 (65) – отвечает составу смеси рутила и анатаза. Узкие пики на рентгенограммах говорят о хорошей окристаллизованности частиц порошков, что хорошо видно на фотографиях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (рис.3). Частицы имеют размеры для TiO_2 (Plasmotherm) ~50-300 нм и ~50-400 нм для TiO_2 (65).

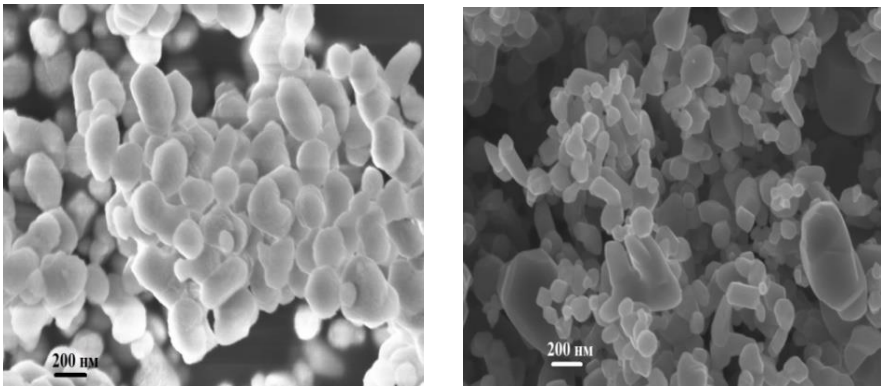


Рис.3 Микрофотографии порошков диоксида титана: TiO_2 Plasmotherm (слева) и TiO_2 65 (справа). Метод сканирующей электронной микроскопии

Результаты этих анализов позволяют полагать, что выбранные частицы хорошо подойдут для использования в качестве пигмента белого цвета в электронных чернилах.

В качестве дисперсионной среды на первом этапе использовалась вода, с которой было удобно проработать методику приготовления суспензий и выявить базовые закономерности работы с данными кристаллическими модификациями нанопорошков. Затем вместо воды использовался неполярный органический растворитель – тетрахлорэтилен (ТХЭ). В ряде экспериментов для улучшения устойчивости суспензий были добавлены поверхностно-активные вещества (ПАВ), заряжающие поверхность частиц разными знаками.

Были приготовлены суспензии различных концентраций: 1 г/л, 0.1 г/л и 0.01 г/л. Для этого сначала была приготовлена суспензия концентрацией 1 г/л: 10 мг диоксида титана смешивали с 10 мл растворителя и подвергали диспергированию в течение 30 секунд с помощью ультразвукового диспергатора с частотой 22 кГц при мощности 400 Вт, после чего добавляли ПАВ и повторно диспергировали. Суспензии с более низкими

концентрациями были получены путем 10-ти кратного разбавления концентрированной суспензии и повторного диспергирования в течение 30 секунд.

Устойчивость суспензий исследовалась с помощью методов динамического и электрофоретического рассеяния света на приборе NanoBrook 90 Plus Zeta путем измерения гидродинамического диаметра частиц (D) и измерения дзета-потенциала (ζ).

Основной частью работы являлось исследование устойчивости суспензий в зависимости от различных условий их приготовления в тетрахлорэтилене – с ПАВ и без ПАВ (табл.1).

Таблица 1

Гидродинамический диаметр частиц и ζ-потенциал частиц TiO_2(Pl) и TiO_2(65) в суспензиях на основе ТХЭ, для разных концентраций наночастиц в присутствии ПАВ SPAN 80 и OLOA 1200 и без них

С, г/л	Параметры	TiO_2 (65)			TiO_2(Pl)		
		Без ПАВ	SPAN 80	OLOA 1200	Без ПАВ	SPAN 80	OLOA 1200
1	D, нм	2316±200	85±2	158±1	2776±700	16±1	221±2
	ζ, мВ среднее значение	-36…205 15,2	-	-11…-1567 -455	-78…78 17,4	-	-789…116 -168
0.1	D, нм	690±15	846±70	264±2	2856±300	101±12	105±40
	ζ, мВ среднее значение	-136…69 -17,3	-696…376 51,4	-659…920 61,8	-5398…38 -1376	-190...370 68,4	-478…144 -123
0.01	D, нм	580±15	330±8	291±5	1319±70	378±5	146±30
	ζ, мВ среднее значение	-412…101 -35	-151...267 95,3	-632…310 -173,3	-391…77 -122,5	-76...675 158,2	-944…311 -180,4

Из полученных результатов видно, что добавление ПАВ благоприятно сказывается на агрегационной устойчивости: ПАВ уменьшает способность частиц к агрегации, а также благоприятно сказывается на распределении частиц по размерам. Это связано с тем, что частицы, будучи дезагригированными с помощью ультразвука, взаимодействуют с ПАВ и впоследствии почти не агрегируют друг с другом, в то время как без ПАВ в ходе измерений частицы сильно увеличивались в размере с течением времени (9 минут).

Значения дзета-потенциала во всех экспериментах были достаточно большим, что говорит о хорошей устойчивости суспензий.

При добавлении ПАВ поверхность частиц заряжается определенным знаком. Таким образом, при добавлении SPAN 80 частицы чаще всего заряжались положительно, а при добавлении OLOA 1200 – отрицательно. Однако добиться стабильно одинакового знака дзета-потенциала частиц одной и той же суспензии не удавалось. Для преодоления этой проблемы были предприняты изменения в методике приготовления суспензии: сначала перемешивался ПАВ с наночастицами, и только потом постепенно добавлялся растворитель при постоянном перемешивании, затем происходило диспергирование,

после чего суспензии давали отстояться в течение 80-90 часов. Эти изменения немного улучшили картину распределения частиц по размерам, однако на дзета-потенциал частиц это оказало весьма слабое влияние. Поскольку суспензии без ПАВ чаще были заряжены отрицательно, то целесообразным становится использование именно OLOA 1200.

На данный момент мы имеем достаточно устойчивые суспензии наночастиц диоксида титана двух модификаций в тетрахлоэтилене с высоким дзета-потенциалом, со значениями гидродинамического–диаметра, распределением наночастиц по размерам, которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к наночастицам для электронных чернил. В ближайшем будущем планируется совершенствование методики приготовления суспензий с ПАВ с целью стабилизации знака дзета-потенциала. Следующим крупным этапом в наших исследованиях станет разработка и моделирование электрофоретической ячейки для электрофоретических дисплеев.

Список литературы

1. Wei Wang, Ang Zheng, Yifan Jiang, Dongsheng Lan, Fenghua Lu, Lelin Zheng, Lin Zhuang and Ruijiang Hong. Large-scale preparation of size-controlled Fe3O4@SiO2 particles for electrophoretic display with non-iridescent structural colors. (2019)
2. A. G. Ivanovaa, T. V. Khamova, N. N. Gubanova, M. S. Masalovich, O. A. Zagrebelnyy, Yu. V. Khoroshavina, A. M. Nikolaev, A. S. Kovalenko, I. Yu. Kruchinina, and O. A. Shilova. Chemistry and Manufacturing Technology of Electronic Ink for Electrophoretic Displays (2020)
3. Saeideh Kholghi Eshkalak, Marziyeh Khatibzadeh, Elaheh Kowsari, Amutha Chinnappan, W.A.D.M. Jayathilakab, Seeram Ramakrishna. Overview of electronic ink and methods of production for use in electronic displays. (2019)
4. Saeideh Kholghi Eshkalak, Elaheh Kowsari, Amutha Chinnappan, Seeram Ramakrishna. Study of silanized-TiO2 nanoparticles modifcation by ionic liquid for white electronic ink applications.(2019)
5. M.Verde, M.Peiteado, A.C .Caballero, M.Villegas, B .Ferrari. Electrophoretic Deposition of Transparent ZnO Thin Films from Highly Stabilized Colloidal Suspensions.
6. Carina Burgstaller and Nathalie Etchart. Измерения Дзета-потенциала в органических растворителях с помощью кюветы – Univette.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Реутов Ю.С., Никонова В.А.

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

Аннотация. Рассмотрены металлические наночастицы, пригодные для формирования проводящих слоёв. Проведено моделирование агрегации наночастиц серебра разного диаметра. Проведено моделирование агрегации меди с использованием двух различных моделей. Моделирование проводилось в среде LAMMPS. Результаты моделирования показывают, что в процессе агрегации частицы теряют кристалличность. Это является преимуществом для синтеза слоев на гибких подложках.

Ключевые слова: микрокристаллические слои, LAMMPS, наночастицы металлов, метод молекулярной динамики, печатная электроника.

Введение.

В последние 20 лет получили развитие т.н. печатные технологии – методики прямого нанесения вещества на подложку. Особенно активно это направление развивается для создания гибких электронных устройств, таких как экраны, сенсоры, «умная одежда» и т.п. [1–4]

Современные технологии печатной электроники применяются для формирования слоев, обладающих различными электрофизическими свойствами: диэлектрическими, полупроводниковыми и проводящими [5]. Такие слои необходимы для формирования электронных приборов любых электрических схем. Принцип формирования слоев в технологии печатной электроники основан на локальном нанесении раствора на подложку с последующей обработкой полученной структуры для приобретения необходимых для слоя свойств.

Особой задачей в этом направлении является получение проводящих слоев, которые должны обладать высокой проводимостью, быть устойчивыми к механическим нагрузкам, что особенно важно для гибких подложек. Для многослойных покрытий одним из ключевых параметров может оказаться шероховатость слоя, которая влияет на качество вышележащих покрытий.

Для формирования проводящих слоев используются специализированные коллоидные растворы («чернила»), содержащие металлические или графитовые наночастицы. Устойчивость коллоидных растворов сохраняется в течение нескольких лет, что позволяет предотвратить преждевременную агрегацию наночастиц как в процессе хранения, так и в процессе печати. Наночастицы в коллоидных растворах покрыты органической оболочкой, способствующей увеличению расстояния между отдельными частицами [6].

Моделирование агрегации металлических наночастиц применяется для предсказания свойств получаемых слоев, при этом одним из основных параметров для проводящих слоев является электрическое сопротивление. Увеличение электрической проводимости соединительных проводов ведет к повышению компактности устройства и улучшению его частотных свойств.

Основная задача моделирования – оптимизация технологических процессов и используемых материалов. Практическая значимость моделирования агрегации металлических наночастиц заключается в том, что можно смоделировать формирование проводящего слоя для широкого диапазона металлов и различных технологических режимов, не проводя большое количество экспериментов.

Для создания проводящих структур – соединительные провода, обкладки конденсаторов, контактные площадки – используются чернила на основе наночастиц золота, серебра, меди, алюминия и никеля [7]. Самым востребованным является серебро, т.к. имеет приемлемую стоимость и наибольшую удельную проводимость. Золото обладает наибольшей химической стабильностью и способно функционировать в агрессивных условиях, кроме того, оно характеризуется заметно меньшим коэффициентом электродиффузии по сравнению с серебром. Наночастицы алюминия покрыты естественным слоем оксида алюминия, что затрудняет агрегацию наночастиц с контактом «алюминий-алюминий». На поверхности чистой меди формируется слой оксида меди, а именно двух оксидов меди Cu_2O и CuO, поэтому слой меди, получаемый в результате агрегации наночастиц, требует защитного покрытия, предотвращающего окисление.

В литературе представлен широкий диапазон моделей, которые так или иначе связаны с формированием слоев из дисперсных частиц. При этом существуют модели, которые охватывают локальную область контакта между двумя наночастицами, так и изменение структуры и свойств всего проводящего слоя. В то же время существующие модели охватывают не весь диапазон возможных реализаций агрегации наночастиц.

Эксперимент.

Данная работа предусматривает моделирование агрегации частиц различных металлов использованием методов молекулярной динамики. На текущем этапе проведено моделирование агрегации нескольких наночастиц меди и серебра различного диаметра под воздействием повышенной температуры, изменяющейся со временем (спекание). При моделировании спекания наночастиц серебра использовалась модель агрегации, описанная в [8]. Моделирование проводилось для наночастиц различных диаметров, а именно 8, 14 и 18 Å при воздействии температуры в 500 К с последующим ее увеличением до 1000 К. Количество атомов в наночастице при её радиусе 8 Å составляло 29, при радиусе 14 Å – 126, при 18 Å – 246. При моделировании спекания наночастиц меди моделировались частицы с радиусом 14 Å (количество атомов в частице 181). Для моделирования этих частиц использовались различные модели с описанием поведения частиц при агрегации: предложенные авторами [9] и [10].

Рис. 1. Спекание наночастиц серебра с диаметром 14 Å

Рис. 2. Спекание наночастиц серебра с диаметром 18 Å

Рис. 3. Спекание наночастиц меди с диаметром 14Å (Mishin)

Моделирование проводилось с помощью программной среды LAMMPS. Код файла для моделирования был написан на специализированном языке, который используется в LAMMPS. Для визуализации полученных результатов расчета поведения наночастиц металлов при спекании была использована программа OVITO, которая является научным программным

обеспечением для визуализации и анализа данных атомистического моделирования и моделирования частиц. Результаты моделирования приведены на рисунках 1–4. На рисунках 5–6 представлена структура слоев, сформированных из наночастиц серебра [11] и меди [12].

Рис. 4. Спекание наночастиц меди с диаметром 14Å (Zhou)

Результаты моделирования показывают, что в начальный момент агрегации частиц место соприкосновения имеет аморфную структуру. Более того, результаты моделирования показали, что распространение процесса агрегации на весь объём взаимопроникающих частиц приводит к разрушению кристаллической структуры и образованию неупорядоченного агрегата (рис. 1–4, *в*).

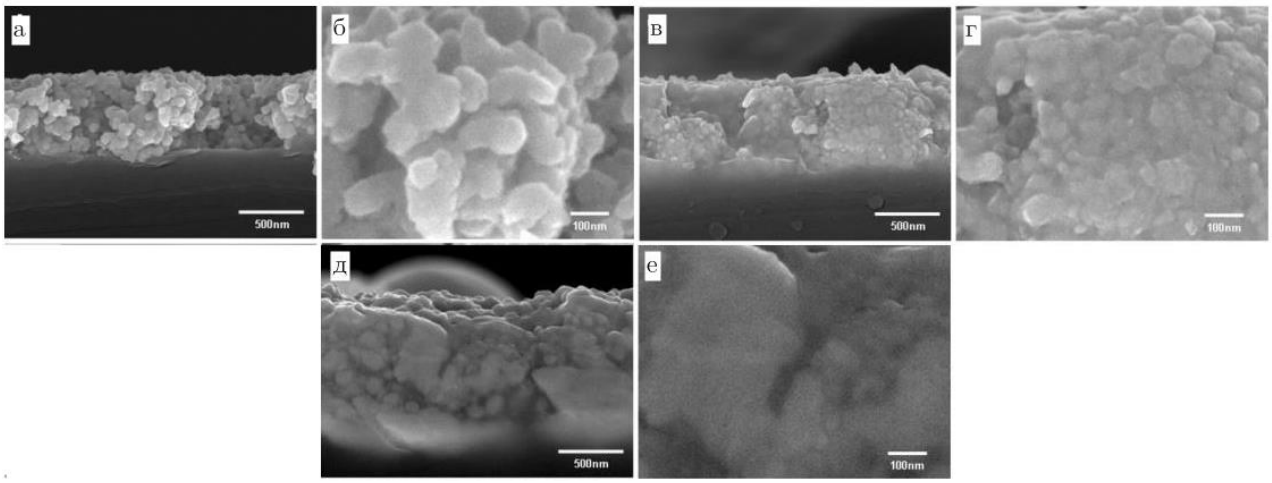


Рис. 5. СЭМ-изображения наночастиц серебра, нанесенных на полиимидную пленку после термообработки при 180 °С (а, б), 250 °С (в, г) и 290 °С (д, е)

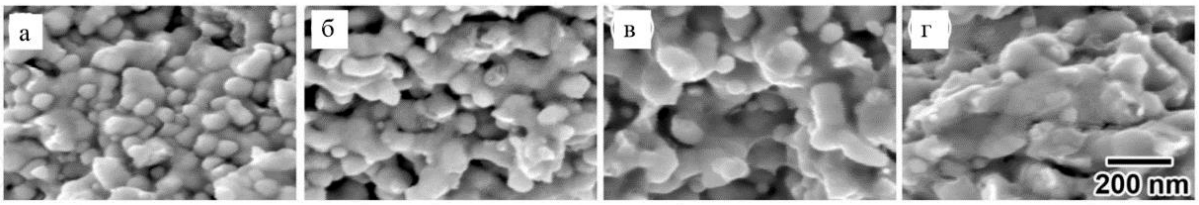


Рис. 6. СЭМ-изображения медных электродов, изготовленных из нанопасты на стеклянной подложке и спеченных без давления при 180°С (а), 200°С (б), 230°С (в) и 260°С (г) в атмосфере N_2 в течение 30 мин.

Этот вывод коррелирует с результатами, полученными на слоях, синтезированных из наночастиц серебра методом контактной печати (рис. 5, *д–е*) [11] и наночастиц меди методом трафаретной печати (рис.6, *г*) [12].

Заключение.

Электрически проводящие слои, формируемые методами прямой печати, используются в качестве токопроводящих дорожек, контактных площадок, обкладок плоскостных конденсаторов и могут являться частью многослойной структуры. Технологические режимы создания таких слоев влияют на структуру слоя, соответственно, и на его электрофизические и механические параметры. Моделирование агрегации наночастиц позволяет предсказать поведение частиц в процессе консолидации и ее результат, что определяет структуру формируемого слоя.

Результаты моделирования показывают, что в начальный момент агрегации частиц место соприкосновения имеет аморфную структуру. Более того, результаты моделирования показали, что распространение процесса агрегации на весь объём взаимопроникающих частиц приводит к разрушению кристаллической структуры и образованию неупорядоченного агрегата. Для гибких подложек слой с аморфной структурой более привлекателен, т.к. является механически более прочным.

Список литературы

1 Direct inkjet-patterning of energy efficient flexible electrochromics / G. Cai, X. Cheng, M. Layani, A. Wei, M. Tan, Sh. Li, A. Lee-Sie Eh, D. Gao, Sh. Magdassi, Po. See Lee // Nano Energy – Vol.49 – 2018. –p. 147-154.
2. Flexible and Printed Electronics for Smart Clothes / Yu Jiang, N. Zhu – Ch.11 – 2020 – 253-284.
3. Printed Textile-Based Electronic Devices / R. Torah, Y. Wei, Y. Li, K. Yang, S. Beeby, J. Tudor. – Handbook of Smart Textiles – 2015.
4. Гибкая печатная конформная электроника. Отечественные компетенции и электронные компоненты / Лучинин В.В., Бохов О.С., Афанасьев П.В., Мандрик И.В., Старцев В.А., Смирнов А.В., Никонова В.А. // Наноиндустрия – Т. 12 – 2019. – с.342-351.
5. Nanomaterials for 2D and 3D printing / Edited by S. Magdassi, A. Kamyshny – Wiley-VCH, 2017. – 353 p.
6. Fundamentals of Inkjet Printing. The Science of Inkjet and Droplets / Edited by S. D. Hoath – Wiley-VCH, 2016. – 473 p.
7. Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics / A. Kamyshny, J. Steinke, S. Magdassi // The Open Applied Physics Journal – Vol. 4 – 2011. – p.19 – 36.
8. An embedded-atom potential for the Cu-Ag system / P.L. Williams, Y. Mishin, and J.C. Hamilton // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering – 2006 – p.817-833.
9. Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations / Y. Mishin, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, A.F. Voter, J.D. Kress 2 // Physical Review B – 2001.
10. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers / X.W. Zhou, R.A. Johnson, H.N.G. Wadley // / Physical Review B – 2004.
11. Sintering and consolidation of silver nanoparticles printed on polyimide substrate films / S.Yoon, J. Lee, P. Lee, J. Nam, H. Jung, Y. Oh, T.Kim, Y. Lee // Macromolecular Research. – 17. – 2009. – p.568–574.
12. Ambient Aqueous-Phase Synthesis of Copper Nanoparticles and Nanopastes with Low-Temperature Sintering and Ultra-High Bonding Abilities / Y. Kamikoriyama, H. Imamura, A. Muramats // Scientific Reports. – 2019 – 9. p.899.

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА

Рябко А.А. Мошников В.А.

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

Аннотация. В работе представлены результаты развития атомно-молекулярного дизайна наноструктур оксида цинка, а также архитектоники нанообъектов на их основе. Представленные в работе структуры на основе остроконечных наностержней перспективны для газовой сенсорики таких газов, как CO_2. Структуры на основе 2D нанообъектов оксида цинка перспективны для использования в качестве нанополостей или пористых электродов. Представленные гибридные системы на основе наностержней оксида цинка и коллоидных квантовых точек могут использоваться для создания газовых сенсоров с оптической активацией газочувствительности.

Ключевые слова: атомно-молекулярный дизайн, оксид цинка, газовый сенсор, 0D, 1D, 2D

Введение

Развитие микро- и наноэлектроники от объемных материалов к пленочным слоям в настоящее время находится на пороге новых концепций по созданию нанообъектов с новыми уникальными свойствами. Прогресс технологии связан с развитием методов атомно-молекулярного дизайна и созданием элементной базы объектов 0D, 1D, 2D, 3D, а также фрактальной размерности. Далее из этих наноэлементов, а также их сочетаний формируется иерархические уровни и архитектоника нанообъектов в целом.

В современной научно-технической литературе много частных примеров получения наноэлементов заданной формы, степени кристалличности, размеров соизмеримых с характеристическими длинами для тех или иных физических явлений.

В этой работе нами использован многолетний опыт, накопленный в УНЛ «Наноматериалы» кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Основными свойствами нанообъектов, полученных с помощью специальных технологических операций сборки с учетом особенностей сил в наномире, были выбраны газочувствительность и фотокаталитическая активность. Это связано с традиционными исследованиями, проводимыми в лаборатории, по развитию газочувствительных и каталитических слоев для сенсорики нового поколения. Основным базовым материалом для создания исходных наноматериалов и конструкций на их основе был выбран оксид цинка, обладающий уникальным набором свойств. Оксид цинка, прямозонный полупроводник со значением ширины запрещенной зоны ~3.3 эВ, n- типа проводимости, обладает относительно высокой подвижностью электронов (на 2-3 порядка выше, чем в анатазе TiO_2), обладает пьезо- и пироэлектрическими свойствами, а также считается нетоксичным и биосовместимым материалом.

На рисунках 1, 2 приведены результаты по разработке в УНЛ «Наноматериалы» методов нанолитографии газочувствительных каналов на основе фрактальных нанообъектов (метод золь-гель технологии) [1,2], и фрактально-перколяционных газочувствительных каналов на основе ограненных наностержней (селективный низкотемпературный гидротермальный метод) [3,4]. Также к достижениям лаборатории следует отнести конструктивные особенности (архитектонику) супергазочувствительных

сенсоров (по изменению сопротивления при воздействии восстанавливающими газами в 200 000 и более раз при концентрациях газа близких к порогу перколяции) [5].

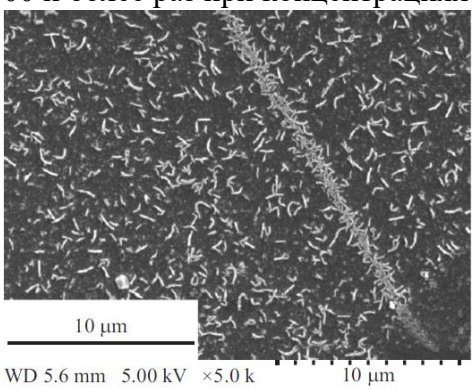


Рис. 1. Газочувствительный канал на основе фрактальных нанообъектов ZnO [1]

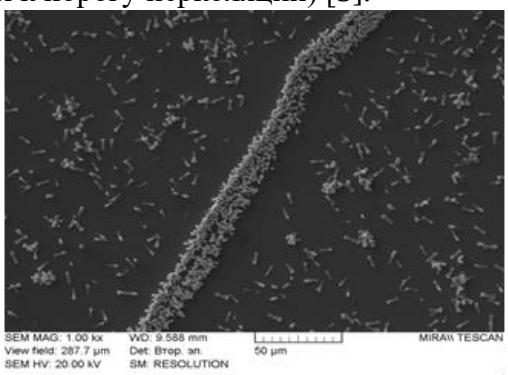


Рис. 2. Газочувствительный канал на основе ограненных наностержней ZnO [3]

Важность перехода к наноразмерным составлящим элементам очевидна при рассмотрении, например, свойств наностержней для газовой сенсорики. Вдоль стержня проводимость может быть достигнута достаточно высокой из-за высокого качества кристалла и отсутствия границ рассеяния, характерных для поликристаллических структур. Кроме того, если размеры сечения перпендикулярного к направлению главной оси стержня соизмеримы с характеристической длиной дебаевского экранирования, то при адсорбции в заряженной форме сенсибилизирующих молекул газа (кислорода) будет наблюдаться эффективная модуляция сечения канала проводимости. Это приводит к высокой чувствительности при адсорбции молекул восстанавливающих газов. Кроме того наноразмеры стержней обусловливают малые затраты энергии, достаточно высокое быстродействие и др. В работе [6] было показано, что газочувствительные слои в мультисенсорном исполнении обеспечивают селективную чувствительность к парам спиртов вплоть до снижения концентраций менее 1 ppm.

Эксперимент

В данной работе были продолжены и развиты методики получения как одиночных наностержней (рис. 3) так и остроконечных наностержней объеденных в сфероподобные агломераты (рис. 4). Архитектоника на основе таких конструкций представляет интерес для практического развития газочувствительных сенсоров слабополярных молекул (вблизи острий можно создавать высокие значения напряженности электрического поля и сильную поляризацию молекул). Также такие структуры могут быть использованы для анализа таких газов, как CO_2, которые в отличие от CO каталитически не реагируют с заряженной формой кислорода.

Для конструкций, работающих в режиме измерения импеданса, проведены исследования получения 2D наноструктур [7]. Такой дизайн перспективен для создания средств доставки лекарств в качестве добавления в мази наружного использования. Примером архитектоники комбинированного вида является структуры с первым иерархическим уровнем, сформированным микросферами (латекс), микрокапиллярами и др. Этот иерархический уровень образует мембрану, которая каталитически активируется путем нанесения поверхностных покрытий на структурообразующий элемент. Примером гетероструктур из наноэлементов различной размерности и разных материалов является прототип газочувствительного сенсора, работающего при комнатной температуре в

котором тепловое воздействие заменено облучением квантовых точек на наностержнях в видимой области спектра [8, 9].

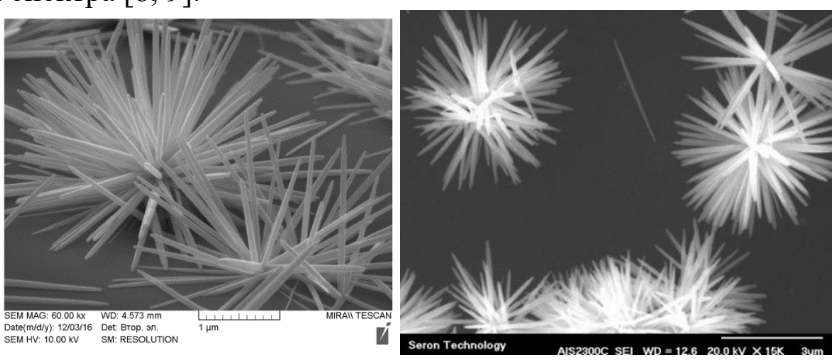


Рис. 4. Остроконечные наностержни ZnO, объедененные в сфероподобные агломераты

Также в работе был зарегистрирован эффект резкого увеличения проводимости наностержней оксида цинка (в 10^5 раз) при нанесении на их поверхность тонкого слоя оксида алюминия. Дебаевская длина экранирования тем больше, чем более высокое сопротивление полупроводникового материала. Поэтому эффекты нанесения слоев материалов с другим сродством к электрону могут быть более заметными по изменению сопротивления на тонких наностержнях с более низкой концентрацией носителей заряда (так как сильнее происходит модуляция сечения провода). Наносимый материал может не только захватывать электроны, но и обогащать стержень своими электронами. Тогда покрытие, состоящее из наноструктурированных слоев (совокупности наностержней) при условии полного покрытия наносимым материалом, будет существенно изменять первоначальное значение сопротивления. Таким методом является атомно-слоевого осаждения (ALD), что доказывают данные фотоэлектронной спектроскопии. Если слой оксида цинка имеет концентрацию носителей заряда значительно более высокую, например за счет легирования атомами алюминия, обедненный слой играет меньшую роль и эффект становится незаметен.

Заключение

Таким образом в настоящей работе приведены результаты по развитию нового научно-технического направления атомно-молекулярного дизайна исходных элементов, используемых в интегральных конструкциях сенсоров нового поколения.

Список литературы

1. Мошников В.А., Максимов А.И., Александрова О.А., Пронин И.А., Карманов А.А., Теруков Е.И., Якушова Н.Д., Аверин И.А., Бобков А.А., Пермяков Н.В. / Нанолитографическая самосборка коллоидных наночастиц // Письма в Журнал технической физики. 2016. Т. 42. № 18. С. 81-87.
2. Аверин И.А., Бобков А.А., Карманов А.А., Мошников В.С., Пронин И.А., Якушова Н.Д. / Способ изготовления газового сенсора с наноструктурой со сверхразвитой поверхностью и газовый сенсор на его основе // Патент на изобретение RU 2687869 C1, 16.05.2019. Заявка № 2018135479 от 09.10.2018.
3. Бобков А.А., Пронин И.А., Мошников В.А., Якушова Н.Д., Карманов А.А., Аверин И.А., Сомов П.А., Теруков Е.И. / Формирование литографических рисунков ограненными микрочастицами оксида цинка на кремниевой подложке // Письма в Журнал технической физики. 2018. Т. 44. № 15. С. 87-92.
4. Аверин И.А., Бобков А.А., Карманов А.А., Мошников В.А., Пронин И.А., Якушова Н.Д./ Способ получения нанолитографических рисунков с кристаллической структурой со сверхразвитой поверхностью // Патент на изобретение RU 2655651 C1, 29.05.2018. Заявка № 2017124723 от 12.07.2017.
5. Мошников В.А., Налимова С.С., Селезнев Б.И. / Газочувствительные слои на основе фрактально-перколяционных структур // ФТП. 2014. Т.48. Вып. 11. С. 1535 – 1539.

6. Bobkov A., Moshnikov V., Varezhnikov A., Plugin I., Fedorov F.S., Goffman V., Sysoev V., Trouillet V., Geckle U., Sommer M. / The multisensor array based on grown-on-chip zinc oxide nanorod network for selective discrimination of alcohol vapors at sub-ppm range // Sensors. 2019. Т. 19. № 19. С. 4265.
7. Рябко А.А., Максимов А.И., Мошников В.А. / Гидротермальный синтез для управляемой самосборки иерархических покрытий на основе оксида цинка с воспроизводимой формой наностержней // Вестник НовГУ. 2017. № 6 (104). С. 32-37.
8. Ryabko A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A., Nalimova S.S. / Synthesis of optosensitive structures based on zinc oxide // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Т. 993. № 1. С. 012024
9. Рябко А.А. / Система "наностержни оксида цинка и коллоидные квантовые точки" для солнечной энергетики // Вестник НовГУ. 2019. № 4 (116). С. 40-43.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕЖЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОМЕЖУТКАХ

В.А. Жуков, Н.С. Пщелко, А.С. Рябцев

Военная академия связи им. С.М. Буденного

Аннотация. В работе рассматриваются вопросы, связанные с влиянием дискретности распределения электрического заряда на величины напряженностей электрических полей и вызываемых ими пондеромоторных сил. Проведена количественная оценка расстояний между отдельными зарядами в случае реально используемых плотностей поверхностного заряда. Предложена количественная модель, позволяющая количественно оценить расстояния между электродами, при которых эффект от дискретности распределения заряда становится заметным. Расчеты показывают, что эти расстояния соответствуют микро- и нанометровому диапазону, а эффект увеличения силового действия поля может быть многократным.

Ключевые слова: электрическое поле, пондеромоторные силы, межэлектродный зазор, дискретность заряда

Двойной электрический слой (ДЭС) на контакте материалов играет большую роль не только в химических процессах, но и в адгезионных явлениях, благодаря электростатической составляющей адгезии. Роль этого фактора в явлениях адгезии, на наш взгляд, часто недооценивается. Действительно, как показано в [1-7], увеличение плотности электрического заряда на границе раздела под действием внешнего напряжения позволяет получить давление, вызванное электростатическими силами, на уровне, используемом при диффузионной сварке ($\approx 10^7$ Па), и добиться не только временного, но и постоянного соединения деталей. Роль ДЭС на границе раздела не может быть сведена только к созданию электростатических (пондеромоторных) сил. Например, известна способность ДЭС нейтрализовать зарождающиеся трещины, образовавшиеся в плоскости клеевого контакта и подверженные расширению под действием внешних воздействий (сил, термических и усадочных напряжений и т.д.) [3,7]. Это объясняется тем, что сила притяжения между противоположно заряженными пластинами двойного слоя убывает очень медленно, скорее, как функция времени, чем расстояния, в отличие от радикальных молекулярных сил. Таким образом, после кратковременного силового воздействия зародышевые трещины могут блокироваться под действием сил электростатического давления. Точно так же ДЭС повышает усталостную прочность клеевых контактов при периодических воздействиях.

Особенностью электростатических сил является то, что они становятся очень значительными только при малых расстояниях между электродами. Если мы говорим о

ДЭС, то его толщина обычно бывает наноразмерной. Увеличение напряженности электрического поля в ДЭС за счет использования внешнего источника напряжения приводит к появлению дополнительных зарядов на его границах. В этом случае, как будет показано ниже, расстояние между этими дополнительными зарядами (электронами) может быть не только сопоставимым, но и намного больше толщины ДЭС. При таком положении дел понятие «равномерно заряженная плоскость» явно теряет смысл, поскольку заряды на плоскости будут распределяться дискретно [7]. Понятно, что на больших расстояниях от такой заряженной плоскости поля отдельных (дискретных) зарядов усредняются и плоскость можно считать равномерно заряженной. Однако в данной работе нас будет интересовать случай малых межэлектродных зазоров.

Выясним, на каком расстоянии между плоскостями формула (1) не будет адекватно отражать реальную физическую ситуацию. В качестве примера рассмотрим равномерно заряженную плоскость с поверхностной плотностью заряда $\sigma = 10^{-4}$ Кл / м^2. Как известно, напряженность электрического поля, создаваемого в вакууме ($\varepsilon = 1$), будет равна

$$E = \frac{\sigma}{2\varepsilon_0 \varepsilon}. \quad (1)$$

Расчеты по (1) дают значение $E=\sigma/(2\varepsilon_0\varepsilon) = 5{,}65\cdot10^6$ В/м.

Именно такие и большие по порядку величины напряженности электрического поля используются для получения электроадгезионных соединений. Таким образом, количество элементарных зарядов $e = 1{,}6^{\bullet}\ 10^{-19}$Кл на 1 м^2 площади, что, очевидно, соответствует заданному значению напряженности электрического поля, равно

$$N = \frac{\sigma}{e}. \quad (2)$$

Расчеты по (2) дают значение $N=\sigma/e = 6{,}25\cdot10^{14}$ м$^{-2}$. Следовательно, среднее расстояние между ними равно

$$a = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (3)$$

Расчеты по (3) дают значение $a = \frac{1}{\sqrt{N}} = 4\cdot10^{-8}$м.

Таким образом, при расстоянии между плоскостями ДЭС, соответствующем порядку десятых долей микрона (т.е. микро- и наноразмеры), формула (1) может дать неверное значение. Именно указанные выше расстояния между зарядами используются в процессе получения электроадгезионных соединений, поскольку зазор между соединяемыми деталями в основном обусловлен шероховатостью соединяемых поверхностей, которые обычно обрабатываются не хуже, чем в 11 классе чистоты. Более того, в процессе получения электроадгезионные поверхности смыкаются между собой, и расстояние между ними уменьшается. Для справки отметим, что величина арифметического отклонения профиля шероховатой поверхности для изделий, обработанных 11 классом, составляет 0,08 мкм, а для изделий, обработанных 14 классом - 0,01 мкм.

Таким образом, при малых расстояниях между заряженными плоскостями следует учитывать дискретность распределения электрического заряда. Действительно, в экспериментах [3–5, 7] часто наблюдаются пондеромоторные силы, которые имеют гораздо большее значение, чем рассчитано на основе (1). Одна из причин этого, вероятно, - дискретное распределение заряда.

Учитывая, что силовое (пондеромоторное) действие электрического поля пропорционально квадрату напряженности электрического поля, влияние дискретности распределения заряда может в этом смысле быть очень значительным даже при относительно небольшом значении самого заряда. Следующий упрощенный расчет иллюстрирует эту идею. Рассмотрим ситуацию, когда заряды на электродах достаточно далеко друг от дру-

га, и поэтому можно предположить, что взаимодействие происходит только попарно между зарядами на противоположных электродах, рис.1.

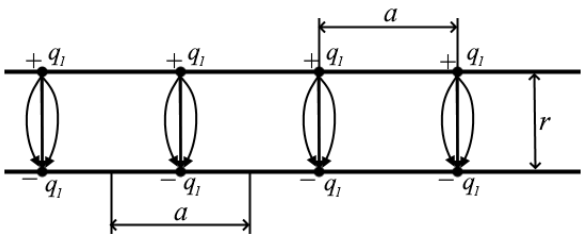


Рис. 5. Попарно взаимодействующие заряды $q_1 = e$, дискретно распределенные на электродах.

Рассчитаем для этого случая пондеромоторное давление, возникающее между электродами и вызывающее их притяжение:

$$p = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon E^2 , \tag{4}$$

где p - пондеромоторное давление, ε_0 - диэлектрическая проницаемость, ε - относительная диэлектрическая проницаемость материала между взаимодействующими слоями. В расчете учтем закон Кулона, а также тот факт, что для каждой пары притягивающих зарядов имеется площадь a^2 и $\sigma = \frac{q_1}{a^2}$ Тогда соответствующее давление $p_д$ для дискретного распределения заряда будет

$$p_д = \frac{q_1^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^2 a^2} . \tag{5}$$

Пондеромоторное давление $p_н$, которое возникает, когда одинаковое количество заряда равномерно распределено по электродам, можно определить на основании (1) и (4):

$$p_н = \frac{q_1^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon a^4} . \tag{6}$$

Выясним, насколько значительным может быть повышение давления из-за дискретности распределения зарядов при постоянном значении общего количества зарядов на электродах. Для этого рассмотрим отношение $p_д$ к $p_н$, которое мы обозначим через K. Из (5) и (6) получаем:

$$K = \frac{p_д}{p_н} = \frac{a^2}{2\pi r^2} . \tag{7}$$

Из (17) видно, что при достаточно малых r, т.е. при близком расположении электродов, мы получаем K>1, поэтому при малых межэлектродных зазорах эффект увеличения силового действия электрического поля будет наблюдаться по сравнению с классической моделью плоского конденсатора. Соответствующее критическое межэлектродное расстояние r_c, при котором начинает наблюдаться указанный эффект, можно рассчитать, приравняв (6) и (7).

$$r_c = \frac{a}{\sqrt{2\pi}}, \tag{8}$$

или с учетом того, что $\sigma = \frac{q_1}{a^2}$,

$$r_c = \sqrt{\frac{q_1}{2\pi\sigma}} . \tag{9}$$

В таблице 3 представлены данные расчета по (9).

Таблица 3.

Рассчитанные значения критических расстояний между электродами при различной плотности поверхностного заряда, при которых начинает наблюдаться эффект увеличения силового воздействия электрического поля по сравнению с классической моделью плоского конденсатора.

σ, Кл/м^2	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}
r_c, м	$1{,}596\cdot10^{-6}$	$1{,}596\cdot10^{-7}$	$1{,}596\cdot10^{-8}$	$1{,}596\cdot10^{-9}$

Полученные значения соответствуют нано- и микроразмеру межэлектродного зазора.

Оценим указанный эффект повышения давления. Для этого рассчитаем коэффициент K на основе (16) и (6).

$$K = \frac{p_д}{p_н} = \frac{q_1}{2\pi r^2 \sigma}. \quad (10)$$

Из того, что было рассмотрено, ясно, что расчет должен выполняться при значениях $r \leq r_c$. В качестве примера выберем значение $\sigma = 10^{-4}$ Кл / м^2, характерное для использования электрического поля (это значение, согласно (1), соответствует напряженности поля $\approx 10^7$В/м), а толщину межэлектродного зазора $r = 10^{-8}$м. При этом, как видно из таблицы 3, $r \leq r_c$. Тогда на основании (10) получаем $K = 2{,}55$.

Расчеты показывают, что рассматриваемый эффект при малых размерах межэлектродных промежутков (по сравнению с расстоянием между зарядами на них) может быть очень значительным и может приводить к увеличению давления на порядки. Следует, однако, отметить, что при нанометровых размерах межэлектродных промежутков могут наблюдаться различные квантовые явления (в первую очередь туннелирование), которые могут в определенной степени усложнять проявление указанного эффекта.

Список литературы

1. Афанасьев В.П., Чигирев Д.А., Пщелко Н.С., Сидорова Н.П. Влияние постоянного электрического поля на процесс осаждения тонких пленок платины методом ионно-плазменного распыления. Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. 2010. № 6. С. 59-65.

2. Нагорный В.С., Колодяжный Д.Ю., Марчуков Е.Ю., Федоров С.А., Пщелко Н.С. Способ повышения эффективности сгорания углеводородного топлива. Патент на изобретение RU 2562505 C2, 10.09.2015. Заявка № 2013156223/06 от 17.12.2013.

3. Пщелко Н.С. Электрофизические методы неразрушающего контроля и формирования металлодиэлектрических структур. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Санкт-Петербургский государственный горный университет. Санкт-Петербург, 2011

4. 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.

5. Пщелко Н.С., Стоянова Т.В. Влияние шероховатости поверхностей электроадгезионного контакта на его силовые характеристики. Цветные металлы. 2008. № 5. С. 51-57.

6. Pshchelko N.S., Sevryugina M.P. Modeling of physical and chemical processes of anodic bonding technology. Advanced Materials Research. 2014. V. 1040. P. 513-518.

7. Pshchelko N., Vodkailo E. Features of Electrostatic Fields and Their Force Action When Using Micro- and Nanosized Inter-Electrode Gaps/ Materials 2020, 13(24), 5669; https://doi.org/10.3390/ma13245669

АНАЛИЗ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

САЙФУЛИНА А.Р.

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

Аннотация. Рассматриваются свойства фуллеренов и фуллеренолов. Особое внимание уделяется композиционным материалам на основе пористого кремния, их свойствам и областям применения. Слои пористого кремния получены методом электрохимического травления.

Ключевые слова: фуллеренол, пористый кремний, композиционные материалы.

В настоящее время фуллерены и их производные являются перспективными материалами для научных и практических применений. К необычным свойствам, в первую очередь, относится геометрия самой молекулы. Благодаря высокой симметрии и энергии связи между атомами фуллерен обладает большой термической стабильностью. Так C_{60} сохраняет свою структуру вплоть до 1700 К в инертной среде и до 500 К в кислородосодержащей [1, 2]. Благодаря высоким значением сродства к электрону C_{60} является окислителям, способным принимать до 6 электронов. Стоит отметить, необычным является сочетание этого свойства с небольшим значением энергии ионизации, что говорит о том, что фуллерен одновременно может быть как акцептором, так и донором электронов [3].

Растворимость фуллерена (C_{60}) в воде ограничена, однако данную проблему позволяет решить создание производных фуллерена, содержащих различное количество гидроксильных групп, с общей химической формулой $C_{60}(OH)_n$. Наличие большого числа реакционных центров на поверхности фуллерена позволяет модифицировать его для создания соединений с уникальными свойствами [4].

Так использование фуллеренолов улучшает механические свойства и коррозионную стойкость материалов [5]. Также возможно их применение для фотокаталитических систем [6], оптических устройств [7] и селективной фильтрации [8].

Особенно актуальным является создание композиционных материалов (КМ) на основе фуллеренолов и пористого кремния (por-Si). [9, 10]. Так КМ «por-Si – углеродный материал» являются перспективными для создания фотолюминесцентных элементов [11-13], автоэмиссионных электродов [14], суперконденсаторов [15], анодов литий-ионных аккумуляторов [16], а также для синтеза электродов для солнечных концентраторов, основанных на явлении фотонно-усиленной термоэлектронной эмиссии и термоэлектронно-плазменных энергетических систем [17].

Пористый кремний как матричный материал обладает следующими преимуществами для использования в качестве основы для создания композиционных материалов: высокая развитость поверхности, высокая пористость, многообразие вариантов пористых текстур, зависимость фазового состава от технологических условий получения и возможность управления размерами и конфигурацией пор [18]. Создание композиционных материалов на основе por-Si позволяет расширить спектр его применений и получить улучшенные свойства исходных компонентов. Так в таблице 1 приведены КМ данного типа, их основные свойства и области применения.

Таблица 1

Свойства и применение композиционных материалов на основе пористого кремния

Композиционный материал	Основные используемые свойства	Применение
Por-Si + SnO_x	Чувствительность к химическим реагентам	Газовые сенсоры [19]
Por-Si + Ag	Бактерицидные, плазмонные	Биомедицина, плазмонные фильтры [20]
Por-Si + Fe_3O_4	Ферромагнитные	Адресная доставка лекарств [21]
Por-Si + Ni	Магнитные, магнитооптические, чувствительность к метану	Ячейки памяти, газовые сенсоры [22]
Por-Si + Pt	Каталитическая активность	Топливные элементы [23]
Por-Si + Co	Магнитооптические	Ячейки памяти [24]
Por-Si + ZnO	Усиление эмиссии белого света	Нанокомпозитный источник белого света [25]
Por-Si +лекарственные вещества	Контролируемое высвобождение ЛВ	Адресная доставка лекарств, биомедицина [26]
Por-Si + Fe, Co, Ni	Фотолюминисцения, чувствительность к водороду	Оптические и топливные элементы [27]

Для создания КМ на основе пористого кремния чаще всего используются следующие методы:

- Сухой синтез (например, химическое осаждение из паровой фазы);
- Методы контакта с жидкостью – импрегнация, химическое осаждение;
- Электрохимическое осаждение [28].

Таким образом, модифицирование поверхности пористого кремния различными компонентами, в том числе и фуллеренолами, считается актуальной задачей. Целью данной работы является получение и исследование композиционных углеродосодержащих материалов на основе пористого кремния.

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 КДБ 12 (100) (монокристаллический кремний, легированный бором, с удельным сопротивлением 12 Ом*см и с кристаллографической ориентацией (100) и КЭФ 4,5 (111) (монокристаллический кремний, легированный фосфором, с удельным сопротивлением 4,5 Ом*см и с кристаллографической ориентацией (111)). Пористый кремний получали методом электрохимического анодного травления в электролите на основе водно-спиртового раствора фтороводорода в гальваностатическом режиме. Полученный пористый кремния был покрыт скин-слоем. Для его удаления образцы выдерживались в водном растворе плавиковый кислоты и затем промывались в изопропиловом спирте. Для инкорпорирования образцов использовали метод импрегнации в водном растворе, содержащий металлсодержащие фуллеренолы. Полученные композиционные материалы характеризовались электрофизическими методами, а также с помощью растрового электронного и атомно-силового микроскопа. В работе обсуждаются полученные результаты с учетом влияния особенностей строения текстуры пористого кремния.

Автор выражает благодарность Ю.М. Спивак, доценту каф. МНЭ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», и В.А. Мошникову, проф. каф. МНЭ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», за научное руководство.

Список литературы

1. Сорокин В. С., Антипов Б. Л., Лазарева Н. П. С. Материалы и элементы электронной техники. Проводники, полупроводники, диэлектрики: учебник. Т. 1. 2-е изд., испр. СПб.: Издательство «Лань», 2015. 448 с
2. Александрова О. А., Алексеев Н. И., Алешин А. Н., Давыдов С. Ю., Матюшкин Л. Б., Мошников В. А.. Наночастицы, наносистемы и их применение. Углеродные и родственные слоистые материалы для современной наноэлектроники. Уфа : Аэтерна, 2016. 329 с.
3. Сидоров Л.Н. Бакминстерфуллерен, высшие фуллерены, их эндо- и фторпроизводные // ФТТ. 2002. Т. 44, вып. 3. С. 401-405.
4. Соколов В. И., Станкевич И. В. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // Усп. хим., 1993. Т. 62(5). 455–473
5. Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Semenov K. N., Acquah S. F., Chen B. Transport properties of cross-linked fullerenol–PVA membranes // Carbon. 2014. V. 76. P. 446 — 450
6. Bai W., Krishna V., Wang J., Moudgil B., Koopman B. Enhancement of nano titanium dioxide photocatalysis in transparent coatings by polyhydroxy fullerene // Appl. Catal., B: Environ., 2012. P. 125-128
7. Elim H.I., Ji W., Meng G.C. Nonlinear optics and optical limiting properties of multifunctional fullerenol/polymer composite // J. Nonlinear Optical Phys. & Mat. 2003. V. 12. № 2. P. 175 — 186.
8. Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Acquah S., Sokolova M. P., Toika M. Polyvinyl alcohol membrane modified by low –hydroxylated fullerenol C60(OH)12 // J. Mem. Sci. — 2015
9. Moshnikov V.A., Gracheva I., Lenshin A.S., Spivak Y.M., Anchkov M.G., Kuznetsov V.V. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications // J.Non-Cryst. Solids. 2012. 358. № 3. С. 590
10. Moshnikov V. A., Alexsandrova O. A., Gracheva I. E,. Alekseyev N. I, Kuznetsov V. V., Semenov K. N., Maraeva E. V. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes // J.Non-Cryst. Solids 2012. 358. № 2. P. 433-439
11. Pikulev V.B., Kuznetsov S.N., Saren A.A., Gardin Yu.E., Gurtov V.A. Energy transfer photoexcitation of porous silicon-fullerene anocomposite in oxygen-containing ambient // Tech. Phys. Lett, 2006. 32, P. 129–131.
12. Сресели О.М., Горячев Д.Н., Беляков Л.В., Вуль С.П, Захарова И.Б., Е.А. Алексеева Е.А. Влияние фуллерена на фотолюминесценцию пористого кремния // ФТП, 2004. Т. 38. вып. 1. С. 124-127.
13. Smerdov R.S., Mustafaev A.S., Spivak Y.M., Moshnikov V.A.Graphene and porous silicon structures for novel nanoelectronic systems // Topical Issues of Rational Use of Natural Resources - Proceedings Of The International Forum-Contest of Young Researchers, 2018. 2019. С. 439-447.
14. Smerdov R., Spivak Yu., Bizyaev I., Somov P., Gerasimov V., Mustafaev A., Moshnikov V. Advances in novel low-macroscopic field emission electrode design based on fullerene-doped porous silicon // Electronics (Switzerland). 2021. 10. № 1. P. 42.
15. Oakes L., Westover A., Mares J.W., Chatterjee S. et al. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors // Scientific Reports, 2013. P. 1-7.
16. Ge M., Fang X., Rong J., Zhou C. Review of porous silicon preparation and its application for lithium-ion battery anodes // Nanotechnology, 2013. V. 24. P. 422001-1-10.
17. Smerdov R.S., Mustafaev A.S., Soukhomlinov V.S., Spivak Y.M., Moshnikov V.A Nanostructured porous silicon and graphene-based materials for pete electrode synthesys // Proceedings of the 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus. 2019. 2019. P. 786-790
18. 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
19. Поворознюк С.Н., Росликов В.Е. Морфология и газовая чувствительность нанокомпозитов на основе пористого кремния и оксида олова, сформированных с использованием импульсных ионных пучков наносекундной длительности // Омский научный вестник. 2020. № 3 (170). С. 99-105
20. Портнова М.О., Спивак Ю.М., Мошников В.А. Дендритообразование при адсорбции лекарственных веществ из физиологического раствора пористым кремнием // Труды X Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению "Диагностика наноматериалов и наноструктур". Сборник трудов. 2018. С. 162-166.
21. Smerdov R.S., Spivak Yu.M. Gareev K. G. Pshchelko N.S,. Optical properties of nanostructured porous silicon dioxide magnetite colloids Smart Nanocomposites. 2017. 8. № 2. P. 311-314
22. Спивак Ю.М., Молчанов А.В., Панов М.Ф., Мошников В.А. Исследование оптических свойств никельсодержащих матриц на основе por-si, полученных электрохимическими методами // Наноструктурные материалы - 2014. Беларусь - Россия - Украина (НАНО-2014). Материалы IV Международной научной конференции (Минск, 7-10 октября 2014 г.). Минск, 2014. С. 220
23. Мошникова В.А., Терукова Е.И. Основы водородной энергетики (2-е издание). СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. С. 288

24. Виноградов А.Н., Ганьшина, В.С. Гущин Магнитооптические и магнитные свойства нанокомпозитов гранулированный кобальт—пористый кремний // Письма в ЖТФ. 2001, Т. 27, № 13. С. 84-89
25. Борисенко Л.В., Хмара А.Н., Колесников Д.А., Пилюк Е.А.. Исследование свойств тонких пленок ZnO, выращенных на подложках пористого Si / В.С. Захвалинский, // Вестник ТГУ- 2015. Т.20, вып.1, С.102-104.
26. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине Под ред. Шевченко В.Я., Киселев О.И., Соколов В.Н - СПб, Химия 2015.
27. Lenshin A. S., Seredin P. V., Minakov D. A., Kashkarov V. M., Agapov B. L., Domashevskaya E. P., Kononova I. E., Moshnikov V. A., Terebova N. S., and Shabanova I. N. Specific features of the sol-gel formation and optical properties of 3d metal/porous silicon composites // Semiconductors. - 2014. - V. 48, N. 4. - P. 551-555.
28. Chubenko E. Porous Silicon as Host and Template Material for Fabricating Composites and Hybrid Materials. In: Porous Silicon: Opto- and Microelectronic Applications. / Ed. by G. Korotcenkov. – Taylor and Francis Group. N.W., 2015. P. 182–200.

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ ИНДИКАТОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ АТОМНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

САМСОНОВ В.А., СПИВАК Ю.М.

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

Аннотация. Исследуются особенности локализации адсорбционных центров на поверхности пористого кремния путем их декорирования индикатором соответствующей кислотности по данным методик на основе атомно-силовой микроскопии. В качестве индикаторов были выбраны этиленгликоль (ЭГ), метил красный (МК), бромкреозол пурпурный (БКП) Пористый кремний n-типа проводимости двух серий (30 и 80 мА/см2) получен методом электрохимического анодирования. Исследования поверхности пористого кремния после выдержки в соответствующем индикаторе проводились методами атомной силовой микроскопии, латеральной силовой микроскопии, силовой спектроскопии. Был обнаружен уникальный характер распределения индикаторов на поверхности, были локализованы адсорбционные центры. Полученные результаты планируется использовать для разработки методики таргетированной доставки лекарственных средств.

Ключевые слова: пористый кремний, атомная силовая микроскопия, индикатор, латеральная силовая микроскопия, адсорбционные центры.

Введение

Атомная силовая микроскопия на сегодня является одним из основных методов исследования поверхности наноматериалов [1]. Помимо исследования морфологии образцов различные методы сканирующей зондовой микроскопии позволяют получить большое количество информации о поверхностных свойствах материалов. Метод латеральных сил, с помощью которого возможно различать области с различными коэффициентами трения, является весьма перспективным в контексте данной работы [2]. Таким образом, появляется возможность регистрировать сигнал различных фаз на поверхности материала. Основным объектом исследования в данной работе является пористый кремний, полученный при помощи метода электрохимического анодного растворения кремния [3,4]. Впоследствии поверхность пористого кремний была модифицирована различными индикаторами с целью изучения локализации адсорбционных центров на поверхности и изучена при помощи атомной и латеральной силовой микроскопии и силовой спектроскопии.

В настоящее время материалы с пористой структурой применяются для выполнения самых различных задач. Пористые материалы могут применяться в газовой сенсорике, в

катализе, альтернативной энергетике, для создания покрытий различного функционального назначения, в биотехнологиях. В медицине материалы с высокой пористостью могут применяться в качестве дисперсных транспортных носителей для таргетированной доставки лекарственных субстанций, в тераностике [5-7]. Для большинства вышеупомянутых применений очень важными являются характеристик поверхности, не только особенности морфологии, но и энергетические свойства поверхности, а также состав адсорбционных центров.

Существует большое количество работ [8-11] по изучению количественного распределения кислотно-основных центров на поверхности пористых материалов. В качестве основного метода в данных работах применяются спектрофотометрические методы адсорбции индикаторов из водной среды, что может дать исчерпывающее знание о концентрации химически активных областей и их кислотности. Принято считать, что кислотно-основные свойства поверхности определяются совокупностью центров Льюиса и Бренстеда основного и кислотного типа. Согласно совокупности представлений Бренстеда и Льюиса твердой кислотой может быть названо тело, способное отдавать протон или принимать электронную пару, а твердым основанием – тело, способное принимать протон или отдавать электронную пару. В наших предыдущих исследованиях было обнаружено, что на поверхности такого пористого материала, как пористый кремний, существует несколько типов адсорбционных центров, причем их состав зависит от условий получения пористого кремния (например, плотности тока анодирования) [12]. Обнаруженные центры включают в себя гидроксильные центры и центры, образованные депротонированными молекулами воды, адсорбированными на льюисовских кислотах и основаниях.

Суть спектрофотометрического метода исследования поверхности любого твердого тела, предложенного К. Танабе [10, 11], заключается в селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов. Метод является простым, доступным и количественным. При этом характер распределения адсорбционных центров, связь их со строением поверхности материала до сих пор не изучены. Связано это с тем, что расчет концентраций кислотно-основных центров происходит интегрально и заключается в спектрофотометрическом определении плотности растворов после погружения образцов. Тем не менее, для направленного создания заданного состава адсорбционных центров на поверхности пористого кремния необходимо установить взаимосвязь между технологическими условиями его получения, характеристиками поверхности и распределением адсорбционных центров на ней. Для этого необходима разработка методики, позволяющей определить не только состав адсорбционных центров, но и их локализацию на поверхности материала. Таким образом, целью данной работы является изучение локализации адсорбционных центров выбранного состава путем их декорирования индикаторами соответствующей кислотности методами атомно-силовой микроскопии.

Эксперимент

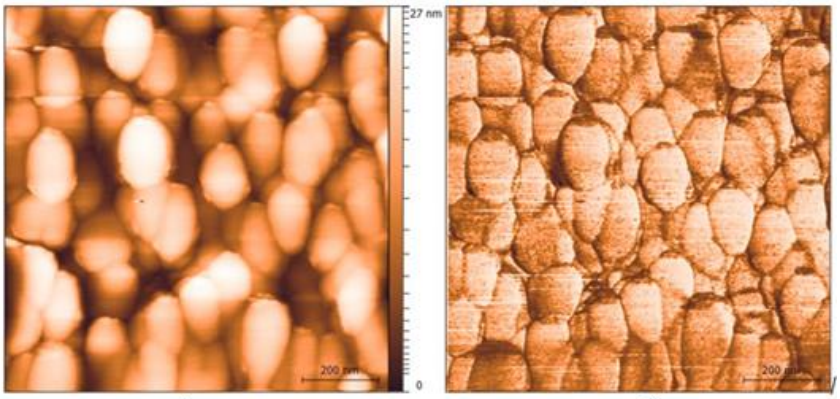
В данной работе была получена серия образцов пористого кремния с различными характеристиками текстуры методом анодного электрохимического травления пластин монокристаллического кремния. В качестве исходного материала применялись пластины кремния КЭФ-4,5. Время травления составляло 15 минут. В качестве регулируемого параметра травления использовалась плотность тока травления (30 мА/см^2, 80 мА/см^2). Различные плотности тока были использованы для получения известного набора адсорбционных центров, согласно нашим предыдущим исследованиям [12].

Раннее упоминалось, что индикатор выборочно адсорбируется на поверхность твердого тела в зависимости от распределения кислотно-основных центров. Образцы были функционализированы следующими индикаторами: этиленгликоль, бромкреозол пурпурный, метил красный в течение 72 часов. Далее образцы были подвергнуты просушке при нормальных условиях. Исследования проводились при помощи сканирующего зондового микроскопа NT-MDT Интегра. Наилучшее качестве изображений наблюдалось при использовании зондов марки CSG-01. Сканирование образцов методами атомной и латеральной микроскопии проводилось при прямом и обратном проходе, а скорость сканирования не превышала 15 мкм/с. Изображения были получены в различном масштабе. Режим сканирования был подобран таким образом для повышения достоверности измерений путем подбора оптимальных характеристик. Был произведен анализ кривых подвода-отвода силовой спектроскопии.

Результаты и обсуждение

Были получены и обработаны серии изображений для образцов пористого кремния с различной конфигурацией поверхности в комбинации с тремя индикаторами. На изображениях приведены рельеф и карта распределения латеральных сил немодифицированного пористого кремния (рис. 1) и пористого кремния с адсорбированным индикатором (рис. 2).

Полученные в ходе эксперимента данные свидетельствуют о различном характере распределения индикаторов на поверхности пористого кремния. Анализ изображений латеральной силовой микроскопии позволяет сделать вывод об однозначном присутствии индикатора ЭГ на адсорбционных центрах: контраст на изображении говорит о присутствии отличной от пористого кремния фазы, а противоположный по знаку сигнал латеральных сил исключает вероятность погрешности измерений. Аналогичным образом был произведен анализ рельефа и карт распределения латеральных сил на образцах с более и менее выраженной морфологией поверхности.



а) б)

Рисунок 1 – а) Рельеф поверхности por-Si, полученного при плотности тока 80 мА/см^2 без индикатора, б) карта распределения латеральных сил. в)

Таким образом, характер распределения индикатора МК на всех образцах отличается делокализованностью; адсорбционные центры - предположительно имеют размер сопоставимый с размером зерна пористого кремния (порядка 100 нм). Индикатор БКП распределяется равномерно по всей по поверхности пористой матрицы. Индикатор ЭГ обладает наибольшей кислотностью по сравнению с другими использованными индикаторами и локализуется достаточно значительными по площади областями (порядка

2 мкм). Также наблюдаются различия в характере адсорбции индикаторов в зависимости от условий получения пористого кремния.

Также был произведен анализ кривых силовой спектроскопии. Был сделан вывод о более высоких значениях адгезионных сил в области осаждения индикаторов.

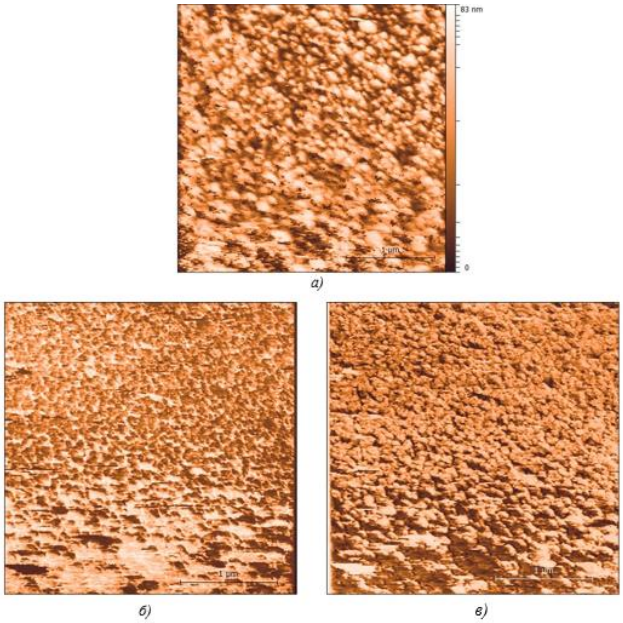


Рисунок 2 – а) Рельеф поверхности por-Si, полученного при плотности тока 80 мА/см^2 с адсорбированным ЭГ, б) Карта распределения латеральных сил при прямом проходе, в) карта распределения латеральных сил при обратном проходе

Заключение

Методами сканирующей зондовой микроскопии были исследованы образцы пористого кремния с различной морфологией после осаждения на поверхности индикаторов с различной кислотности. По анализу полученных изображений рельефа, карт распределения латеральных сил и кривых подвода-отвода силовой спектроскопии можно предположить, что в зависимости от кислотности используемого индикатора отличается характер распределения индикатора. Также можно предположить, что это связано с наличием на поверхности адсорбционных центров с различными свойствами. Также были сделаны выводы о локализации подобных центров на поверхности пористого кремния, что позволяет в будущем управлять процессами модификации поверхности пористых материалов и с большей прецизионностью управлять импрегнацией необходимых материалов.

Список литературы

1) Мошников В. А., Спивак Ю. М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики: Учеб. пособие //СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ. – 2009. – Т. 80. – С. 12.

2) Метод латеральных сил, https://www.ntmdt-si.ru/resources/spm-principles/atomic-force-microscopy/contact-afm/lateral-force-imaging (дата обращения 08.04.2021)

3) Травкин, П. Г., Соколова, Е. Н., Спивак, Ю. М., & Мошников, В. А. (2012). Электрохимическая ячейка для получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников.

4) Спивак Ю. М., Нигмадзянова Н. Р. Получение пористого кремния для применения в адресной доставке лекарств //Молодой ученый. – 2014. – №. 10. – С. 208-212.

5) Salonen J. et al. Mesoporous silicon in drug delivery applications //Journal of pharmaceutical sciences. – 2008. – Т. 97. – №. 2. – С. 632-653.

6) Tsai C. H. et al. Surfactant-assisted controlled release of hydrophobic drugs using anionic surfactant templated mesoporous silica nanoparticles //Biomaterials. – 2011. – Т. 32. – №. 26. – С. 6234-6244.

7) Шевченко В. Я. и др. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине. – 2015. – тут по хорошему, нужно тогда уж трех редакторов указывать Киселев, Соколов, Шевченко
8) Tsyganova T. A., Mjakin S. V., Kostyreva T. G. The content of the adsorption centers of high-silica porous glasses //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1527. – №. 1. – С. 012044.
9) Karpova S. S. et al. Surface functional composition and sensor properties of ZnO, Fe 2 O 3, and ZnFe 2 O 4 //Semiconductors. – 2013. – Т. 47. – №. 3. – С. 392-395.Semiconductors. 2013. Т. 47. № 3. С. 392-395.
10) Tanabe K. et al. New solid acids and bases: their catalytic properties. – Elsevier, 1990.
11) Сычев М. М. и др. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. – 2016.
12) Spivak Y. M. et al. Surface functionality features of porous silicon prepared and treated in different conditions //Journal of Nanomaterials. – 2016. – Т. 2016.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЛЕКАРСТВЕННЫМИ СУБСТАНЦИЯМИ

Скипин И.В.

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

Аннотация. Наночастицы (НЧ) пористого кремния (por-Si), чрезвычайно перспективны в широком спектре направлений. Одно из преимуществ кремния – биодоступноть, которая позволяет применять его в медицине, фармакологии и в том числе в качестве дисперсных транспортных наносистем (наноконтейнеров) для адресной доставки лекарственных препаратов. Главным элементом работы является изучение процентной загрузки наноконтейнера, принципов захвата лекарственного препарата НЧ por-Si. Также важную роль играют параметры высвобождения лекарственной субстанции из наноконтейнера для оценки возможности пролонгированного действия.

Ключевые слова: пористый кремний, наноконтейнеры, адресная доставка лекарственных веществ

Одним из важнейших направлений нанотехнологий для медицины является разработка наноконтейнеров для адресной доставки лекарств. Приоритет отдается биодеградируемым и биосвместимым материалам, так как к ним предъявляются жесткие требования: в составе не должно быть токсичных веществ, частицы должны обладать определенным «временем жизни», чтобы доставить лекарственное вещество (ЛВ) в необходимое пространство, материал должен выводиться из организма или полностью деградировать [1]. Пористый кремний (pSi) является один из таких материалов. Изменяя технологические условия получения нанокотейнера, можно варьировать в достаточно широком диапазоне геометрические характеристики структуры пор и состав поверхности. Как следствие это позволяет управлять эффективностью загрузки ЛВ, а также контролировать эффект пролонгирования. Данная работа нацелена на исследование влияния параметров наноконтенеров на загрузку и высвобождение ЛВ.

Частицы пористого pSi были широко изучены для их потенциального биомедицинского применения, особенно в области доставки ЛВ[1, 5, 8]. Технология получения НЧ pSi подробно описана в [2, 3, 7]. В таблице 1 приведены примеры загрузки в пористую матрицу кремния, также указаны сведения по высвобождению препаратов.

В работе коллег из Мексики pSi рассматривается как перспективный материал в вакцинологии [4]. В наноконтейнеры из термически окисленного pSi был загружен пептид RAGEp. Для всех проведенных экспериментов средние значения μg(RAGEp)/mg(pSi) значительно увеличивались в течение первых двух часов исследования, достигая плато в

последующие моменты времени, линейная концентрационно-зависимая адсорбция наблюдалась в диапазоне 25-60 мкг, в то время как насыщение наблюдалось при количестве пептида выше 60 мкг. Низкомолекулярный вес RAGEp гарантирует, что пептид способен проникать в полости pSi, в то время как его положительный заряд обеспечивает электростатическое взаимодействие с отрицательно заряженной поверхностью pSi. Резкое изменение ДП RAGEp/pSi (+2 мВ), указывает на электростатические или ионно-дипольные взаимодействия между пептидом и поверхностью НЧ. При этом более высокие значения процентной загрузки (30-38%) были достигнуты, когда начальное количество RAGEp составляло ≤60 мкг. В данном случае можно предположить, что адсорбция ЛВ происходит за счет электростатических сил или ионно–дипольных сил [8]. Кроме того, адсорбция RAGEp, предположительно, зависит от исходного количества пептида.

Таблица 1.

Наноконтейнер Материал и параметры	Лекарственное вещество	Методика загрузки лекарственной субстанции	Пролонгированный эффект	Ссылки
pSi (КДБ-(100)) Размер частиц: 3 ± 1 мкм Толщина ~400 нм . Средний размер пор 40 нм . Форма частиц: неправильная плоская дискообразная Пористость - 70%. Величина дзета-потенциала(ДП): -33 мВ	Пептид для продвинутых конечных продуктов гликирования (RAGE)	Замешивание 100 мкг PSiP в 250 мкл раствора фосфатного буферного раствора (PBS) (pH = 7,4), T=6 °C. При постоянном перемешивании. Эффективность: 30-38%		[4]
(a) pSi-ozone-APTES (b)pSi-dodecene-air plasma-APTES, (c) pSi-dodecene-air plasma-APTES-2 wt% poly(HPAm-co-BPAm Цилиндрические поры со средний размер пор 15 нм и глубину 1 мкм	Камптотецин	Физическая адсорбция препарата во внутренние стенки пор	Особенность всплеска высвобождения препарата из образцов pSi-ozone-APTES наблюдалась в течение первых 0,5 ч. С увеличением диспергирования в растворе PBS концентрация препарата начала снижаться и достигла равновесия в течение 4 часов	[6]
(a) TOPSi (b) THCPSi Частицы сферически-круглой формы. Средние размеры частиц, измеренные для TOPSi и THCPSi, составили около 170,8 ± 47,4 и 144,8 ± 27,3 нм соответственно. а) Удельная площадь поверхности 172 м^2/г. Объем пор 0,63 см^3/г. Средний диаметр пор 14,7 нм. ДП: -35,6 ± 0,9 мВ б) удельная площадь поверхности составляла 210 м^2/г. Объем пор составлял 0,56 см^3/г. Средний диаметр пор составлял 10,7 нм. ДП -32,1 ± 2,7 мВ	Маломолекулярный гидрофобный противовоспалительный препарат индометацин (IMC) и высокомолекулярный гидрофильный человеческий пептид - тирозин тирозин 3-36 (PYY3-36). А также двойная загрузка IMC и PYY3-36.	Последовательно погружали в раствор этанола IMC, а затем в водный раствор PYY3-36. Эффективность: 1)*TOPSi-IMC* 22.4 ± 0.3% 2)*TOPSi-PYY* 20.2 ± 1.2% 3)*TOPSi-IMC-PYY* PYY:15.0 ± 0.1% IMC:13.7 ± 0.4% 4)*THCPSi-IMC* 28.5 ± 0.1% 5)*THCPSi-PYY* 26.2 ± 0.7% 6)*THCPSi-IMC-PYY* PYY: 18.4±0.8% IMC: 16.8±0.8%	Никаких очевидных различий в скорости высвобождения IMC от НЧ THCPSi и TOPSi не наблюдалось, что указывает на то, что скорость высвобождения IMC не зависела от свойств поверхности PSi. В отличие от этого, скорость высвобождения PYY3-36 из THCPSi всегда была медленнее, чем у TOPSi. Скорости высвобождения IMC и PYY3-36 из совместно загруженных PSi были быстрее, чем соответствующие одиночные ЛВ при исследуемых значениях pH, как 7,4, так и 5,5.	[7]

Исследование [6] иллюстрирует загрузку камптотецина в pSi с функционализированной аминосиланом поверхностью (силанизирована APTES) и гидрофобным покрытием (термически гидросилилированы 1-додеценом). Были изучены три типа образцов: (a) pSi-ozone-APTES, (b) pSi-dodecene-air plasma-APTES, (c) pSi-dodecene-air plasma-APTES-2 wt% poly(HPAm-co-BPAm). Загрузка ЛВ происходила по одному и тому же принципу: путем введения НЧ в раствор с CPT при комнатной температуре в темноте в течение 2 ч. Замечено что, гидрофобная поверхности приводит к увеличению (в данном случае удвоению) нагрузочной способности CPT. Всплеск высвобождения препарата CPT из образцов pSi-ozone-APTES наблюдался в течение первых 0,5 ч, это может быть объяснено низкой сшиваемостью CPT и pSi и быстрой диффузией из пор. С увеличением диспергирования CPT в буферном растворе концентрация CPT начала снижаться и достигла равновесия в течение 4 часов. Кинетика высвобождения из образцов pSi-dodecene-air plasma-APTES была значительно медленнее и показала устойчивое высвобождение в течение 17 часов, хотя всплеск высвобождения 41,9% все еще был обнаружен в течение первых получаса, что указывает на то, что молекулы CPT более склонны удерживаться в гидрофобных каналах pSi. После 17 ч среднее количество CPT, высвобожденного из плазмы pSi-dodecene-air, составило 76,2%. Образы с полимерным слоем показали разрывное высвобождение всего 12,2% в течение 0,5 ч, за которым последовало более медленное и длительное высвобождение захваченного порами CPT. Это было ожидаемо, поскольку данный тип НЧ с обильными гидроксильными группами могли образовывать водородные связи с водой, создавая таким образом плотно связанный гидратационный слой, который мог замедлять высвобождение ЛВ, усиливая эффект гидрофобности внутренних поверхностей пор pSi.

Dongfei Liu, Luis M. Bimbo, Ermei Mäkilä и другие оценивали потенциал НЧ pSi для загрузки, как отдельно так и одновременно, гидрофобного препарата индометацина (IMC) и гидрофильного человеческого пептида YY3-36 (PYY3-36) [7]. В качестве носителей были использованы частицы pSi с двумя различными химическими свойствами поверхности, термически окисленными-pSi (TOPSi) и термически гидрокарбонизированными-pSi (THCPSi). Частицы pSi диспергировали в водном растворе ЛВ при комнатной температуре. Для двойной загрузки pSi последовательно погружали в раствор этанола-IMC, а затем в водный раствор PYY3-36, степень лекарственной нагрузки (ЛН) можно наблюдать в таблице 1. Независимо от загруженного ЛВ, степень загрузки для THCPSi всегда была выше, чем для соответствующих TOPSi. Кроме того, степень загрузки отдельных молекул препарата была ниже при двойной загрузке, чем при одиночной загрузке препарата. Различия в степени загрузки между TOPSi и THCPSi могут быть объяснены их различной интенсивностью электростатического притяжения и гидрофобных сил по отношению к полезным нагрузкам в результате различной химии поверхности и гидрофобности pSi. Полученная более низкая степень загрузки IMC в процедуре двойной загрузки ЛВ может быть объяснена более поздней загрузкой PYY3-36, что может привести к незначительному высвобождению IMC из pSi. Что касается PYY3-36, ранее адсорбированный IMC в мельчайшие мезопористые каналы могло предотвратить диффузию PYY3-36 в поры. С другой стороны, общая степень загрузки с двойной ЛН была выше, чем у с одной ЛН. Это, вероятно, можно объяснить неполностью заполненными порами pSi после загрузки IMC, кроме того, PYY3-36 также может адсорбироваться на внешней поверхности загруженных IMC pSi посредством гидрофобных взаимодействий между гидрофобными частями PYY3-36 и поверхностью частиц, даже если все поры были заполнены или заблокированы IMC. Никаких очевидных различий в скорости высвобождения IMC для THCPSi и TOPSi не наблюдалось, что указывает на то, что скорость высвобождения IMC не зависела от

свойств поверхности НЧ. В отличие от этого скорость высвобождения PYY3-36 из THCPSi всегда была медленнее, чем у TOPSi. Более быстрая диффузия и высвобождение PYY3-36 из TOPSi может быть объяснена их более гидрофильной поверхностью и лучшей смачиваемостью. Более того, более гидрофобные свойства THCPSi могут привести к замедлению смачиваемости поверхности и, таким образом, замедлению высвобождения PYY3-36 [9]. Интересно, что скорости высвобождения IMC и PYY3-36 из совместно загруженных pSi были быстрее, чем соответствующие одиночные ЛВ. Более высокая скорость высвобождения IMC в моделях с двойной загрузкой ЛВ может быть объяснена более высокой гидрофильностью поверхности, вносимой гидрофильным PYY3-36, что может увеличить смачивание частиц и, таким образом, ускорить высвобождение IMC. Различия, наблюдаемые при высвобождении PYY3-36 из pSi с двойной и одиночной нагрузкой, могут быть объяснены наличием загруженного IMC. Для двойной ЛН малые молекулы IMC быстрее диффундировали из пор, чем большие молекулы PYY3-36, однако более быстрая диффузия IMC, по-видимому, также индуцировала более быструю диффузию/десорбцию молекул PYY3-36 из пор/поверхности pSi. В целом, совместно загруженные IMC и PYY3-36, по-видимому, взаимодействовали друг с другом и, таким образом, это обеспечивало более быстрое высвобождение препарата для каждого препарата.

В данный момент активно изучаются особенности инкорпорирования ЛВ в пористую матрицу при вариации условий импрегнации пористого кремния лекарственной субстанцией на примере препаратов для лечения заболеваний кишечника, заболеваний сердца, рака и множества других заболеваний. Исследуются зависимости высвобождения ЛВ из пористой матрицы в зависимости от химического состава молекул лекарства и условий их загрузки.

Автор выражает благодарность Спивак Ю.М., доценту каф. МНЭ СПбГЭТУ "ЛЭТИ", за руководство над научной работой.

Список литературы

1. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине / Под ред. В.Я. Шевченко, О.И. Киселева, В.Н. Соколова. СПб.: Химиздат, 2015.
2. Ю.М. Спивак, А.О. Белорус, А.А Паневин и др.// Пористый кремний как наноматериал для дисперсных транспортных систем направленной лекарственной доставки ко внутреннему уху// Журнал технической физики, 2018, том 88, вып. 9 // DOI: 10.21883/0000000000
3. Ю. М. Спивак, К. А. Беспалова, А. О. Белорус, А. А. Паневин и др.// Способ получения и пример лекарственной функционализации поверхности наночастиц пористого кремния // Биотехносфера. 2017. № 3(51)
4. Gabriela Navarro-Tovar, Denisse Rocha-García, Alejandra Wong-Arce, Gabriela Palestino, and Sergio Rosales-Mendoza// Mesoporous Silicon Particles Favor the Induction of Long-Lived Humoral Responses in Mice to a Peptide-Based Vaccine// Materials (Basel). 2018// doi: 10.3390/ma11071083
5. H.A. Santos, L.M. Bimbo, V.P. Lehto, A.J. Airaksinen, J. Salonen, J. Hirvonen, Multifunctional porous silicon for therapeutic drug delivery and imaging, Curr. Drug Discov. Technol. 8 (2011) 228–249 8. De-XiangZhang, ChiakiYoshikawa, NicholasG.Welch// Spatially Controlled Surface Modifcation of Porous Silicon for Sustained Drug Delivery Applications// Nature Scientific Reports.2019//
6. Dongfei Liu, Luis M. Bimbo, Ermei Mäkilä and others// Co-delivery of a hydrophobic small molecule and a hydrophilic peptide by porous silicon nanoparticles// 2013 Elsevier// https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2013.05.036
7. Kaasalainen M, Mäkilä E, Riikonen J, Kovalainen M, Järvinen K, Herzig KH, Lehto VP, Salonen J// Effect of isotonic solutions and peptide adsorption on zeta potential of porous silicon nanoparticle drug delivery formulations// nt J Pharm. 2012 Jul 15; 431(1-2):230-6
8. E.J. Anglin, L.Y. Cheng, W.R. Freeman, M.J. Sailor, Porous silicon in drug delivery devices and materials, Adv. Drug Deliv. Rev. 60 (2008) 1266–1277.
9. M. Kovalainen, J. Monkare, E. Makila, J. Salonen, V.P. Lehto, K.H. Herzig, K. Jarvinen, Mesoporous silicon (PSi) for sustained peptide delivery: effect of PSi microparticle surface chemistry on peptide YY3-36 release, Pharm. Res. 29 (2012) 837–846.

РАЗРАБОТКА АВТОЭМИССИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ НОВОГО ТИПА ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫХ СИСТЕМ

Смердов Р.С.[1], Спивак Ю.М.[2], Мустафаев А.С.[1]

[1]*Санкт-Петербургский горный университет*

[2]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»*

Аннотация. В работе представлены механизмы увеличения разрешающей способности метода спектроскопии характеристических потерь энергии электронов. Установлено, что несмотря на значительный прогресс, связанный с применением датчиков прямого считывания, фундаментальным ограничением дальнейшего увеличения разрешающей способности систем спектроскопии характеристических потерь является дисперсия электронов источника по энергии. Предложен новый тип источников электронов со сниженной дисперсией по энергии.

Ключевые слова: энергетическая разрешающая способность, пик нулевых потерь, дисперсия электронов, пористый кремний, автоэлектронная эмиссия, низкопороговый катод

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (РНФ) № 21-19-00139.

Введение

На сегодняшний день одним из наиболее перспективных методов локального электронно-зондового микроанализа является спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (EELS) в системах просвечивающей электронной микроскопии (TEM). EELS является мощным инструментом для характеристики веществ и материалов, предоставляя данные об элементном составе, типе химических связей, оптических свойствах и колебательных модах с высоким пространственным разрешением.

Если принять во внимание ограничения традиционного рентгеноспектрального микроанализа, становится ясно, что размер исследуемой области определяется областью рассеяния электронов и при типичных ускоряющих напряжениях 20-30 кВ составляет несколько микрометров [1]. С увеличением плотности потока электронов и достижением технического параметра энергетической стабильности стало возможным использовать характеристические потери энергии электронов. При этом электроны, испытывающие неупругие потери, практически не изменяют свою траекторию. Это дает возможность, используя высокую степень фокусировки электронного пучка, исследовать состав наноинтерфейсов даже на границе зерен, что чрезвычайно важно для металловедения.

Разрешающая способность систем спектроскопии EEL

Чтобы определить значение энергетического разрешения EEL-системы, необходимо исключить влияние непрерывной функции собственных потерь образца E_{LF}. В самом общем виде результирующий спектр характеристических потерь энергии электронов R представляет собой выражение следующего вида (1):

$$R = E_{LF} * \left(E_S * LSF \right) = E_{LF} * ZLP \,, \qquad (1)$$

где E_{LF} подвергается операции свертки с функцией распределения эмиттированных электронов источника по энергии (E_S), а затем – с функцией распределения линии детектора (LSF) [2]. В случае если отсутствует неупругое рассеяние электронного зонда, функция собственных потерь образца E_{LF} вырождается до дельта-функции, а выражение в скобках (E_s*LSF) оказывается измеряемым экспериментально с учетом влияния детектора пиком нулевых потерь энергии электронов (ZLP). В свою очередь, именно ширина ZLP на полувысоте (FWHM) служит мерой энергетического разрешения любой EEL-системы.

Таким образом, снижение FWHM ZLP однозначно определяет соответствующее увеличение разрешающей способности.

Так, в исследовании [2] применение датчиков прямого детектирования позволило сократить полуширину пика нулевых потерь более чем на 66 %. Тем не менее, основным фактором, на фундаментальном уровне ограничивающим возможность дальнейшего увеличения разрешения, является ширина энергетического распределения (дисперсия) электронов источника по энергии, а использование датчиков прямого считывания лишь позволяет приблизиться к физическому пределу для EELS метода.

Согласно результатам [3], дисперсия электронов источника линейно зависит от экстракционного напряжения конкретной автоэмиссионной пушки. Увеличение экстракционного напряжения V_e приводит к пропорциональному росту ZLP FWHM (Таблица 1).

Тем не менее, резкое снижение значений силы тока в электронном зонде, вызванное уменьшением V_e, приводит к невозможности проведения исследований спектра основных потерь и тонкой структуры вблизи края поглощения. В таком случае, как картирование элементного состава, так и анализ фаз на границе нанозерен оказываются невозможны, а сфера применения системы с подобной автоэмиссионной пушкой оказывается ограничена областью низких (плазмонных) потерь.

Для устранения данного недостатка совместно с научно-исследовательской лабораторией СПбПУ «Самоорганизующиеся высокотемпературные наноструктуры», ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН и специалистами TESCAN CIS нами был разработан, синтезирован и исследован прототип автоэмиссионного катода нового типа [4] на основе композиционного материала на базе функционализированного углеродными наноструктурами пористого кремния, использующий явление низкопороговой эмиссии электронов [5, 6].

Таблица 1

Зависимость FWHM электронной пушки с холодным катодом от порогового напряжения

Экстракционное напряжение V_e, (кВ)	Ток электронного зонда, пА	FWHM ZLP, эВ
3.8	8.5	0.23
4.9	130	0.28
5.0	300	0.30

Согласно результатам серии экспериментальных и теоретических исследований структуры, морфологии и свойств матрицы из пористого кремния [7, 8], а также полученных функционализированных и эмиссионных слоев [9, 10] было установлено, что прототип низкопорогового катода по своим характеристикам (в том числе величине пороговой напряженности поля, плотности тока и ширине энергетического спектра электронов [4]) не уступает (а в ряде случаев и превосходит) как современные, так и перспективные аналоги.

Для описания зависимости регистрируемых параметров от физических процессов была предложена информационная модель явления низкопороговой эмиссии, основанная на теории двухэлектронных локализованных состояний с отрицательной корреляционной энергией Хаббарда [4], позволяющая оценить ряд важнейших характеристик прототипа, в том числе высоту потенциального барьера для электронов, а также значения локальной величины приповерхностной напряженности поля.

Заключение

В данной статье мы проанализировали существующие и перспективные методы увеличения разрешающей способности существующих систем электронно-зондового микроанализа. Хотя датчики прямого детектирования могут значительно повысить параметры системы за счет обеспечения более низкой дисперсии пика нулевых потерь, а также более высокого отношения сигнал/шум, на сегодняшний день основным ограничивающим разрешение фактором является дисперсия электронов источника по энергии. Разработанные электродные материалы на базе функционализированного углеродными наноструктурами пористого кремния заданной морфологии и прототипы источников электронов на их основе предоставляют возможность преодолеть эти недостатки и, таким образом, добиться значительного увеличения энергетического разрешения, особенно при работе с низкими концентрациями химических элементов.

Список литературы

1. Egerton R.F. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. Boston: Springer, 2011. 491 p.
2. Direct Detection Electron Energy-Loss Spectroscopy: A Method to Push the Limits of Resolution and Sensitivity / J.L. Hart, A.C. Lang, A.C. Leff, P. Longo, C. Trevor, R.D. Twesten, M.L. Taheri // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. P. 1–14. DOI: 10.1038/s41598-017-07709-4.
3. 0.23 eV energy resolution obtained using a cold field-emission gun and a streak imaging technique / K. Kimoto, K. Ishizuka, T. Asaka, T. Nagai, Y. Matsui // Micron. 2005. Vol. 36.P. 465–469.
4. Advances in Novel Low-Macroscopic Field Emission Electrode Design Based on Fullerene-Doped Porous Silicon / R. Smerdov, Y. Spivak, I. Bizyaev, P. Somov, V. Gerasimov, A. Mustafaev, V. Moshnikov // Electronics (Switzerland). 2021. Vol. 10. P. 1–13. https://doi.org/10.3390/electronics1001004.
5. Теория и модельные представления о низкопороговой эмиссии из углеродных и композиционных наноструктур / Р.С. Смердов, В.А. Мошников, Ю.М. Спивак // Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика, диагностика / под общ. ред. В.А. Мошникова, А. И. Максимова. – СПб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020. – Гл. 3. – С. 72–133.
6. Низкопороговая полевая эмиссия из углеродных структур / Г.Н. Фурсей, М.А. Поляков, Н.Т. Баграев, И.И. Закиров, А.В. Нащекин, В.Н. Бочаров // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 9. С. 28–39.
7. The characterisation of nanostructured porous silicon/silver layers via Raman spectroscopy / R.S. Smerdov, Y.M. Spivak, V.S. Levitsky, V.A. Moshnikov // Journal of Physics Conference Series. 2017. Vol. 1038. P. 012064-1–012064-4.
8. Surface Functionality Features of Porous Silicon Prepared and Treated in Different Conditions / Yu. M. Spivak, S. V. Mjakin, V. A. Moshnikov, M. F. Panov, A. O. Belorus, A. A. Bobkov // Journal of Nanomaterials. 2016. Vol. 2016. P. 1–8. DOI: 10.1155/2016/2629582
9. Smerdov R.S. Composite porous silicon materials for emission electrode synthesis [Text] // Proceedings of the 2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech. 2019. 2019. P. 201–204.
10. Smerdov R.S. The Investigation of a Novel Field Emission Cathode Prototype for Electron Microscopy Methods of Monitoring the Environment, Substances, Materials and Products [Text] / R.S. Smerdov, Yu. M. Spivak, I. S. Bizyaev // Proceedings of the 2020 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech. 2020. 9243983. P. 212–215.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И ФОНОННЫХ СВОЙСТ ГРАФЕНА МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Сысоев Е.И.[1, 2], Арсентьев М.Ю.[2]

[1]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5*

[2]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2*

Аннотация. В данной работе приведены исследования электронных и фононных свойств графена методом компьютерного моделирования. Расчеты проводились методами DFT и DFPT, после чего происходило сравнение полученных значений как с расчетными, так и с экспериментальными данными, имеющимся в литературе. Результатами расчета являются рассчитанная зонная структура и фононная дисперсия графена, вид которых полностью согласуется с другими работами.

Ключевые слова: графен, Quantum Espresso, зонная структура, фононная дисперсия.

Введение

В последние годы резко возрастает популярность методов квантовой химии [1]. В первую очередь это связано с активным развитием компьютерного моделирования на фоне роста вычислительных мощностей. Во-вторых, методология квантовой химии совершенствуется, и если раньше моделирование носило количественный характер, то сейчас широко используется для создания перспективных материалов и прогнозирования их свойств [2]. Кроме этого, компьютерное моделирование дешевле и в большинстве случаев менее трудоемкое, чем проведение реальных экспериментов.

Вычислительные эксперименты, представляющие из себя решение задачи из «первых принципов» (*Ab initio*), во многом подобны физическим исследованиям. Требуется планировка эксперимента, моделирование объекта исследования, промежуточные и контрольные испытания, обработка и интерпретация данных.

На сегодняшний день количество программных пактов, поддерживающих методы квантовой химии, составляет несколько десятков. Quantum Espresso входит в пятерку самых популярных программ *Ab initio*, он основан на теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT), плоских волнах (Plane Wave, PW) и методе псевдопотенциала [3]. Цель работы – исследование электронных и фононных свойств графена и сравнение полученных расчетов с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Параметры вычислений

Оптимизация. Ячейка графена была получена путем модификации ячейки графита [4] с последующей релаксацией структуры (Рис. 1a). Значение параметра *c* составляло 20 Å, для того чтобы нивелировать взаимодействие между соседними ячейками. Обменно-корреляционный член задавался в обобщенной градиентной форме (Generalized Gradient Approximation, GGA), параметризованной функционалом Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Зонная структура. Промежуточные вычисления показали, что результат сходится данными, имеющимися в литературе [5,6] в случае, если интегрировании по зоне Бриллюэна (Рис. 1b) выполнять с набором k-точек Монхорста-Пака 8x8x1 и выше. В случае менее точной сетки наблюдается смещение уровней в область положительных значений энергии. В соответствии с симметрией графена были выделены 3 точки высокой

симметрии вдоль которых изучалась зонная структура и фононная дисперсия [7]. Значение энергии обрезания плоских волн составляло 272 эВ. Критерий сходимости по рассчитанным значениям полной энергии и сил, действующих на атомы, составлял 10^{-4} эВ и 10^{-3} эВ/Å соответственно.

Фононная дисперсия. Для расчета фононных мод сетка k-точек Монхорста-Пака была увеличена до 16x16x1, чтобы повысить точность получаемого результата. В работе использовался метод теории функционала возмущенной плотности (Density-Functional Perturbation Theory, DFPT), который требует высокого порога самосогласования 10^{-14}. Интегрирование по зоне Бриллюэна аппроксимируется гауссовым размытием для самосогласованного расчета.

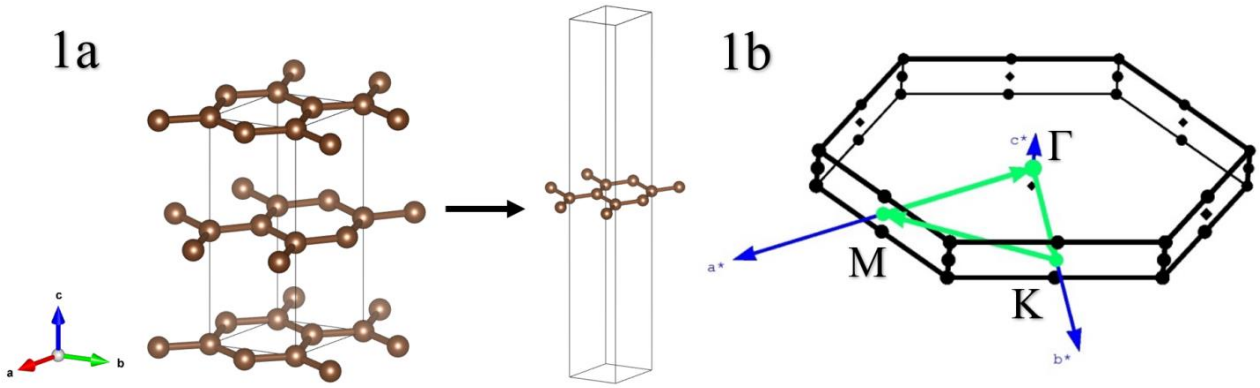


Рис. 1. a: Ячейка графита (слева) и графена (справа); b: Зона Бриллюэна гексагональной ячейки графена с отмеченными точками высокой симметрии.

Результаты и их обсуждение

Графен имеет двумерную решетку, состоящую из углеродных шестиугольников. Для него характерна sp^2-гибридизация, что хорошо согласуется с полученным результатом прогнозируемой плотности состояния (Рис. 2b). Зонная структура графена, представленная на рисунке 2a, демонстрирует вырождение валентной зоны и зоны проводимости в K точке. Таким образом, графен обладает нулевой запрещенной зоной и относится к классу полупроводниковых материалов.

Рисунок 3 иллюстрирует дисперсию фононов, включая все шесть фононных мод, возникающих в графене. Каждую моду колебаний можно разделить на акустические (A) и оптические (O) фононы, характеризующиеся синфазными колебаниями атомов решетки и колебаниями соседних атомов решетки в противофазе. Кроме того, различают продольные (L), поперечные (T) и изгибные (Z) фононы. Для акустических фононов характерны моды, соответствующие условию $\omega_{k=0} = 0$, характеризующиеся линейным законом дисперсии при малых волновых векторах. Оптические фононы характеризуются колебаниями атомов, при которых центр тяжести элементарной ячейки неподвижен в диапазоне малых волновых векторов, и для них характерны высокие частоты.

В результате проделанной работы получены спектры с использованием методики, которая позволяет прогнозировать спектры и связанные с ними экспериментальные свойства двумерных материалов. Была рассчитана зонная структура материала и его фононная дисперсия. Анализ полученных данных в сравнении с другими источниками [5,8] указывает на достоверность и высокую точность результатов.

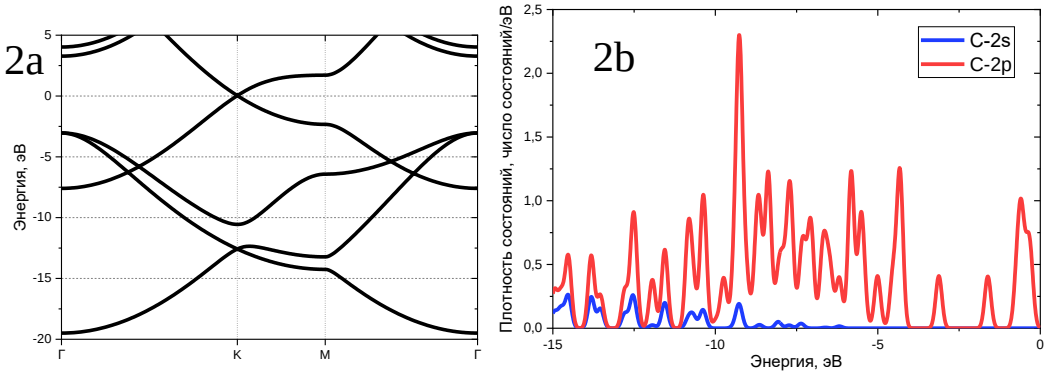


Рис. 2. a: Зонная структура графена; b: Прогнозируемая плотность состояний.

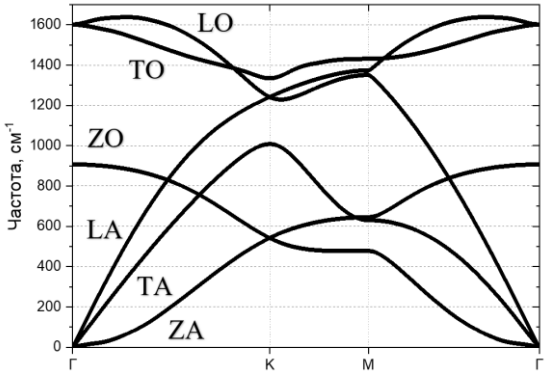


Рис. 3. Фононный спектр графена.

Оптимизация структуры и разработка методики моделирования фононного спектра двумерных материалов выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10171). Исследование электронных свойств графена, расчёт зонной структуры и прогнозируемой плотности состояния выполнены в рамках Госзадания ИХС РАН (номер госрегистрации темы АААА-А19-119022290092-5).

Список литературы

1. Haunschild, R., Barth, A. & French, B. A comprehensive analysis of the history of DFT based on the bibliometric method RPYS. J Cheminform 11, 72 (2019).
2. Mitsutoshi N., Hiroyuki F. Highly accurate prediction of material optical properties based on density functional theory. Comp. Mat. Science, 172, 109315 (2020).
3. P. Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F. F. Ruffino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru, S. Baroni. Quantum ESPRESSO toward the exascale. The J. of Chem. Phys. 152, 154105 (2020).
4. Hassel, O., Mark, H. Über die Kristallstruktur des Graphits. Z. Physik 25, 317–337 (1924).
5. J. Marquina, C. Power, J. González and J. Broto. Ab Initio Study of the Electronic and Vibrational Properties of 1-nm-Diameter Single-Walled Nanotubes. Advances in Mat. Phys. and Chem., Vol. 3 No. 2, 2013, pp. 178-184.
6. Katsnelson, M. The electronic structure of ideal graphene. In The Physics of Graphene. Cambridge: Cambridge University Press. 1-23 (2020)
7. Wahyu Setyawan, Stefano Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. Computational Materials Science, 49, 299-312 (2010).
8. Xiaokun Gu and Ronggui Yang. First-principles prediction of phononic thermal conductivity of silicene: A comparison with graphene. J. of Applied Physics 117, 025102 (2015).
9. НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОСИСТЕМЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ Часть II Углеродные и родственные слоистые материалы для современной наноэлектроники / под ред. В.А. Мошникова, О.А. Александровой // Авторы: Александрова О.А., Алексеев Н.И., Алешин А.Н., Давыдов С.Ю., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А.- Уфа: АЭТЕРНА , 2016, 330 с.
10. М. Ю. Арсентьев, П. А. Тихонов, М. В. Калинина. Исследование адсорбции нанокластеров TiO на поверхности монослойного TiS_2 методом ab initio с использованием алгоритмов случайного поиска структуры // Физика и химия стекла. – 2019. – Т. 45, № 4. – С. 389-391.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАКСИМАЛЬНОГО РАССТОЯНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ В ПРОСТРАНСТВЕ, ВЛИЯЮЩЕГО НА ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ КОПЛАНАРНОЙ ЛИНИИ ПЕРЕДАЧИ

Тестов И.О., Кириллов О.С.

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

Аннотация. Исследовано изменение частотной зависимости коэффициента передачи при различном расстоянии между поверхностями образца и измерительной ячейки. Установлено расстояние, при котором металлический образец не оказывает влияния на прохождение электромагнитной волны. В результате исследований установлена минимальная толщина образца, которую необходимо обеспечить для измерений при помощи копланарной линией передачи в частотном диапазоне от 50 МГц до 2 ГГц.

Ключевые слова: электромагнитная волна, электромагнитное поле, копланарная линия передачи, коэффициент передачи

Проектирование и создание различных электротехнических устройств, работающих в условиях воздействия на них электромагнитного поля, приводит к необходимости использования материалов с известными электрофизическими свойствами. Одно из таких свойств связано с взаимодействием материала с электромагнитной волной (ЭМВ), которое численно может быть охарактеризовано коэффициентом передачи S_{21}. Определить значения S_{21} можно при исследовании материалов различными методами, которые можно разделить на методы измерения в свободном пространстве и использующие различные линии передачи. Методы свободного пространства являются достаточно дорогостоящими, что связано с необходимостью использования безэховых камер. К наиболее удобным методам, позволяющие проводить измерения в ограниченных диапазонах частот, можно отнести такие, в которых используются коаксиальные, копланарные линии передачи (далее КЛП), измерительные рупоры и др. Достаточно чувствительным методом является метод, основанный на использовании копланарной линии передачи. Относительная погрешность измерений составляет не более 5%. Метод позволяет проводить измерения в частотном диапазоне от 50 МГц до 2 ГГц.

При прохождении ЭМВ по КЛП силовые линии электрического поля проходят через центральный проводник и замыкаются на экран по воздуху и через диэлектрическую подложку (рисунок 1).

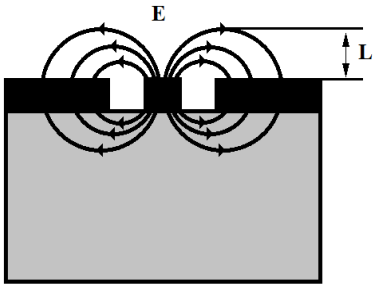


Рис. 1. Направление напряженности электрического поля при прохождении ЭМВ по копланарной линии передачи

При проведении измерений образец устанавливается на КЛП. В этом случае важное практическое значение имеет значение L, определяющее максимальное расстояние

распространения электромагнитного поля в пространстве, влияющего на проведение измерений. Оценить значение L можно путем внесения в область распространения поля E металлического образца. Постепенно увеличивая расстояние между образцом и КЛП, необходимо установить значение L, при котором измеряемое значение S_{21} практически не будет отличаться от значений, получаемых при «пустой» ячейке.

Глубина проникновения электромагнитной волны в материал может быть определена по формуле:

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho_v}{\pi f \mu_0 \mu}}, \qquad (1)$$

где f – частота ЭМВ;

$\mu_0 = 4\pi\ 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная;

μ – относительная магнитная проницаемость вещества;

ρ_v – удельное объемное сопротивление [1].

Экспериментальные исследования КЛП удобно проводить, используя в качестве металлического образца немагнитный металл, имеющий малое значение ρ_v, например медь. Используя формулу (1), можно получить частотную зависимость глубины проникновения электромагнитной волны в образец, изготовленный из меди (рисунок 2).

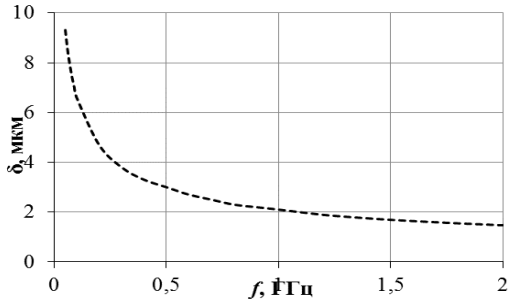


Рис. 2. Зависимость глубины проникновения от частоты для образца, изготовленного из меди

Полученные результаты показывают, что толщина меди должна быть более 9,3 мкм. При проведении исследования использовался образец, изготовленный из фольгированного стеклотекстолита марки СФ-1-50Г, с толщиной медного слоя 50 мкм. [2].

Таблица 1

Расстояние от поверхности образца до КЛП

№ п/п	*Расстояние, мкм*	*Прим.*
1	*6*	-
2	*20*	-
3	*50*	-
4	*98*	-
5	*190*	-
6	*340*	-
7	*550*	-
8	*1650*	-
9	-	*Без образца*

Последовательно изменяя расстояние от поверхности образца до КЛП (таблица 1), были получены частотные зависимости S_{21}, приведенные на рисунке 3.

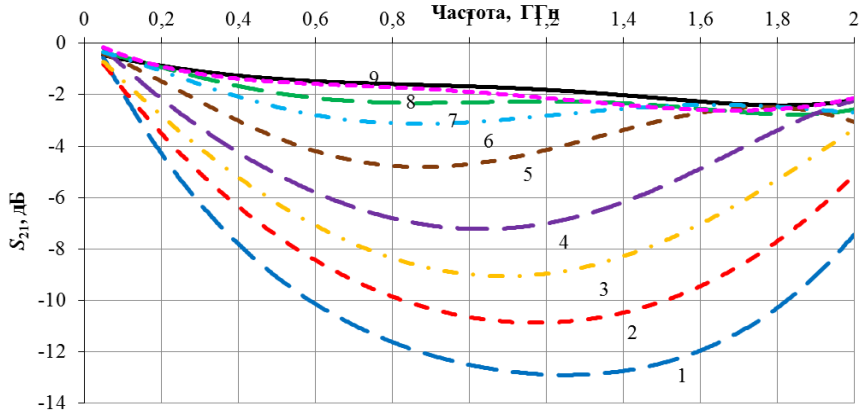
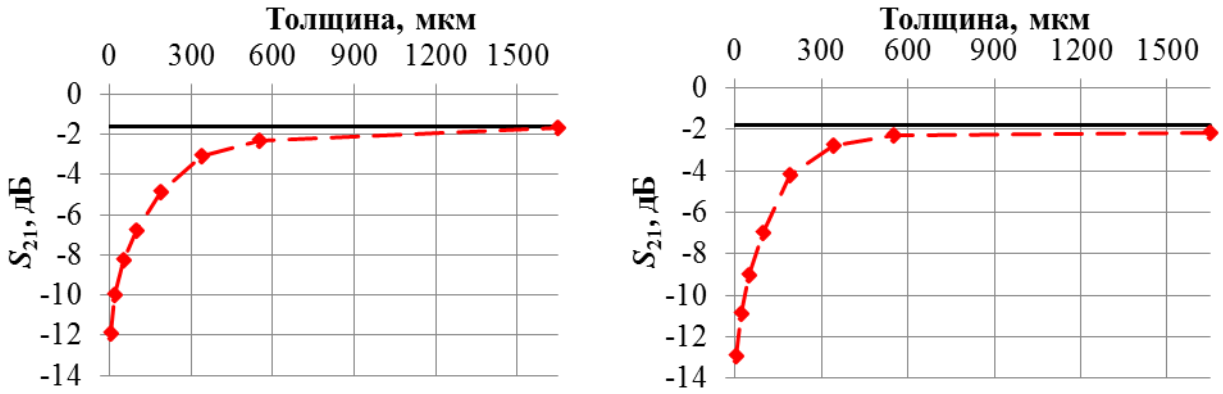


Рис. 3. Частотная зависимость S_{21} при изменении расстояния между поверхностью образца и КЛП, нумерация по таблице 1



а *б*

Рис. 4. Зависимости S_{21} от толщины: а – на частоте 0,8 ГГц, б – на частоте 1,2 ГГц

Результаты исследований показывают, что при минимальном расстоянии до металлического образца минимальное значение S_{21} наблюдается при частоте 1,2 ГГц. Постепенное увеличение расстояния между поверхностью образца и КЛП приводит к тому, что область максимальной чувствительности ячейки смещается к центральной частоте 0,8 ГГц. Для этих частот были построены зависимости S_{21} от толщины, приведенные на рисунке 4.

Заключение

Зависимости, приведенные на рисунке 4, показывают, что отклонение значения коэффициента S_{21} не более чем на 10% обеспечивается на расстоянии 1650 мкм между поверхностью образца и КЛП. Это расстояние можно принять за минимальную толщину, которую должен иметь образец при проведении исследований при помощи КЛП.

Список литературы

1. Шапиро Д.Н. Электромагнитное экранирование. Долгопрудный, 2010. с. 21.
2. ГОСТ 10316-78-1979. Межгосударственный стандарт. Гетинакс и стеклотекстолит фольгированные. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2005.

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ITO КОНТАКТОВ И СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ЖК-МЕЗОФАЗЫ

Тойкка А.С.[1,2,3], Гладышева И.А [1,2,3], Ломова Л.С. [1,2,3], Каманина Н.В. [1,2,3]

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

[2]*Лаборатория Фотофизики сред с нанообъектами, АО «ГОИ им. С.И. Вавилова»*

[3]*Отдел Перспективных Разработок, НИЦ – Курчатовский Институт «ПИЯФ»*

Аннотация. В текущей работе рассматривается модификация электроптических свойств прозрачных контактов и мезофазы в нематических жидкокристаллических (ЖК) ячейках. Структурирование контактов на основе оксидов индия и олова (ITO) осуществлялось методом лазерного ориентированного осаждения (LOD) многостенных углеродных нанотрубок (УНТ). Показаны изменения фоторефрактивных свойств прозрачных контактов и их корреляции с параметрами осаждения УНТ для решения задач оптического просветления функциональных материалов и приборов на их основе. Для сенсибилизации ЖК-мезофазы использовались нанотрубки дисульфида вольфрама WS_2. Установлена корреляция вводимого сенсибилизатора с изменением показателя преломления ЖК-композиций.

Ключевые слова: структурирование поверхности ITO, УНТ, сенсибилизация ЖК, WS_2 нанотрубки

Введение

Нематические жидкие кристаллы — это уникальная мезофаза вещества, которая сочетает в себе свойства текучести, вязкости, а также проявление эффекта двулучепреломления. ЖК-диполи могут ориентироваться под действием внешнего воздействия (световых, акустических, магнитных, тепловых и электрических полей). В этой работе рассматриваются ЖК ячейки, работающие на основе эффекта Фредерикса, который связан с ориентированием ЖК-диполей вдоль направления электрического поля. С учётом этого и анизотропии показателя преломления, удается конструировать ЖК ячейки, которые могут использоваться в качестве пространственно-временных модуляторов света (ПВМС), электрооптических модуляторов (ЭОМ), оптических ограничителей и др. [1-3]; данные устройства используются в дисплейной технике, голографии и в системах коррекции оптических сигналов.

Значительное количество научных групп занимается модифицированием свойств ЖК ячеек с целью улучшения эксплуатационных характеристик и расширения их области применения [4-7]. Мы исследуем влияние наноструктур УНТ и WS_2 на спектральные и рефрактивные свойства ITO плёнок, соответственно. Отметим, что оптические свойства ЖК композитов связаны с быстродействием их переключения. Исходя из минимума функционала свободной энергии НЖК (теория Озеена-Франка) для *T*- деформации (конфигурация *twisted nematic*) и «изотропной» аппроксимации в формуле, удается оценить значения времён включения ячейки и сопоставить их с экспериментальными значениями:

$$t_{\text{вкл}} = \frac{\eta d^2}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon U^2 - \pi^2 K} \quad (1)$$

В приведенном выражении η – эффективный коэффициент вязкости, d – толщина ЖК слоя, $\Delta\varepsilon$ – диэлектрическая анизотропия, U – прикладываемая разность потенциалов к ЖК слою, K – эффективный модуль упругости. Таким образом, одним из методов улучшения быстродействия ЖК ячеек является увеличение диэлектрической анизотропии мезофазы, которая определяется, в том числе, локальной поляризуемостью среды. Для этой задачи в

данной работе используются нанотрубки WS_2. Следует обратить внимание на необходимость соблюдения компромисса между быстродействием и величиной оптического пропускания, поскольку допирующие наночастицы также являются центрами оптического поглощения. Динамические характеристики ЖК ячеек также зависят от начального положения диполей ЖК. В связи с этим, на практике формируются ориентирующие слои на основе органических соединений и окислов, как правило, высокоомных (PI, PVA и др.) Наш подход заключается в вертикальном осаждении УНТ на поверхность ITO. В этом случае модифицированное покрытие одновременно выполняет функции покрытия и ориентирующего слоя, т.к. размеры сформированных пиков на 1-2 порядка выше по сравнению с размерами молекул ЖК порядка 15 ангстрем [8-9].

Независимо друг от друга в мезофазе ЖК и на поверхности прозрачных ITO контактов могут быть получены ряд преимуществ. При этом одним из важнейших технологических этапом является согласование описанных слоёв по показателю преломления в конструкции ЖК ячейки, который рассматривается в текущей работе. Управляемая перестройка рефрактивных свойств позволяет найти условия минимума потерь на отражения.

Методика эксперимента

Для модификации свойств ITO были задействованы УНТ №704121 с диаметром 0,7-1,1 нм из каталога фирмы Aldrich Co. ITO пленки и УНТ наносились методом лазерного ориентированного осаждения [10]. Использовалось излучение *p*-поляризации на длине волны 10,6 мкм (CO_2 лазер) с мощностью 30 Вт. Оптическая была согласована с управляющей сеткой, напряженность поля которой для разных образцов составляла 100, 200 и 600 В/см, соответственно. Для дополнительного структурирования поверхности использовалась обработка поверхностной электромагнитной волной (ПЭВ), которая индуцировалась после лазерной абляции пучка CO_2 маркера с плотностью излучения ~30 кВт/см^2, частотой модуляции 1 кГц и скоростью обработки 100 мм/с.

После диагностики контактов, конструировались ячейки с толщиной ЖК слоя d=10 мкм в TN (*twisted nematic*) конфигурации. В качестве ЖК-структуры была задействована смесь 4-пентил-4-бифенилкарбоннитрил (98%) из каталога фирмы Aldrich. Сенсибилизатором выступали нанотрубки WS_2, которые были синтезированы и подробно исследованы в группе профессора *Reshef Tenne* [11]. Рассматривались композиты с содержанием WS_2 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 wt. %.

Диагностика рельефа модифицированной ITO поверхности производилась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, NT-MDT Solver Next) в полуконтактном режиме. Область сканирования 20×20 мкм и $f_{скан}$= 1 Гц. Для измерения эффективного показателя преломления использовался эллипсометр J.A. Woollam M-2000RCE. Для статистической обработки результатов измерение для каждого образца по апертуре диаметру 15 мм было измерено 26 точек, которые были ранжированы по величине СКО. Для образцов были отобраны и усреднены 5 зависимостей с наименьшим СКО.

Результаты экспериментов и обсуждения

При вертикальном осаждении наблюдаются кластеры УНТ с высотой до 100 нм (рис.1а). В этом случае модифицированные контакты могут выполнять роль ориентирующей поверхности для молекул ЖК с размерами порядка 1,5 нм. На АСМ профиле можно обнаружить впадины, которые расположены на расстояниях кратным длине волны 10,6 мкм (рис. 1б). Это обусловлено вторичной абляцией ПЭВ [12]. Для

чистоты эксперимента, параметры маркера были подобраны так, чтобы ПЭВ незначительно сглаживала поверхность плёнок без изменения фоторефрактивных свойств.

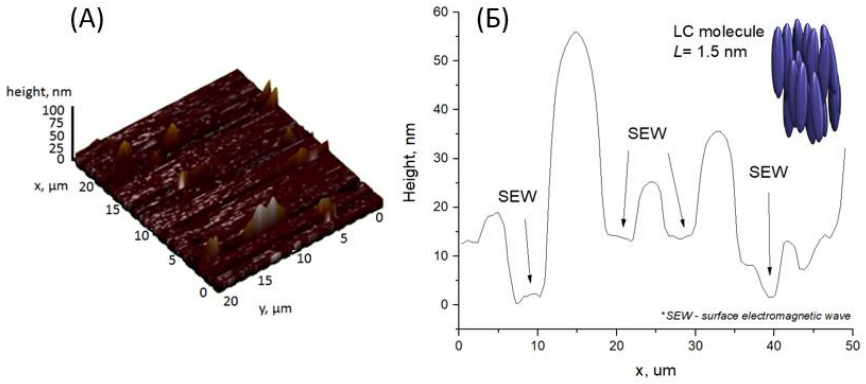
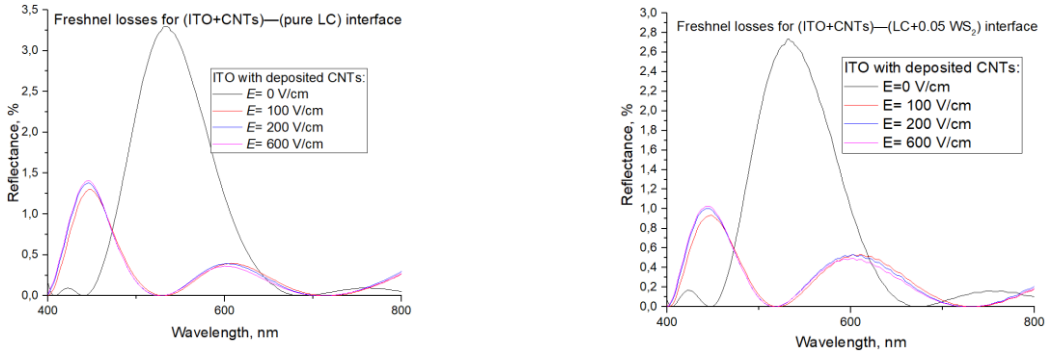


Рис. 1. АСМ профили ITO плёнок с осажденным УНТ: (а) 3D и (б) 1D



(а) (б)

Рис. 2. Потери на отражение на границе раздела: (а) модифицированное ITO – чистый ЖК; (б) модифицированное ITO – сенсибилизированный ЖК

При использовании разной величины управляющего поля в процессе осаждения УНТ, скорость пролёта частиц меняется, следовательно, можно управлять глубиной проникновения частиц, что влияет на эффективный показатель преломления плёнок. Это вызывает большой практический интерес, поскольку удаётся подбирать минимум потерь на отражения в заданном спектральном интервале под ЖК среду (рис.2).

Исходя из полученных спектральных зависимостей видно, что при осаждении УНТ в отсутствие управляющего поля, потери на отражение превышают 1,5% в диапазонах 485-590 нм (рис.2а) и 490-580 нм (рис.2б). Однако, когда скорость пролёта частиц увеличивается полем, то улучшается сцепление нанотрубок с поверхностью ITO и эффект просветления реализуется более эффективно. Отметим, что для концентраций WS_2 0.1, 0.3 и 0.5 wt.% наблюдается аналогичный характер зависимостей, как для концентрации 0.05 WT%, однако абсолютные отражение увеличивается на 0.2-0.8% в зависимости от длины волны. Это может быть связано с комплексообразованием.

Заключение

Исходя из полученных результатов в текущей работе, с учётом предыдущих работ по исследованию влияния УНТ на ITO плёнки и нанотрубок WS_2 на ЖК [8-10], можно сделать следующие выводы:

1). Во избежание высокого уровня оптических потерь, при конструировании ЖК ячеек необходимо согласовывать по показателю преломления ITO плёнки и ЖК-мезофазу.

2). Углеродные нанотрубки оказывают больший просветляющий эффект в видимом диапазоне при использовании дополнительного электрического поля (рис.2). При рассмотрении образцов в видимом диапазоне, максимальный уровень отражения на границе раздела ITO-ЖК составляет не более 3,5% (в отсутствие поля) и не более 1,5 % (при наличии электрического поля).

3). При увеличении концентрации WS_2-сенсибилизатора, очертания спектральной зависимости коэффициента отражения сохраняются, а значения увеличиваются на 0,2-0,8% в зависимости от длины волны.

Отметим, что задача оптического согласования слоёв в ЖК ячейке частично может быть решена ПЭВ обработкой, которая воздействует на рельеф ITO покрытия с периодом кратной длине волны лазерного излучения, а значит меняется эффективный показатель преломления. Полученные результаты могут быть использованы для увеличения оптического пропускания и контрастности ЖК элементов для дисплейной и модуляционной техники.

Список литературы

1. C.Y. Fan, T.J. Chuang, K.H. Wu, G.D. Su. Electrically modulated varifocal metalens combined with twisted nematic liquid crystals // Optics Express, 2020, V. 28, No. 7, pp. 10609-616
2. L. Zhou, M. Hassan Saeed, L. Zhang. Optical diffusers based on uniform nano-sized polymer balls/nematic liquid crystals composite films // Liquid Crystals, 2020, V. 47, No. 5, pp. 1-14
3. H. Chen, F. Gou, S.T. Wu. Submillisecond-response nematic liquid crystals for augmented reality displays // Optical Materials Express, 2017, V. 7, No. 1, pp. 195-201
4. D.N. Chausov, A.D. Kurilov, A.V. Kazak, A.I. Smirnova, V.K. Velichko, E.V. Gevorkyan, N.N. Rozhkova, N.V. Usoltseva. Dielectric properties of liquid crystalline composites doped with nano-dimensional fragments of shungite carbon // Liquid Crystals, 2019, V. 46, No. 9. pp. 1-9
5. E. Petrescu, C. Cirtoaje. Dynamic behavior of a nematic liquid crystal with added carbon nanotubes in an electric field // Beilstein Journal of Nanotechnology, 2018, V. 9, No. 1. pp. 233-241
6. C.J. Hsu, L.J. Lin, M.K. Huang, C.Y. Huang. Electro-optical Effect of Gold Nanoparticle Dispersed in Nematic Liquid Crystals // Crystals, 2017, V. 7, No. 287, pp. 1-107.
7. N.V. Kamanina, Yu.A. Zubtcova, A.A. Kukharchik, M.A. Cosmina, I. Rau. Control of the IR-spectral shift via modification of the surface relief between the liquid crystal matrixes doped with the lanthanide nanoparticles and the solid substrate // Optics Express, 2016, V. 24, No. 2, pp. 1-6
8. N. Kamanina, A. Toikka, I. Gladysheva. ITO conducting coatings properties improvement via nanotechnology approach // Nano Express, 2021, V. 2, No. 010006, pp.1-7
9. A.S. Toikka, N.V. Kamanina. Liquid crystals electro-optical structure with conducting layers modified by carbon nanotubes // Journal of Physics Conference Series, 2020, V. 1695, No. 012071, pp. 1-4
10. N.V. Kamanina, Yu.A. Zubtsova, A.S. Toikka, S.V. Likhomanova, A. Zak, R. Tenne. Temporal Characteristics of Liquid Crystal Cell with WS_2 Nanoparticles: Mesophase Sensitization and Relief Features // Liq. Cryst. and their Appl., 2020, V. 20, No. 1, pp. 34-40
11. R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes. Polyhedral and Cylindrical Structures of Tungsten Disulfide // Nature, 1992, V. 360, No. 6403, pp. 444-446
12. М.Н. Либенсон. Поверхностные электромагнитные волны в оптике // Соросовский Образовательный Журнал, 1996, Т.1, № 11, с. 103-110

МАСТЕР-ШТАМП МЯГКОЙ ЛИТОГРАФИИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛАНАРНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ

Фокина Н.А.[1], Радзиевская Т.А.[1,2]

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

[2]*ОАО «Авангард»*

Аннотация. В данной статье были рассмотрены некоторые особенности создания мастер-штампов мягкой литографии для создания полимерных планарных оптических волноводов. Были сформулированы требования к материалам для изготовления мастер-штампов. Также был сделан обзор технологии мягкой литографии.

Ключевые слова: мягкая литография, планарный оптический волновод, мастер-штамп

Прогнозы показывают, что общая скорость обмена информацией скоро превысит 1 Тбит/с [1]. Требования к пропускной способности и плотности межсоединений в высокопроизводительных вычислительных системах быстро растут из-за увеличения скорости работы микросхем, расширения шин и увеличения числа процессоров в системе. Будет возрастать потребность в технологиях, которые обеспечивают улучшенные межчиповые или межмодульные соединения, чтобы поддерживать тенденции в хорошем соотношении цены и производительности.

В настоящее время существует потребность в увеличении скорости обмена информацией в системах обработки данных следующего поколения. Коммуникационные среды, основанные на медных соединениях, значительно ограничены по быстродействию. Поэтому в системах передачи информации считается перспективным переход на оптические межсоединения в виде планарных оптических волноводов на уровне печатных плат и оптического волокна на средних и больших расстояниях.

Сегодня стеклянные оптические волокна обычно используются для высокоскоростной передачи данных. Хотя они удобны для передачи оптической информации на большие расстояния, оптоволокно неудобно для сложных схем высокой плотности. Помимо хрупкости, устройства из оптоволокна трудно изготовить—особенно когда они имеют большое количество каналов—и в результате являются довольно дорогими устройствами. Полимерные материалы позволяют массово производить недорогие фотонные схемы с большим количеством каналов параллельно на плоской подложке. Кроме того, они обеспечивают гораздо более высокую степень прочности.

Материалы и технологии изготовления планарных оптических волноводов

Выбор подходящего материала оптического волновода (WG) является ключевой частью процесса проектирования фотонных схем. Существует несколько требований к оптическим материалам для их интеграции в стандартный технологический процесс изготовления печатных плат:

1. Материалы должны быть применимы в условиях чистых помещений.
2. Материалы должны обеспечивать хорошую адгезию к жестким и гибким материалам подложки.
3. При необходимости материалы должны выдерживать механическую обработку.

4. Материалы должны быть структурированы с помощью экономически эффективных методов изготовления, совместимых со стандартными технологическими процессами в электронной технике, такими как фотолитография, прессование, ламинирование и пайка.

5. Осаждение оптического слоя и построение волноводного рисунка должны быть масштабируемы на большие площади подложки [2]

6. Для оптических материалов также важно иметь коэффициент теплового расширения (КТЭ), близкий к значению материала подложки печатной платы, чтобы минимизировать внутренние напряжения в световодных структурах.

7. Материал должен обладать низким собственным поглощением на соответствующих длинах волн 830-860 нм, 1310 и 1550 нм.

Для направления света полным внутренним отражением волновод должен состоять из более оптически плотного материала (сердцевины), окруженного оптически менее плотной средой (оболочкой), что означает, что показатель преломления материала сердцевины больше, чем у оболочки. Т.е. должен присутствовать достаточный контраст показателя преломления. Если необходимый контраст не поддерживается, передача оптического излучения не может осуществляться.

PDMS является одним из наиболее часто используемых силиконовых эластомеров для изготовления оптических компонентов [3-4]. Это объясняется его эластомерными свойствами, оптической прозрачностью вплоть до длины волны света 300 нм и низким коэффициентом затухания. Также PDMS обладает выдающимися термическими и механическими свойствами, чрезвычайно выгодной ценой и низкой усадкой (<0,3%) при полимеризации [5].

Эластомерные штампы являются ключевым элементом в мягкой литографии. Технология изготовления эластомерной реплики в общем виде выглядит следующим образом: в мастер-штамп заливается эластомер, а затем он отверждается с помощью теплового или УФ-облучения, после чего снимается. Схема данного процесса представлена на рис. 1.

Микроконтактная печать (μCP) - это самый известный метод мягкой литографии, в котором используются рельефные рисунки на эластомерном штампе для формирования рисунков из самособирающихся монослоев (SAM) печатного соединения на поверхности подложки. Схематическое представление μCP представлено на рис.2.

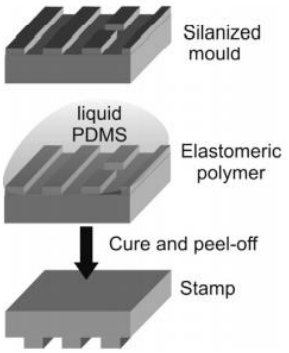


Рис.1 Схематическое представление процесса изготовления штампа мягкой литографии

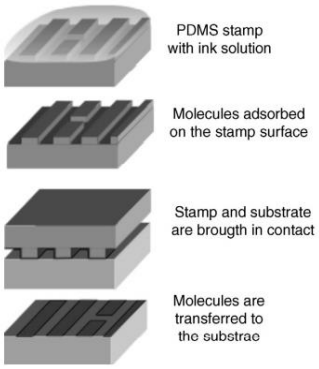


Рис. 2 Схематическое представление μCP

Основные преимущества μCP заключаются в том, что это простой, недорогой и легкодоступный метод. Кроме того, его можно использовать на неплоских поверхностях и

генерировать трехмерные структуры; также, это масштабируемый метод, который позволяет создавать структуры на больших площадях даже с нанометровыми размерами.

Фотолитография и электронно-лучевая литография (EBL) являются основными методами изготовления мастер-штампа мягкой литографии. Фотолитография- это процесс, который формирует маскирующий слой для травления и ионного легирования с использованием фоточувствительных материалов, называемых фоторезистами. Используя фотолитографию, рисунок фотошаблона может быть перенесен в фоторезистивную пленку, которая ранее наносится на подложку. Основные этапы процесса в фотолитографии показаны на рис. 3. Обычная фотолитография является классическим методом для создания структур с размерами элементов более 1 мкм.

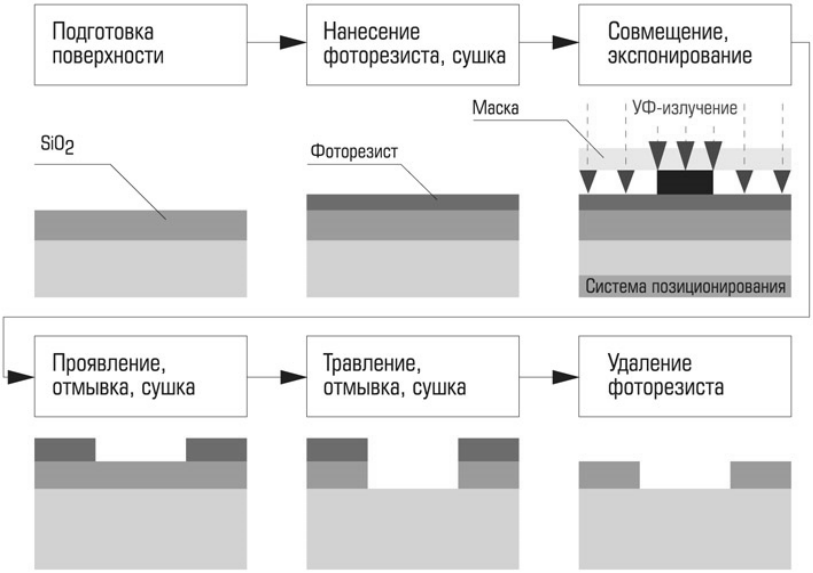


Рис. 3 Технологический процесс фотолитографии

В электронно-лучевой литографии экспонирование происходит с помощью электронного пучка. EBL делится на сканирующую и проекционную. В сканирующей резист экспонируется последовательно с помощью перемещения в плоскости рисунка сфокусированного пучка электронов. А в проекционной происходит единовременное экспонирование всего рисунка широким нефокусированным потоком электронов.

Таблица 1

Параметры и режимы технологического процесса изготовления мастер-штампа

Операция технологического процесса	Параметры и режимы проведения
Нанесение фоторезиста	Скорость вращения 1000 об/мин
Сушка	10-30 мин при температуре 95°
Экспонирование	150-250 мДж/см^2
Постэкспозиционная сушка (PEB)	1 мин при 65°; 3-5 мин при 95°
Проявление	6-12 мин
Отмывка и сушка	Промывка раствором проявителя примерно 10 с, промывка изопропиловым спиртом примерно 10 с. Сушка сжатым воздухом или азотом.

Основным преимуществом EBL перед фотолитографией является ее высокая разрешающая способность (структуры 20-30 нм в поперечных размерах), что значительно

меньшие, чем те, которые доступны с помощью фотолитографии (1-2 мкм). Но при этом данный способ, как правило, намного медленнее, чем фотолитография, а также дороже. То есть, EBL-это процесс, требующий дорогостоящего оборудования и опытного оператора. Исходя из сказанного выше фотолитография является более подходящей технологией для создания мастер-штампа.

При соблюдении параметров и режимов технологического процесса изображение топологии мастер-штампа получается четким.

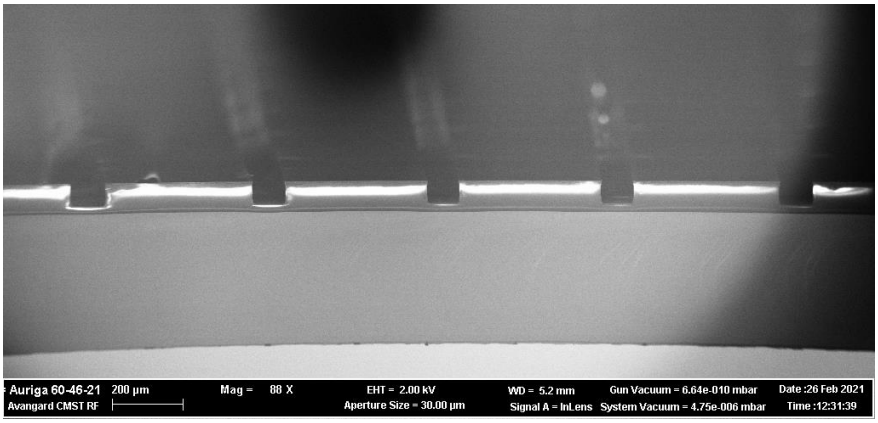


Рис.4 Общий вид топологии мастер-штампа

Заключение

В данной работе было проведено исследование мастер-штампа мягкой литографии для создания полимерных планарных оптических волноводов, а также технологической специфики его изготовления. Также была освещена потребность в оптических волноводах, и представлены параметры и режимы технологического процесса изготовления мастер-штампа для их создания.

Список литературы

1. Needs and prospects for ultrahigh speed optical communication systems, NEDO. Japan, 2005
2. R. Dangel. Polymer-waveguide-based board-level optical interconnect technology for datacom applications, IEEE Transactions on Advanced Packaging
3. S. Camou, H. Fujita, T. Fujii, PDMS 2D optical lens integrated with microfluidic channels: principle and characterization, Lab on a Chip, 2003.
4. G. Shao, W. Qiu, W. Wang. Fast replication of out-of-plane microlens with polydimethylsiloxane and curable polymer (NOA73), Microsystem Technologies, 2010.
5. D.K. Cai, A. Neyer, Polysiloxane based flexible electrical–optical-circuits-board, Microelectronic Engineering, 2010.
6. Fernandez, J.G., Mills, C.A., Pla-Roca, M., and Samitier, J. Forced Soft Lithography (FSL): production of microand nanostructures in thin freestanding sheets of chitosan biopolymer, 2008.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Фролов А.А.[1], Коваленко А.С.[2], Николаев А.М.[2], Шилова О.А.[1,2,3]

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

[2]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН),*

[3]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт,*

Аннотация. Были синтезированы нанопорошки диоксида титана TiO_2 методом химического осаждения из водного раствора $TiCl_4$ с последующим прокаливанием при разных температурах (300, 500, 800 °C). Исследована взаимосвязь между температурой обжига нанопорошков, их морфологией, пористостью, коллоидными и фотокаталиттическими свойствами. Фотокаталитическая активность полученных нанопорошков TiO_2 была исследована двумя различными методами. По результатам обоих методов все полученные нанопорошки диоксида титана обладают фотокаталитическими свойствами. Однако наибольшую фотокаталитическую активность проявил нанопорошок диоксида тиана, полученный при 800 °C.

Ключевые слова: диоксид титана, нанопорошки, метод химического осаждения, фотокаталитическая активность, ζ-потенциал, удельная площадь поверхности, синглетный кислород

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00442).

TiO_2 является наиболее широко исследуемым фотокатализатором, так как он химически и биологически инертен, стабилен и является относительно недорогим, но высоко фотоактивным полупроводниковым материалом [1].

Фотокаталитические свойства диоксида титана зависят от многих его свойств, которые являются следствием условий и метода синтеза, выбранных для получения TiO_2. Такими свойствами являются: значение ζ-потенциала, размер наночастиц, удельная площадь поверхности и другие [2, 3, 4].

Целью данной работы является исследование взаимосвязи между условиями синтеза, морфологией поверхности, пористостью, коллоидными и фотокаталитическими свойствами нанопорошков диоксида титана, полученных методом химического осаждения при различных температурах обжига.

Нанопорошки диоксида титана получали методом химического осаждения из водного раствора $TiCl_4$. На первом этапе 10 мл концентрированной азотной кислоты растворяли в 200 мл дистиллированной воды. В полученный таким образом раствор HNO_3 по каплям добавляли 15 мл хлорида титана IV при постоянном перемешивании и поддерживаемой температуре 0 °C. На втором этапе проводили процесс осаждения путем добавления по каплям 150 мл 12,5% раствор аммиака при постоянном перемешивании и при температуре 0 °C. В результате процесса осаждения образовался осадок TiO_2 белого цвета, который отделяли от маточного раствора путем центрифугирования. Отмытый осадок сушили в сушильном шкафу при 105 °C. С целью исследования влияния температуры обжига на физико-химические и фотокаталилические свойства полученных порошков диоксида титана обжиг проводили при трёх различных температурах (300, 500, 800 °C) в следующем режиме: нагрев порошка в течение 2 часов до необходимой температуры и последующая выдержка при данной температуре в течение 2 часов.

Анализ морфологии порошков, выполненный по результатам сканирующей электронной микроскопии (рис. 1), показал, что синтезированный при 300 °C нанопорошок являет-

ся плохо окристаллизованным и состоит из плотно агрегированных частиц размером от ~10 до ~15 нм.

Нанопорошки, полученные при 500 °С и 800 °С, состоят из частиц, размером ~30-50 нм и ~50-100 нм, соответственно, и отличаются лучшей окристаллизованностью по сравнению с порошком, полученным при 300 °С. Видно, что с ростом температуры обжига увеличивается размер наночастиц порошка и степень их кристалличности.

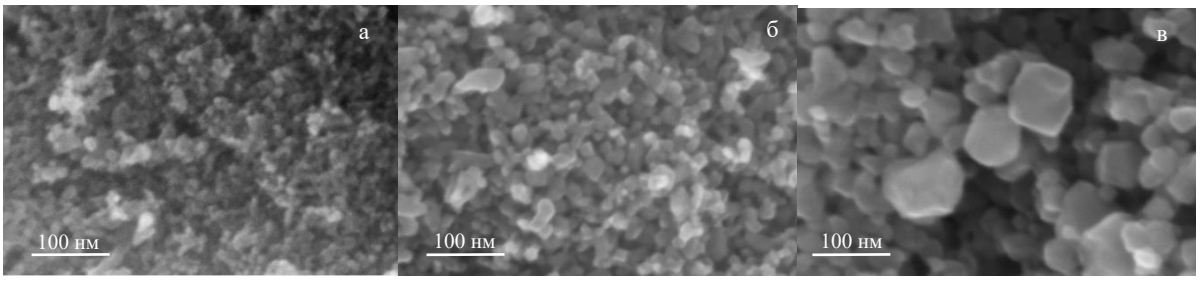


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности нанопорошков диоксида титана TiO_2, полученных при различных температурах: а- 300 °С, б-500 °С, в-800 °С

Площадь поверхности и пористость (таблица 1) полученных порошков диоксида титана были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица 1

Текстурные параметры порошков диоксида титана, полученных при различных температурах обжига

Исследуемые параметры	TiO_2		
	300 °*С*	500 °*С*	800 °*С*
S_{BET} (м^2/г)	138 ± 2.8	74.6 ± 1.5	-
$S_{Ленгмюр}$ (м^2/г)	-	-	5.4
$V_{P/P0 \cong 0.995}$ (см^3/г)	0.26	0.24	0.02
d_{p1} (нм) BJH (des)	5.1	9.3	4.6
d_{p2} (нм) BJH (des)	-	-	12.8

Как видно из таблицы 1, все полученные нанопорошки являются мезопористыми с размерати пор от 4,6 до 12,8 нм в зависимости от температуры обжига. Порошок диоксида титана, полученный при 300 °С, отличается наибольшими значениями удельной площади поверхности (138 ± 2.8 м^2/г) и размером пор 5,1 нм. С увеличение температуры обжига площадь удельной поверхности нанопорошков уменьшается. Кроме этого, наблюдается уменьшение объема пор с ростом температуры обжига. Наименьшим значением площади удельной поверхности (5,4 м^2/г) и бимодальным распределением пор по размерам с максимумами в 4,6 и 12,8 нм обладает порошок, полученный при 800 °С.

Коллоидные свойства (размер гидродинамического диаметра и ζ-потенциал) полученных нанопорошком диоксида титана были исследованы методами динамического и электрофоретического рассеяния света (таблица 2). Для проведения данного исследования были приготовлены водные суспензии концентрацией 0,1 г/л. Которые затем были подвергнуты ультразвуковой обработке в УЗ-ванне (240 Вт, 40 кГц) в течение 20 минут. Исследование полученных суспензий проводилось после выдержки в течение ~1 часа.

Порошки, полученные при 300 °С и 500 °С, образуют в водных суспензиях крупные агломераты, гидродинамический диаметр которых составляет ~4000-5000 нм и ~3200-4500 нм, соответственно, что говорит о слабой агрегативной устойчивости суспензий на

основе данных нанопорошков. Кроме этого, оба порошка имеют положительные значения ζ- потенциала, величина которых является невысокой, что также подтверждает низкую устойчивость суспензий на их основе. Порошок, полученный при 800 °С, образует в водной суспензии агломераты ~275 нм с узким распределением значений гидродинамического диаметра и обладает отрицательным значением ζ-потенциала, величина которого близка к величине ζ-потенциала устойчивых суспензий.

Таблица 2

Коллоидные свойства образцов диоксида титана, полученных при различных температурах обжига

Исследуемые параметры	TiO_2		
	300°С	500°С	800°С
D, нм	4753,38±814,68	3891,10±648,41	274,34±4,24
ζ, мВ	5,94±4,72	6,74±3,18	-23,76±8,21

Фотокаталитическая активность полученных порошком была исследована двумя методами. В первом методе фотокаталитическую активность исследуемых нанопорошков оценивали по количеству образующегося под действием ультрафиолетового излучения синглетного кислорода. Одинаковые навески (по 2 мг) порошка диоксида титана по отдельности наносили на пористые фторопластовые мембраны, которые поочередно помещали в генератор ГСК-1, где их освещали светодиодной матрицей фирмы CHANSON (P = 10 Вт, λ = 365 нм). Предварительно осушенный и очищенный с помощью угольного фильтра от активных форм кислорода воздух прокачивали через мембрану и подавали в газоанализатор синглетного кислорода. Синглетный кислород образовывался в мембране при взаимодействии фотокатализатора, активированного УФ-излучением, с молекулами обычного триплетного кислорода в прокачиваемом воздухе [5].

Таблица 3

Фотокаталитические свойства образцов диоксида титана, полученных при различных температурах обжига

Исследуемые параметры		TiO_2		
		300 °*С*	500 °*С*	800 °*С*
Количество выделенного синглетного кислорода, усл.ед.	В начале УФ-облучения	137	146	369
	После УФ- облучения	153	110	100

Из таблицы 3 видно, что наибольшее количество синглетного кислорода (369 усл.ед.) образуется при УФ-облучения нанопорошка диоксида титана, полученного при 800 °С, в начале процесса облучения, что может характеризовать его как эффективный фотокатализатор быстрого действия. Нанопорошки диоксида титана, полученные при 300 °С и 500 °С, также обладают фотокаталитической активностью, хотя их эффективность в 2,5 раза меньше, чем у нанопорошка, полученного при 800 °С.

Вторым методом исследования фотокаталитической активности полученных нанопорошков был метод исследования реакции деградации раствора метиленового синего (МС) при взаимодействии с исследуемыми нанопорошками диоксида титана при ультрафиолетовом облучении. Для проведения данного исследования в кварцевую кювету насыпали 10 мг нанопорошка диоксида титана, к нему добавляли 4 мл раствора МС концентрацией 6 мг/л, и подвергали полученную суспензию УФ облучению с помощью лампы (λ=365 нм, мощность 26 Вт, расстояние от лампы до кюветы ~1-2 см) в течение 10 минут для всех образцов. По прошествии данного времени раствор МС отделяли от порошка диоксида титана методом фильтрования и исследовали его оптическую плотность на спек-

трофотометре СФ-56 по сравнению с оптической плотностью исходного раствора МС. Результаты данного исследования представления на рис.2.

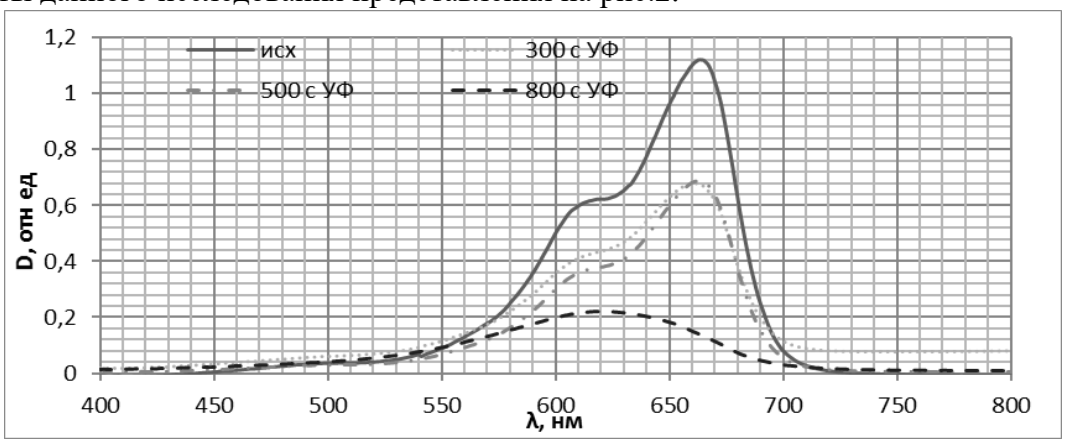


Рис.2. Спектры оптической плотности раствора метиленового синего: исходного и после взаимодействия с нанопорошками диоксида титана, полученных при различных температурах обжига, при 10 минутном УФ-облучении.

На рисунке 2 видно, что нанопорошки диоксида титана, полученные при 300 °С и 500 °С, проявляют приблизительно одинаковую фотокаталитическую активность, что характеризуется уменьшением концентрации МС, о чем свидетельствует снижение интенсивности характеристического пика МС (664 нм). Наибольшей фотокаталитической активностью обладает нанопорошок диоксида титана, полученный при 800 °С. При его взаимодействии с раствором МС при 10-ти минутном УФ-облучении происходит реакция деградации МС, что приводит к исчезновению характеристического пика на λ=664 нм.

Заключение

Методом химического осаждения были получены нанопорошки диоксида титана при 3-х разных температурах прокаливания (300, 500, 800 °С), имеющие размер наночастиц ~10-15 нм, ~30-50 нм, ~50-100 нм, соответственно. С увеличением температуры обжига увеличивался размер и степень окристаллизованность наночастиц диоксида титана, но при этом уменьшались площадь удельной поверхности и объем пор, исследуемых нанопорошков. Наиболее эффективным и быстродействующим фотокатализатором показал себя (согласно двум различным методам исследования) нанопорошок диоксида титана, полученный при 800 °С, обладающим отрицательным значением ζ-потенциала близким к значению ζ-потенциала устойчивых суспензий.

Список литературы

1. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA: Titanium dioxide photo-catalysis. J. Photochem. Photobiol. C. 2000, 1:1–21.
2. О. А. Шилова, Г. Г. Панова, С. В. Мякин, А. С. Коваленко, А. М. Николаев, В. П. Челибанов, И. В. Челибанов, Е. А. Ясенко, Д. Л. Корнюхин, А. М. Артемьева, А. С. Журавлёва, О. Р. Удалова, А. Е. Баранчиков, Т. В. Хамова. Структура, свойства и фитопротекторные функции нанопорошков диоксида титана и водных суспензий на их основе // Журнал неорганической химии. 2021. Том 66, №5, с. 669 – 677
3. T.V. Khamova, G.P. Kopitsa, A.M. Nikolaev, A.S. Kovalenko, G.G. Panova, O.R. Udalova, A.S. Zhuravleva, Y.E. Gorshkova, V.P. Chelibanov, I.V. Chelibanov, A.E. Baranchikov, N.V. Tsvigun, V. Pipich, O.A. Shilova. The structure and properties of TiO_2 nanopowders for use in agricultural technologies // Biointerface Research in Applied Chemistry. Volume 11, Issue 4, 2021, 12285 - 12300 https://doi.org/10.33263/BRIAC114.1228512300
4. А. В. Агафонов, А. А. Редозубов, В. В. Козик, А. С. Краев Фотокаталитическая активность нанопорошков диоксида титана, полученных золь-гель методом при различных значения pH, Журнал неорганической химии, 2015, том 60, № 8, с. 1001–1008, DOI: 10.7868/S0044457X15080024
5. Daimon T., Nosaka Y. Formation and behavior of singlet molecular oxygen in TiO_2 photocatalysis studied by detection of near-infrared phosphorescence. Phys. Chem. C. 2007, 111, 11, 4420-4424.

СПЕКТРОСКОПИЯ ИМПЕДАНСА ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИНКОРПОРИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Халугарова К.

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

Аннотация. В данной работе проводится литературный обзор: рассматриваются электрохимический метод получения пористого кремния, способы получения нанокомпозитов на основе пористого кремния методами импрегнации и инкорпорирования, а также возможность применения метода спектроскопии импеданса для анализа нанокомпозитов на основе пористого кремния.

Ключевые слова: спектроскопия импеданса, нанокомпозиты, пористые материалы, инкорпорирование, импрегнация

Введение

В настоящее время нанокомпозиты на основе пористых иерархических систем с инкорпорированными фазами привлекают большой интерес в связи с возможностью создания новых уникальных приборов для сенсорики, катализа, альтернативной энергетики и др. [1–4]. Для инкорпорированных систем практически мало изучены особенности химического взаимодействия инкорпорированного материала, перераспределения электронной плотности и диффузионно-транспортные процессы, протекающие в порах. В связи с этим тема исследования является актуальной и представляет большой практический и научный интерес.

При электрохимическом анодном травлении кремниевый материал становится гетерофазным, в котором могут содержаться наноразмерный кремний, оксиды кремния, на поверхности – различные по составу функциональные группы в результате адсорбции из электролита или окружающей среды.

Для исследования такого сложного гетерофазного состава и его поверхностных релаксационных процессов, а также для улучшения характеристик приборов на основе пористого кремния необходимо располагать информацией об электронных процессах, одним из наиболее эффективных методов является спектроскопия импеданса, причем наиболее важными представляются исследования в области низких частот [5].

Для исследования структуры поверхности зачастую применяется метод атомно-силовой микроскопии [6].

Целью работы являлось изучение возможности применения спектроскопии импеданса для анализа систем из пористого кремния с введенными в поры разного вида наночастицами.

Методика получения и установка

Для синтеза пористого кремния использовался электрохимический метод [7, 8]. Для получения пористой структуры на микро- и наноуровнях в данном методе применяется электрохимическое травление монокристаллического кремния. Методика подразумевает анодное растворение при приложении напряжения к системе электролит–образец. В качестве электролита выступает разбавленная плавиковая кислота.

Установка для электрохимического травления состоит из анода–держателя для образца, катода, ванны с электролитом, блока питания.

Для получения пористых образцов используются пластины кристаллического кремния как p, так и n-типа с кристаллическими направлениями <111> и <100>, влияющих на форму и размеры пористой системы. Также одним из ключевых параметров, влияющих на формообразование пор, является плотность тока анодирования.

Методика инкорпорирования: инкорпорировать частицы в матрицу пористого кремния можно разными способами: электрохимически из раствора [9], под давлением [10], вымачиванием и т.д.

Методика и установка спектроскопии импеданса

Метод заключается в подаче синусоидального сигнала малой амплитуды на исследуемый образец и изучении сигнала на выходе. Прикладывая в качестве воздействующего импульса на входе напряжение $V(t) = V_0 sin(\omega t)$, накладываемое на систему, а на выходе фиксировать сигнал как ток $I(t) = I_0 sin(\omega t + \theta)$, протекающий через систему, то импеданс с $Z^*(\omega)$ определяется соотношением $Z^*(\omega) = V(t)/I(t)$.

Так как отклик системы обусловлен множественными факторами, то полезным является представление импедансных данных в разных координатах для выделения интересующих деталей. Комплексные импедансные данные анализируются на уровне комплексных величин импеданса ($Z^* = Z' + jZ''$), адмиттанса ($Y^* = Y' + jY''$), диэлектрической проницаемости ($\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon''$) и электрического модуля ($M^* = 1/\varepsilon = M' + jM''$) [11]. Для описания диффузионных процессов применяется диффузионный импеданс или импеданс Варбурга $Z_W = \frac{(1-j)W}{\omega^{0,5}}$, где W – постоянная Варбурга, зависящая от концентрации частиц и коэффициента диффузии.

Установка для спектроскопии импеданса состоит из частотного анализатора импеданса, ячейки для измерений, системы автоматического сбора данных с компьютерным интерфейсом. Метод спектроскопии импеданса таким образом позволяет анализировать диэлектрические и проводящие свойства материалов в диапазоне частот от 10^{-6} Гц до 10^{9} Гц и диапазоне температур от 173 К до 523 К [5]. В таком диапазоне частот можно изучить диэлектрические объемные свойства измеряемых образцов: исследование границы раздела, диэлектрических и транспортных свойств, установление механизма электрохимических реакций и т.д.

Для применения и дальнейшего анализа спектроскопии импеданса нанокомпозитов на основе пористого кремния целесообразно знать результаты импеданс-анализа пористого кремния.

В работах [5, 12] импеданс-спектроскопия применялась для исследования слоев пористого кремния. Результаты исследования при низких частотах показали, что в материале присутствуют низкочастотные релаксационные процессы, связанные с диффузией ионов – миграционной поляризацией, характерной для неоднородных полупроводниковых структур и характеризующейся миграцией зарядов во включениях до их границ и накоплением зарядов на границах раздела. Также была исследована частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости пористого кремния. В области низких частот наблюдалась слабая дисперсия, связанная с образованием пространственного заряда подвижными ионами, а на частотах выше, до 1 кГц, происходит резкое уменьшение значения величины диэлектрической проницаемости и далее практически не зависит от частоты поля, что объясняется упорядочением дипольных молекул в направлении электрического поля.

В работе [9] методом импеданс-спектроскопии исследуются нанокомпозиты пористый кремний–кобальт. Кобальт импрегнировался электрохимически из спиртового раствора. По результатам были определены вклад электронного транспорта по приповерхностному слою пористого кремния, значительная внутренняя межкристаллитная емкость нанокомпозита, обусловленная большой внутренней поверхностью пористого кремния. Также определено, что вклад в общую емкость в значительной степени вносит пористый кремний, а включения кобальта значительной меньший. При повышении концентрации кобальта латеральный транспорт носителей заряда приводит к эффективному уширению металлического электрода на поверхности нанокомпозита.

Заключение

Пористый кремний является сложным композитным материалом, с меняющимися электронными свойствами в частотном диапазоне. Можно сделать выводы, что импеданс-спектроскопия является широко применимым методом. Исследование влияния разных включений в пористой матрице кремния на механизмы протекающих в ней процессов электронного характера является важной задачей, определяющей области применения получаемых нанокомпозитов.

Список литературы

1. Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано-и оптоэлектронике/ Под ред. В.А. Мошникова, О.А. Александровой. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017.
2. Moshnikov V. A. et al. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications //Journal of non-crystalline solids. – 2012. – Т. 358. – №. 3. – С. 590-595.
3. Kononova I. E. et al. Metal oxide nanoparticle arrays formed in nanoreactors based on porous silicon //Functional and Nanostructured Materials FNMA'11. Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter IMIM'11. 8th International Workshop on Auxetics and Related Systems AUXETICS'11. – 2011. – P. 117-119.
4. Smerdov R. S. et al. Porous silicon and graphene-based nanostructures for novel solar energy systems //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – V. 1135. – №. 1. – P. 012038.
5. Спивак Ю. М. и др. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СЛОЯХ POR-SI В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ЧАСТОТ //Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – №. 12. – С. 170-179.
6. Мошников В. А., Спивак Ю. М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики: Учеб. пособие //СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ. – 2009. – Т. 80. – С. 12.
7. Афанасьев А. В. и др. Синтез нано-и микропористых структур электрохимическими методами //Биотехносфера. – 2011. – №. 1-2 (13-14).
8. Spivak Y. M. et al. Surface functionality features of porous silicon prepared and treated in different conditions //Journal of Nanomaterials. – 2016. – Т. 2016.
9. Королев Ф. А. и др. Импеданс и магнитооптические свойства нанокомпозитов пористый кремний-кобальт //Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – №. 3. – С. 504-507.
10. Вейсман В. Л. и др. Влияние наночастиц йода на электрические свойства цеолитов типа а //Вестник Псковского государственного университета. Серия: Естественные и физико-математические науки. – 2016. – №. 8.
11. Macdonald J.R. Analysis of dispersed, conducting-system frequency-response data // J. Non-Cryst. Solids. 1996. Vol. 197. P. 83–110.
12. Севрюгина М. П. и др. Импеданс-спектроскопия слоев пористого кремния (por-Si) //Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. – 2017. – №. 3. – С. 8-12.

FABRICATION OF ANODIC ALUMINUM OXIDE FILMS

KHAMIDOV A.M.[1] NURMANOV S.E.[1], RUZIMURADOV O.N. [2]

[1]*Department of Chemistry, National University of Uzbekistan, Vuzgorodok 15, Tashkent 100174, Uzbekistan.*

[2]*Department of Natural and Mathematic Sciences, Turin Polytechnic University in Tashkent, Kichik khalqa yoli 17, Tashkent 100095, Uzbekistan.*

Several techniques are reported to fabricate desirable structures including atomic layer deposition, focused ion-beam etching, and scanning probe-based nanolithography. Unfortunately, these approaches are relatively time-consuming, expensive, and in particular confined to substrates with a limited footprint [1]. The fabrication of one-dimensional nanostructured materials is currently attracting considerable attention in view of their possible future applications in optical, electronic, magnetic and micromechanical devices.Various procedures have been proposed and applied to the preparation of nanostructures, such as microlithography, chemical vapor deposition and template method [2]. The as-prepared Al nanotubes arrays are investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

The Al plate was cleaned to remove surface impurities by sonicated in acetone for 5 min. Furthermore, the cleaned Al plates were polished electrically to enhance the surface quality. The mixture of phosphoric acid, sulfuric acid, water (7:2:1 (v/v)) and 35 g chromium (VI) oxide was used as polishing solution. The polishing process is carried out at a voltage of ~20 V for 4 min. The two step anodization was performed in 0.3 M oxalic acid ($H_2C_2O_4$) at a voltage of 40 V, temperature of 5 ^{0}C, for 2 h each step.

The SEM images of a Al nanotube array prepared by the electrochemical template synthesis are shown in Fig. 1. It can be obviously seen that an ordered array of nanotubes with uniform length was formed. The exposed nanotubes have outer diameters about 200 nm, retaining the size and near circular shape of the pores in the AAO template. The inner diameters of nanotubes within this array range from 0 to 100 nm.

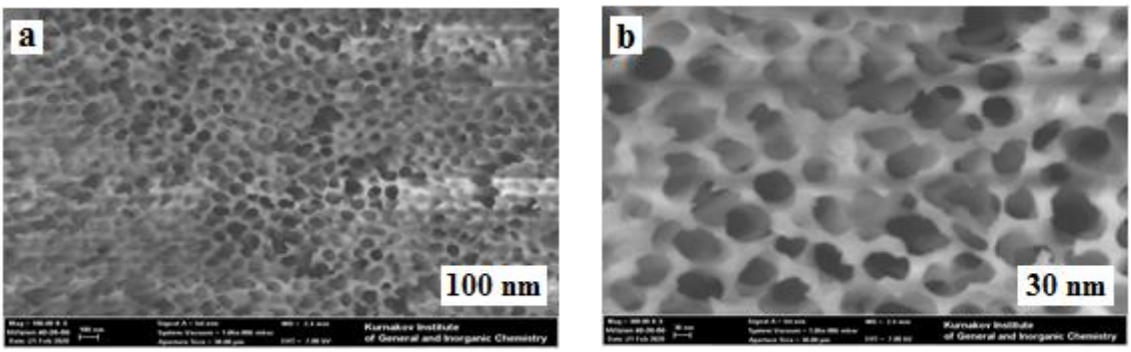


Figure 1. *Typical (a) low-magnification and (b) high-magnification SEM images of Al nanotube arrays prepared in the AAO templates*

The crystal structure of the Al nanotubes was investigated by XRD. Fig. 2 shows the XRD pattern recorded for Al nanotubes embedded in AAO template.

Main diffraction peaks appearing at $2\theta = 38.5^0$, 44.5^0,65^0 and 78.5^0 Al, $2\theta = 32^0$, 35^0 and 43^0 Al_2O_3 peaks. As demonstrated, highly ordered Al nanotube arrays have been successfully fabricated within nanoporous AAO membranes by the two step anodization method.

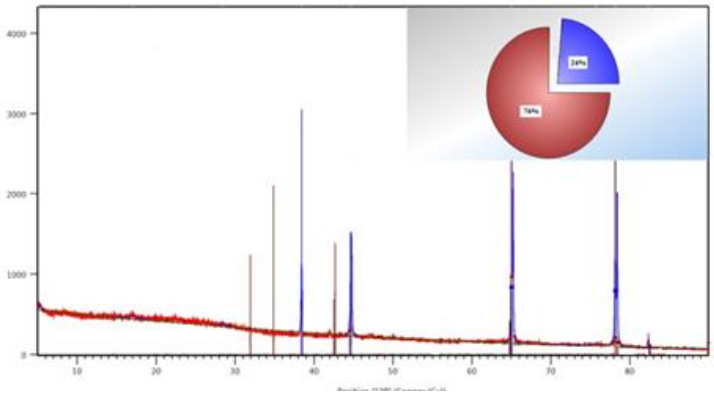


Figure 2. *XRD pattern of a Al nanotube array with AAO template*

References

1.Ching-Jung Yang, Shih-Wei Liang, Pu-Wei Wu, Chih Chen, Jia-Min Shiehb. (2007). Fabrication of Anodic Aluminum Oxide Film on Large-Area Glass Substrate. *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol.10**(**12), pp. 69-71.
2. Yan Zhao, Yu-Guo Guo, Ya-Li Zhang, Kui Jiao. (2004). Fabrication and characterization of highly ordered Pt nanotubule arrays, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, pp.1766-1768.

ПРОЕКТ «ВОДОЕМЫ–2020»: ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ВОД САНКТ-ПЕТЕРБУРГА И ЛЕНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

Хасенова М., Антоненко К. Г., Горяинов В. С.

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

Аннотация. Пространственное разрешение большинства спутниковых спектральных приборов недостаточно для исследования малых городских и пригородных водоемов, которые, тем не менее, могут играть важную экологическую роль. В рамках проекта «Водоемы–2020» были проведены спектральные съемки ряда природных водоемов с помощью полевого спектрометра в диапазоне 400 – 1000 нм на скользящих оптических трассах, получены распределения коэффициента диффузного отражения, указывающие на тип и экологическое состояние водоема. Разработана лабораторная установка для определения первичных гидрооптических характеристик проб воды, получены спектры ослабления и рассеяния в обратном направлении. В дальнейшие задачи проекта входит поиск корреляций между первичными и вторичными гидрооптическими характеристиками природных вод, связанных с их экологическими характеристиками.

Природные воды, спектральное дистанционное зондирование, ослабление света, рассеяние света, волоконно-оптические спектрометры.

Введение

Пассивное спектральное дистанционное зондирование с использованием приборов космического базирования – в настоящее время наиболее широко применяемый метод

исследования экологического состояния Мирового океана и процессов, происходящих в его толще. Существует ряд алгоритмов, применяемых в качестве стандартных, например, для восстановления концентрации хлорофилла в природных водах по их спектрам отражения [1]. В то же время пространственное разрешение большинства спектральных спутниковых приборов соответствует масштабам морей, крупных заливов и озер. Например, для действующего спектрометра MODIS этот параметр составляет от 250 до 1000 м [2], а для SeaWiFS (работавшего в 1997 – 2010 годах) – 1,1 или 4,5 км [3], в обоих случаях разрешение определяется рабочими длинами волн спектрального канала.

Пространственное разрешение такого порядка непригодно, таким образом, для исследования малых городских и пригородных водоемов, которые могут играть важную экологическую роль для окружающих их территорий: участвовать в углеродном цикле, формировать пищевые цепи и среду обитания для водоплавающих птиц, накапливать различные органические и неорганические загрязнители. С учетом этого был начат проект «Водоемы–2020», в рамках которого планируется исследование оптических характеристик природных вод Санкт-Петербурга в полевых и лабораторных условиях, поиск корреляций среди полученных данных, а также с типом и экологическим состоянием исследуемых водоемов. В данном докладе рассматриваются использованные методы и предварительные результаты, полученные в ходе проекта.

Полевые измерения спектров отражения природных вод

Спектры отражения водоемов определялись в полевых условиях при помощи портативного спектрометра «Радуга» [4], регистрирующего распределения яркости объектов в диапазоне 400 – 1100 нм с разрешением 1 нм, которое обеспечивает вогнутая дифракционная решетка с 120 штр/мм. Оптическая схема прибора представляет собой модифицированный круг Роуланда. Фокусное расстояние входного объектива составляет 58 мм, а угол поля зрения спектрометра равен 12' × 5°. Фотоприемником служит ПЗС-линейка Toshiba TCD1304AP, имеющая 3648 пикселей размером 80 × 200 мкм. Сигнал с фотоприемника обрабатывается цифровым сигнальным процессором eZdsp F2802 (Texas Instruments) с микроконтроллером TMS320F2808. Связь с персональным компьютером для управления и сохранения данных осуществляется через последовательный порт.

Спектральные съемки проводились при естественном солнечном освещении. Чтобы учесть влияние облачности и высоты Солнца над горизонтом на облученность водной поверхности, регистрировались также спектры белого эталона. Затем коэффициент диффузного отражения определялся по формуле $R(\lambda) = [L_O(\lambda) - L_D(\lambda)] / [L_S(\lambda) - L_D(\lambda)]$, в которой $L_O(\lambda)$ – монохроматическая яркость объекта на длине волны λ; $L_S(\lambda)$ – монохроматическая яркость эталона на той же длине волны; $L_D(\lambda)$ – условная яркость, соответствующая темновому шуму в канале, на который приходится выбранная длина волны.

Примеры полученных спектральных распределений показаны на рис. 1. Заметно различие формы спектров, соответствующих прудам (Иорданскому и Цветочному) и проточным водам (р. Карповка, Гребной канал, Малая Невка).

Особенностью измерений в данном случае является размещение спектрометра на малой высоте над водной поверхностью, что приводит к необходимости съемки вдоль пологой трассы, близкой к горизонтали. Основная часть теоретических моделей и экспериментальных исследований рассматривает излучение, поднимающееся от поверхности воды в зенит [5], тем не менее, и спектры отражения, полученные на

скользящих оптических трассах, позволяют различать водоемы по их типу и выделять характерные особенности.

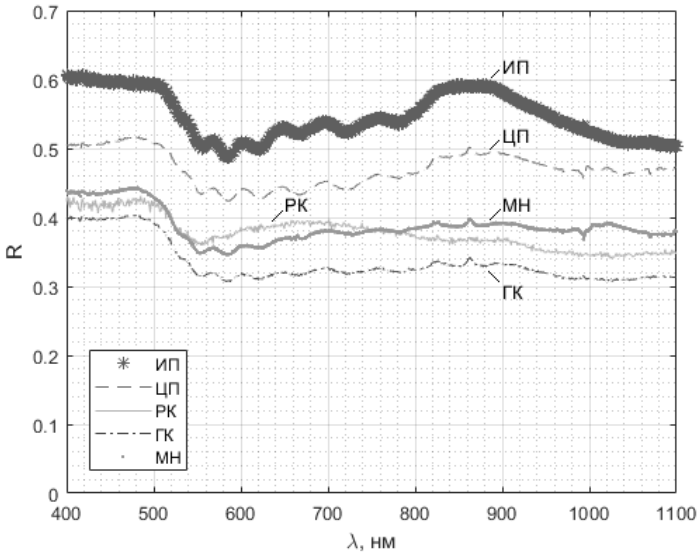


Рис. 1. Спектры отражения водоемов: ИП – Иорданский пруд, ЦП – Цветочный пруд, РК – р. Карповка, ГК – Гребной канал, МН – Малая Невка

Лабораторные измерения гидрооптических характеристик

Параллельно с полевыми спектральными съемками проводился отбор проб воды, оптические характеристики которых затем исследовались в лаборатории, при помощи волоконного спектрометра USB650 Red Tide производства компании Ocean Insight. Этот прибор выполнен по асимметричной скрещенной схеме Черни–Тернера с входным фокусным расстоянием 42 мм и выходным фокусным расстоянием 68 мм, обеспечивающей полуширину разрешаемой линии 2 нм в спектральном диапазоне 350 – 980 нм. Приемником излучения служит кремниевая ПЗС-линейка Sony ILX-511 из 650 элементов размером 14 × 200 мкм. Время интегрирования может быть задано в пределах от 3 мс до 65 с.

Однократное прохождение излучения через кювету длиной 50 мм не позволяет выделить характерные особенности проб природных вод. Для удлинения оптического пути была разработана установка с отражением светового пучка от плоского зеркала, обеспечивающая двукратный проход излучения в кювете [6].

Для расчета натурального показателя ослабления использовалась формула

$$\mu'(\lambda) = \frac{1}{2d}\ln\left(\frac{I_{0\lambda} - I_{D\lambda}}{I_{T\lambda} - I_{D\lambda}}\right)$$

а для определения натурального показателя рассеяния назад – формула

$$r_b'(\lambda) = -\frac{1}{d}\ln\left(1 - \frac{I_S}{I_M}\right).$$

В обоих выражениях d –толщина кюветы; $I_{0\lambda}$ – монохроматическая интенсивность излучения, прошедшего через установку в отсутствие пробы; $I_{D\lambda}$ – интенсивность, соответствующая мощности шума в канале; $I_{T\lambda}$ – монохроматическая интенсивность излучения, прошедшего через исследуемую пробу; $I_{S\lambda}$ – монохроматическая

интенсивность рассеянного излучения; $I_{M\lambda}$ – монохроматическая интенсивность излучения источника.

На рис. 2, *а* приведены примеры распределений показателя ослабления, полученных при помощи установки, а на рис. 2, б – распределения показателя рассеяния назад. Закрашенные области вдоль кривых показывают величину доверительного интервала (3σ).

На фоне других проб выделяется вода Сердобольского пруда, показывающая аномальное повышение ослабления в желто-зеленой области спектра и падение рассеяния от границы видимой области к ее середине.

В дальнейшем была разработана модификация установки с двумя вогнутыми зеркалами, частично компенсирующими рассеяние излучения в воздухе за пределами кюветы и позволяющими трехкратное прохождение через исследуемую пробу.

Заключение

На первых этапах проекта были проведены полевые съемки нескольких водоемов Санкт-Петербурга. Полученные спектральные данные показывают, что распределение коэффициента диффузного ослабления на пологих оптических трассах позволяет различать водоемы различных типов и может служить показателем их экологического состояния.

Разработанная лабораторная установка позволила получить спектры ослабления излучения и рассеяния назад в пробах природных вод. При помощи ее текущей модификации будут также исследоваться характеристики флуоресценции хлорофилла и растворенных органических веществ.

Исследования природных вод Санкт-Петербурга и области в рамках проекта будут продолжаться для поиска корреляционных зависимостей между их оптическими характеристиками и временных закономерностей их изменения.

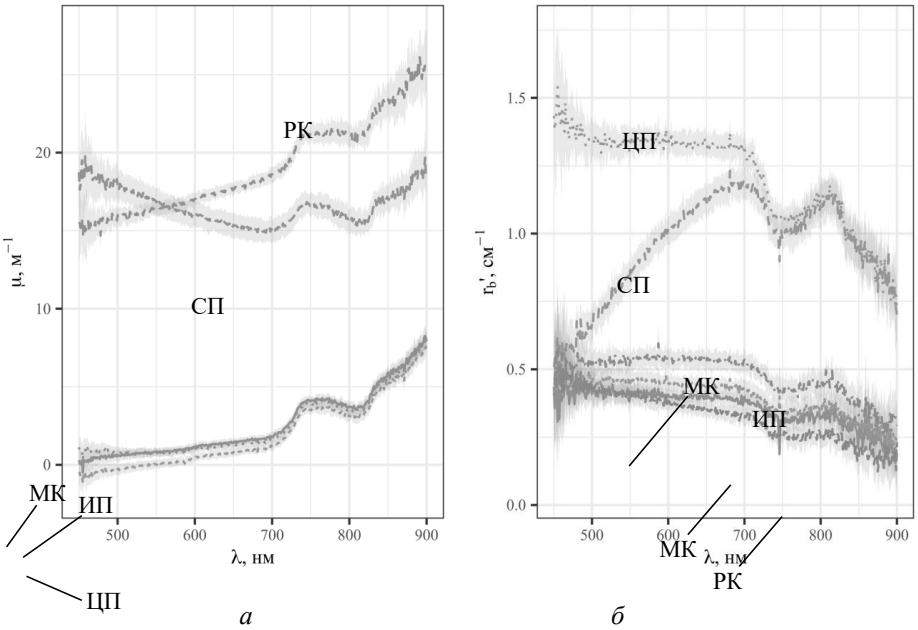


Рис. 2. Спектры натурального показателя ослабления (а) и показателя рассеяния назад (б) в пробах природных вод: РК – р. Карповка, СП – Сердобольский пруд, МК – Морской канал, ИП – Иорданский пруд, ЦП – Цветочный пруд

Список литературы

1. Hu, C. Chlorophyll a algorithms for oligotrophic oceans: A novel approach based on three-band reflectance difference / C. Hu, Z. Lee, B. Franz // Journal of Geophysical Research. – 2012. – V. 117. – C01011.

2. Barnes, W. L. Prelaunch characteristics of the Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) on EOS-AM1 / W. L. Barnes, T. S. Pagano, V. V. Salomonson // IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing – 1998. – V. 36. – N. 4. – pp. 1088-1100.
3. Hooker, S. B. The calibration and validation of SeaWiFS data / S. B. Hooker, C. R. McClain // Progress in Oceanography. – 2000. – V. 45. – N. 3–4. – pp. 427–465.
4. Бузников, А. А. Региональный экологический мониторинг: метод и аппаратно-программный комплекс для дистанционной оценки загрязнения индикаторных видов растительности тяжелыми металлами / А. А. Бузников, А. А. Тимофеев // Региональная экология. – 2010. – Т. 29. – N. 3. – С. 9–18.
5. Кондратьев, К. Я. Радиационно-гидрооптические эксперименты на озерах / К. Я. Кондратьев, Д. В. Поздняков, В. Ю. Исаков – Л.: «Наука», 1990. – 115 с.
6. Горяинов, В. С. Лабораторный измеритель гидрооптических характеристик на основе волоконно-оптического спектрометра / В. С. Горяинов, М. Хасенова, К. Г. Антоненко, А. А. Бузников // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2021. – N. 2. – С. 5–14.

СИСТЕМА РАСПОЗНАВАНИЯ ПРИВНЕСЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ДИОДОВ ШОТТКИ

Чернов А.П.

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

Аннотация. В данной статье рассматривается программа обучения нейронной сети распознаванию дефектов на поверхности кристаллов. Целью данной работы является написание кода для определения привнесенных дефектов, на примере кристаллов диодов Шотки.

Ключевые слова: привнесенные дефекты, сверточные нейронные сети

Привнесенные дефекты – это дефекты появившиеся на кристалле во время всех технологических процессов, приводящие к несовершенству внешнего вида. К примерам таких дефектов относится смаз метализации, следы механического воздействия (царапины), растрав, следы закреплённых частиц (грязь, пыль).

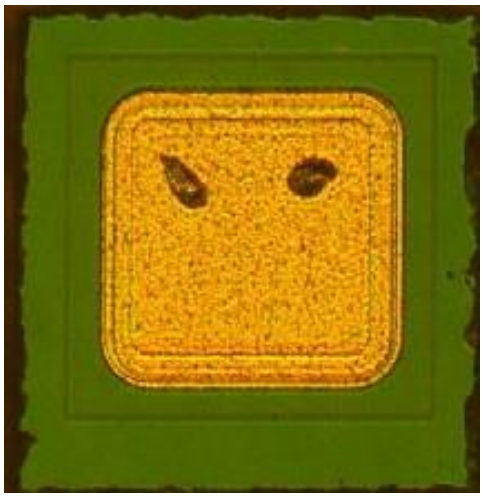


Рис. 1. Пример годного кристалла диода Шотки

Данные дефекты приводят не только к несовершенству внешнего вида, но и к сбоям в работе кристалла, и, следовательно, самого диода.

Подобный брак, легко заметен под микроскопом, но учитывая, что на одной кремниевой пластине может находится до 900 приборов, распознавание дефектов вручную, может быть достаточно длительным.

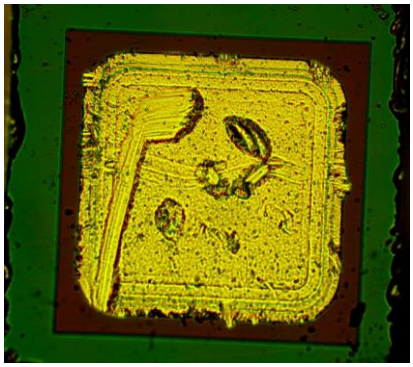


Рис. 2. Пример дефектного кристалла (смаз метализации) Данные дефекты приводят не только к несовершенству внешнего вида, но и к сбоям в работе кристалла, и, следовательно, самого диода.

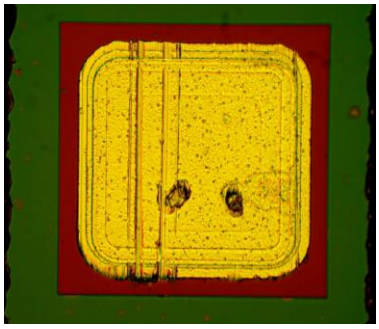


Рис. 3. Пример дефектного кристалла (следы механического воздействия)

Решением данной проблемы может быть создание системы распознавания на основе нейронных сетей.

Для обучения нейронной сети был использован данный алгоритм:

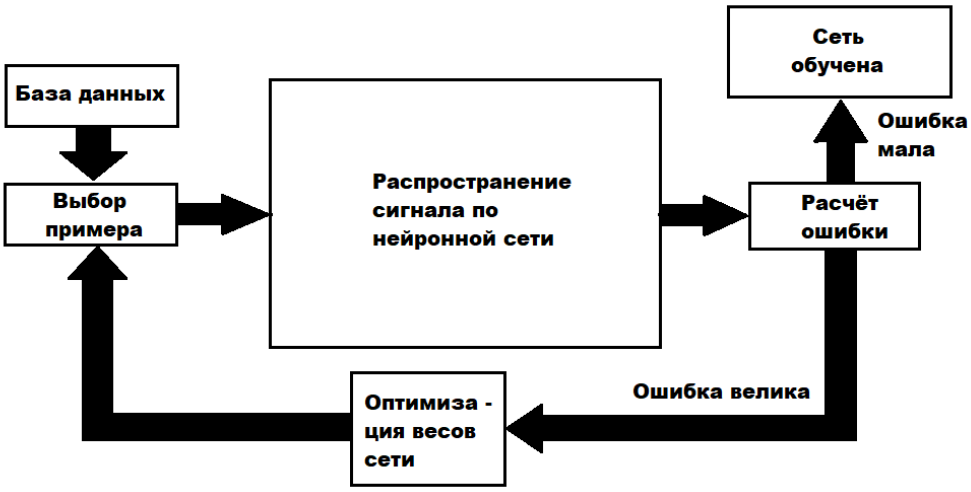


Рис. 4. Принцип обучения нейросети

База данных представляет собой набор фотографий годных и бракованных кристаллов (548 бракованных кристаллов и 419 годных).

Работа самой нейросети происходит поэтапно в несколько слоёв. Первый слой – это свёрточный слой, который будет принимать входной сигнал и пропускать их через свёрточные фильтры.

Далее следует исключающий слой, который случайным образом устраняет соединения между слоями. Это необходимо для предотвращения переобучения нейронной сети. После добавим ещё один свёрточный слой, но уже с увеличенным фильтром что позволит сети изучать более сложные представления.

Повторяя данные слои несколько раз, сети даётся больше возможностей для обучения.

Последним идёт полностью связанный слой, основная функция которого является анализ входных признаков и объединение их в определённые атрибуты. Данные слои образуют набор нейронов, которые характеризуют различные части рассматриваемого изображения. При активации достаточного количества нейронов в ответ на входное изображение, то оно будет классифицировано как объект.

Классов объектов в данной работе 2: брак и без дефектов. Поэтому на выходе последнего полностью связанного слоя будет 2 нейрона, в каждом содержится определённая доля вероятности, что данное изображение относится к 1 или 2 классу. После сеть выбирает нейрон с большей вероятностью и классифицирует изображение.

Расчёт точности работы программы обучения производится с помощью метрик. Сеть сравнивая выходную классификацию, с входной, и создаёт группы: True Positive (входная и выходная классификации совпадают и равны 1) True Negative (входная и выходная классификации совпадают и равны 0), False Positive (входная равна 0, выходная 1), False Negative (входная равна 0, выходная 1). В данной работе для определения точности используются 4 метрики: accuaracy, precision, recall, f1.

$$accuracy = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN};$$

$$precision = \frac{TP}{TP + FP};$$

$$recall = \frac{TP}{TP + FN};$$

$$F_\beta = (1 + \beta^2) * \frac{precision * recall}{(\beta^2 * precision) + recall};$$

Где β определяет вес точности в метрике (в данном работе β=1)

И уже по данным значениям выбирается, продолжить обучение или остановить, чтобы не допустить переобучения сети.

Оптимизация весов происходит с помощью стохастического градиентного спуска методом Adam.

Таким образом в данной работе, был описан способ создания самообучающейся нейронной сети для распознавания дефектов на поверхности кристаллов диодов Шоттки.

Список литературы

1. Гудфеллоу Я., Бенджио И., Курвилль А. Deep Learning. — М.: ДМК-Пресс, 2017. — 652 с.
2. Николенко С., Кадурин А., Архангельская Е. Глубокое обучение. — СПб.: Питер, 2018. — 480 с.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ФАЗ МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО АНОДНОГО ОКСИЛЕНИЯ

Чернов Е.А.

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

Аннотация. В данной работе методом локального анодного окисления были созданы оксидные точки на поверхности кремния при различных параметрах процесса. Был проведен анализ получившихся структур. Полученная информация может быть использована для создания приборных структур.

Ключевые слова: локальное анодное окисление, кремний, оксид кремния, атомно-силовая микроскопия

Среди разновидностей наноэлектроники (металлическая, гибкая, прозрачная и др.) особое место занимает так называемая «одноэлектроника». Принципы одноэлектроники были предложены К. Лихаревым в 1986 году и основаны на управлении туннелированием электронов с помощью эффекта кулоновской блокады [1]. Экспериментально барьерные структуры могут быть выполнены путем локального анодного окисления (ЛАО) металлических пластин [2-5]. Также метод локального анодного окисления интересен для формирования приборов с квантово-размерными эффектами, например, электрически управляемых квантовых проводов на основе наностержней кремния. Помимо этого, возможно создание множества других структур с иерархическим строением и 2D квазикристаллов. Приборные решения могут представлять интерес для сенсорики и оптоэлектроники.

Целью настоящей работы являлась разработка методик формирования нанорисунка оксида кремния на кремниевой подложке методом локального анодного окисления с помощью атомно-силового микроскопа. Конкретно исследовались влияния таких параметров окисления, как величина прикладываемого напряжения, длительность импульса напряжения, скорость окисления, сила прижима зонда к образцу, а также влажность окружающей среды.

В работе проводилось локальное анодное окисление кремниевых пластин марки КЭФ-4,5 (111). Предварительно пластины кремния подвергались очистке и удалению естественного оксида методом жидкостного химического травления. Для удаления загрязнений пластины кремния помещались в ультразвуковую ванну, и поочередно очищались по 10 минут в дистиллированной воде, ацетоне и изопропиловом спирте. После очистки необходимо удалить естественный окисел, так как через слой окисла ЛАО затруднено. Для этого было произведено промывание кремния в 25% водном растворе плавиковой кислоты в течение нескольких минут. Затем шло промывание кремния в изопропиловом спирте при температуре 70˚С.

ЛАО кремния осуществлялось на воздухе с помощью сканирующего зондового микроскопа на базе платформы зондовой нанолаборатории NTEGRA в контактном режиме.

В качестве зондов для проведения локального анодного окисления использовались кремниевые зонды с проводящим покрытием TiN. Процесс ЛАО проводили при относительной влажности около 70%. Влажность среды контролировалась специальным датчиком, которым оснащен микроскоп.

Для выбора участка для обработки ЛАО проводилось исследование рельефа поверхности пластины кремния (рис. 1). Как видно из рис. 1, поверхность гладкая, но на ней есть отдельные царапины и точки, предположительно являющиеся загрязнениями поверхности. Максимальный размах высот составляет 83 нм, однако средняя шероховатость поверхности всего 2 нм, что и говорит о ее гладкости.

Далее на этой области было проведено локальное анодное окисление ряда точек с различными параметрами окисления. Был создан массив точек 4x4. В течение процесса поддерживалась влажность 72 %. При этом в каждом ряду изменялись условия следующим образом: один исследуемый параметр повышался на одну и ту же величину в каждой новой точке, остальные параметры в это же время поддерживались постоянными.

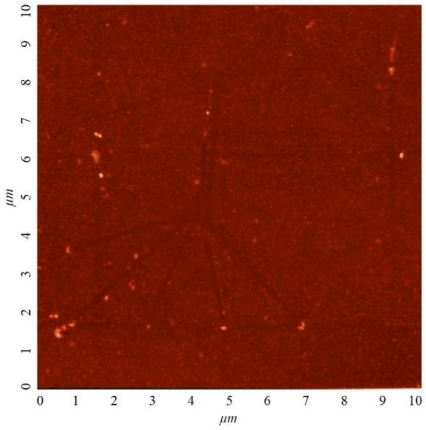


Рис. 1. – Рельеф поверхности монокристаллического кремния

В первом ряду поддерживались постоянными параметры скорости зонда 1 мкм/с, set point (показывает изменение тока на фотодиоде при изгибе консоли и пропорционален силе прижима зонда) 1, single point (соответствует длительности импульса напряжения) = 1000 мс. Изменялось значение напряжения слева направо -4, -6, -8, -10 В.

Во втором ряду поддерживались постоянными параметры скорости зонда 1 мкм/с, set point 1, U = -8 В. Изменялось значение single point слева направо 500, 1000, 1500, 2000 мс.

В третьем ряду поддерживались постоянными параметры U = -8 В, set point 1, single point = 1000 мс. Изменялось значение скорости зонда слева направо 0.5, 1, 1.5, 2 мкм/с.

В четвертом ряду поддерживались постоянными параметры скорости зонда 1 мкм/с, U = -8 В, single point = 1000 мс. Изменялось значение set point слева направо 0.5, 1, 1.5, 2.

Результат представлен на рисунке 2. Также были созданы точки при влажности 30 %, находящиеся в нижней левой части рисунка.

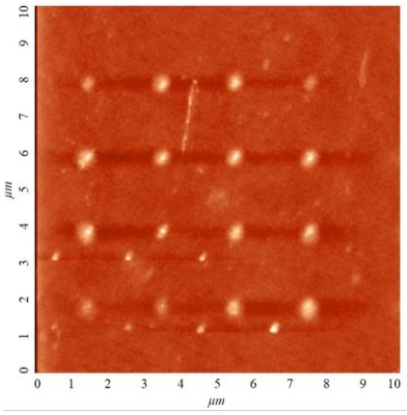


Рис. 2. Рельеф поверхности с нанесенными оксидными точками

Как видно из рисунка, влажность окружающей среды вносит существенный вклад в размер создаваемых оксидных структур. Профилограмма точек, созданных при влажности 30 % представлена на рисунке 3.

Для определения зависимости высоты и ширины оксида от параметров ЛАО на рисунке 4 приведены профилограммы каждого ряда точек при влажности 72 %.

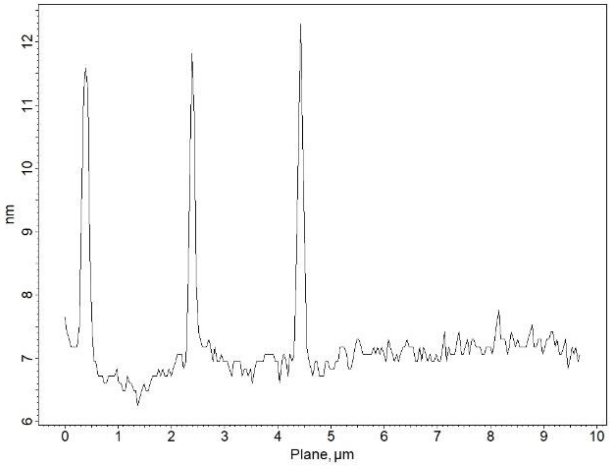


Рис.3. Профилограмма оксидных точек при влажности 30 %

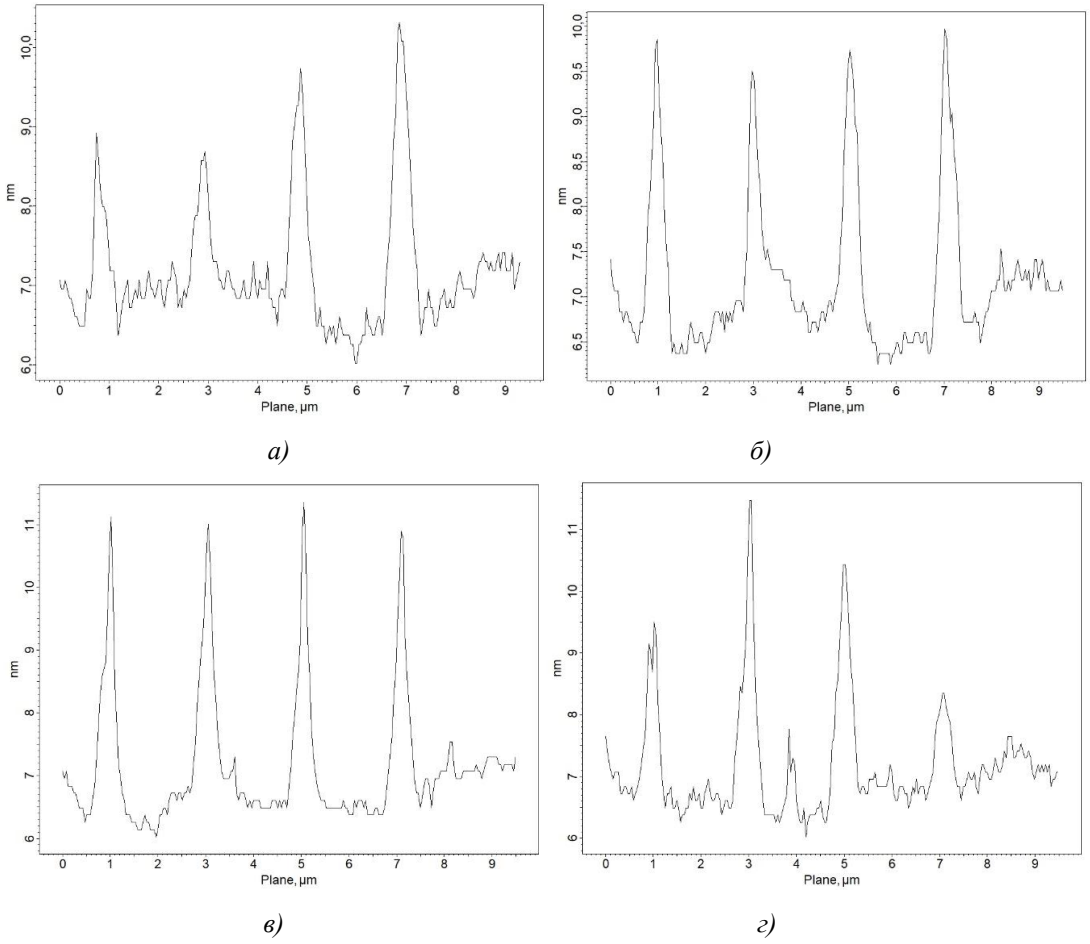


Рис.4. Профилограммы оксидов, созданных при изменяющихся значениях а) напряжения, б) single point, в) скорости зонда, г) set point

Анализ изображений показал, что при увеличении влажности окружающей среды ширина оксида увеличивалась, что может быть связано с тем, что водный мениск между зондом и образцом с увеличением влажности увеличивается в диаметре.

Видно, что изменение амплитуды импульсов напряжения от -4 до -10 В привело к увеличению геометрических размеров оксида, что можно объяснить увеличением плотности потока ионов кислорода к реакционной области при увеличении напряженности электрического поля в зазоре зонд–подложка.

При увеличении длительности импульсов напряжения ширина структур увеличивалась. Изменение скорости зонда не оказало влияния на создание точек. При изменении силы прижима зонда видно, что при увеличении силы прижима уменьшилась высота оксида, что может быть связано с уменьшением высоты водяного мениска. При очень малой силе водяной мениск образовывался плохо.

Заключение

В работе были разработаны методики, которые являются перспективными для создания приборов с квантово-размерными эффектами, структур с иерархическим строением и 2D квазикристаллов. На кремниевых пластинах были созданы оксидные точки при различных параметрах ЛАО. Замечено влияние параметров на высоту и ширину оксидов. Увеличение напряжения приводит к увеличению высоты оксидов, скорость зонда не повлияла на размеры структур. Длительность импульсов напряжения показала влияние на размеры, однако зависимость установить не удалось. Также увеличение силы прижима зонда уменьшает высоту оксидов. Полученные зависимости могут быть использованы при создании структур и настройки их размеров.

Автор выражает благодарность Спивак Ю.М., доценту каф. МНЭ СПбГЭТУ "ЛЭТИ", за руководство научной работой.

Список литературы

1. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы наноэлектроники // Учебное пособие. Издательство НГТУ, Новосибирск, 2004.
2. Мошников В.А., Спивак Ю.М. АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЛЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ И ДИАГНОСТИКИ- уч. Пособие.-СПб., Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2009
3. АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР. *Мошников В.А., Спивак Ю.М., Алексеев П.А., Пермяков Н.В.* .-СПб., Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014.
4. Мошников В.А., Федотов А.А., Румянцева А.И. МЕТОДЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В МИКРО-И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ.-СПб., Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2003.
5. FORMATION OF TITANIUM OXIDE SEMICONDUCTOR STRUCTURES BY THE LOCAL ANODIC OXIDATION */Maksimov A.I, et.al. //* Smart Nanocomposites. 2014. Т. 5. № 1. С. 19-28.

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТ $FAPbI_3$

Черняева К., Калдаров Б., Дегтерев А.Э.

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

Аннотация. Статья посвящена созданию и исследованию тонких пленок кристаллической структуры перовскит. $FAPbI_3$ был получен двухэтапным методом. Приведены спектры поглощения при различных объемах наносимого на подложку раствора, а также при разных величинах скоростей вращения центрифуги.

Ключевые слова: перовскит, тонкая пленка.

Исследование проводилось в рамках проекта № 075-01024-21-00, который выполнялся в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

В наши дни, вследствие глобального роста потребления энергии и загрязнения окружающей среды, идут поиски альтернативных источников энергии. Среди множеств энергетических технологий солнечная энергия является одной из самых многообещающих технологий. Основным материалом для изготовления солнечных элементов на сегодняшний день является кремний. Однако, солнечные панели на его основе отличаются достаточно высокой стоимостью, серьезными загрязнениями окружающей среды при их утилизации и малой эффективностью (20 %) [1]. Вследствие этого ведутся поиски новых более эффективных и простых материалов и структур.

Одними из наиболее привлекательных альтернативных материалов в наше время являются такие перовскитные структуры, как $CH(NH_2)_2PbX3$ (X = Cl, Br, I). Впервые, способность перовскитов на основе органических галогенидов металлов поглощать солнечный свет была обнаружена японскими учеными в 2009 году. С тех пор эффективность преобразования энергии выросла с 3,8% до 25,2% [2]. Благодаря высокой интенсивности и низкой стоимости, а также таким уникальным свойствам, как высокая температурная стабильность и высокая поглощательная способность органо-неорганические перовскитные материалы имеют большую научную ценность и практическое значение.

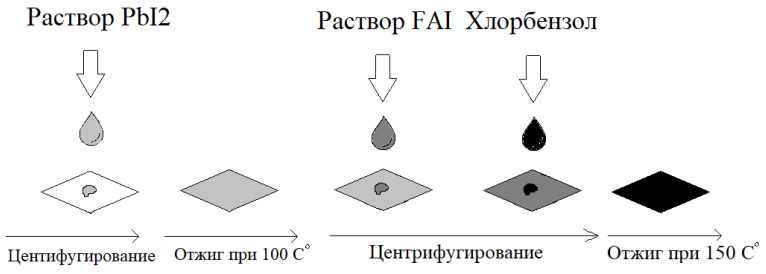


Рис. 1. Схематическое изображение процесса получения пленки перовскита $FAPbI_3$

В ходе исследования были получены тонкие пленки $FAPbI_3$ кристаллической структуры перовскит двухэтапным методом. Вначале были приготовлены растворы 0,461 г PbI_2 в 1 мл DMF и 20 мг FAI в 1 мл 2-пропанола. Затем раствор PbI_2 наносился на подложку методом центрифугирования, после чего образец отжигался при 100 ºС в течение 10 минут. Далее, на высушенный образец методом центрифугирования наносился

раствор FAI. Затем полученный образец снова отжигался при температуре 150 ºС. Процесс получения перовскитной пленки изображен на рисунке 1.

В процессе работы менялась величина вращения скорости центрифуги (1200 об/мин и 1800 об/мин) и объем наносимого хлорбензола (0 и 10 мкл).

Спектры полученных пленок приведены на рисунках 2 и 3.

Добавление или отсутствие хлорбензола напрямую влияет на амплитуду поглощения и интенсивности фотолюминесценции. Как видно из спектров, образцы с добавлением хлорбензола обладают большей интенсивностью и поглощением, чем без него. Изменение скорости вращения центрифуги также влияет на поглощение. При большой скорости вращения центрифуги образцы получаются более однородными, однако имеют меньшее поглощение.

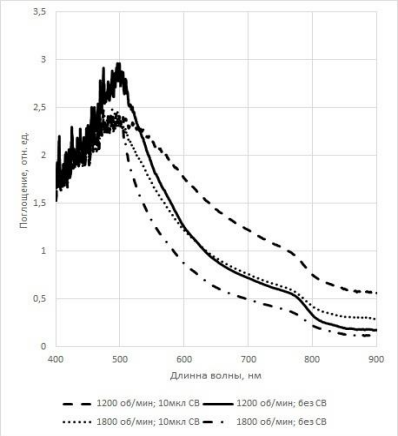


Рис. 2. Спектры поглощения перовскитной пленки $FAPbI_3$, в зависимости от добавления хлорбензола и от скорости вращения центрифуги (объем наносимого раствора PbI_2 100мкл)

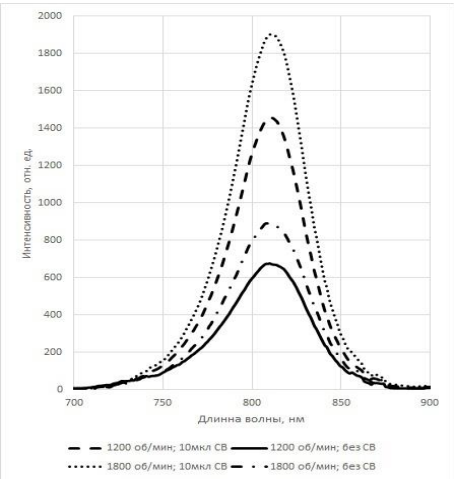


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции перовскитной пленки FAPbI3 в зависимости от скорости вращения центрифуги и добавления хлорбензолаДобавление или отсутствие хлорбензола напрямую влияет на амплитуду поглощения и интенсивности фотолюминесценции. Как видно из спектров, образцы с добавлением хлорбензола обладают большей интенсивностью и поглощением, чем без него. Изменение скорости вращения центрифуги также влияет на поглощение. При большой скорости вращения центрифуги образцы получаются более однородными, однако имеют меньшее поглощение.

Таким образом, в процессе работы были созданы тонкие пленки $FAPbI_3$ кристаллической структуры перовскит и исследованы их спектры поглощения в зависимости от таких факторов, как величина скорости вращения центрифуги и объема наносимого на подложку хлорбензола. В дальнейшем планируется создание и

исследование солнечного элемента на основе перовскитной пленки $FAPbI_3$ с добавлением фуллерена C60.

Список литературы

1. Antonova E. A, Goryachev S. V. Improving the efficiency of solar batteries of new generation through the use of new materials and their hybridization: 2019.
2. NREL Best Research-Cell Efficiency Chart 2020.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ В РАБОЧЕМ ЗАЗОРЕ С МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТЬЮ

Шагимуратова А.К., Севрюкова О.А.

МГТУ им. Н.Э. Баумана

Аннотация. Магнитореолгическая жидкость - интеллектуальный материал, способный изменять свои реологические свойства под действием магнитного поля. МРЖ широко применяется в механизмах точных перемещений, а также активной и полуактивной виброизоляции, в частности выступает рабочей средой в гидравлическом механизме точных перемещений. Экспериментальная оснастка предназначена для контроля характеристик магнитореологической жидкости. Целью работы является изучение распределения внешнего магнитного поля в рабочем зазоре экспериментальной оснастки.

Ключевые слова: магнитореологическая жидкость, магнитореологический привод, внешнее магнитное поле, магнитореологический эффект, метод конечных элементов

Механизмы точных перемещений активно применяются в современной технике, в частности в прецизионной металлообработке для перемещения инструмента или заготовки, в микро- и нанолитографии для совмещения подложки и шаблона (маски), нанолокальной обработке, электронной и ионной обработке для перемещения подложки.

В механизмах точных перемещений в качестве рабочего тела часто применяются интеллектуальные материалы – материалы, **которые способны контролируемо изменять свои свойства под влиянием окружающей среды. Их главной особенностью является способность преобразовывать один вид энергии в другой.**

К интеллектуальным можно отнести материалы, способные активно противодействовать внешним факторам (нагрузкам, излучению и др.) и адаптироваться к ним после оценки характера внешнего воздействия и собственного состояния; конструкционные материалы, способные анализировать и управлять своими эксплуатационными характеристиками; радиопоглощающие материалы, адекватно реагирующие на внешние электромагнитные воздействия. В механизмах точных перемещений активно применяются пьезоэлектрические и магнитострикционные материалы, сплавы с памятью формы, которые способны изменять свои размеры и форму при изменении внешних магнитных, электрических полей и температуры [1].

Одним из интеллектуальных материалов является магнитореологическая жидкость (МРЖ), которая представляет собой суспензию, состоящую из магнитных частиц, несущей жидкости и специальных добавок, предотвращающих быстрое оседание частиц дисперсной фазы. МРЖ способна обратимо изменять свою вязкость и другие реологические свойства под действием внешнего магнитного поля в течение миллисекунд, это явление называется магнитореологическим эффектом. Предел текучести образовавшейся структуры частиц сильно зависит от приложенного сдвигового усилия и внешнего магнитного поля.

МРЖ широко используется во всём мире во многих технических устройствах. Их яркими примерами являются магнитожидкостные герметизаторы для вакуумных вводов движения, жидкостные уплотнители, гидравлические амортизаторы и демпферы, ударные поглотители, устройства медицинской реабилитации [2].

В частности, МРЖ применяется в качестве рабочей жидкости в трехкоординатном МР приводе (рисунок 1) параллельной кинематикой с сильфонной герметизацией, разработанном для юстировки элементарных зеркал адаптивных телескопов. В данном приводе перемещения осуществляются поступательно в трех направлениях по трем линейным координатам [3].

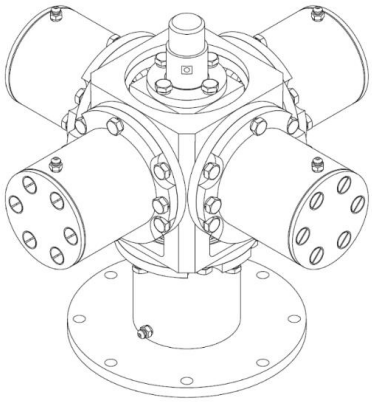


Рис. 1. Трехкоординатный МР привод

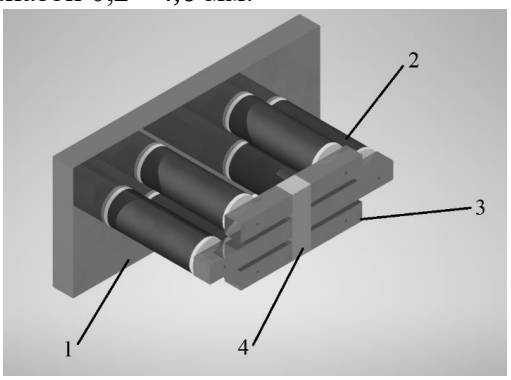
Параметры этого механизма зависят от основного управляющего элемента - магнитореологического дросселя (МРД), который представляет собой магнитную цепь с управляющей катушкой, магнитопроводом и рабочим зазором с МРЖ, встроенным в магнитную цепь, через который протекает рабочая жидкость. Каждый гидроцилиндр имеет пару МРД. Входные дроссели регулируют подачу МРЖ в гидроцилиндры за счет приложения к нему внешнего магнитного поля, создаваемого катушкой индуктивности в сердечнике, а выходные - слив жидкости из них. МРД подключены по мостовой схеме: при открытии входного дросселя необходимо открыть выходной дроссель в противоположном гидроцилиндре.

Для контроля перепада давлений, создаваемого в рабочем зазоре МРД при разных управляющих сигналах, была спроектирована экспериментальная оснастка (рисунок 2) с имитацией рабочего зазора, через который протекает тестируемая МРЖ [4].

Магнитный расчет экспериментальной оснастки методом конечных элементов с помощью программы Comsol Multiphysics необходим для того чтобы определить, какое магнитное поля создает электромагнитная катушка в рабочем зазоре оснастки, а также выявить характер распределения магнитной индукции в нем.

Один из этапов магнитного расчета в Comsol Multiphysics – назначение материала. Материал магнитопроводов оснастки – сталь 20, для расчета выбран наиболее близкий зарубежный аналог этого материала – низкоуглеродистая сталь 1020. Необходимо отметить, что характеристики взаимодействия данного материала с магнитным полем изменяются в соответствии со стандартной кривой намагничивания. Также магнитопровод окружен воздухом для учета рассеивания магнитного поля в пространстве. Каркас катушек и обмотки каждой катушки индуктивности изготовлены из алюминиевого сплава Д16Т и меди соответственно.

Для расчета модель разбита на конечные элементы в форме тетраэдров разных размеров в зависимости от геометрии элементов модели и требуемой точности расчета. Размеры тетраэдров входят в диапазон 0,2 - 4,0 мм.



1-основание, 2-катушки, 3-магнитопровода, 4-канал течения МРЖ

Рис.2– 3D модель оснастки

Магнитный расчет позволил получить значения магнитной индукции (рисунок 3) в элементах модели. Так как на магнитные и реологические свойства МРЖ в большей степени влияют линии магнитного поля, пронизывающие поток жидкости перпендикулярно направлению течения, рассмотрим значение осевой составляющей магнитной индукции B_x. Ее максимальное значение достигает $B_x \approx 0{,}253$ Тл.

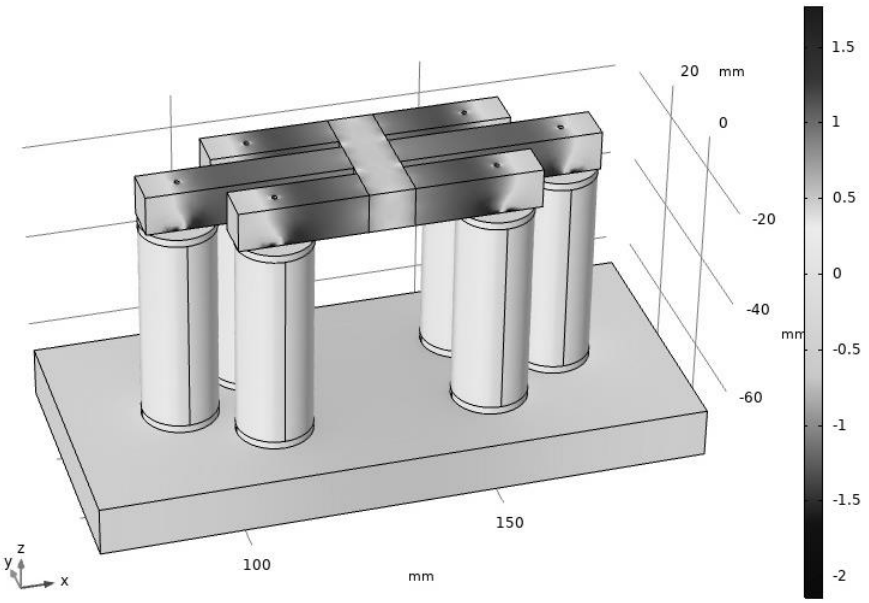


Рис.3 – Диаграмма распределения радиальной составляющей магнитной индукции в оснастке

Таким образом, наибольшая величина магнитной индукции достигается в сердечнике катушки, в полюсных наконечниках магнитопровода оснастки происходят незначительные потери магнитного потока. Большие потери магнитного потока и снижение магнитной индукции наблюдаются на стыке полюсных наконечников и канала течения МРЖ.

Полученные результаты позволяют произвести пересчет характеристик МРЖ, полученных на оснастке для использования их в любом гидравлическом механизме на основе МРЖ.

Список литературы

1. Schwartz, Mel. (2002). Encyclopedia of Smart Materials, 2 Volume Set. Encyclopedia of Smart Materials, 2 Volume Set, by Mel Schwartz, pp. 1176. ISBN 0-471-17780-6. Wiley-VCH, March 2002.
2. Борин Д.Ю. Магнитореологический механизм для позиционирования зеркал сверхбольших астрономических телескопов с нанометровой точностью // Федеральная научно-техническая конференция творческой молодежи России по естественным, техническим, гуманитарным наукам: Материалы конференции. М.: МИЭМ, 2003. С. 115-117.
3. Магнитореологическая позиционирующая и виброизолирующая система: Патент РФ № 2443911 / В.П. Михайлов, А.М. Базиненков, Д.Ю. Борин, И.Ю. Акимов заявл. 2010128978/06, 14.07.2010; опубл. 27.02.2012. Бюллетень. № 6.
4. Шагимуратова А. К. Исследование перепада давления, создаваемого магнитореологической жидкостью в рабочем зазоре магнитореологического дросселя. [Электронный ресурс] // Всероссийская научно-техническая конференция «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии»: материалы конференции, 6 – 9 апреля, 2021, Москва, МГТУ им. Н.Э.Баумана. – М.: ООО «КванторФорм», 2021.– URL: studvesna.ru?go=articles&id=3158 (дата обращения: 16.04.2021).

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ДЛЯ ВНЕДРЕНИЯ В МАТРИЦЫ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Шеметюк А.Л.[1], Истомина М.С.[1,2]

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

[2]*ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова» Минздрава России*

Аннотация.

В работе представлен микроволновый синтез углеродных квантовых точек и исследование их свойств (размеры частиц и концентрация). Предложена модель синтеза УКТ в присутствии подложек пористого кремния для биомедицинского применения.

Ключевые слова: углеродные квантовые точки, микроволновый синтез, пористый кремний

Углеродные квантовые точки (УКТ) – это класс углеродных наноматериалов, которым уделяется много внимания из-за их уникальных свойств, благодаря которым, УКТ являются перспективным материалом для применения в различных областях науки и производстве [1].

Благодаря своим малым размерам, которые составляют порядка 10-100 нм, углеродные квантовые точки обладают фотолюминесценцией в видимом и ближнем ИК-диапазоне длин волн [2]. Основными свойствами таких наночастиц являются: хорошая фотостабильность, растворимость в воде, широкий диапазон поглощения, легкий и недорогой синтез, не обладают токсичностью [3]. Благодаря таким свойствам, УКТ можно применять в качестве флуоресцентных меток для биомедицины, кроме того, за счет способности УКТ излучать в узком диапазоне спектра, такие наночастицы могут применяться для создания белых светодиодов [4].

Для получения УКТ, в данной работе, применялся микроволновый синтез. Микроволновый синтез – это синтез, при котором микроволновое излучение обеспечивает быстрый и равномерный нагрев реакционной смеси без контакта с нагревательным элементом. Такой синтез удобен тем, что за прохождением эксперимента можно наблюдать и контролировать параметры среды (температура, мощность излучения) [5].

Пористый кремний рассматривается как целый класс полупроводниковых материалов, свойства которого в большей степени зависят от условий получения и параметров исходного монокристаллического кремния. По классификации, наибольший интерес представляет макропористый кремний с диаметром пор d > 50 нм и микропористый кремний с диаметром пор d < 2 нм [6].

Пористый кремний интересен для применения в биомедицине, за счет биосовместимости (способность встраиваться в организм, не вызывая побочных эффектов), биодеградируемости (способность растворяться и хорошо усваиваться) и т.д. [7]. Основным методом получения пористого кремния является электрохимическое анодное растворение. Образование нужного пористого слоя на монокристаллическом кремнии получается при определенной плотности тока и времени травления. Преимущества данного метода в том, что процесс формирования пористости низкотемпературный, дешевый и позволяет выращивать слои с определенными свойствами [8].

Синтез углеродных квантовых точек в матрице пористого кремния является перспективным для применения такой гибридной структуры в направленной доставки лекарств, так как пористый кремний за счет своих свойств может выполнять функцию транспортного контейнера для адресной доставки лекарства в живом организме [6].

В данной работе, синтез флуоресцентных углеродных квантовых точек проводили методом микроволнового пиролиза. Схема синтеза представлена на рис. 1. Для синтеза были использованы следующие прекурсоры: глюкоза ($C_6H_{12}O_6$) – 1 г, дистиллированная вода – 3 мл, ПЭГ-200 ($H(OCH_2CH_2)_nOH$) – 10 мл. В стеклянной круглодонной колбе растворяли глюкозу в воде, затем был добавлен ПЭГ-200. Для получения однородного раствора, использовали орбитальный шейкер (LOIP LS-220). Через 15 минут после перемешивания, колбу поместили в микроволновой реактор, где были выбраны следующие параметры синтеза, t = 10 мин при мощности P = 450 Вт. После завершения синтеза, раствор охлаждался до комнатной температуры. Оценка размеров и концентрации частиц производилась на анализаторе Zetasizer Ultra (Malvern Panalytical Ltd., United Kingdom).

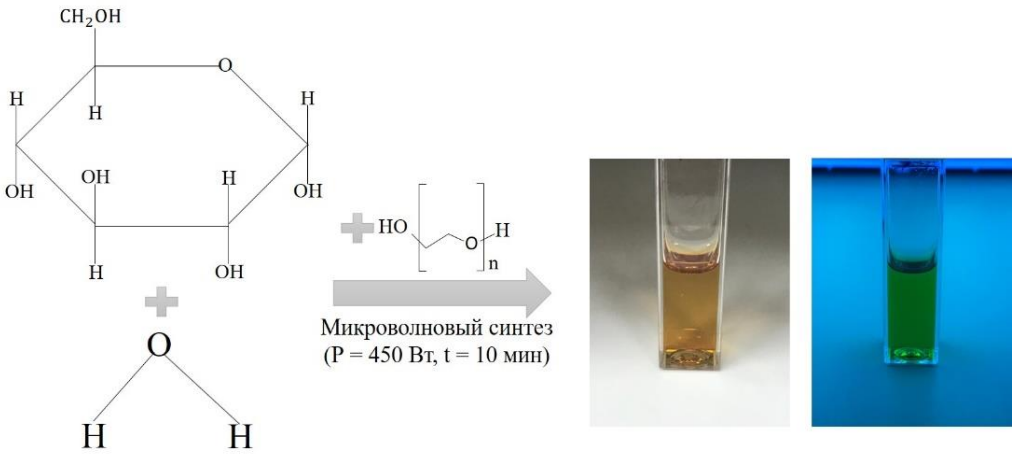


Рис. 1. Микроволновый синтез УКТ

Также, был проведен микроволновый синтез УКТ с использованием только прекурсора глюкозы (образец № 4) и получен образец наночастиц без добавления глюкозы, но в присутствии ПЭГ-200 (образец № 3).

Все полученные образцы и их концентрации приведены в таблице 1.

Таблица 1

Концентрации полученных образцов

№	Образец	Концентрация, частиц/мл
1	УКТ/ПЭГ	$1{,}35 \cdot 10^{18}$
2	УКТ/ПЭГ после центрифуг.	$2 \cdot 10^{17}$
3	ПЭГ	$4{,}15 \cdot 10^{17}$
4	УКТ	$7{,}5 \cdot 10^{17}$

После того, как образец №1 остыл до комнатной температуры, произведено измерение размеров диаметров частиц. Так как исходная концентрация образца была высока для высокочувствительного прибора, то его концентрация была снижена путем разбавления водой в 10 раз.

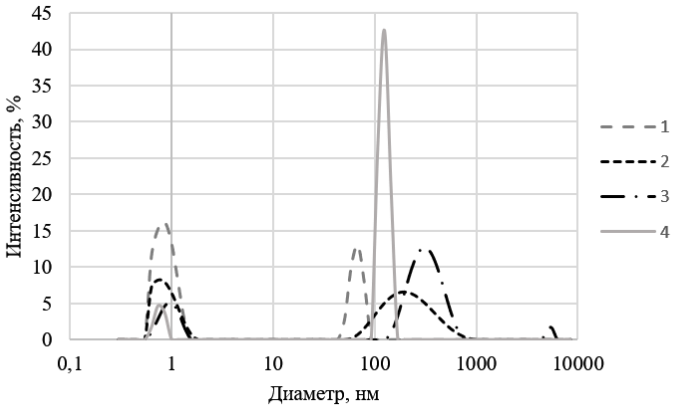


Рис. 2. Распределение частиц по размерам (в единицах интенсивности): 1 – Исходный образец; 2 – После центрифужного концентратора; 3 – Без добавления глюкозы; 4 – Без добавления ПЭГ

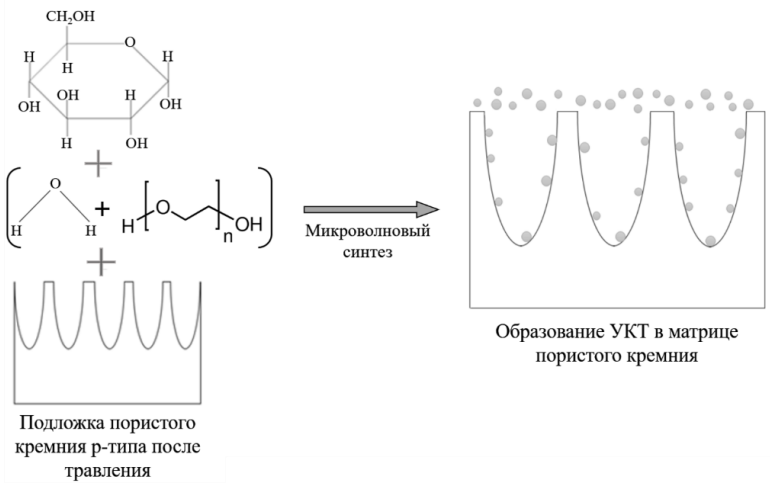


Рис. 4. Микроволновый синтез УКТ с подложкой пористого кремнияВ такой гибридной структуре УКТ будут использоваться в качестве флуоресцентных зондов, т.о. с их помощью можно будет отследить процесс высвобождения и биораспределения лекарств in vivo. *Предполагается, что в процессе микроволнового синтеза в присутствии подложек пористого кремния p(n)-типа углеродные наночастицы будут образовываться как внутри пор, так и во всем объеме образца.*

Таким образом на рис.2 видно, что после разбавления исходного образца в 10 раз были получены УКТ с диаметром 0,8 и 80 нм.

Чтобы сконцентрировать и очистить образец №1 от побочных продуктов реакции, использовали центрифужный концентратор Amicon Ultra-4 (3 кДа). Центрифугирование проводилось 30 минут с частотой в 2000 об/мин. После, полученный образец №2 повторно исследовался на Zetasizer Ultra. На рис. 2. видно, что образец №2 после очистки состоит из наночастиц размером 0,8 и 198 нм.

Кроме того, чтобы определить взаимосвязь образования наночастиц размером 0,8 нм в образце №1, было предложено провести дополнительные синтезы: образца № 3 – без глюкозы и образца № 4 – без ПЭГ-200. Измерение размеров (рис. 2), также демонстрирует возникновение наночастиц с диаметром 0,8 нм, что предположительно, связано с образованием гибридных полимер-углеродных точек [9].

После исследования свойств углеродных квантовых точек, планируется провести микроволновый синтез для внедрения их в матрицы пористого кремния (рис. 4).

В такой гибридной структуре УКТ будут использоваться в качестве флуоресцентных зондов, т.о. с их помощью можно будет отследить процесс высвобождения и биораспределения лекарств *in vivo*. Предполагается, что в процессе микроволнового синтеза в присутствии подложек пористого кремния p(n)-типа углеродные наночастицы будут образовываться как внутри пор, так и во всем объеме образца.

Выводы

В данной работе был проведен микроволновый синтез углеродных квантовых точек. Были получены распределения частиц по размерам и определены концентрации образцов. Из рис. 2 видно, что у образца №1 получены размеры частиц 0,8 и 80 нм, у образца №2 – 0,8 и 198 нм. Предполагается образование углерод-полимерных наночастиц. Предложена модель по синтезу УКТ в матрицах пористого кремния для биомедицинского применения.

Список литературы

1. Molaei, M. J. (2020). The optical properties and solar energy conversion applications of carbon quantum dots: A review. Solar Energy, 196, 549–566. URL: https://sci-hub.do/10.1016/j.solener.2019.12.036.

2. Wang, L., Li, W., Yin, L., Liu, Y., Guo, H., Lai, J., Wu, M. (2020). Full-color fluorescent carbon quantum dots. Science Advances, 6(40), eabb6772. URL: sci-hub.do/10.1126/sciadv.abb6772.

3. Singh V. et al. Nitrogen doped carbon quantum dots demonstrate no toxicity under in vitro conditions in a cervical cell line and in vivo in Swiss albino mice //Toxicology research. – 2019. – Т. 8. – №. 3. – С. 395-406. URL: https://doi.org/10.1039/c8tx00260f.

4. Истомина М.С., Зятькова М.С. Углеродные наноматериалы: синтез, свойства и применение. Материалы VI Всероссийской конференции и школы для молодых ученых (с международным участием) «СИСТЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТЕХНОСФЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ» // ЮФУ (Ростов-на-Дону). –2019. – С. 119-121.

5. Singh, R. K., Kumar, R., Singh, D. P., Savu, R., & Moshkalev, S. A. Progress in microwave-assisted synthesis of quantum dots (graphene/ carbon/semiconducting) for bioapplications // Materials Today Chemistry. 2019, 12. С. 282–314.

6. В. Я. Шевченко, О. И. Киселев, В. Н. Соколов. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине, С. 70-116. URL: https://www.researchgate.net/publication/320244644_Poristyj_kremnij_i_ego_primenenie_v_biomedicine.

5. Raul J. Martín-Palma, Miguel Manso-Silván, Vicente Torres-Costa. Biomedical applications of nanostructured porous silicon. URL: https://doi.org/10.1117/1.3496303.

7. Föll, H., Christophersen, M., Carstensen, J., & Hasse, G. (2002). Formation and application of porous silicon. Materials Science and Engineering: R: Reports, 39(4), 93–141URL: https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00090-6.

8. Ю.М. Спивак, Anton Belorus, А.А Паневин , С.Г. Журавский. Пористый кремний как наноматериал для дисперсных транспортных систем направленной лекарственной доставки ко внутреннему уху. URL: DOI: 10.21883/JTF.2018.09.46427.57-18.

9. Song, Y., Zhu, S., Shao, J., & Yang, B. (2016). Polymer carbon dots-a highlight reviewing their unique structure, bright emission and probable photoluminescence mechanism. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 55(4), 610–615. URL: .do/10.1002/pola.28416.

СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ КОНЪЮГИРОВАННОЙ С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ КРАСИТЕЛЕМ

Шкирман К.И.[1], Королев Д. В.[2], Шульмейстер Г. А.[2], Истомина М. С.[1,2]

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

[2]*ФБГУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова» Минздрава России*

Аннотация. В работе проведен синтез коньюгата полимолочной кислоты и флуоресцентного красителя индоцианина зеленого с целью нанесения полученного коньюгата на магнитные наночастицы в качестве оболочки. Получены спектры поглощения растворов ИЦЗ и синтезированных коньюгатов. Спектры полученных наночастиц с оболочкой исследовались на флуоресцентном томографе.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, полимолочная кислота, индоцианин зеленый.

Тераностика является одним из наиболее актуальных направлений развития современной медицинской химии и нанотехнологий. Направленная доставка тераностических композиций может осуществляться на основе фотолюминесцентных наночастиц, которые сочетают в себе диагностические и терапевтические свойства. Полимолочная кислота удобна для нанесения в качестве оболочки на наночастицы ввиду ее хорошей биодеградируемости, нетоксичности и растворимости в органических растворителях. Целью данной работы является исследование синтеза магнитных наночастиц с оболочкой из конъюгата, содержащей флуоресцентный краситель, и исследование флуоресцентных свойств полученных наночастиц.

Для синтеза использовали порошок, представляющий собой рацематическую смесь PLA-D,L, молекулярной массой 60 КДа. Поскольку и PLA и ИЦЗ являются кислотами, для синтеза коньюгата PLA-ИЦЗ сначала необходимо синтезировать на PLA спейсер, заканчивающийся амино-группой. Спейсер синтезировали при помощи этилендиамина (EDA) карбодиимидным методом, используя 1-Этил-3-(3диметиламинопропил)карбодиимида (EDAC).

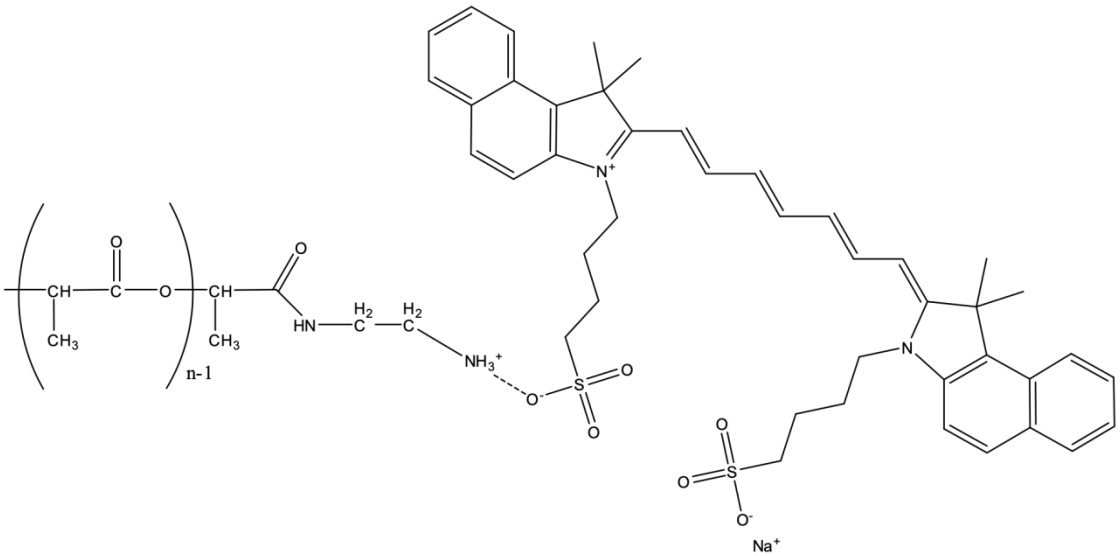


Рис. 1. Конъюгат PLA-EDA-ИЦЗ

Спейсер PLA-EDA синтезировали следующим образом [1]. К 2 мл раствора PLA в хлороформе концентрацией 0,1 г/мл добавляли 20-кратный мольный избыток EDA и 20-

кратный мольный избыток EDAC. Синтез проводили в полипропиленовой пробирке объемом 15 мл, на шейкере при частоте перемешивания 300 мин$^{-1}$ в течение 2 часов. Также проводили синтез с добавлением 200-кратного мольного избытка EDA 200-кратного мольного избытка EDAC.

По окончании синтеза раствор центрифугировали от избытка выпавших в осадок производных полиэтилена в течении 5 минут на скорости 3000 мин$^{-1}$. Затем к 2 мл раствора добавляли 2 мл раствора ИЦЗ в диметилсульфоксиде (ДМСО), концентрацией 0,5 мг/мл. Иммобилизацию вели на шейкере в течении 2 часов при скорости перемешивания 300 мин$^{-1}$. Схема полученного конъюгата изображена рисунке 1.

Спектры поглощения образцов исследовались при помощи спектрофотометра Unico 2802S (Unico Sys, USA). Полученные результаты приведены на рисунке 2.

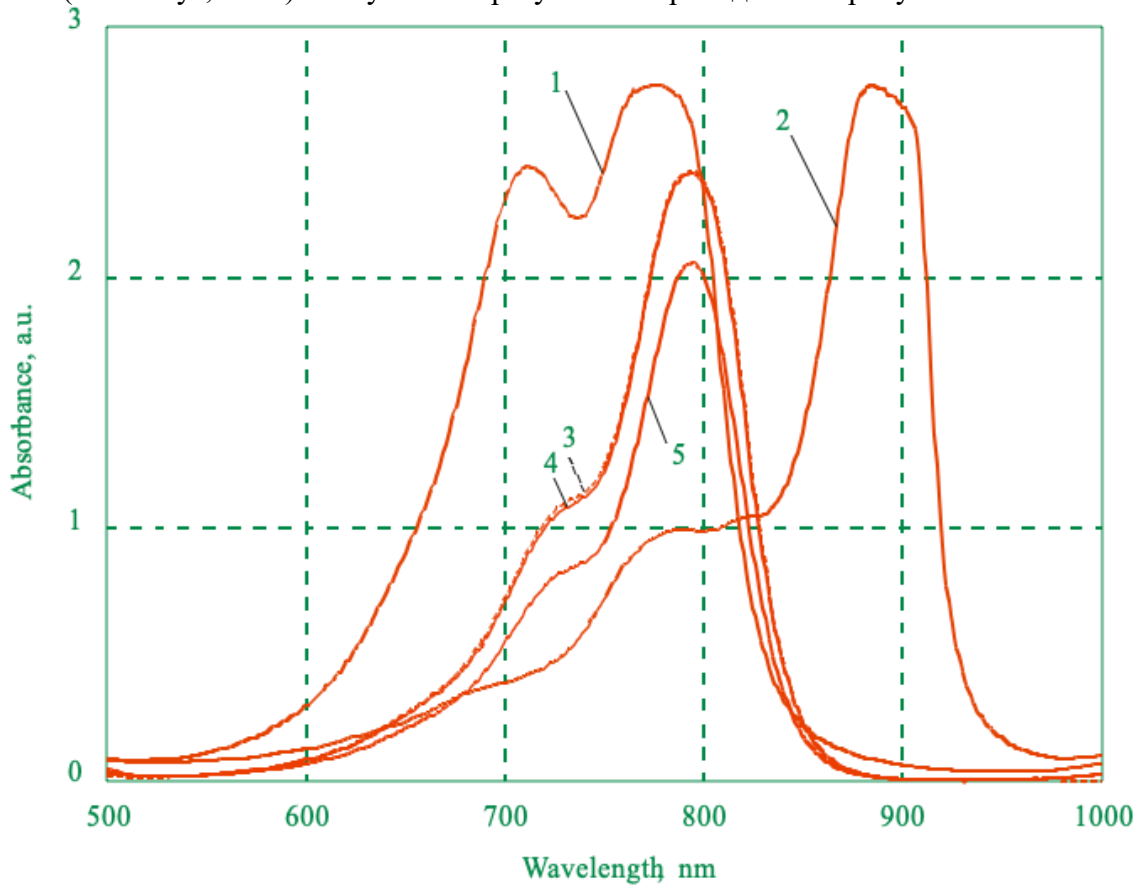


Рис. 2. Спектры поглощения растворов ИЦЗ и коньюгатов:

1 — раствор ИЦЗ в дистиллированной воде; 2 — раствор ИЦЗ в дистиллированной воде через 6 месяцев после приготовления; 3 — раствор ИЦЗ в ДМСО; 4 — конъюгат PLA-EDA-ICG с 20-кратным избытком EDA и EDAC; 5 — конъюгат PLA-EDA-ICG с 200-кратным избытком EDA и EDAC

Классический спектр водного раствора флуорофора индоцианина зеленого имеет два характерных пика поглощения 714 и 776 нм (рисунок 2.1), по мере хранения раствора появляется полоса поглощения с максимумом 884 нм (рисунок 2.2). Раствор ИЦЗ в ДМСО (рисунок 2.3) дает смещение исходных максимумов поглощения. Полученные неочищенные конъюгаты (рисунок 2.4,5) имеют те же максимумы поглощения, поскольку содержат непрореагировавший избыток ИЦЗ, растворенный в ДМСО. 200-кратный избыток EDA и EDAC снижает поглощение раствора конъюгата на характерных длинах волн. При увели-

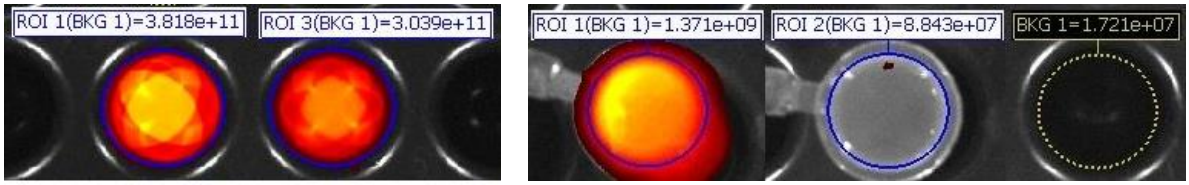
чении избытка реагентов более четко выделяя перегиб 725 нм, скорее всего и отвечающий за флуоресценцию конъюгата.

Нанесение оболочки производили следующим образом. Брали 200 мг МНЧ, добавляли 4 мл коньюгата PLA-EDA-ИЦЗ. После этого суспензию перемешивали с использованием шейкера LS-220 (LOIP, Россия) в течение 30 минут с частотой 300 мин$^{-1}$. Затем проводили трехкратную промывку с магнитной сепарацией с использованием в качестве дисперсной среды изопропилового спирт (ИПС). Добавление ИПС в суспензию производили при постоянном ультразвуковом воздействии длительностью 5–10 минут с использованием ультразвукового диспергатора УЗГ-2 (ФГУП НИИ ТВЧ, Россия). После третьей промывки изопропиловым спиртом полученный осадок промывали дистиллированной водой и редиспергировали в физиологическом растворе в концентрации 2 мл/мг.

Таблица 1

Измеренные значения светоотдачи флуоресцентного излучения образцов

№ образца	Состав образца	Полная светоотдача, $\frac{ф/с}{мкВт/см^2} \times 10^{-8}$
1	МНЧ-PLA-ИЦЗ	0,31
2	PLA-EDA-ИЦЗ	2120,0
3	МНЧ-PLA-EDA-ИЦЗ	42,72



а *б*

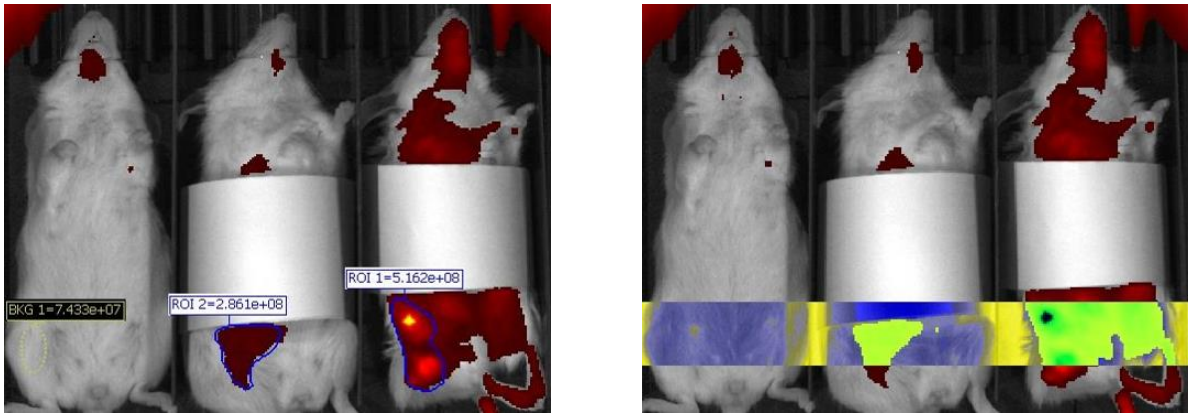
Рис. 3. Флуоресценция образцов in vitro:
а, б — слева направо 20-кратный избыток реагентов; 200-кратный избыток реагентов
а — конъюгат PLA-EDA-ICG; б — МНЧ-PLA-EDA-ICG

На рисунке 3 показаны результаты исследования флуоресценции полученных образцов с помощью многофункциональной цифровой оптической системы IVIS Lumina LT Series III (PerkinElmer, USA). Механическое включение ИЦЗ находится на низком уровне (таблица 1, образец 1). В ходе синтеза был сделан замер световой отдачи конъюгата PLA-EDA-ИЦЗ (с 20-кратным мольным избытком EDA и EDAC), который показал высокую световую отдачу, что позволило прогнозировать высокую эффективность коньюгата при синтезе оболочки из него на МНЧ.

Конъюгат, показавший наибольшую светоотдачу, использовался для визуализации магнитоуправляемой доставки in vivo на мышах (рисунок 4). Лабораторным животным вводился коньюгат МНЧ-PLA-EDA-ИЦЗ с 20-кратным мольным избытком EDA и EDAC.

Синтезирован конъюгат PLA-EDA-ИЦЗ, который может быть использован для нанесения оболочки, содержащей лекарственный препарат, на МНЧ. Таким образом,

наночастица, покрытая такой оболочкой, будет обладать терапевтическими и флуоресцентными свойствами.



а *б*

Рис. 4. Накопление конъюгата МНЧ-PLA-EDA-ICG в опухоли:

а, б слева направо — контрольное животное; введение конъюгата; введение конъюгата с воздействием магнитного поля в области опухоли;
а — накопление конъюгата в опухоли;
б — сечение горизонтальной карты измерения флуоресценции

Список литературы

1. Королев Д. В. Разработка препаратов для тераностики и направленной доставки кардиопротективных субстанций на основе кремнеземных и магнитных наночастиц: Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / СПб, 2019.

КОНЪЮГАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ КОЛЛОИДНОГО СЕРЕБРА И АНТИБИОТИКОВ

М.В. Шумило[1,2], Д.В. Королев[1],Г.А. Шульмейстер[1]

[1]*ФГБУ «НМИЦ им. В. А. Алмазова» Минздрава России*

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

Аннотация. В работе рассмотрены эксперименты по оценке антимикробной активности коллоидного раствора наночастиц серебра. С помощью них было усыновлена эффективность серебра против разных штаммов *in vitro*, но из-за низкой концентрации их эффективность in vivo падает. Поэтому были подобраны спейсеры и антибиотки для создания раствора конъюгатов серебра и антибиотиков

Ключевые слова: серебро, наночастицы, антибиотики

Известно, что серебро и его соединения обладают антимикробными свойствами. Когда с открытием пенициллина началась эра антибиотиков, использование серебра постепенно уменьшалось, но в настоящее время из-за недостаточной эффективности обычных лекарств использование серебра для лечения инфекций вновь приобрело значение, так как некоторые бактерии приобрели устойчивость к обычно используемым антибиотикам. Они способны выживать и даже размножаться в присутствии антибиотика.

На основе исследований [1-5] было установлено, что при взаимодействии наночастиц (НЧ) серебра с антибиотиками усиливаются антибактериальные свойства антибиотиков за счет серебра. На основе этого мы хотим создать лекарственную форму наночастиц серебра и антибиотиков, которую в дальнейшем можно будет использовать. Лекарственную форму мы хотим создать за счет прямого взаимодействия наночастиц серебра с антибиотиками, либо с помощью спейсера.

За основу был взят цитратный метод синтеза серебра [6]. Спектр поглощения синтезированного коллоидного раствора серебра был получен с помощью спектрофотометра Unico 2802s (Usino Sys, США), полоса поглощения, соответствующая плазмонному эффекту (максимум 419 нм), коррелируют с приведенным в литературе [7]. Свойства полученного раствора, а именно распределение по размерам, полидисперсный индекс (PDI), Дзета-потенциал и концентрация были определены с помощью Zetasizer Ultra (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Количество частиц, определенное методом динамического рассеяния света (ДРС), составляет $5{,}503*10^{15}$ частиц/мл (рис.1). Что соответствует 0,0015 г/мл. Распределение по размерам по объему имеет узкий пик (размер 4,6 нм, объем 23,3%) (рис. 2), что свидетельствует об однородности фракционного состава НЧ, а PDI=0,55 НЧ Ag подтверждает это. Среднее значение дзета-потенциала НЧ Ag составляет -46,56 мВ. Этот большой отрицательный заряд указывает на стабильность частиц в растворе.

Было проведено микробиологическое исследование для оценки антимикробной активности препаратов серебра. В работе исследовали следующие препараты: физиологический раствор наночастиц серебра (НЧКС-ФР) (стерильный) и физиологический раствор наночастиц серебра с альбумином 20% (НЧКС-Alb-ФР) (стерильный). Антимикробное действие препаратов изучали в отношении коллекционных штаммов *S. aureus* ATCC 25923; *K. pneumonia* ATCC 70060; *P. aeruginosa* ATCC 27853 и клинических изолятов - *Corynebacterium spp.* № 4492; *Acinetobacter spp.* № 6905. Результаты определения антимикробной активности приведены в таблице 1. Как видно из данных, представленных в таб.1 , исследованные препараты серебра обладают противомикробным действием в отношении всех тест - культур, зоны задержки роста составляли от 10 до 16 мм. Статистически значимых различий при сравнении антимикробной активности НЧКС-ФР и НЧКС-Alb-ФР выявлено не было.

Таблица 1.

Зоны угнетения роста штаммов

Наименование препарата	ТЕСТ-КУЛЬТУРЫ				
	Зоны угнетения роста (мм)				
	S. aureus ATCC 25923	*K. pneumoniae* ATCC 700603	*P. aeruginosa* ATCC 27853	*Corynebacterium spp.*	*Acinetobacter spp.*
НЧКС-ФР (стерильный)	К - 0	К - 0	К - 0	К - 0	К - 0
	10±1	16±1	12±1	16±1	12±1
НЧКС-Alb-ФР (стерильный)	К - 0	К - 0	К - 0	К - 0	К - 0
	10±1	14±1	12±1	18±1	12±1

Так как проверка антимикробной активности in vitro оказалась успешной, было решено провести эксперимент in vivo на мышах. Мышей заражали *S. agalactiae* стрептококками группы B (СГВ) и стафилококком отдельно и в смеси 1:1 путем вагинального введения

суспензии бактерий в объеме 15 мкл. Процедуру заражения проводили ежедневно в течение 3 дней. На 3 день через 5 часов после третьего заражения у всех мышей брали вагинальные смывы, половине из них вводили физиологический раствор (ФР), вторая половина получала препарат серебра. Следующие 9 дней часть мышей продолжили лечили путем ежедневного введения препарата серебра в объеме 30 мкл, вторая половина получала 30 мкл физиологического раствора. На 15 день от начала заражения животные были выведены из эксперимента. Были отобраны биоптаты матки для гистологического исследования.

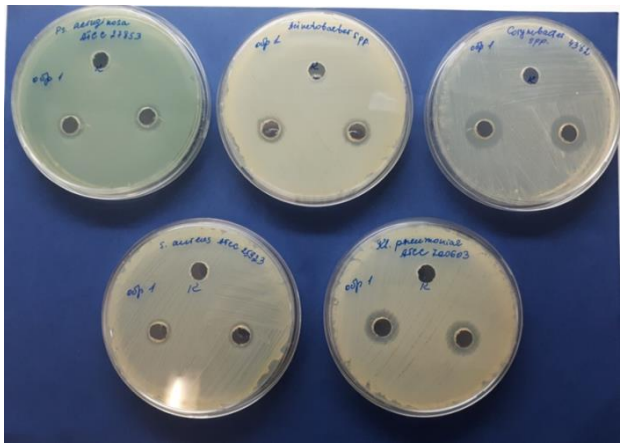


Рис. 1. Зоны угнетения роста тест - культур препаратом НЧКС-ФР

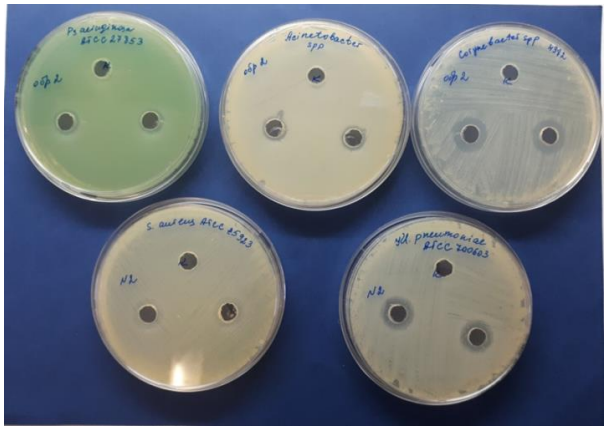


Рис. 2. Зоны угнетения роста тест - культур препаратом НЧКС-Alb-ФР

Очевидно, что в условиях воспроизведенной моно инфекции мыши освобождаются от *St.aureus* существенно быстрее, чем от *St.agalactiae*. На 10 день наблюдения стафилококк в вагинальных смывах отсутствует, тогда как стрептококки группы В выделяются у 40 и 60% мышей в контроле и в группе мышей, пролеченных серебром, соответственно. Какого-либо влияния на этот процесс препарата серебра, примененного по лечебной схеме, выявить достоверно не удалось.

В условиях смешанной инфекции отмечено ускоренное, по сравнению с моно заражением, выведение *St.agalactiae*. Однако применение препарата серебра не оказывало влияния на динамику этих процессов. Это вызвано низкой концентрацией серебра в растворе. Поэтому для повышения эффективности серебра in vivo было решено конъюгировать его с антибиотиками.

В качестве антибиотиков выбрали линкомицин (ЛКМЦН) и цефазолин (ЦФН), так как они обладают антибактериальными свойствами и легко доступны в аптеке. В качестве

спейсеров были использованы глутатион (ГЛН) и альбумин 20% (Alb). Опытным путем были получены два устойчивых раствора с оптимальными размерами (рис. 3 и рис.4): раствор наночастиц серебра с альбумином и линкомицином (НЧ-Alb-ЛКМЦН) и раствор наночастиц серебра с глутатионом и цефазолином (НЧ-ГЛН-ЦФН).

В дальнейшем полученные растворы планируется проверить на антимикробную активность, что проверить насколько возросла эффективность наночастиц серебра при конъюгации с антибиотиками.

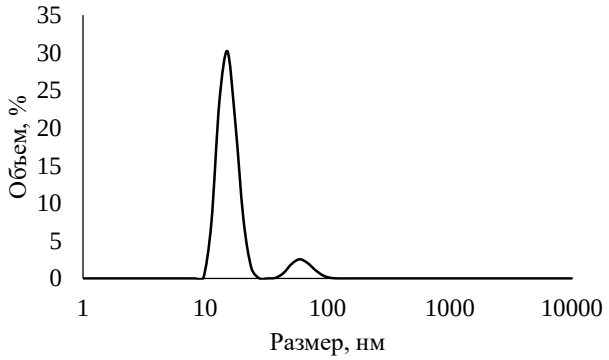


Рис. 3. Распределение по размерам частиц в растворе НЧ-ГЛН-ЦФН

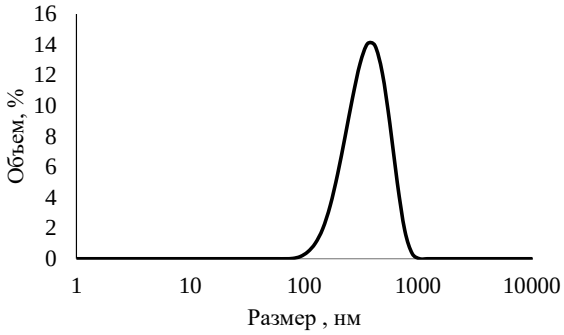


Рис. 4. Распределение по размерам частиц в растворе НЧ-Alb-ЛКМЦН

Список литературы:

1.Fayaz A.M. et al. Biogenic synthesis of silver nanoparticles and their synergistic effect with antibiotics: a study against gram-positive and gram-negative bacteria // Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med. Elsevier Inc., 2010. Vol. 6, № 1. P. 103–109.

2.Shahverdi A.R. et al. Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against Staphylococcus aureus and Escherichia coli // Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med. 2007. Vol. 3, № 2. P. 168–171.

3.Lopez-Carrizales M. et al. In Vitro Synergism of Silver Nanoparticles with Antibiotics as an Alternative Treatment in Multiresistant Uropathogens // Antibiotics. MDPI AG, 2018. Vol. 7, № 2. P. 50.

4.Deng H. et al. Mechanistic Study of the Synergistic Antibacterial Activity of Combined Silver Nanoparticles and Common Antibiotics // Environ. Sci. Technol. 2016. Vol. 50, № 16. P. 8840–8848.

5.McShan D. et al. Synergistic Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles Combined with Ineffective Antibiotics on Drug Resistant Salmonella typhimurium DT104 // J. Environ. Sci. Heal. - Part C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev. 2015. Vol. 33, № 3. P. 369–384.

6. Ooi M.L. et al. Topical Colloidal Silver for the Treatment of Recalcitrant 70 Chronic Rhinosinusitis // Front. Microbiol. Frontiers Media S.A., 2018. Vol. 9, № APR. P. 720.

7. Khatami M. et al. Biosynthesis of Ag nanoparticles using Salicornia bigelovii and its antibacterial activity // Electron. Physician. Mehr Publishing Group, 2018. Vol. 10, № 4. P. 6733–6740.

РАЗРАБОТКИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РАЗВИТИЕ СОВРЕМНОЙ ОПТОТЕХНИКИ

ГАТАУЛЛИН Д.Р., ЮРПАЛОВ И.Ю.

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

Аннотация. В современной оптотехнике используется огромное количество материалов, как простых, так и сложных, композиционных, комбинированных. Необходимым условием создания высококачественных оптических приборов является широкая номенклатура оптических стекол. Появление новых материалов с новыми оптическими характеристиками позволяет создавать оптические и светотехнические изделия с новыми свойствами, новыми принципами.

Ключевые слова: оптотехника, материаловедение, материал.

Введение. Оптические материалы характеризуются высокой прозрачностью в различных спектральных диапазонах и высокой однородностью структуры, позволяющей сохранять неизменность фронта световой волны при ее распространении в толще стекла. В ряде случаев оптическим материалам должны быть присущи особые свойства, например, избирательное пропускание оптического излучения, стойкость к радиационному облучению и др. Все эти вещества, за исключением некоторых видов природных кристаллов, получают искусственно различными технологическими методами из химически чис тых элементов и соединений.

Оптические материалы подразделяются на следующие виды: бесцветное, цветное и кварцевое стекла, ситаллы, волоконно-оптические элементы, монокристаллы, поликристаллы, обычно называемые оптической керамикой [1].

По объему выпускаемой и перерабатываемой продукции оптическое бесцветное стекло во много раз превосходит все прочие виды оптических сред.

Первым отличительным признаком оптического стекла от любого технического стекла является высокая однородность, которая достигается специальными приемами механического перемешивания стекломассы во время варки и особыми режимами термической обработки готового стекла — тонким оптическим отжигом.

Вторым отличительным признаком оптического стекла считается его высокая прозрачность. Оптическим стеклом высокого качества сейчас принято называть стекло, обладающее интегральным коэффициентом светопоглощения менее 0,4% на 1 см. Для ряда систем и такое стекло не является вполне удовлетворительным, для них применяются стекла с коэффициентом светопоглощения 0,2—0,1% и менее на 1 см.

Наконец, к **третьему отличительному признаку оптических стекол** относится большой интервал значений показателей преломления света, лежащий для разных марок в пределах от 1,44 до 2,35, и строгая воспроизводимость показателей преломления, характерных для каждой марки независимо от времени и места изготовления стекла[2].

Кварцевое стекло является отличным материалом для производства оптических компонентов для решения задач в ультрафиолетовой (УФ) ,видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра.

Кварцевое стекло может быть получено разными методами - высокотемпературным плавлением кристаллов натурального кварца, плавлением высокочистого песка, а также в результате плавления не натурального, как в первых двух случаях, а предварительно синтезированного и, т.о., обогащенного кремний-содержащего сырья[3].

Марки отечественного кварцевого стекла делятся на две большие группы – КИ (кварц инфракрасный) и КУ (кварц ультрафиолетовый), в соответствии с применением стекла для ИК и УФ областей спектра[4].

КУ характеризуется высоким пропусканием в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах спектра. Обладает интенсивным поглощением в диапазоне 2600-2800нм, вследствие наличия группы ОН в стекле. Материал отличается отсутствием флюоресценции и характеризуется радиационно-оптической стабильностью. К КИ характеризуется уникальными физическими свойствами и превосходными оптическими характеристиками от УФ до ИК-области спектра, что определяет его предпочтительность среди прочих материалов для изготовления оптики в широком диапазоне длин волн. Материал не имеет какого-либо существенного поглощения в области от 250нм и не имеет «водяного» (ОН) поглощения в районе 2700нм[3].

Ситаллы являются поликристаллическими материалами с очень мелкими равномерно распределенными по объему кристалликами, сросшимися друг с другом или соединенными прослойками остаточного стекла. Если размер единичного кристалла меньше длины волны света, материал остается оптически прозрачным. Технологический процесс производства оптических ситаллов построен таким образом, чтобы не дать вырасти кристаллам крупнее 0,4 мкм[5].

Ситаллы имеют повышенную по сравнению со стеклом термостойкость, механическую прочность и твердость. Коэффициент линейного расширения ситаллов некоторых марок приближенно равен нулю. В оптической промышленности применяются ситалл: СО115М, СО156, СО21.

СО115М – термостойкий ситалл с малым близким коэффициентом линейного теплового расширения. Применяют для изготовления оптических деталей в которых не допускается изменение формы поверхности с изменением температуры: астрономических зеркал, оптических деталей гироскопов, подставок интерферометров.

СО156 – ситалл с малым коэффициентом линейного теплового расширения. Отличается повышенной прозрачностью в видимой области спектра и лучшей однородностью. Применяют для изготовления пробных стекол и деталей измерительной техники.

СО21 – ситалл с малым коэффициентом линейного теплового расширения в пределах 0…+350 °С. Обладает максимальной термостойкостью (до +700 °С) и максимальной относительной твердостью по сошлифовыванию. Применяют для изготовления деталей приборов лазерных гироскопов и приборов, работающих в космосе[1].

Оптическое волокно (ОВ) в течение последних 35 лет прочно вошло в нашу жизнь. Это обусловлено в первую очередь тем, что несущая частота в оптическом диапазоне значительно (в 106 …108 раз) превосходит частоты радиодиапазона, и это позволяет увеличить объем передаваемой информации в соответствующее количество раз.

Основные требования к материалам, используемым для изготовления ОВ, следующие:

1) они должны быть прозрачными в диапазоне рабочих длин волн;

2) они должны вытягиваться в виде тонких нитей;

3) должны быть распространенными и относительно дешевыми.

Лучше всего этим требованиям отвечают стекла, и поэтому наибольшее применение получили стеклянные ОВ[6].

Почти 90 % всех стеклянных волокон, которые выпускаются сегодня в мире это стекловолокно марки E (electrical) – низкой электрической проводимости[8].

Температура получения волокон из борсодержащего Е-стекла составляет 1140- 1185 °С. Температура плавления составляет 1050-1064 °С. Таким образом, температура получения волокон на основе Е-стекла лежит на 80-90 °С выше температуры плавления, которая составляет 1146-1180°С.

Прочность на разрыв составляет 3100-3800 МПа. Модуль упругости у волокон 76-78 ГПа. Плотность стеклянных волокон 2,55 г/см3.

С увеличением содержания бора в стеклах уменьшается коэффициент преломления и коэффициент линейного расширения. Не содержащие бор Е-стекла имеют более высокую диэлектрическую постоянную, которая при комнатной температуре и частоте 1 МГц составляет 7. Поэтому борсодержащие волокна чаще используют при производстве электронных плат и в аэрокосмической промышленности. В широком производстве композитов эта разница не имеет такого критического значения[7].

Заключение

Сфера применения оптики в научной деятельности огромна. Оптика применяется как для исследования космоса при помощи телескопов, так и для увеличения изображения в 1000 раз с помощью микроскопов. В промышленности на данный момент широко используется оптоволокно. По состоянию на 2020 год в мире уже проложено около 5,6 млрд км волоконно-оптических линий. Потенциал оптики, с появлением современных технологий изготовления новых материалов, лишь возрастает. Это в конечном итоге приведет к новым открытиям научной деятельности.

Список литературы

1.Вильчинская С.С, Лисицын В.М. Оптические материалы и технологии. – Учебное пособие Томского политехнического университета. 2011. С.7-8, 47-48

2.Labor-Microscopes [Электронный ресурс]. Разработка и производство микроскопов. Оптическое бесцветное стекло. Режим доступа: http://www.labor-microscopes.ru/tehnologii/colorless-optical-glass.html.

3.TYDEX J.S Co [Электронный ресурс]. Кварцевое стекло для производства оптики. Режим доступа: https://www.tydexoptics.com/pdf/Fused_Silica_ru.

4. Немилов С.В. Оптическое материаловедение: оптические стекла. -Учебное пособие Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. 2011. С.12.

5. Labor-Microscopes [Электронный ресурс]. Разработка и производство микроскопов. Оптические ситаллы. Режим доступа: http://www.labor-microscopes.ru/tehnologii/opticheskie-sitally.html

6.Иванов Г.А, Первадчук В.П. Технология производства и свойства кварцевых оптических волокон. - Учебное пособие Пермского национального исследовательского политехнического университета. С.5-6.

7.Гутников С.И, Лазоряк Б.И, Селезнев А.Н. Стеклянные волокна. –Учебное пособие МГУ. С.6-10.

ОСОБЕННОСТИ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА ЧАСТИЦ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПО ДАННЫМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИИ СВЕТА

М. Сатторов[1], М. Шумило[1,2],

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

[2]*Национальный Медицинский исследовательский центр им. В. А. Алмазова*

Аннотация. Рассматриваются особенности дзета потенциала наночастиц пористого кремния до и после ее гомогенизации по данным динамической рассеянии света. Наночастицы пористого кремния были получены методом электрохимического травления, варьируемыми параметрами являлись плотность тока анодирования и тип подложки. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения их применения в адресной доставке лекарств и тераностики.

Ключевые слова: наночастицы, пористый кремний, дзета потенциал, адресная доставка, гомогенизация, динамическое рассеяние света.

Разработка дисперсных систем для направленной доставки лекарственных субстанций (ЛС) является актуальным направлением в биомедицине, результатом которого может стать создание новых, усовершенствованных методик терапевтических воздействий [1-4]. Но такие системы направленного транспорта ЛС должны соответствовать рядом требований, таких как:

- способность к биодеградации, с возможностью управления пролонгированного воздействия (скоростью растворения и высвобождения ЛС);
- биосовместимость;
- тропность к заданному органу/ткани (пассивная адресация);
- способность к инкорпорированию заданной ЛС (высокая сорбционная способность и возможность к высвобождению ЛС).

Кроме того, в случае слабо растворимых ЛС системы направленного транспорта могут улучшить их свойства растворимости.

Вышеперечисленным требованиям соответствует ряд материалов. Одним из таких материалов является - пористый кремний (por-Si). Кроме этого por-Si отличается от других материалов технологичностью, многофункциональностью и относительной простотой и вариабельностью технологии изготовления.

Наночастицы пористого кремния наиболее востребованы биомедицинских применениях. Например, в тераностике они используется в качестве носителей для направленного транспорта ЛС и одновременно в качестве контрастирующего материала, для получения биомедицинских изображений и для визуализации различных заболеваний [5,6].

Установлено [5,6] что в зависимости от типа проводимости подложки и технологических условий получения, можно получить наноконтейнеры с различными геометрическими параметрами пор (размер, форма, диаметр, плотность пор) и свойствами поверхности (морфология, фазовый состав, природа адсорбционных центров, гидрофильность и гидрофобность, зарядовое состояние поверхности (дзета-потенциал)).

Зарядовое состояние частицы в дисперсионной среде характеризуется дзета потенциалом. Вокруг частицы формируется двойной электрический слой, который состоит из слоя потенциалопределяющих ионов и слоя противо-ионов, расположенных в дисперсионной среде. Дзета-потенциал представляет собой разность потенциалов

дисперсионной среды и неподвижного слоя жидкости, окружающего частицу [8]. Этот потенциал зависит от технологии изготовления и от состава среды, в котором находится частицы. При функционализации частиц различными лекарственными субстанциями дзета потенциал может изменяться. Это в свою очередь может повлиять на характер их взаимодействия [5-7]. В работах [5-7] было показано, что отрицательно заряженные сферические наночастицы показали наиболее высокую эффективность при введении лекарства во внутренне ухо крысы, по сравнению с нейтральными или положительно заряженными наночастицами. Дзета-потенциал наночастиц определяют с использованием электрокинетических, оптических и электроакустических методов. Недостаток этих методов в том что, они дорогостоящие и обладают определенные требования к исследуемым материалам [9].

Целью данной работы является исследование особенностей дзета-потенциала наночастиц por-Si полученных при различных плотностях тока анодирования по данным динамической рассеянии света.

Слои por-Si получали методом электрохимического анодного травления. В качестве исходного материала были использованы кремний марки КЭФ-4,5 (111) и КДБ-10 (111). 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 Ja. Технологические условия получения частиц пористого кремния приведены в таблице 1.

Таблица 1

№	Марка Si	Технологические условия			УЗ-воздействие, мин	Гомогенизатор, мин
		Ja, мА/см^2	t, мин	Электролит		
1.	КЭФ 4,5(111)	80	20	H_2O, C_3H_7OH, HF	30	-
2.		80	20		30	20
3.		15	20		30	-
4.		15	20		30	20
5.	КДБ 10(111)	80	20		30	-
6.		80	20		30	20

Далее пластины из каждой серии были помещены в тару с дистиллированной водой и подвержены ультразвуковому воздействию в УЗ-ванне (Сапфир, Россия) для получения частиц. После часть дисперсии дополнительно гомогенизировали с помощью высокоинтенсивного ультразвукового гомогенизатора (Sonic Material VCX 130, США), для уменьшения неоднородности распределения частиц по размеру.

Исследования дзета-потенциала полученных частиц проводились с помощью лабораторной установки Zetasizer Ultra (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Результаты измерений приведены в таблице 2 и на рисунках 1 и 2.

По полученным данным можно сказать что частицы полученные в одинаковых технологических условиях в зависимости от условия их дополнительной седиментации могут иметь разные значения дзета потенциала. Видно, что частицы, которые не были подвергнуты ультразвуковой гомогенизации, имеют дзета потенциал равный -5,4 мВ. По сравнению с ними, частицы, которые подвергались дополнительной гомогенизации, имеют потенциал равный -11,4 мВ. Этим фактом можно объяснить немного более устойчивый ха-

рактер коллоидного раствора образца 2 и большее время седиментации для его частиц. Для обоих образцов суспензий средний размер частиц составляет примерно 1200 нм.

Таблица 2

№	Марка Si	*Ja*, мА/см^2	Гомогенизация(Г)/ без гомогениза-ции(БГ), [мин]	Дзета-потенциал, [мВ]	Средний размер частиц, [нм]
1.	КЭФ 4,5(111); (n-por-Si)	80	БГ, 0 мин	-5,4	1200
2.		80	Г, 20 мин	-11,4	1200
3.		15	БГ, 0 мин	4,49	1778
4.		15	Г, 20 мин	18,07	1042
5.	КДБ 10(111); (p-por-Si)	80	БГ, 0 мин	5,33	1509
6.		80	Г, 20 мин	7,9	1387

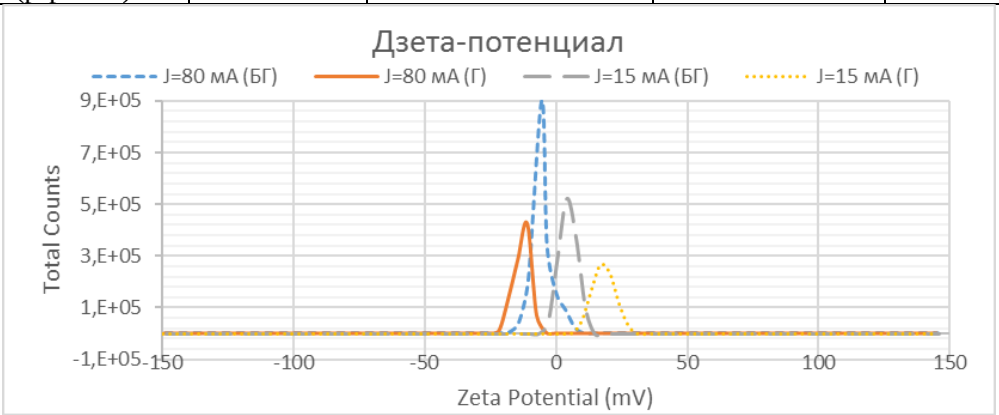


Рис. 1. Влияние плотности тока анодирования на дзета-потенциал наночастиц n-por-Si

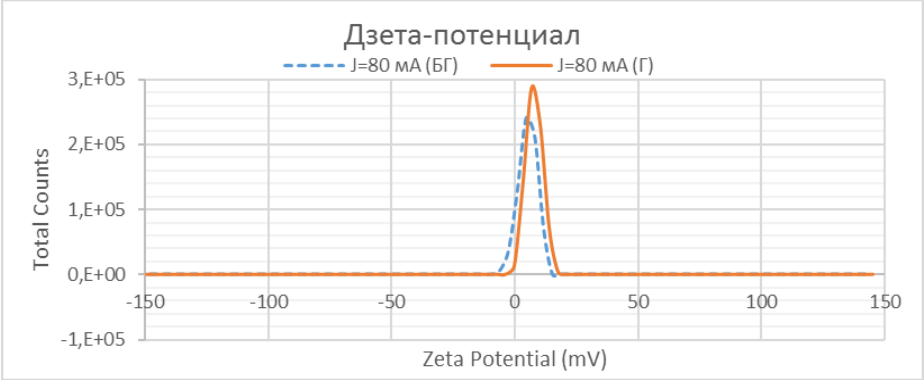


Рис. 2. Влияние плотности тока анодирования на дзета-потенциал наночастиц p-por-Si

Далее, сравнивая образцы, полученные при плотности тока анодирования J=15 мА/см^2 можно заметить, что у обеих серий образцов положительный дзета-потенциал. У частиц без дополнительной ультразвуковой гомогенизации можно заметить более низкий дзета потенциал, равный 4,49 мВ, и средний размер частиц составляет1778 нм. Частицы с дополнительным воздействием имеет более высокий дзета- потенциал, равный 18,09 мВ. Это говорит о том, что частицы стали более устойчивыми по сравнению с предыдущим. Также можно заметить, что дополнительное воздействие привело к более однородному распределению частиц по размерам которая равна 1042 нм.

Сравнивая частицы между собой мы можем предположить, что для наночастиц электронного типа проводимости, существует переходная точка из области отрицательного в положительный дзета потенциала. Отметим, что применение дополнительной ультразвуковой гомогенизации в обоих случаях привело к увеличению модульного значения величины дзета-потенциала частиц пористого кремния.

В образцах частиц пористого кремния, дырочного типа проводимости обнаружено, что оба типа частиц показывают положительный дзета потенциал. При этом воздействие гомогенизатором не оказывает такого существенного воздействия, как для частиц p-типа проводимости: 5,33 мВ и 7,9 мВ для первого (без обработки гомогенизатором) и второго (с обработкой гомогенизатором) образца соответственно. Также можно заметить, что размеры частиц примерно одинаковы.

Таким образом, в результате работы были получены наночастицы пористого кремния разного типа проводимости, при разной плотности анодирования. Была проведена седиментация слоев por-Si в разных тарах. Установлено, что наночастицы кремния электронного типа проводимости полученные при больших токах имеют отрицательный дзета потенциал, а образцы при низких токах имеют положительный потенциал, как и кремний дырочного типа проводимости при больших плотностях тока. Показано, что дополнительное воздействие может привести к сильному изменению дзета потенциала и размера частиц, в случае частиц n-типа проводимости полученных при маленькой плотности тока. Это изменение в свою очередь делает коллоидный раствор немного более устойчивым.

Авторы выражают благодарность руководителю и сотрудникам лаборатории УНЛ «Наноматериалы» каф. МНЭ СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, профессору Мошникову В.А. и доценту Спивак Ю.М., также заведующему и сотрудникам НИЛ «Нанотехнологий» НМИЦ им. В.А. Алмазова, доктору Королеву Д.В. и Истомине М.С. за содействия и руководство научной работой.

Список литературы

1. Mitchell, M.J.; Billingsley, M.M.; Haley, R M.; Wechsler, M.E.; Peppas, N.A.; Langer, R. Engineering precision nanoparticles for drug delivery. Nature Rev. Drug Discov., 2020, 1-24.
2. Rahikkala, A.; Pereira, S.A.; Figueiredo, P.; Passos, M.L.; Araujo, A.R.; Saraive, M.L.M.; Santos, H.A. Mesoporous silica nanoparticles for targeted and stimuli-responsive delivery of chemotherapeutics: A review. Adv. Biosyst., 2018, 2(7), 1800020.
3. Patra, J.K.; Das, G.; Fraceto, L.F.; Campos, E.V.R.; del Pilar Rodriguez-Torres, M.; Acosta-Torres, L.S.; Diaz-Torres, L.A.; Grillo, R.; Swamy, M.K.; Sharma, S.; Habtemariam, S.; Shin, H.S. Nano based drug delivery systems: recent developments and future prospects. *J. Nanobiotechnol.*, **2018**, 16(1), 71.
4. Yu, X.; Trase, I.; Ren, M.; Duval, K.; Guo, X.; Chen, Z. Design of nanoparticle-based carriers for targeted drug delivery. *J. Nanomat.*, **2016**, 2016, 15.
5. 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.
6. 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.
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.

ПРИБОРОСТРОЕНИЕ

SYSTEM FOR HOLE CORRECTION IN 3D SCANNING PROCEDURES

BADILLO P.D.[1], KULESHOV D.S.[1], PARFENOV V.A.[1], SAMOKISH M.S.[2], SHCHEGOLEVA N.L.[1]

[1]*Saint Petersburg Electrotechnical University (SPbETU "LETI")*

[2] *Saint Petersburg State University of Aerospace Instrumentation (SUAI)*

Abstract. 3D scanning is a widely used tool in different areas thanks to its high precision. However, to obtain an accurate digital 3D model, the scanning procedure should be complemented with resource- and time-demanding post-processing steps. In this article, we propose a system for automatic hole filling of 3D surfaces that helps to reduce the post-processing overhead keeping the accuracy of the original obtained information.

Keywords: 3D scanning post-processing, 3D model reconstruction, hole filling, artwork documentation, Heritage Science

Introduction

During the last years, 3D scanning significantly improved thanks to the use of new techniques and the reduction of its costs. 3D scanning helps to create 3D point clouds of real-life objects, useful in different fields ranging from industrial applications (reverse engineering) to Cultural Heritage Science (artwork documentation, restoration).

However, modern 3D scanning methods have some important limitations. The final quality of the scan depends on different factors, for example, the position of the scanning station, reflection properties of the scanning surface, occlusions produced by obstacles in front of the object and shades projected over it. All these factors lead to different problems affecting the final results of the scanning procedure. One visible and very common problem is the presence of missing scanning data, commonly known as "holes" in the model [1]. These "holes" are the result of the laser shadows, so to say, areas in which the sensor cannot detect the reflected light coming from the object. In practice, this appears as missing information in the 3D point cloud looking like holes in the data. A complete 3D model of the real-life object, or as it is called, a watertight model is needed for most of the 3D scanning applications, for example, performance computational simulation of pieces, comparison between CAD generated and 3D scanned models, documentation, 3D printing and real-life object reproduction and so on. In summary, post-processing steps are very important for most of the applications in which 3D scanning techniques are used, and sometimes even more time and resource-demanding than the 3D scanning procedure itself.

Hole filling methods

There are different approaches to solve this problem. The first is the use of additional scanners from different positions or using scanners that use different technologies (for example, laser triangulation and photogrammetry [2]) combined trying to correct the limitations of each one of them. The disadvantages of these approaches are the associated additional costs and data complexity (high percentage of redundant information which demands a more elaborated postprocessing step).

Another approach to correct this problem is to solve it in the post-processing step. The most common way is to manually create additional elements to fill the hole, but this requires

specialized personnel with enough qualification and experience to complete these delicate tasks. It is necessary to point out that for some applications manual editing could not be an option: 3D scanning devices like the using ones time-of-flight laser method could reach an accuracy in the order of tens of micrometres, which might be comparable with the accuracy obtained using manual correction procedures. Among these high accuracy demanding applications, we can name artwork 3D scanning for documentation and heritage monitoring for conservation, where faithful reproduction of the original shape is the most valuable information.

For the above-mentioned reasons, different automatic procedures were developed [3]. Usually, they are based on mathematical and geometrical methods, that can be applied during the post-processing procedures. These methods in general show good results, but they depend on the ratio missing area over the total area of the surface, size of the holes and their shape, the local curvature of the surface in the region, and so on.

Automatic reconstruction methods can be divided into two types: hole filling based on unorganized points and hole filling based on the mesh. Unorganized point clouds are simple in structure but require an extra effort to define holes boundaries and surface border, and its definition is not as precise. Mesh-based points clouds are widely used now as most of the modern 3D scanning devices provide a full mesh model as the output of the procedure.

Used algorithm

The method of inverse distance over a regular grid [4] showed good results in the reconstruction of 3D surfaces when used with unorganized point clouds. This method, used in the reconstruction of biometric range images, is fast (doesn’t require solving the triangulation problem to be applied) and requires a low number of points to show good results. However, its performance declines in surfaces with a high number of points (more than 300 x 300 pixels).

In this application, we used a different approach. As the input information for post-processing obtained from the 3D scanning device has data about vertices and triangles, we changed the method to apply it to the existing mesh. The algorithm generates the triangles conforming the mesh over the hole during runtime but the performance of the method is not excessively affected as the holes in 3D scans generated by modern devices are, in general, small in size.

First, the program searches for existing holes in the mesh. In a mesh, every join between two vertices should be part of two triangles; if this is not the case, this side and the triangle containing it is marked as a boundary. After founding all the boundaries, the algorithm automatically discards the external boundary and keeps the internal boundaries, so to say, the holes’ boundaries. Using this information, the algorithm recognizes each hole in the surface and calculates their centroids and the normal plane to them.

In a second step, the program creates several points over the normal plane. These points are generated according to the angle between the vectors forming the boundaries of the hole. The procedure continues until the whole area is filled with triangles.

The final step is to calculate the corresponding height of these newly generated points over the normal plane using the method of inverse distance. In this manner, a range image of the missing area is created and the model mesh is completed.

System developed and results

The system was developed using Unity3D engine as it is specially designed to work with 3D meshes and is cross-platform. A screenshot of the application interface can be seen in Figure 1.

The algorithm used showed 100 % covering of the hole area in all the tested cases with good reproduction of the previously existent shape. As we mentioned before, the speed performance of the used algorithm is good when applied to 3D scans obtained with modern devices, however, it is necessary to point out that the input model should be simplified in a previous step, as these devices generate point clouds containing millions of points that slow the hole filling process.

The procedure results can be observed in Figure 2.

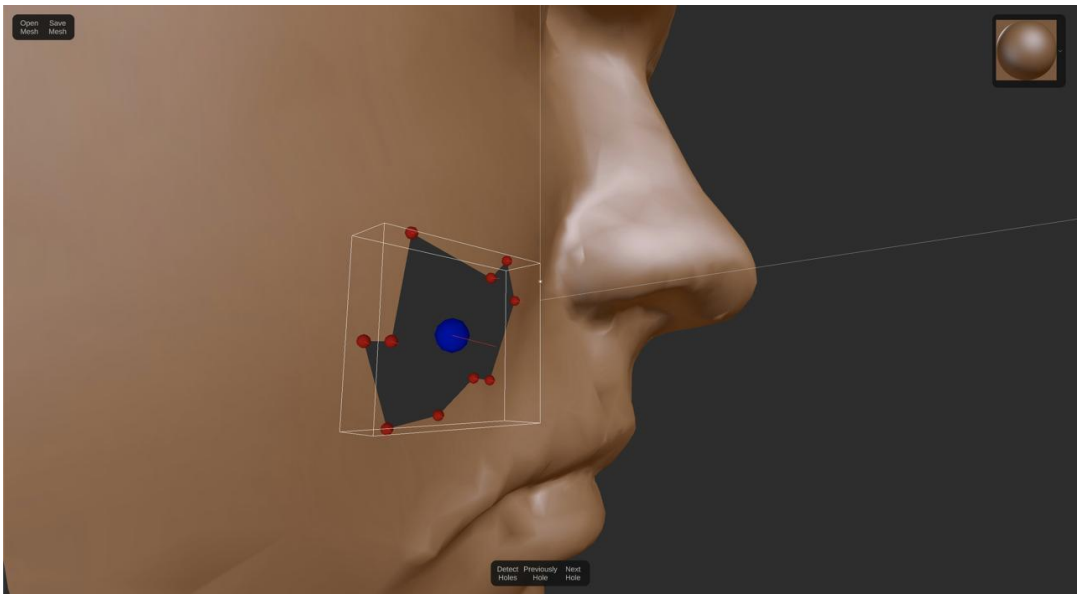


Fig. 1 – Program interface. Hole selection tool.

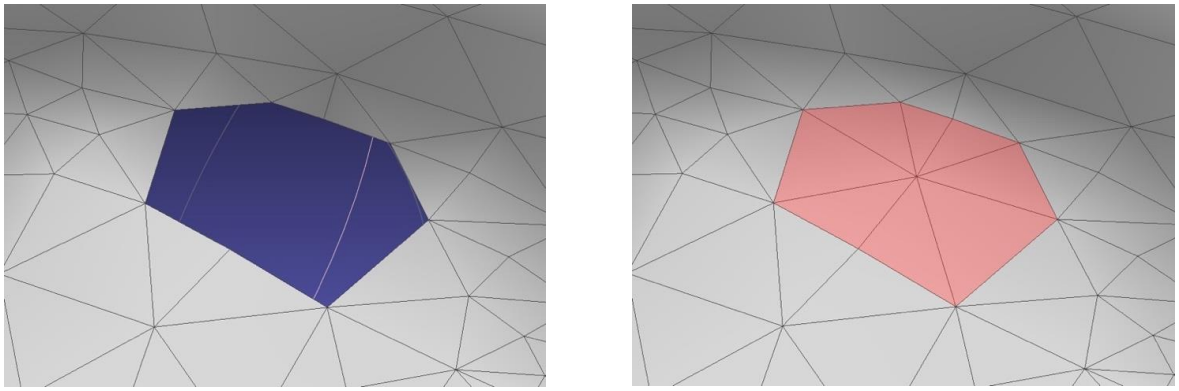


Fig. 2 – Right: Hole generated in the 3D model. Left: Hole corrected after using the program

Conclusions

In this article, we proposed and developed a system to help in the practical use of the 3D scanning procedures and post-processing. The system proposed showed good results, filling the missing information of the holes following the original curvature of the surface. The system can correct the defects that normally appear in the use of modern 3D scanning devices. However, if the hole size is too large, the performance of the algorithm declines and the results are not good. A future proposed improvement is to subsample larger holes to process them independently. Also, a simplified model with a reduced number of points and triangles of the obtained 3D scanning should be used as the input information of the program for performance improvement. Fi-

nally, we like to add that some tools used in 3D scanning post-processing (like Geomagic, one of the most complete and popular in the market) allow running script sequences written in Python language, function which can be very useful to implement this algorithm and use this hole-filling algorithm in just one tool, speeding up the post-processing tasks.

References

1. Tobiasz A. et al. Review of Methods for Documentation, Management, and Sustainability of Cultural Heritage. Case Study: Museum of King Jan III's Palace at Wilanów: 24 // Sustainability. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019. Vol. 11, № 24. P. 7046.
2. Minaroviech J. Digitization of the Cultural Heritage of Slovakia. Combining of Lidar Data and Photogrammetry: 2 // Studies in Digital Heritage. 2017. Vol. 1, № 2. P. 590–606.
3. Pérez Hernández E. et al. A comparison of hole-filling methods in 3D // International Journal of Applied Mathematics and Computer Science. 2016. Vol. 26.
4. Shchegoleva N., Parfenov V., Smolina S. Reconstruction of the sculpture surface in the process of optical 3D scanning // International Journal of Cultural Heritage. 2020. Vol. 4.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНОГО МОМЕНТА НА ОСНОВАНИЕ КОСМИЧЕСКОГО АППАРАТА ПРИ ПЕРЕНАЦЕЛИВАНИИ

Белан И.М.

АО "Корпорация "Комета"

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

Аннотация. Статья посвящена разработке системы перенацеливания подвижной части космического спутника. Главной целью является нахождение оптимального алгоритма разгона, оказывающего наименьший момент на основание космического аппарата.

Ключевые слова: электропривод, система управления, шаговый двигатель

Введение

Космические тела находятся в невесомости, не имея точек опоры. Следовательно, любой двигатель, оказывающий момент на подвижную часть спутника, прикладывает равный по значению и противоположный по знаку момент на основание космического аппарата (КА). Этот эффект нежелательно сказывается на точности позиционирования КА в пространстве, так как момент на основание приводит к неконтролируемым колебаниям КА. Решением данной пролемы является добавление компенсирующего маховика с редукторной кинематической связью. В этом случае подвижная часть КА и маховик приводятся в движение одним приводом, но вращаются в разные стороны, что частично компенсирует реактивный момент на основание. Из-за не идеальной точности исполнения маховиков остаточный реактивный момент необходимо уменьшить путём подбора оптимального профиля разгона двигателей.

Алгоритм разгона шагового двигателя

Шаговый двигатель управляется через драйвер импульсами с микроконтроллера. При подаче одного импульса на драйвер двигатель поворачивается на один шаг, угол которого определяется настройкой драйвера (обычно 1.8°).

Импульсы могут быть генерированы 16-битным таймером, расположенном в микроконтроллере. Это позволит шагам быть приуроченными к разрешению одного периода таймера.

Задержка, программируемая таймером-счётчиком:

$$\delta t = \frac{c}{f}$$

$$c - \text{отчёт счётчика}$$

$$f - \text{частота таймера}$$

Скорость двигателя:

$$\omega = \frac{\alpha * c}{f}$$

$$\alpha - \text{угол одного шага}$$

Ускорение двигателя:

$$\varepsilon = \frac{2\alpha f^2(c_1 - c_2)}{c_1 c_2 (c_1 + c_2)}$$

Задержка после первого импульса вычисляется по формуле

$$c_0 = f * \sqrt{\frac{2\alpha}{\varepsilon}}$$

Тогда задержка на n-ом шаге определяется как

$$c_n = c_0\left(\sqrt{n+1} - \sqrt{n}\right)$$

Вычисление квадратного корня – долгая по времени выполнения операция для микроконтроллера, поэтому избавимся от корня. Отношение задержек на шаге n и n+1 имеет вид:

$$\frac{c_n}{c_{n+1}} = \frac{c_0(\sqrt{n+1}-\sqrt{n})}{c_0(\sqrt{n}-\sqrt{n-1})} = \frac{\sqrt{1+\frac{1}{n}}-1}{1-\sqrt{1-\frac{1}{n}}}$$

Разложим в ряд Тейлора:

$$\sqrt{1 \pm \frac{1}{n}} = 1 \pm \frac{1}{2n} + \frac{1}{8n^2} + O\left(\frac{1}{n^3}\right)$$

Аппроксимируя данное выражение, получим:

$$\frac{c_n}{c_{n-1}} = \frac{4n-1}{4n+1}$$

Итоговое уравнение для задержки на n-ом шаге при ускорении имеет вид:

$$c_n = c_{n-1} - \frac{2c_{n-1}}{4n+1}$$

Для более гладкого перехода к максимальной скорости, необходимо снизить ускорение на вершине профиля разгона. Это можно сделать добавлением в формулу расчёта задержек между импульсами масштабного коэффициента, который зависит от текущего

шага. При достижении скорости, близкой к номинальной, задержа шага пересчитывается по следующией формуле:

$$c_n = c_{n-1} - \frac{2 * c_{n-1}}{4 * n + 1} * \frac{n_1 - n}{n_1}$$

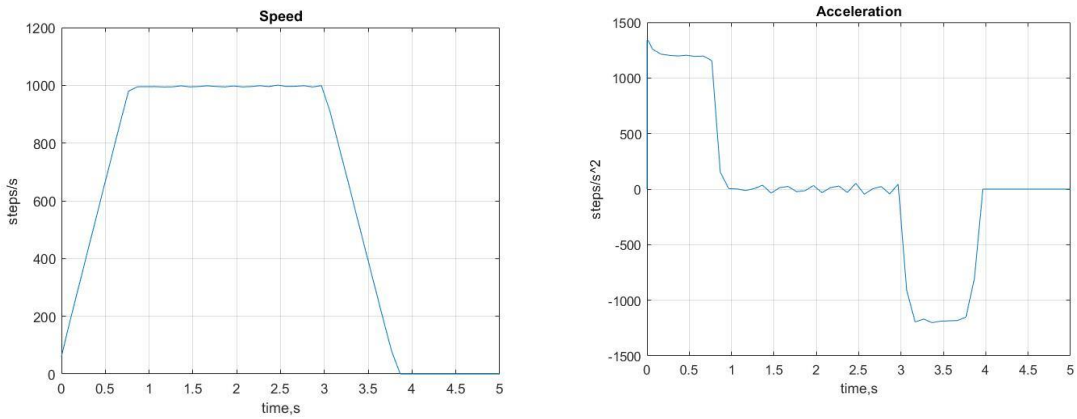


Рис. 1. Трапециевидный профиль разгона

Коэффициент $\frac{n_2 - n}{n_2}$ уменьшается с каждым шагом (ростом *n*). При достижении шага n_1 привод движется с постоянной скоростью до шага n_3. При достижении шага n_3 начинается торможение по формуле

$$c_i = c_{i-1} - \frac{2 * c_{i-1}}{4 * (n - m) + 1} * \frac{n - n_3}{m - n_3 - 1}$$

Профили разгона, полученные на основе массива импульсов с микроконтроллера, представлены на рисунке 2.

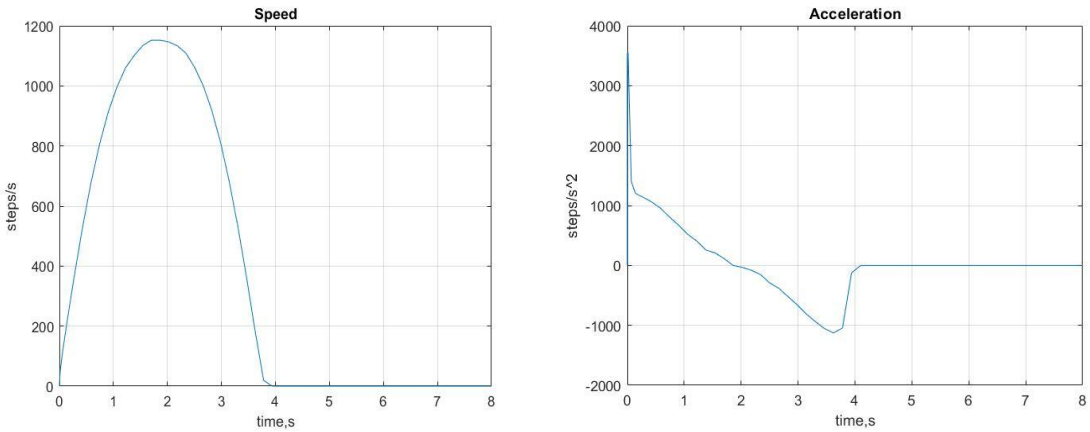


Рис. 2. Сглаженный профиль разгона

Плата управления построена на основе микроконтроллера Atmega328.

Плата управляет шаговым двигателем через Н-мост. Также по интерфейсу SPI микроконтроллер получает данные с абсолютного датчика угла. Обмен данными между пер-

сональным компьютером и микроконтроллером осуществляется по интерфейсу USB. Принципиальная схема представлена на рисунках 3*а* и 3*б*.

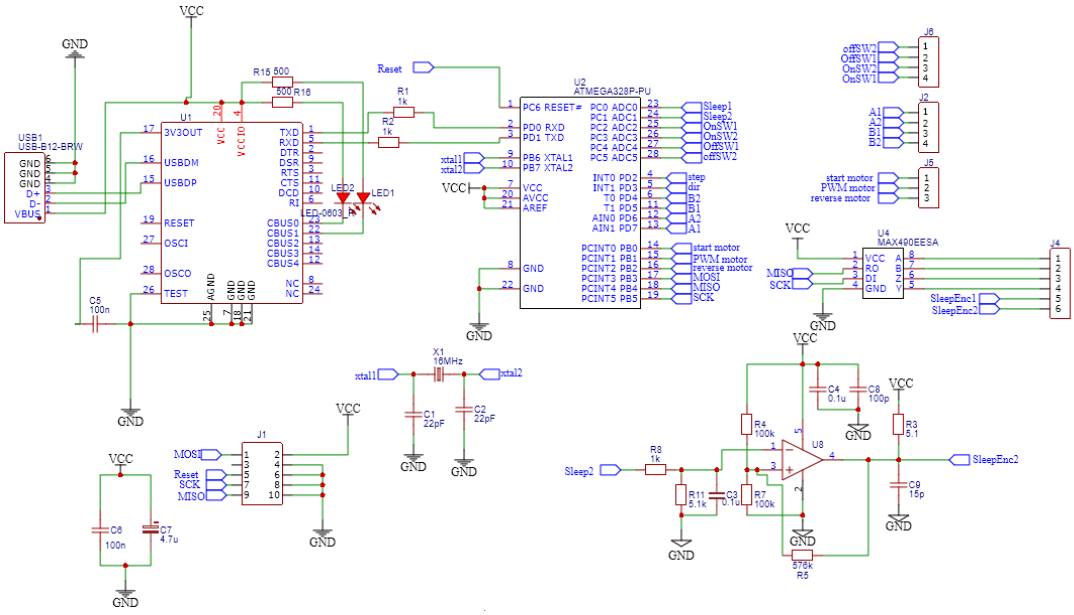


Рис. 3, а. Принципиальная схема обвязки микроконтроллера

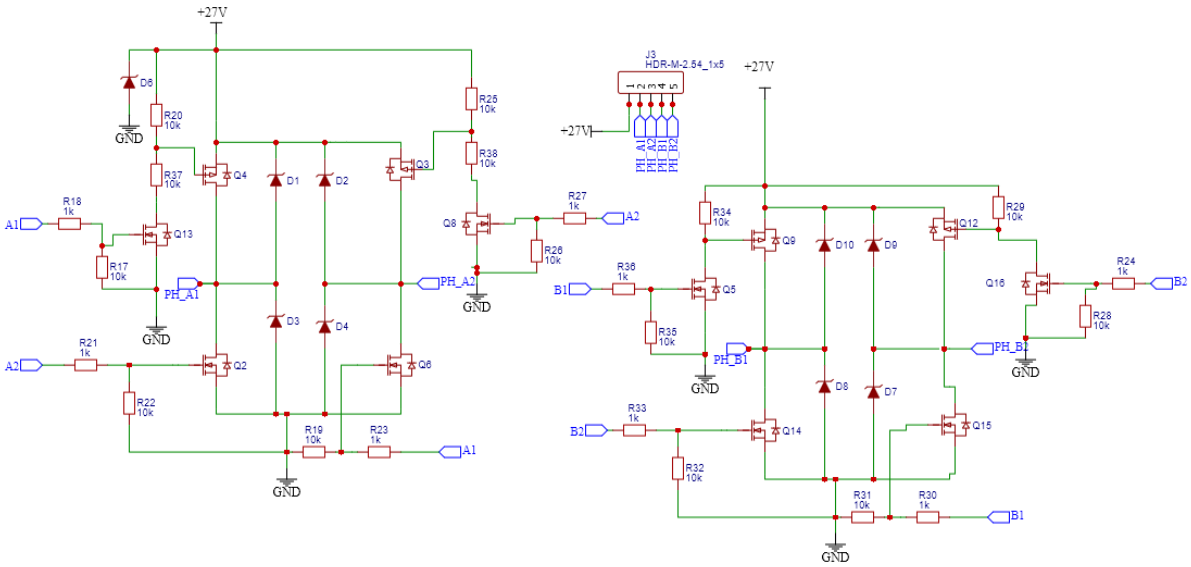


Рис. 3, б. Принципиальная схема Н-моста

Для апробации предложенного подхода была напечатана плата и проведены испытания, в ходе которых были подобраны оптимальные параметры ускорения. Наименьший остаточный реактивный момент на основание достигается при сглаженном профиле разгона со следующими параметрами:

Ускорение – 1150 $\frac{\text{шаг}}{c^2}$, торможение – 1150 $\frac{\text{шаг}}{c^2}$, максимальная скорость – 1200 $\frac{\text{шаг}}{c}$.

Остаточный момент при данном профиле разгона показан на рисунке 5.

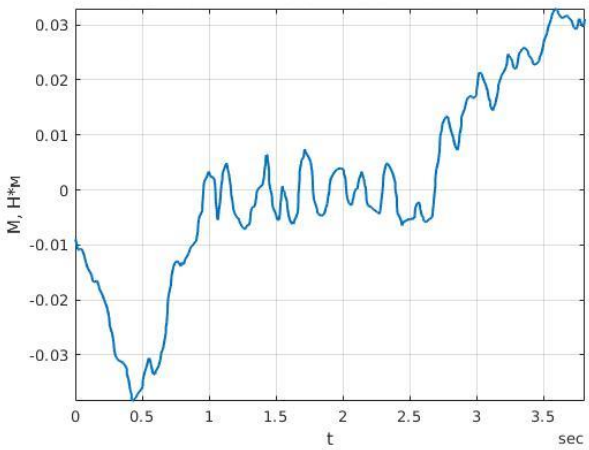


Рис. 5. Остаточный реактивный момент на основание

Заключение

Разработан оптимальный алгоритм разгона шагового двигателя. Для его реализации была разработана и изготовлена печатная плата драйвера управления шаговым двигателем, а сам алгоритм был программно реализован в виде прошивки микроконтроллера.

Список литературы

1. David Austin. “Generate stepper-motor speed profiles in real time” EE Times-India (2005)
2. Mihaylo Y. Stoychitch. “AN ALGORITHM OF LINEAR SPEED CONTROL OF A STEPPER MOTOR IN REAL TIME”

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ВОЛНООБРАЗНЫХ ДЕФЕКТОВ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ПОЛОТНА И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Белов И.В.

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

Аннотация. Качество железнодорожного полотна, в результате многократного воздействия на них колес подвижного состава, постепенно ухудшается. Появляются различные дефекты: трещины, сколы, смятия головки рельса, а также ее неравномерный износ. Так как детектирование дефектов играет особую роль в их ликвидации, появляется необходимость в реализации подходящего алгоритма, который бы мог автоматизировать процесс определения координат дефектов. В данной работе предлагается алгоритм определения координат волнообразных дефектов по показаниям акселерометров, установленных на буксах колесных пар вагона. Алгоритм вычисляет огибающую сигнала и, согласно заданным граничным условиям, определяет координаты потенциально возможных волнообразных дефектов. Далее, алгоритм определяет основные характеристики каждого дефекта, такие как: количество периодов, их протяженность и глубина.

Ключевые слова: рельс, алгоритм, детектирование, дефект, рифли, характеристики

На сегодняшний день протяженность российских железнодорожных путей превышает 122 тысячи километров. При их ремонте в задачу диагностирования входит обнаружение возникших дефектов. Детектирование дефектов рельсов производят дефектоскопами, а также вручную с помощью молоточка, зеркала, щупа и лупы [1]. На это требуется

большое количество человеко-часов. Чтобы автоматизировать данный процесс были разработаны путеизмерительные вагоны, а также спроектирована малогабаритная измерительная диагностическая система (МИДС). МИДС позволяет получить данные о вертикальных ускорениях, отражающих неровности и ударные нагрузки железной дороги. Данная работа опирается на метод детектирования дефектов с помощью МИДС, как на наиболее удачный и перспективный метод определения дефектов рельсов [2].

Одним из наиболее опасных дефектов железной дороги является волнообразный дефект. Он характеризуется неравномерным износом головки рельса [3]. С целью автоматизации детектирования волнообразных дефектов, автором был разработан алгоритм, использующий показания акселерометров МИДС.

Данный алгоритм позволяет определят волнообразные дефекты со следующими характеристиками:

1. диапазон длин волн: от 0,03 м до 0,25 м;
2. глубина износа: от 0-0,003 м.
3. Работа алгоритма основана на нескольких этапах [4]:
4. получение огибающей исследуемого сигнала с помощью преобразования Гильберта;
5. применение автоковариации к огибающей сигнала;
6. составление «карты дефектов»;
7. определении начальной и конечной координаты каждого дефекта;
8. определение протяженностей дефектов;
9. детектирование волнообразных дефектов.

На рисунке 1 представлена зависимость ускорения, действующего вдоль вертикальной оси *z*, от расстояния, пройденного вагоном. Начало и конец волнообразного дефекта рассчитаны алгоритмом и отмечены красными точками, зелеными отмечены неизвестные алгоритму дефекты.

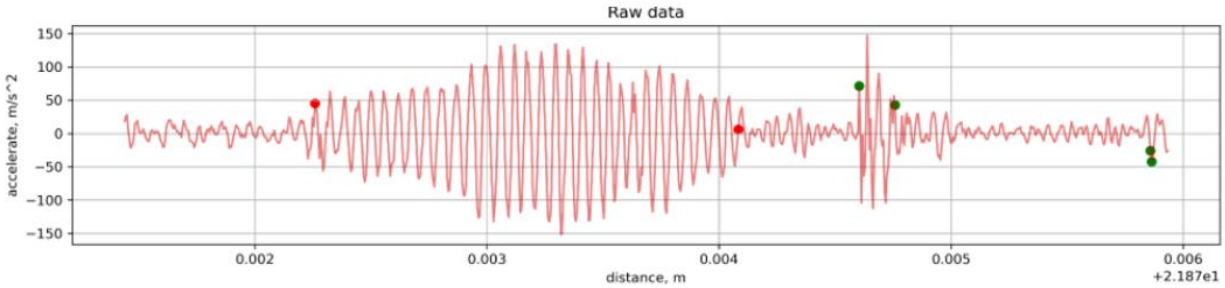


Рис. 1. Детектирование волнообразного дефекта

После того как координаты всех возможных волнообразных дефектов найдены, появляется необходимость в определении их характеристик. Для реализации данной задачи в алгоритм были добавлены следующие методы:

1. определение экстремумов сигнала

Создаются два массива: массив минимумов и массив максимумов сигнала дефекта. Алгоритм последовательно сравнивает два рядом стоящих значения. Как только знак сравнения меняется на противоположный, в соответствующий массив записывается экстремум функции и процесс сравнения продолжается до конца существующих значений сигнала дефекта.

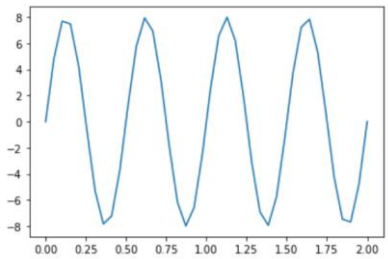
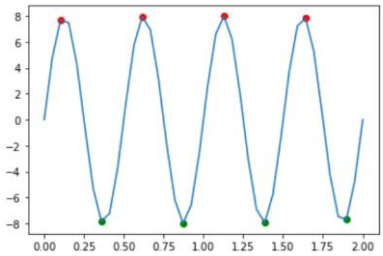
Алгоритм	До	После
Определение экстремумов сигнала		

Рис. 2. Схема алгоритма, шаг 1

2. очистка от минимумов, находящихся в положительной области

Массив максимумов проходит проверку на наличие значений, находящихся в отрицательной области. Если таковые значения имеются, то они будут удалены.

3. очистка от максимумов, находящихся в отрицательной области.

Массив минимумов проходит проверку на наличие значений, находящихся в положительной области. Если таковые значения имеются, то они будут удалены.

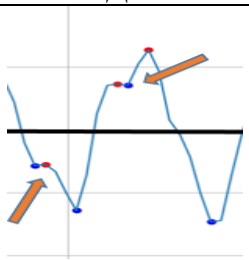
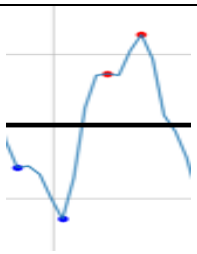
Алгоритм	До	После
Очистка от экстремумов, находящихся в противоположной области		

Рис. 3. Схема алгоритма, шаг 2

4. объединение массивов максимумов и минимумов в один массив.
5. очистка от рядом стоящих максимумов
   полученный массив экстремумов должен быть подобием гармонического сигнала, потому в нем должны чередоваться экстремумы максимума и минимума. Для этого проводится проверка: если два рядом стоящих значения больше нуля, то удаляется то значение, которое меньше
6. очистка от рядом стоящих минимумов
   Если два рядом стоящих значения меньше нуля, то удаляется то значение, которое больше.

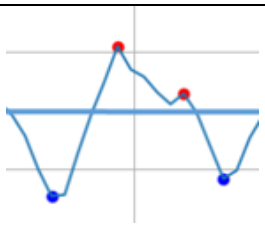
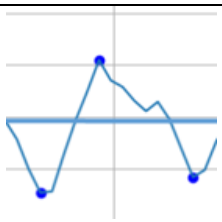
Алгоритм	До	После
Очистка от рядом стоящих экстремумов		

Рис. 4. Схема алгоритма, шаг 3

7. получение информации о числе, средней протяженности и глубине периодов

Таким образом, мы получаем гармонический сигнал и информацию о количестве и координатах точек, которые, в свою очередь, несут информацию о количестве периодов, средней протяженности и глубине периодов сигнала исследуемого дефекта (см. рисунок 5., таблица 1.)

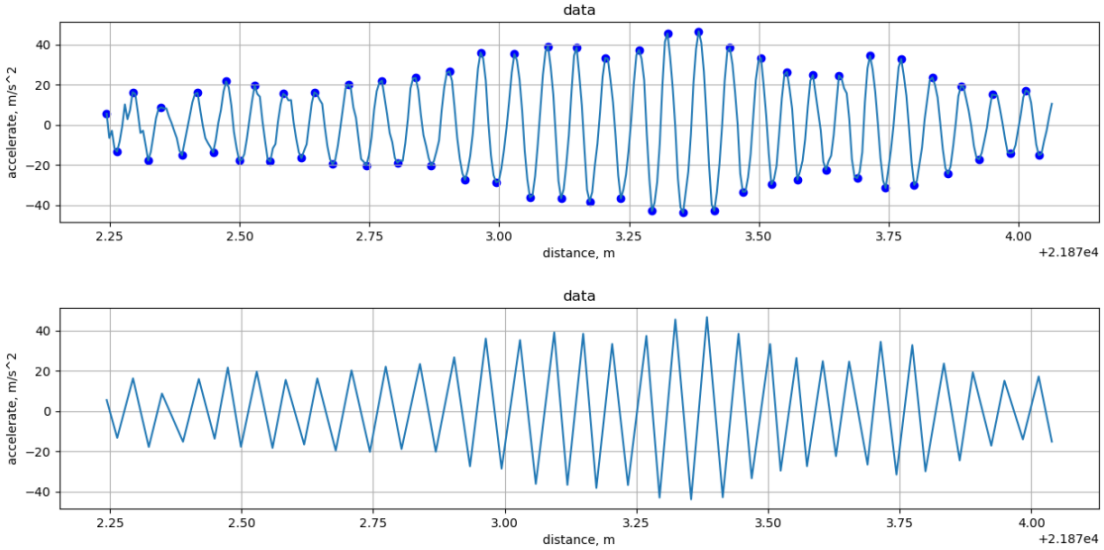


Рис. 5. Восстановленный сигнал по массиву экстремумов

Таблица 1

Основные характеристики волнообразного дефекта, рассчитанные алгоритмом

Число периодов	Средняя протяженность периода, м	Средняя глубина, м/с^2
31.0	0.059	51.52

В данной работе предлагается алгоритм детектирования волнообразных дефектов рельса на основе знаний о таких параметрах дефекта, как пороговое значение протяженности дефекта и пороговое значение ускорения.

Алгоритм позволяет определять координаты начал и концов волнообразных дефектов, их количество, среднюю глубину и протяженность периодов, т.е. позволяет получать подробную информацию о каждом найденном дефекте, систематизировать волнообразные дефекты и составлять о них статистику, таким образом автоматизируя процесс изучения волнообразных дефектов. В дальнейшем планируется выработать требования к размеру и шагу преобразования Гильберта, применить данный алгоритм в реальном времени, а также добавить методы сбора и систематизации информации о характеристиках найденных дефектов.

Список литературы

1. Положение о системе неразрушающего контроля рельсов и эксплуатации средств рельсовой дефектоскопии в путевом хозяйстве железных дорог ОАО «РЖД» Утверждена распоряжением ОАО «РЖД» от «27» декабря 2012 г. No27214р
2. Бохман Е.Д., Боронахин А.М., Филатов Ю.В., Ларионов Д.Ю., Подгорная Л.Н., Шалымов Р.В. Инерциальная система диагностики рельсового пути, Карлсруэ: 2012, стр. 17.1-17.20.
3. Зелко А.В. Дефекты рельсов, классификация и параметры дефектных и остродефектных рельсов, Санкт-Петербург: 2014
4. Белов И.В., Шалымов Р.В., Ткаченко А.Н., Ларионов Д.Ю. Подгорная Л.Н. Разработка алгоритма детектирования волнообразных дефектов с использованием данных акселерометров.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ДОРОГ И ТРОП ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ТУРИЗМА

Брызгало В.С., Орлова Н.В.

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

Аннотация. Рассматривается использованием геоинформационных технологий при проектировании дорог и троп для экологического туризма с учетом местоположения объектов флоры и фауны для сведения к минимуму антропогенной нагрузки на природные экосистемы.

Ключевые слова: экологические тропы, объекты флоры и фауны; геоинформационные технологии.

1. Введение

Экологический туризм является направлением, которое взаимно связывает интересы туризма, культуры и экологии. Этот вид туризма оказывает положительное влияние на экономику и отдельных регионов, и всей страны, а также активно развивается в последнее время. Однако возможное нарушение природного баланса, в том числе из-за халатного объектов флоры и фауны отношения туристов к заботе об экологическом состоянии природы, может привести к неотвратимым изменениям окружающей среды. [1]

В данный момент организация экотуризма в РФ на особо охраняемых природных территориях (ООПТ) нуждается в развитии, однако требует поддержания нетронутого состояния обитающих на этих территориях представителей флоры и фауны с целью их сохранения. [2]

Использование современных геоинформационных технологий позволят не только расширить существующие методы исследования таких территорий, но и предоставляет различные цифровые инструменты для организации и отображения данных, проведения пространственного анализа, создания моделей и автоматизации процесса анализа геоданных.

2. Данные для анализа

Исходными данными для проведения планирования с учетом ценности мест обитания представителей флоры и фауны служит:

– территория ООПТ,

– таблицы, содержащие информацию о наименовании и типе объекта (например, для представителей флоры – мох, сосудистые растение и т. п..),

– местоположение (координаты в географической системе координат) или область местоположения с описанием местоположения,

– информация о принадлежности представителей флоры и фауны к (на основе оценок экспертов):

- занесенным в Красную Книгу Российской Федерации и определенной области;
- занесенным в Красную Книгу определенной области;
- рекомендуемым к занесению в Красную Книгу определенной области.

Если на территории ООПТ расположены области, закрытые для посещения туристов (например, отдельные водные объекты, болота и др.), то они также участвуют в планировании.

3. Анализ территории для планирования

Вся природная территория (территория ООПТ) может быть представлена как совокупность областей или подсистем G* = {g1, g2, …, gk, …}.

Для определения оценки ценности территории в ГИС-проекте проводится:

–формирование слоев областей или подсистем gi, которые могут быть охарактеризованы множеством параметров, но основной характеристикой выступает принадлежность к закрытым для посещения туристов или наличие на ее территории вида, занесенного в Красную книгу РФ и\или определенной области или к рекомендуемым к занесению в Красную книгу определенной области. Таблица атрибутов для каждого слоя типа объектов, обитающего или произрастающего на анализируемой территории, содержит поле с оценкой ценности, опирающуюся на наличие определенного типа объектов или на экспертную оценку.

–формирование результирующего слоя ценности на основе пространственного анализа.

Результирующий слой представляет собой характеристику, полученную путем суммирования оценок ценности пересекающихся областей O*=SUMm{xj*}, где: SUM – оператор суммирования, m – количество суммируемых характеристик подсистемы, ,xj*– оценка ценности отдельной области или подсистемы, участвующей в анализе.[3]

4. Формирование оценки на примере заказника «Кургальский»

На основе координат (в ГСК) созданы слои для каждого типа объектов флоры и фауны, таблица атрибутов которых содержит поле с оценкой ценности каждого типа объекта, где

1 – оценка ценности объекта, рекомендуемого к занесению в Красную книгу Ленинградской области,

2 – оценка ценности объекта, занесенного в Красную книгу ленинградской области,

3 – оценка ценности объекта, в Красную Книгу Российской Федерации и Ленинградской области.

Для каждого типа объектов сформирован слой буферных зон, размер которых зависит от ценности каждого типа объектов флоры и фауны (задается экспертом). На основе полученных слоев формируется слой, содержащий области различной ценности. Через области, ценность которых равна нулю, предлагается прокладывать экологические тропы и дороги.

Таким образом, формируется путь по безопасным для объектов флоры и фауны областям, который может включать в себя имеющиеся на территории дороги. На рис. 1 показан предлагаемый путь.

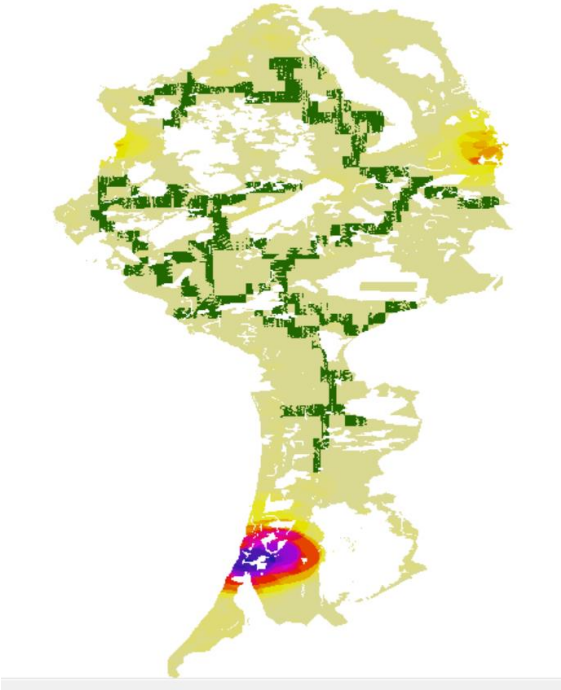


Рис. 1.

Итоговый результат можно также представить в виде 3D модели. С применением интерполяции по методу обратно взвешенных расстояний (OBP) высоты были настроены таким образом, что чем выше ценность участка, тем выше он находится. (рис.2)

Данное представление результатов наглядно демонстрирует области исследуемой территории, в которых проектирование дорог и троп принесет минимальный вред окружающей среде.

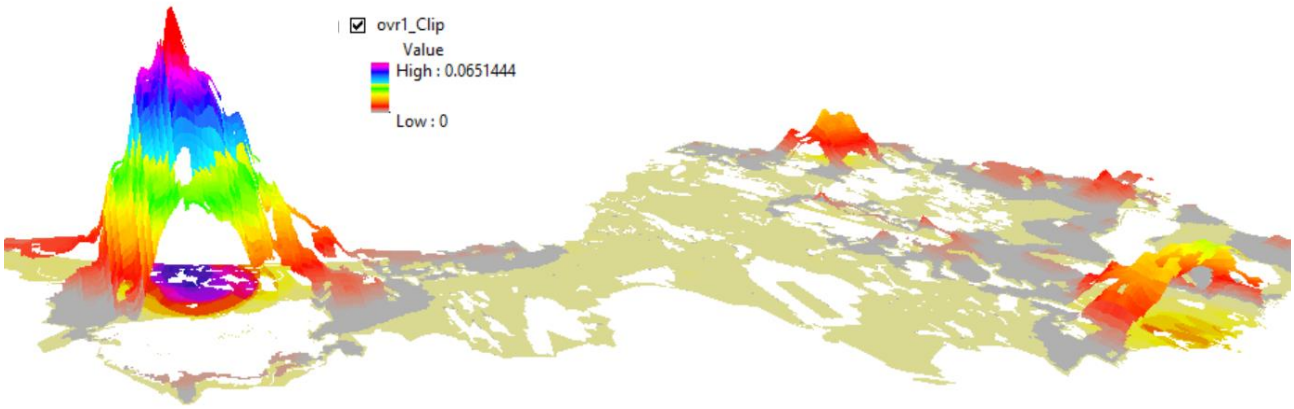


Рис. 2.

Полученная оценка ценности территории позволяет выделить наиболее важные области для охраны, а также, при необходимости, решать задачи техногенного вмешательства человека с минимальными потерями для экосистемы территории.

5. Заключение

Таким образом, имея информацию о ценности мест обитания представителей флоры и фауны, в полуавтоматическом режиме выделить территории с минимальной антропогенной нагрузкой на природные экосистемы и спроектировать экологические тропы и дороги.

Список литературы

1. Гусанов А.А. Управление экологическим туризмом в регионах России. Автореферат. – М., 2010.
2. Колобовский Е.Ю. Экологический туризм и экология туризма. – М.: Академия, 2011.
3. Alekseev V. V. Territory assessment taking into account the value of flora and fauna/ V. V. Alekseev, P. G. Korolev, N. V. Orlova, V. Y. Tsvetkov [etc]// Proceedings of the 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2019. 8657186, С. 1255-1257
4. Сохранение ценных природных территорий Северо-Запада России. Анализ репрезентативности сети ООПТ Архангельской, Вологодской, Ленинградской и Мурманской областей, Республики Карелии, Санкт-Петербурга/ Коллектив авторов. Под ред. Кобякова К. Н. Спб., 2011. URL: http://oopt.aari.ru/ref/1121
5. О государственном природном заказнике регионального значения "Кургальский" регионального значения (с изменениями на 25 июля 2017 года): постановление Правительства Ленинградской области от 08.04.2010 №82 // Вестник правительства Ленинградской области. 2010. №24 – URL: http://docs.cntd.ru/document/891828949

LED СФЕРА

Готовцева В.В.

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

Аннотация. Пошаговое создание LED сферы, принцип работы которой основывается на явлении инертности зрения, и пути её применения в профориентационной деятельности.

Ключевые слова: LED сфера, микроконтроллер Arduino PRO mini, инерция зрения

Несколько раз за семестр в «ЛЭТИ» приходят школьники, которые рассматривают наш университет для поступления. Чтобы показать, на что способны студенты даже младших курсов государственного электротехнического, было принято решение в рамках профориентационной деятельности сконструировать LED сферу на базе микроконтроллера Arduino PRO mini. Работает сфера на основе такого явления, как инерция зрения – это особенность восприятия, при котором дискретные последовательности кажутся непрерывными.

Рис. 1

Рис.2

На рисунке 1 показано, как выглядит конструкция при остановке вращения, на рисунке же 2 та же конструкция вращается, тем самым наглядно показывая явление инерции зрения.

Для создания данной конструкции необходимы следующие элементы:

1. Arduino Pro Mini – выбран именно этот микроконтроллер, потому что он прост для программирования и достаточно мощен и компактен для текущей цели

2. 64 светодиода APA 102. 2 полосы по 32 штуки – размещаются на заранее, распечатанном кольце для создания оптической иллюзии

3. Кольцо, распечатанное на 3D принтере

4. Бесколлекторный мотор с валом диаметром 5мм – для того, чтобы раскрутить до нужного для создания иллюзии количества оборотов кольца со светодиодами.

5. Также для создания целиковой конструкции понадобятся следующие элементы: Шпилька с резьбой M8 и длиной 250 мм; Гайка M8; Латунная муфта 10 мм и длиной 100 мм; Пластиковые шайбы 8 мм - 2 штуки; Муфта (при использовании двигателя NEMA 17); Шарикоподшипник 6300 (10x35x11); Кронштейны под подшипники – 2

штуки (можно распечатать); Болты M4x40 с гайками – 4 штуки; Наконечники на провода 8мм – 2 штуки; Болты M4 для крепления двигателя – 4 штуки

6. Драйвер для двигателя, возможно, вентилятор к нему.
7. Две кнопки, которые используются для регулировки скорости
8. Блок питания 12в/5А с подключённым к нему понижающим DC-DC преобразователем на 5В – именно столько будет более чем достаточно для данной конструкции
9. Конденсатор 1000µF 10V
10. Датчик Холла TLE 4905L и магнит
11. Подтягивающий резистор 1к,10к
12. Пластиковые стяжки (100 мм) для крепления электронных компонентов
13. Хороший клей, который склеит и не разлетится при 2500 оборотах

Электродвигатель, благодаря которому вращается сфера, подключается в схему так, как показано на рисунке 3. Светодиоды, датчик Холла и магнит подключаются так, как показано на рисунке 4.

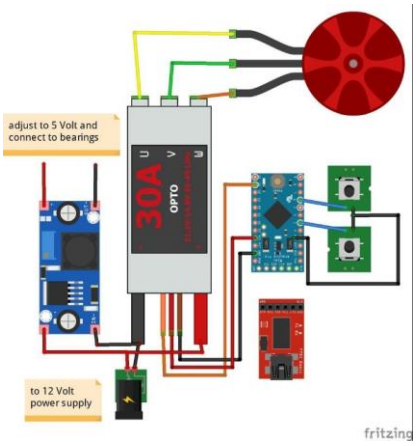


Рис. 3

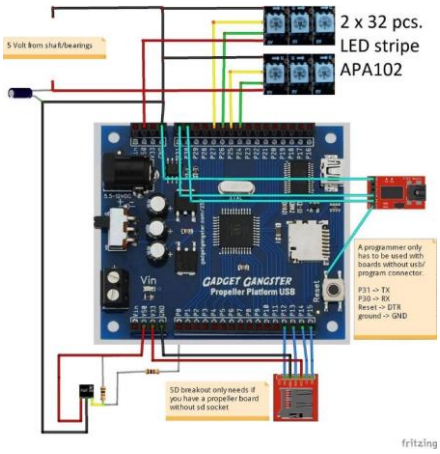


Рис.4

В итоге мы получаем готовую конструкцию, которая будет способна привлечь абитуриентов.

Список литературы

1. POV 3d Глобус 24 Bit True Color (usamodelkina.ru)
2. APA102 aka “Superled” – Tim's Blog (wordpress.com)
3. Джереми Блюм. «Изучаем Ардуино. Инструменты и методы технического волшебства»
4. Юрий Ревич. «Занимательная электроника»
5. Виктор Петин. «Электроника. Проекты с использованием Arduino»
6. Анджей Кобус. Януш Тушинский. «Датчики Холла и магниторезисторы»
7. Arduino_Pro_Mini.pdf (delta-n.ru)

ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВЕТОДИОДОВ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ РОСТКОВ МОРКОВИ

Губина А.А., Левин Е.В., Романович М.М.

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

Аннотация. Проведено исследование влияния излучения СИД на основе AlGaInP (660 нм) и синих СИД на основе InGaN (440 нм) на рост и развитие ростков моркови в стадии проращивания. Экспериментально получены спектральные характеристики СИД, на основе которых вычислены значения плотности фотосинтетического фотонного потока для каждого СИД. Показано, что использование досветки излучением полупроводниковых светодиодов в стадии проращивания ростков моркови может оказать как положительное, так и отрицательное воздействие на рост и развитие культуры в зависимости от диапазона излучения СИД.

Ключевые слова: светодиод, фотосинтез, фотоморфогенез, фотосинтетически активная радиация, хлорофилл, плотность фотосинтетического потока фотонов, твердый раствор, эффективность, спектральная характеристика, морковь

Актуальность и цель исследований

В настоящее время активное развитие агрофотоники связано со стремлением производителей в сельскохозяйственной области обеспечить досветку растений, которая позволяет в независимости от времени года и места расположения сельхозугодий получить урожай надлежащего качества.

Известно, что на рост и развитие растений оказывает влияние излучение, длины волн которого попадают в диапазон фотосинтетически активной радиации (ФАР). При этом существующие в растениях пигменты и фоторецепторы, способные реагировать на свет, чувствительны к излучению только определённых длин волн. В ходе исследований [1] было выявлено, что в стадии проращивания наиболее благоприятное воздействие на растения оказывает длинноволновая область видимой части электромагнитного спектра. Для досветки растений в качестве эффективных источников излучения используют полупроводниковые светоизлучающие диоды (СИД) на основе различных твёрдых растворов, таких как InGaN, GaAlAs и AlGaInP. Физические свойства и состав соединения материала активной области оказывают влияние на главную характеристику СИД – спектральную характеристику, и, как следствие, длину волны излучения. Также от электрических характеристик светодиода зависят оптическая мощность излучения и плотность фотосинтетического фотонного потока (PPFD), то есть величины, значение которой определяет эффективность досветки.

В результате химических и энергетических реакций энергия света, поглощенная фоточувствительными пигментами растения, преобразуется в химическую. Основной энергетической реакцией, протекающей в зелёном листе растения, является фотосинтез. Поглощение света при фотосинтезе осуществляется хлорофиллом и каротиноидами с максимумами поглощательной способности на длинах волн 700 нм и 680 нм.

Целью работы являлось исследование влияния излучения светодиодов красного и синего диапазонов спектра на развитие моркови в стадии проращивания, анализ спектральных характеристик светодиодов при различных параметрах питания.

Проведение экспериментов

В качестве источников излучения были выбраны красные (К) СИД мощностью 3 Вт с длиной волны излучения 660 нм, а также синие СИД (440 нм) для облучения семян

моркови. Спектральные характеристики светодиодов, которые исследовались согласно методике, описанной в [2], приведены на рисунках 1 и 2.

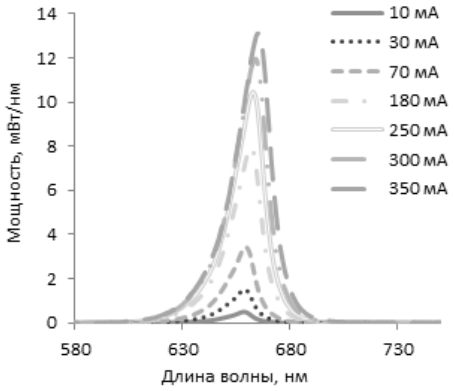


Рис. 1. Спектральная характеристика красного СИД

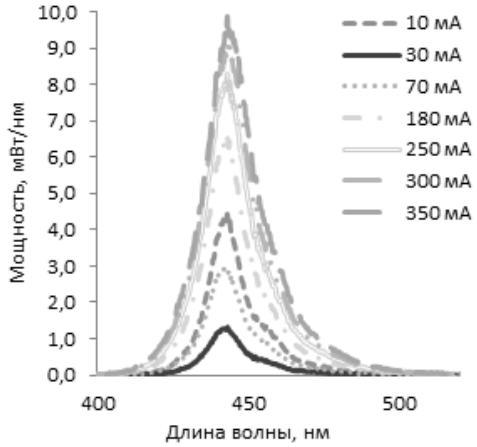


Рис. 2. Спектральная характеристика синего СИД

При выбранном рабочем токе значения плотности фотосинтетического фотонного потока составляют: для красного СИД – 90 мкмоль·с$^{-1}$·м$^{-2}$, синего СИД – 81 мкмоль·с$^{-1}$·м$^{-2}$ (рис. 3). Для обеспечения требуемого минимального PPFD для моркови требовалось по три СИД на каждый экспериментальный бокс (значение PPFD ~ 250 мкмоль·с$^{-1}$·м$^{-2}$).

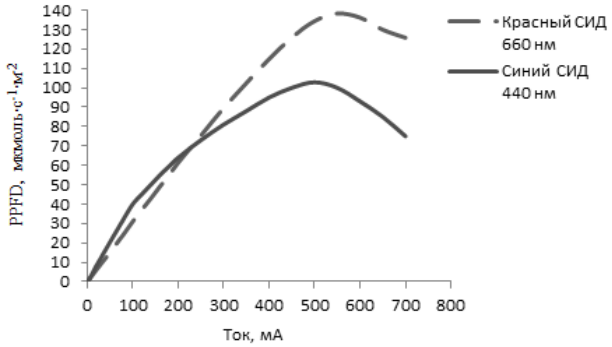


Рис. 3. Плотность фотосинтетического фотонного потока используемых СИД

Для исследования влияния излучения на проращивание ростков моркови были выбраны следующие сочетания СИД: три синих СИД, три красных СИД, два красных СИД и один синий, два синих СИД и один красный.

Семена моркови помещались в боксы размерами 6 × 8 см, источники излучения были расположены на расстоянии 10 см от растений. В качестве контрольной группы использовались семена, проращиваемые в соответствии с ГОСТ-12038-84, для которых поддерживались следующие условия: отсутствие освещённости, постоянная температура 20 °С, в качестве подложки для проращивания использовалась фильтровальная бумага. Длительность проведения исследований – 10 дней.

Результаты исследований

Установлено, что использование досветки излучением полупроводниковых светодиодов в стадии проращивания ростков моркови может оказать как положительное, так и отрицательное воздействие на рост и развитие ростков. Результаты экспериментов по проращиванию моркови представлены в гистограммах на рисунках 4 и 5.

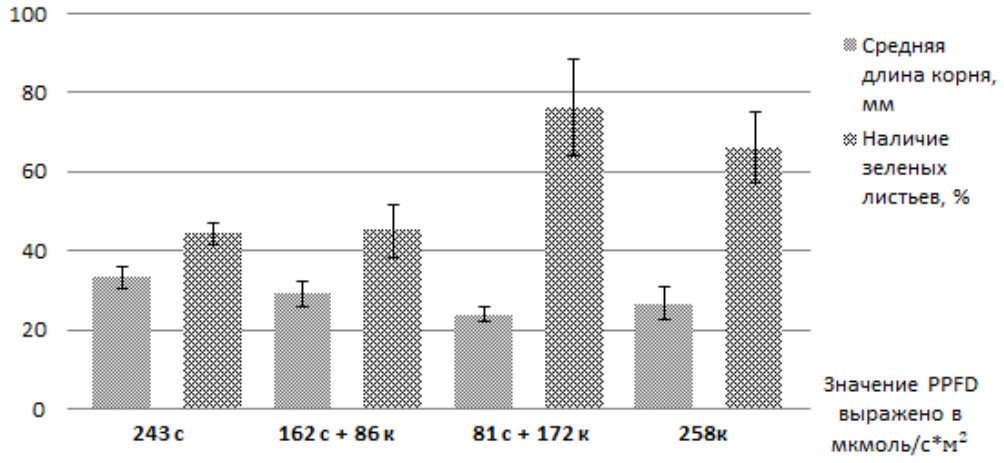


Рис. 4. Результаты проращивания (с – доля синего СИД в спектре, к – доля красного СИД в спектре)

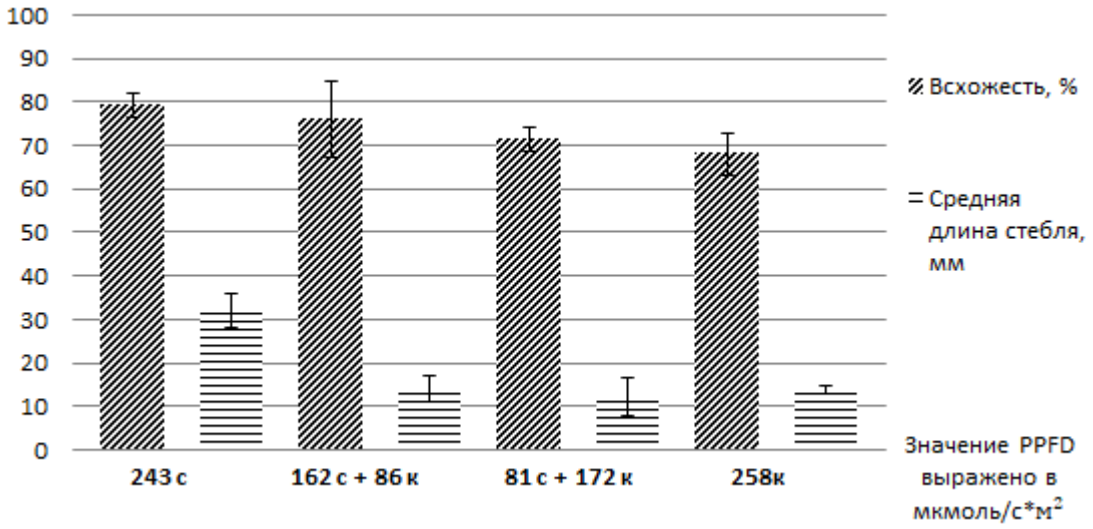


Рис. 5. Результаты проращивания (с – доля синего СИД в спектре, к – доля красного СИД в спектре)

Наибольшая всхожесть ростков моркови (79 %) наблюдалась при облучении СИД коротковолнового диапазона (440 нм) (значение PPFD – 243 мкмоль·с$^{-1}$·м-^{2}). Средняя всхожесть для образцов из контрольной группы составила 53,3%. Самое высокое среднее и максимальное значение длины стебля (33,5 мм и 58 мм соответственно) наблюдалось в

боксах с контрольными образцами, что возможно объясняется недостатком света и вытягиванием ростка за счет энергии, полученной из кислорода и воды. Было отмечено, что для усиления вегетативного развития моркови подходит облучение сочетанием 2 С и 1 К СИД (значение PPFD – 253 мкмоль·$с^{-1}$·$м^{-2}$).

Список литературы

1. Spalding, E.P., Folta, K.M. Illuminating topics in plant photobiology. Plant Cell Environ. 2005; 39–53.
2. Evseenkov A.S., Tarasov S.A., Lamkin I.A., Solomonov A.V., Kurin S.Y. The efficiency of UV LEDs based on GaN/AlGaN heterostructures. Proceedings of the 2015 IEEE North West Russia Section Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference, ElConRusNW 2015. 2015. С. 27-29.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ПРИБОРОВ КОНТРОЛЯ ВЛАЖНОСТИ БИОМАССЫ

Каландаров П.И., Абдуллаев Х.Х.

Ташкентский институт инженеров ирригации и механизации сельского хозяйства

Аннотация. В докладе обсуждаются проблемы проектирования приборов контроля влажности биомассы на основе сельскохозяйственных отходов животных. Рассматривается выбор диэлькометрического метода контроля влажности с применением ёмкостных датчиков, произведен их методика выбора контруктивных параметров, даны метрологические характеристики исследуемого прибора контроля влажности на базе высокочастотного метода.

Ключевые слова: биомасса, влажность, прибор, контроль, датчик, частота, ёмкость.

Введение. Энергию путем прямого поглощения биологических отходов можно получить биогаз. Что такое биогаз? Биогаз это продукт, который образуется в результате ферментации-брожения биопродуктов в безвоздушной среде.

Биогаз-это смесь газов. Его основными компонентами являются: метан (SN_4) - 55-70%, углекислый газ (SO_2) – 28-43% и в небольших количествах, например, 500 промилл-это сероводород (N_2S) и другие газы. В среднем на 1кг органического вещества 70 % биологического разложения составляет 0,18 кг метана, 0,32 кг углекислого газа, что делится на 0,2 кг воды и 0,3 кг нерастворимого остатка.

По влажности субстрата технологии метанового брожения можно разделить на: твердофазную метан генерацию; ферментацию жидких органических отходов; ферментацию «супер жидких» органических отходов.

Известно, что навоз содержит значительное количество энергии, по-скольку содержащийся в биомассе растительных кормов запас солнечной энергии используется животными малоэффективно. Например, в организме коровы лишь 16,4 % энергии кормов трансформируется в органическое вещество тела животного; 25,6 % – тратится на переваривание и усвоение пищи; остальные 58 % переходят в навоз.

Процесс получения биогаза. Рассмотрим некоторые теплофизические свойства исследуемого материала. В качестве биомассы используем отходы животных скот. При брожении отходов в специальных устройствах мы получаем биогаз. Выделяемый газ содержит в основном CO, CO_2, H_2O, H_2, CH_4 и другие углеводороды. Газификация может осуществляться такими окислителями, как воздух, кислород, пар, CO_2.

Метан образуется в результате разложения биомассы на животноводческих и птицеводческих фермах при ее хранении или переработке в системах, способствующих возникновению анаэробных условий.

$$2(CH_2O) \rightarrow CH_2 + CO_2$$

Конечным продуктом метанового брожения является биогаз, состоящий в среднем из 65–70 % метана и 25–30 % диоксида углерода с небольшими примесями сероводорода, водорода, азота. Теплотворная способность биогаза находится в пределах 20,0– 34 МДж/м^3 в зависимости от содержания CO_2.

Возмущающие факторы. Влажность, в установках периодического действия имеется одним из основных факторов, осложняющий технологический процесс: содержание влаги непрерывно изменяется в зависимости от степени выгорания топлива. Влага высвобождается на этапе выхода летучих веществ, и содержание влаги уменьшается в зависимости от степени выгорания топлива. Поэтому негативное воздействие уровня влажности на процесс горения может быть значительным на первых этапах фазы выхода летучих веществ, что может приводить к повышению уровня выбросов от неполного сгорания топлива.

Это в свою очередь приведет к некачественному составу газа, это означает неполное сгорание топлива. Для решения этих проблем проанализируем процесс получения биогаза: отходы поступают в приемный резервуар для измельчения крупных включений. В нем происходит их предварительное накопление, гомогенизация, перемешивание, осаждение и удаление тяжелых фракций. Основным узлом биогазовой установки является метантек, в котором происходит анаэробное сбраживание биомассы, обеззараживание ее и образование биогаза. На практике время продолжительности процесса брожения выбирают равное времени разложения до 40–50% органических веществ (от 8 до 20 суток).

Анализ состяние проблем

Рассмотрим влияние основных параметров на характер протекания технологических процессов, а также то насколько они связаны с влажностью.

Проведенный нами анали литературных источников [1-2] в области получения биогаза методом брожения отходов биомасс органического происхождения показывает что влажность биомассы сильно влияет на выходе и сгорание топлива. Для решения этого вопроса необходимо регулировать влажность в пределах допустимых норм. Однако сегодня нет в практике и нормирующих документах допустимую предельной нормы влажности в период брожения биомассы. Однако анализ научных исследований [3] подтверждают активность обмена веществ и интенсивность производства метана зависит от состава субстрата, поддерживаемой температуры и ее колебаний, срока выдержки, влажности, перемешивания субстрата, метаногенные бактерии являются очень чувствительными анаэробами, поэтому необходимо строго соблюдать технологию получения биогаза в анаэробных условиях. Это в свою очередь требует учета контроля влажности в процессе всего цикла производства биогаза.

Для решения этих проблем нами ведутся исследования контроля влажности биомассы в период ферментации-брожения в специальных устройствах. Влажность необходимо вести контроль в трех этапах. Первый этап начальный этап, при поступлении сырья, промежуточный этап, это в период полной ферментации-брожения и конечный этап, это в период высвобождения использованного сырья.

Влажность субстрата играет важную роль в процессе сбраживания. Для возможности равномерного перемешивания и стабильного разложения бактерий влажность биомассы должна находиться в пределах 85-95%.

Анализ ряда исследований [4] подтверждают, что влажность биомассы в период ферментации-брожения должна быть в пределах до 66%. То в таких случаях выходной газ

будет содержать в своем составе порядка 70% метана. Для этих целях необходимо иметь приборы контроля влажности которые могли быть замерять в диапазоне 10-70% влажности.

Однако в отечественной влагометрии имеется достаточное количество приборов контроля влажности, но однако именно для таких материалов как биомассы очень малы. С этой целью нами ведутся исследование по проектированию и разработки приборов контроля влажности биомассы. Контроль влажности в процессе ферментации-брожения влияние на состав газа и его конечного выхода в настоящее время мало изучены.

Выбор метода

Производство биогаза может осуществляться в широком температурном диапазоне. В зависимости от температурного режима, который поддерживается в МТ в процессе работы, различают три режима сбраживания: психрофильный (10 – 20ºС), мезофильный (30 – 45ºС), термофильный (50 – 65ºС).

Из изложенных вариантов для наших исследований используется термофильный режим.

При низкой влажности (<86 %) затрудняется перемещение субстрата по коммуникациям, а при высокой влажности (> 96 %) резко снижается газовыделение из-за недостаточного содержания органического вещества в сырье. Большинство специалистов считает оптимальной концентрацию сухих веществ в навозе 8–10 % [5]. По данным наших исследований, оптимальная влажность навоза при сбраживании в термофильном режиме (50–65 ^{0}С) и дозе загрузки 14 % находится в пределах 92–94 %.

В этом режиме для контроля влажности биомассы нами выбран диэлькометрический метод и на её основе необходимо проектирование приборов контроля влажности биомассы, основанный на диэлектрической проницаемости исследуемого материала в электромагнитном поле высокой частоты.

Результаты

Исследованиям ёмкостных первичных преобразователей посвящено большое количество работ [6-7]. Анализ этих работ позволяет сформулировать требования к конструктивным формам преобразователей [8]:

- обеспечение устойчивости функции преобразования $C = f(W)$ во времени, т.е. механическую и температурную стабильность собственной ёмкости; - малые габариты и вес; - стойкость против коррозии; - механическую прочность; - технологичность.

В технологическом процессе получения биогаза в процессе ферментации-брожения биомассы одним из основных факторов, влияющих на качественные и количественные показатели, является влажность. Изменение влажности на 0,1% от оптимального значения уменьшает выход биогаза порядка от 0,8 до 1,0%, что приводит к потерям дохода от её реализации. Для создания высокочастотного (ВЧ) прибора контроля влажности важным является вопрос выбора преобразователя, его принципа действия и конструкции. Изучение влажностных и частотно-влажностных характеристик измерительного преобразователя даёт возможность определить функции преобразования схемы высокочастотного прибора, т.е. преобразования «влажность-диэлектрические свойства материалов» в исследуемом диапазоне частот, выбрать оптимальную рабочую частоту при проектировании и разработке измерительного преобразователя.

В результате исследования в качестве первичного измерительного преобразователя нами выбран датчик цилиндрической формы, представляющий собой конденсатор, с обкладками в виде двух полуцилиндрических металлических пластин, охватывающих

полимерный трубопровод, по которому поступала в реактор биомасса. Длина пластин составляла 25 см, а радиус трубопровода – 5 см. Удельные диэлектрические потери в таком конденсаторе будут определяться коэффициентом диэлектрических потерь (k), равным произведению диэлектрической проницаемости ε_r тангенса угла потерь tgδ, которое, в свою очередь, должно зависеть от содержания воды в биомассе. Характер этой зависимости будет определяться в основном поляризуемостью и ориентационной подвижностью полярных молекул воды.

Синтез высокочастотного прибора контроля влажности

Проектируемый высокочастотный прибор контроля влажности предназначен для измерения влажности биомассы и представляет собой цифровой F-метр циклического действия с поочередной обработкой информации измерительного и опорного сигналов. Конструктивно он состоит из датчиков и двух электронных блоков измерительно-преобразовательного тракта с пробоформирующим манипулятором.

Для рассматриваемых материалов таким преобразователь представляет собой металлокерамическую конструкцию. Электроды преобразователя коаксиально запрессовываются в нижней части конструкции в электро-керамику, изготавливаемые из титанового сплава. Компланарный ёмкостной преобразователь с кольцевыми электродами включается в измерительный контур генератора ($F_{изм}$ и $F_{оп}$) построенный на частоту 0,5 МГЦ (при пустом датчике) и собраны по схеме Клаппа с заземленной базой, что позволяет получить относительную нестабильность генерации не хуже 10^{-4} при изменении напряжения по коллекторной и базовым цепям на 20%.

По результатам экспериментальных данных получено уравнение регрессии градуировочной зависимости: C = 2,3W – 60,2; Определены метрологические характеристики опытного образца прибора:

- диапазон измерений 10-80%; - масса пробы – г. 100-150; - предел допускаемых значений основной погрешности, %(абс.) – 0,6; - предел допускаемых значений среднеквадратического отклонения, % (абс.) – 0,56; Коэффициент корреляции r = 0,926; - дополнительная погрешность от влияния неинформативных параметров – 0,043; - время установления показаний, сек. – 30;

На основе полученных результатов рассматривается проектирование приборов контроля влажности биомасс в процессе ферментации-брожения.

Выводы

Предложенный алгоритм решения данной проблемы с учетом исследования высокочастотного метода построение математической модели ВЧ-прибора контроля влажности позволит описать поведение жидких и пастообразных материалов в электрическом поле высокой частоты. С позиции теории диэлектриков материал биомасса рассмотрен как объект контроля. Предложена конструкция ёмкостных преобразователей для измерения диэлектрической проницаемости рассматриваемых материалов. Осуществлен рациональный выбор размеров электродов емкостных преобразователей для контролируемых материалов. С этой целью можно проектировать на основе диэлькометрического метода приборы для контроля влажности биомассы в режиме дискретного измерения.

Таким образом, достижение максимального количества получаемого биогаза возможно только при соблюдении всех технологических факторов и их контроля, основными из которых является влажность биомассы.

Список литературы

1. Чернышов А.А. Совершенствование биогазовых установок для производства удобрений из навоза КРС: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2004. - 19 с.
2. Bryant M.P. Microbial methane production – theoretical aspects / M.P. Bryant // Journal of animal science. – 1979. – Vol 48, №1. – P. 263–268.
3. Achinas, S. A technological overview of biogas production from biowaste [Текст] / S. Achinas, V. Achinas, G. j W. Euverink // Engineering. - 2017. – №3(3), – p. 299–307.
4. Караева Ю.В. Обзор биогазовых технологий и методов интенсификации процессов анаэробного сбраживания / Ю.В. Караева, И.А. Трахунова // Труды Академэнерго. – 2010. - №3. – С.109-127.
5. Матвеев Ю.Б. Опыт эксплуатации биогазовой установки на свиноферме компании «Агро-Овен», Днепропетровская область / Ю.Б. Матвеев, М.Н.Уланов // Энергия из биомассы: II междунар. конф., 20–22 сент. 2004 г. : тезисы докл. – К., 2004.
6. Каландаров П.И., Авезов Н.М. Исследование технологических процесса сушки и приборного обеспечения контроля влажности зерна.Вестник ТашГТУ. №1/2018. С.128-132.
7. Каландаров П.И., Искандаров Б., Ходжаев Д.Р. Анализ функциональной схемы диэлькометрической измерительной системы. Приборы. 2013. № 4 (154). - С. 49-51.
8. Каландаров П.И. Проектирование приборов контроля влажности пастообразных материалов. В сборнике: Методология, теория и практика в современных физико-математических, технических, химических науках. материалы Международной научно-практической конференции. Центр содействия развитию научных исследований. 2013. - С. 25-33.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИМПУЛЬСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СИНЕГО И КРАСНОГО ДИАПАЗОНОВ СПЕКТРА НА РОСТ LACTUCA SATIVA L.

Левин Е.В., Красносельских Д.А., Романович М.М.

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

Аннотация. В ходе работы рассмотрены основные принципы импульсного искусственного освещения в красном и синем диапазонах спектра и его влияние на характеристики роста семян Lactusa sativa L. В качестве источников излучения были использованы светодиоды (СИД) с длинами волн 445 нм и 660 нм. Для сравнительной оценки проведены эксперименты с натриевой газоразрядной лампой (ДНаТ), наиболее часто применяемой в тепличной промышленности. Сравнительная характеристика роста дает обобщённые выводы о целесообразности использования импульсного режима освещения в красном и синем диапазонах спектра.

Ключевые слова: излучение, импульсный режим, светодиод, фотосинтетически активная радиация, плотность фотосинтетического потока фотонов, спектральная характеристика

Актуальность и цель исследований

В настоящее время светодиодное освещение реализуется во многих сферах, одна из которых — это искусственное освещение сельскохозяйственных культур. Вопрос обеспечения населения достаточным количеством продукции особо важен в текущей экологической обстановке, поэтому возникает все больший спрос на развитие городских агротехнических комплексов. Замена классического искусственного освещения на светодиодное в области аграрного хозяйства носит исключительно актуальный характер. Фитолампы на основе светодиодов превосходят другие традиционные лампы, но уступают им лишь в цене. С каждым годом стоимость светодиодного освещения снижается, а это значит, что через несколько лет фитолампы займут огромную долю рынка среди искусственных источников освещения.

Целью работы являлось исследование влияния импульсного режима излучения синего и красного диапазонов спектра на рост и развитие lactusa sativa L. при различных соотношениях светового и темнового импульсов и пропорциональном соотношении излучения красных и синих светодиодов.

Проведение экспериментов

Наибольшее влияние на фотосинтез для развития растений вносят излучение фиолетовой и синей части спектра (400-490 нм, пик 445 нм) и красной части спектра (600-700 нм, пик 660 нм). Пигменты растений, у которых пик чувствительности находится в диапазоне красного излучения, отвечают за развитие корневой системы, созревание плодов и цветение растений. Пигменты с высокой чувствительностью в диапазоне синего излучения отвечают за стимулирование образования белков и регулирование скорости роста растений. Также важную роль эти пигменты играют в развитии листьев и росте растения. Поэтому для работы были выбраны СИД 445 и 660 нм. С помощью спектрометра быстрого сканирования HR4000CG-UV-NIR были получены спектральные характеристики данных СИД. Также была рассчитана оптическая мощность.

Спектральная характеристика удовлетворяет требуемому максимуму излучения, следовательно, представленные СИД можно использовать в качестве источников искусственного освещения. Для проведения работы используется 40 ячеек с разным соотношением излучения: в красном и синем диапазонах спектра по значению плотности фотосинтетического потока фотонов (PPFD) и разной длительностью темнового и светового импульса; проращивание семян в соответствии с ГОСТ-12038-84 и проращивание при освещении ДНаТ

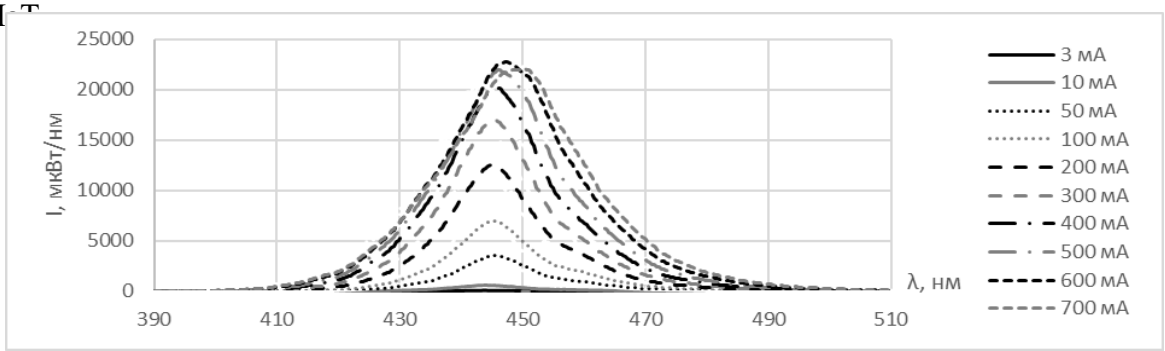


Рис. 1. Спектральная характеристика синего СИД

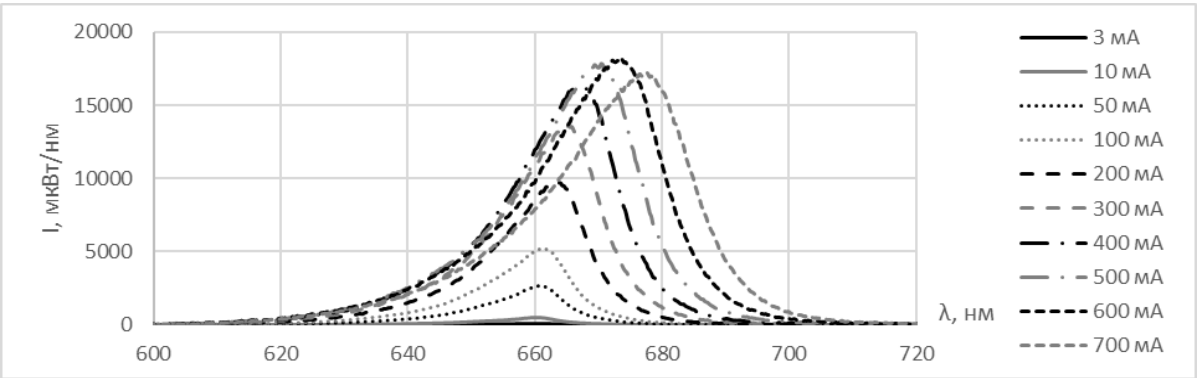


Рис. 2. Спектральная характеристика красного СИД

Роль импульсного режима с точки зрения выращивания растений заключается в освещении только в световой фазе фотосинтеза растений, в течение которой улавливаются

кванты света, и образуются молекулы-носители энергии. В течение темновой фазы, в которой происходит образование сложных органических веществ, освещение отсутствует. Эффективность фотосинтеза в данном режиме повышается по сравнению с постоянным освещением. С помощью настройки импульсного освещение под световую и темновую фазы фотосинтеза можно добиться имитации непрерывного освещения, с учётом заметного снижения энергопотребления [1].

В теории достаточным временем освещения в световую фазу является 0,00001 с, а темновая фаза составляет 0,001 с. За время световой фазы происходит световое насыщение хлоропласта, затем за время темновой фазы энергия должна усвоиться. Пока не произойдёт это явление, дальнейшее накопление энергии происходить не будет, а значит освещать растение нет смысла. Однако, освещение в импульсном режиме с такими показателями не приносит положительных результатов с традиционным освещением [2].

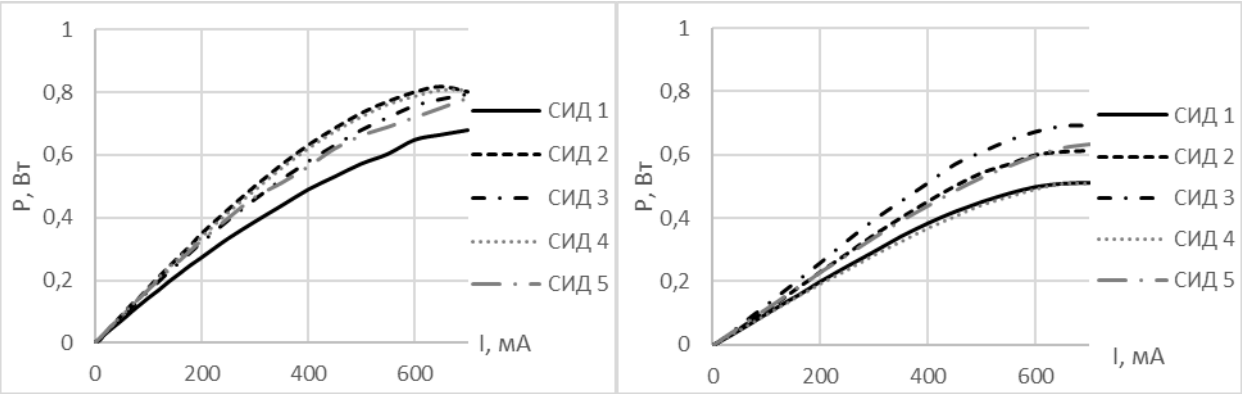


Рис. 3. Оптическая мощность СИД (440 и 660 нм)

Потому для экспериментов было выбрано время импульса большее, чем необходимое в теории: 2 мс и 20 мс для световой фазы и 10 мс и 100 мс, соответственно, для темновой. Данное время позволяет накопиться достаточному количеству энергии в хлоропластах, а также успеть усвоиться. Данный режим работы снижает нагрев светоизлучающих структур, что позволяет реализовывать работу в активном режиме в течение вегетационного периода lactuca sativa L, что составляет 35 дней.

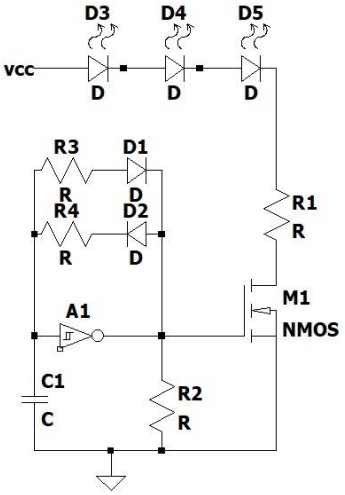


Рис. 4. Принципиальная электрическая схема установки

Для сравнительного анализа проводятся эксперименты с ДНаТ в качестве источника искусственного освещения. Главный критерий для освещения, как ДНаТ, так и СИД

является плотность фотосинтетического фотонного потока. PPFD представляет из себя количество фотонов диапазона длин волн фотосинтетически активной радиации (ФАР) 400-700 нм, попадающих в определённую площадь за одну секунду. Фотосинтетически активная радиация – это часть активной солнечной радиации диапазона 400-700 нм, которая используется для фотосинтеза. Диапазон значений, удовлетворяющий эксперименту, составляет 100-200 мкмоль/(с·м^2). Оптимальным для работы было выбрано расстояние 10 см.

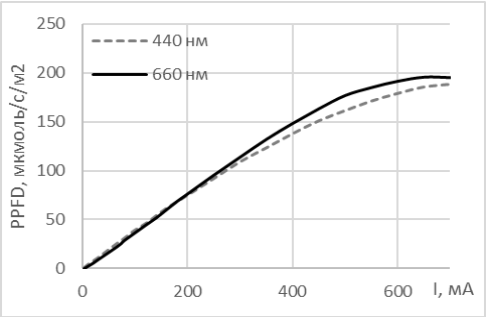


Рис. 5. PPFD на расстоянии 10 см от источника излучения до растения

После выбора оптимального режима освещения и всех составляющих были разработаны электрическая и конструктивная составляющие установки.

Семена проращиваются в ячейках 135×110 мм в течение 10 дней на фильтровальной бумаге. В данный промежуток времени замеряются основные физиологические параметры растения: средняя и максимальная длины гипокотиля, появление (отсутствие) первого зелёного листа, средняя и максимальная длины корня, число заплесневевших и загнивших семян, площадь листа. На четвёртый день прорастания определяется энергия прорастания. На десятый день определяется всхожесть семян. Далее проводятся контрольные измерения каждые 3-4 дня. На 10-14-й день производится расчёт количества и площади первых зелёных листьев; на 18-21-й день производится расчёт количества и площади вторых и более зелёных листьев; на 24-28-й день также проводится расчёт количества и площади зелёных листьев; на 32-35-й день производится расчёт площади листьев и массы сухого вещества.

Результаты исследований

После проведения эксперимента будут получены показатели развития культуры в динамике за 35 дней. Сравнение результатов будет проводиться между искусственным освещением на основе СИД, ДНаТ и в условиях ГОСТ-12038-84. На основе данных результатов будет сделан вывод о целесообразности применения импульсного излучения в красном и синем диапазонах спектра для культуры Lactusa sativa L. и будут приведены рекомендации о наиболее эффективных параметрах излучения при создании фитоламп. Благодаря проведению большого количество опытов, будет определено самое оптимальное сочетание времени импульса, соотношения светодиодов и PPFD для проращивания Lactusa sativa L.

Список литературы

1. Варушкина А.М., Луговская Н.П., Максимов А.Ю. Рост и продуктивность картофеля (Solanum tuberosum L.) в условиях светокультуры // Вестник Пермского федерального исследовательского центра, (2), 37-46.
2. Бирюков В.В., Макеев П.П., Мальцевская Н.В. Использование алгоритма суперпозиционного микроимпульсного освещения при культивировании фототрофных микроорганизмов // Известия МГТУ «МАМИ», № 1 (15), 2013, т. 4, с. 171-176.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МАЛОГАБАРИТНОЙ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ ПОЛОЖЕНИЯ БУКСИРУЕМЫХ ОБЪЕКТОВ МОРСКОЙ ТЕХНИКИ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Мозоль А. М.

Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

Аннотация. В статье излагаются результаты испытаний системы контроля положения гибкой протяженной буксируемой антенны. Результаты эксперимента соотнесены с техническими условиями.

Ключевые слова: система контроля положения (СКП), гибкая протяжённая буксируемая антенна (ГПБА), система ориентации (СО).

В настоящее время в областях сейсморазведки и военной гидроакустики широко используются гибкие протяженные буксируемые антенны (ГПБА). Однако, для их применения в качестве высокоточного измерителя положения окружающих антенну объектов необходимо знать расположение такой антенны в пространстве. Одним из путей решения этой проблемы является использование в составе антенн специальных систем контроля положения (СКП) [1]. Применение этих систем предполагает предварительные испытания с целью определения их характеристик, чему и посвящена настоящая работа.

В процессе эксплуатации СКП выполняет следующие функции:

- формирование информации о величинах углов ориентации СКП (курс, крен, дифферент);
- формирование информации о величине давления в месте установки СКП и температуры в контейнере СКП;
- передачу сформированной информации в аппаратуру потребителя.

Данные по диапазонам измеряемых параметров блоком СО и погрешностям их измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование параметра	Диапазон измерений	Среднеквадратическая погрешность измерения
Курс относительно магнитного меридиана	0…360°	0.75secφ (φ – географическая широта места измерения)
Крен	До ±30°	1°
	±(30…180°)	Не нормруется
Дифферент	До ±30°	1°
	±(30…180°)	Не нормруется
Температура контейнера с датчиками	От -4 до +35°	0.5°
Гидроакустическое давление на глубине погружения	(0.005…3.0) МПа	1%
	(3.0…10) МПа	Не нормируется

СКП состоит из пяти герметичных блоков цилиндрической формы, соединенных между собой жгутами с помощью электрических разъемов. Блок-схема СКП показана на рисунке 1 [2].

Внутри корпуса блока датчика давления установлен тензопреобразователь и платы электроники, обеспечивающие работу датчика. В блоке первичных датчиков находятся преобразователь трехкомпонентный феррозондовый, платы акселерометров и плата аксе-

лерометрическая, обеспечивающая работу акселерометров. Внутри блока съема сигналов установлены две платы усилителей двух каналов магнитометра. В блоке АЦП расположена плата усилителя одного канала магнитометра и плата АЦП, на которой расположены электрорадиоэлементы АЦП и вычислителя. Внутри блока защиты установлена плата защиты с источниками вторичного питания, устройствами защиты электрических цепей СКП и информационного обмена СКП с аппаратурой потребителя и с технологической стендовой аппаратурой. Когда СКП размещается внутри заполненной гелем гибкой цилиндрической оболочки, изделие называют блоком системы ориентации (СО) [3].

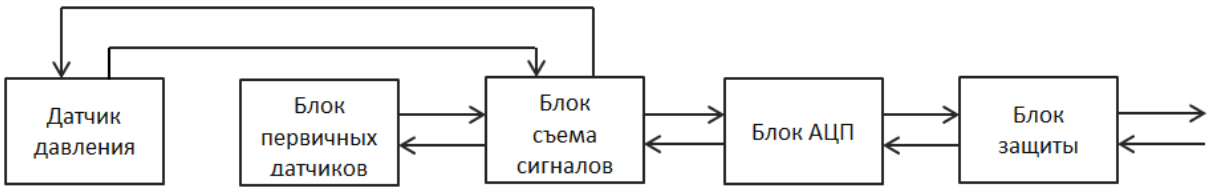


Рис. 3. Блок-схема СКП

Наибольший практический интерес представляет исследование поведения СКП в условиях эксплуатации. По этой причине в октябре 2019 года в акватории Балтийского моря были проведены эксперименты по буксировке блока СО в составе штатной буксируемой части станции (БЧС). Буксировка БЧС осуществлялась на скоростях от 5,5 до 14,5 узлов. Схема испытаний представлена на рисунке 2 [4].

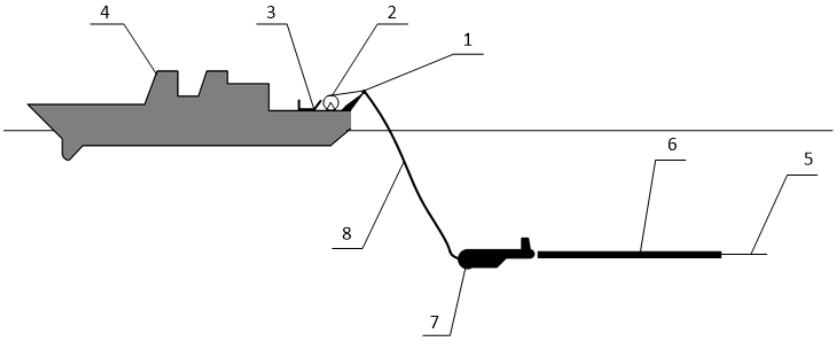


Рис. 4. Схема испытаний

1 – манипулятор; 2 – лебедка для хранения ГПБА и кабель-буксира; 3 – ложемент для буксируемого носителя; 4 – бортовая электронная аппаратура; 5 – якорь-фал; 6 – ГПБА с блоком СО; 7 – носитель буксируемый; 8 – тяжелый длинный кабель-буксир

Измеренные блоком СО значения курса, крена и дифферента записывались в файл данных консервации. Полученные данные обрабатывались с помощью пакета прикладных программ MATLAB. Рассматривались две реализации. Одна при буксировке с постоянной скоростью, другая с переменной.

Реализация 1 (рисунок 3) хорошо иллюстрирует изменение показаний системы ориентации в части курса, крена и дифферента при изменении кораблем курса и изменении скорости буксировки. Можно заметить, что наименьшее различие между курсом носителя, полученного от бортового навигационного комплекса, и осредненным курсом СО наблюдается при скорости буксировки 6 узлов. Также видно, что на этой скорости разброс значений курса, крена и дифферента наименьший. Следовательно, для обеспече-

ния наиболее точной работы блока СО необходимо буксировать ГПБА на малых скоростях.

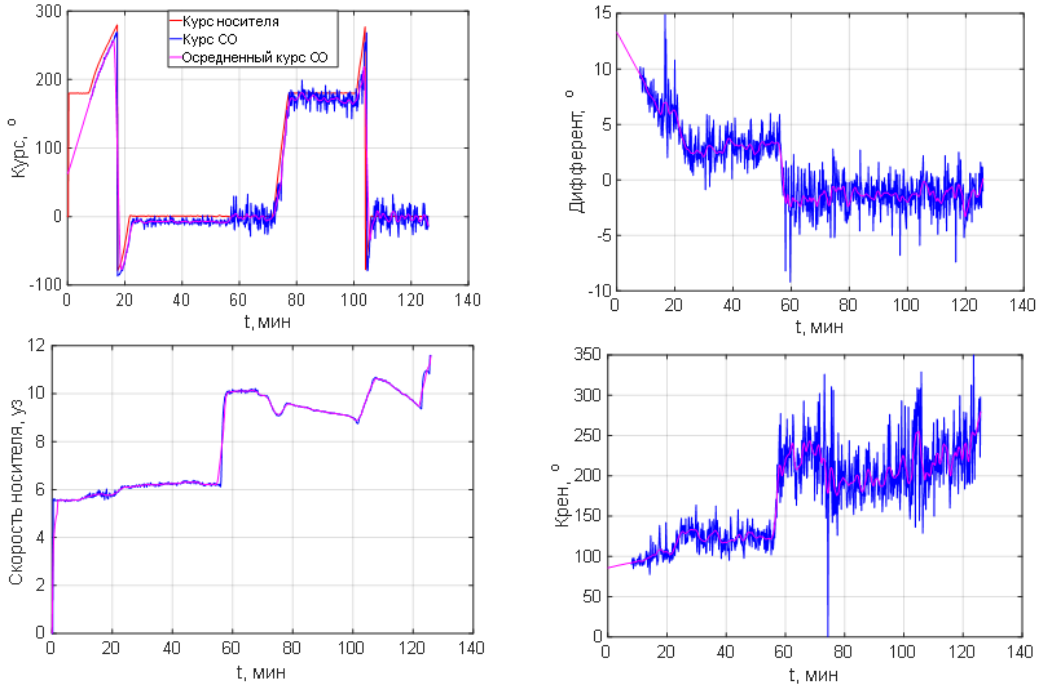


Рис. 3. Реализация 1

Реализация 2 (рисунок 4) демонстрирует изменение показаний СО в части курса, крена и дифферента при изменении кораблем курса на 180 градусов при движении с постоянной скоростью V=6 узлов.

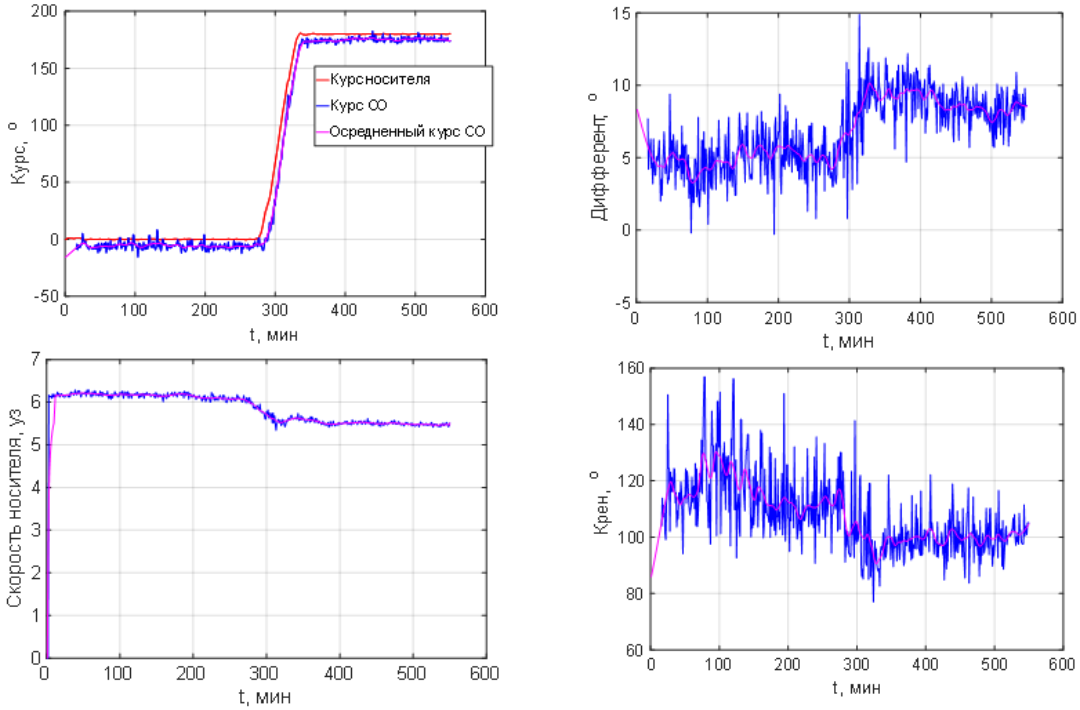


Рис. 4. Реализация 2.

При анализе укрупненной части графика курса (рисунок 5) видно, что осредненный курс СО отличается от курса носителя примерно на 5-8°. Связано это может быть с тем,

что буксируемый носитель работает как отклонитель. Также во время движения на корабль действуют различные силы (ветер, течение), из-за которых будет происходить снос корабля. Следовательно, целесообразнее сравнивать курс антенны с путевым углом корабля, то есть с углом между северной частью истинного меридиана и линией пути корабля [5].

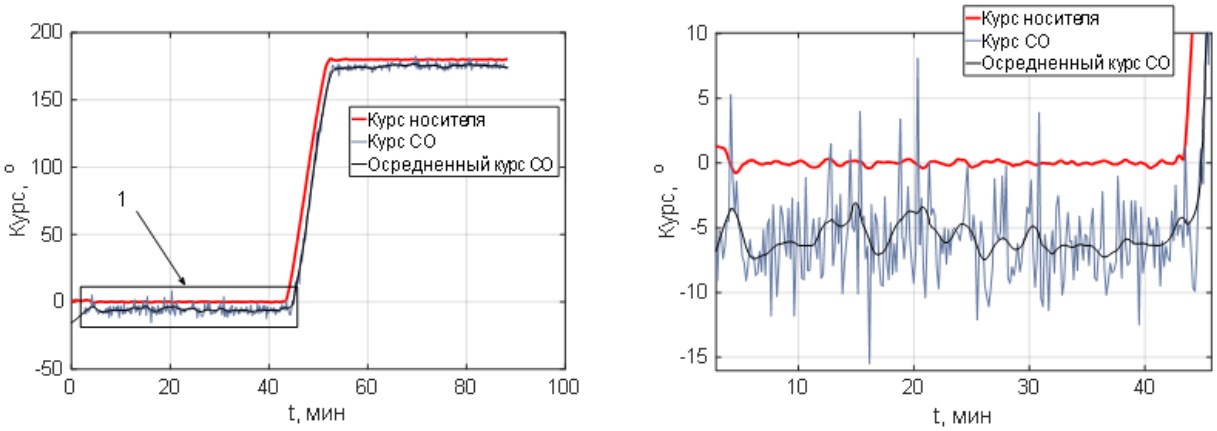


Рис. 5. Реализация 2.Увеличенный фрагмент графика курса

Вывод

По результатам проведенных исследований данных от блока СО на заводских-ходовых испытаниях ГПБА можно дать следующие рекомендации:

1. Необходимо буксировать ГПБА на малых скоростях. Оптимальная скорость буксировки составляет 6 узлов по результатам анализа данных с заводских ходовых испытаний.
2. Целесообразнее сравнивать курс антенны с путевым углом корабля, необходима консервация данных от навигационного комплекса корабля в файл консервации данных от СО (путевой угол, северная и восточная составляющие скорости).
3. Учитывать то, что курс ГПБА может отличаться от курса корабля на величину отклонения буксируемого носителя. Необходимо иметь СО в составе ГПБА, чтобы оценивать курс антенны, поскольку нельзя считать, что курс антенны совпадает с курсом корабля-носителя.
4. Необходимо устанавливать блоки СО в нескольких точках ГПБА (в зависимости от длины антенны и используемого алгоритма оценки формы антенны).
5. Необходимо проработать вопрос проведения испытаний поведения ГПБА в условиях эксплуатации с использованием СО, размещенных в нескольких точках антенны с применением алгоритмов оценки формы антенны.

Список литературы

1. Желтаков А.В., Семенова С.А. Система ориентации гидроакустической гибкой протяженной буксируемой антенны (ГПБА) // «Подводные исследования и робототехника». 2011. №2(12), с. 56-63.
2. Системы контроля положения технические условия ПНБИ.402118.001 ТУ.
3. Системы контроля положения руководство по эксплуатации ПНБИ.402118.001 РЭ.
4. Протоколы заводских ходовых испытаний ГПБА в составе штатной буксируемой части станции.
5. Каманин В. И., Лаврентьев А.В., Скубко Р.А. Штурман флота. Справочник по кораблевождению. Москва. Военное издательство. 1986. С. 274-286.

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИ СОЗДАНИИ ВИРТУАЛЬНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ПРАКТИКУМОВ ДЛЯ УЧЕБНЫХ ДИСЦИПЛИН НАПРАВЛЕНИЯ «ПРИБОРОСТРОЕНИЕ»

Орлов Н.О

Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

Аннотация. В данном докладе разбирается тема имитационного моделирования, его структуры и реализации. Влияние имитационного моделирования на изучение средств измерений на дистанционном обучении. В докладе объясняется процесс реализации имитационного моделирования, создания математической модели и её участие при создании имитационной модели средств измерений.

Ключевые слова: Имитационная модель, средство измерения, ЦИУ, математическая модель

Бурное развитие информационных технологий открыло новые возможности для организации учебного процесса в ВУЗах, как при традиционном очном обучении, так и при дистанционном (ДО). В настоящее время наибольшее распространение получило «онлайн-обучение» – получение знаний и навыков путем взаимодействия через интернет.

Неотъемлемой частью учебного процесса при изучении естественнонаучных и технических дисциплин является лабораторный практикум, целью которого является формирование у студентов навыков работы с оборудованием, получения и обработки данных, умений планировать эксперимент, оценивать и соотносить полученные данные с теорией.

Основной проблемой при реализация лабораторных практикумов при ДО является отсутствие доступа студентов к реальным лабораторным стендам и оборудованию в домашних условиях. В зависимости от использования реальных лабораторных установок при ДО можно выделить следующие варианты реализации лабораторных практикумов [1]:

– автоматизированные лаборатории с удаленным доступом (АЛУД), для которых обеспечивается доступ и управление пользователем через интернет лабораторным стендом или реальным объектом;

– программное обеспечение, позволяющее моделировать лабораторные опыты на персональном компьютере – виртуальные лаборатории (ВЛ).

Оценим возможности применения АЛУД и ВЛ при подготовке бакалавров по направлению «Приборостроение» по профилю «Информационно-измерительные системы и технологии». Учебные планы этого профиля включают дисциплины, изучающие построение и применение средств измерений (СИ) различных видов, методы экспериментального определения метрологических характеристик (МХ), обработки и представления результатов измерительных экспериментов. Объектами исследований в лабораторных работах являются СИ, а цель их выполнения – овладение студентами навыками выполнения измерений и экспериментального определения МХ СИ с помощью стандартных методик.

Основные виды СИ – измерительные преобразователи и приборы, не имеют цифровых интерфейсов и не могут управляться дистанционно на основе сетевых информационных технологий. Это препятствует применению АЛУД для исследования свойств реальных СИ

при ДО. Применение ВЛ позволяет организовывать проведение лабораторных практикумов по данному профилю подготовки при ДО.

Основной целью применения ВЛ в учебном процессе является приобретение студентами соответствующих профилю подготовки компетенций. В качестве примера для профиля подготовки «Информационно-измерительные системы и технологии» можно привести общепрофессиональную компетенцию: «Способен проводить экспериментальные исследования и измерения, обрабатывать и представлять полученные данные с учетом специфики методов и средств технических измерений в приборостроении».

Для овладения этой компетенцией при выполнении лабораторных работ студенты должны приобрести следующие навыки:

1. Применения СИ для измерения различных физических величин.
2. Экспериментального определения метрологических характеристик (МХ) СИ.
3. Обработки и представления результатов измерительных экспериментов.

Достичь поставленной выше цели при реализации ВЛ возможно путем математического моделирования СИ, реальных условий их применения, а также применения методик определения МХ СИ.

Наиболее подходящим видом математического моделирования при создании ВЛ является имитационное моделирование, в котором СИ заменяется математической моделью, представленная математическим соотношением, в которое входят значения входных сигналов, внешние воздействия, помехи, параметры отдельных узлов СИ и т. д. [2].

Имитационное моделирование, ввиду легкости варьирования исходными данными, позволяет исследовать влияние на характеристики и работу СИ параметров сигналов и узлов СИ, помех, внешних факторов. Большим плюсом имитационного моделирования является возможность статистической обработки больших массивов получаемых данных.

Имитационное моделирование реализуется в виде компьютерной программы, которая воспроизводит работу реального СИ с учетом их погрешностей и реальных условий его применения. При имитационном моделировании за счет соответствующего алгоритмического обеспечения проводятся виртуальные эксперименты с моделью СИ, например:

– имитируется процесс применения СИ для измерения разных физических величин;
– определяются МХ СИ;
– исследуются способы улучшения МХ СИ и т. д.

Поскольку объектом исследований в ВЛ является СИ, то в первую очередь следует разработать математические модели СИ. Основное требование к модели – адекватность, под которой понимается ее соответствие свойствам моделируемого объекта или процесса. Подразумевается адекватность модели не вообще, а по тем свойствам, которые являются существенными для достижения поставленной цели моделирования.

С точки зрения практического применения основным требованием к СИ является их способность выполнять измерения с требуемой точностью при заданных условиях. Точность измерения характеризуется соответствующими МХ погрешности СИ, поэтому основное внимание следует уделить отражению в модели СИ именно этих характеристик.

Работу любого СИ можно представить как процесс преобразования информативных параметров сигналов. При таком подходе СИ различных видов можно представить в виде

звена, представленного на рисунке и осуществляющего определенные измерительные преобразования: аналоговые, аналого-цифровые, цифро-аналоговые, цифровые.

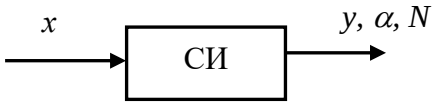


Рис 1.

На рисунке показаны: x – входная измеряемая величина; y – выходной сигнал измерительного преобразователя (ИП); α– отклонение указателя (показания) для аналогового измерительного прибора (АИП); N – выходной код для цифрового измерительного устройства (ЦИУ).

Математическая модель СИ в статическом режиме полностью определяется его функцией преобразования, которая устанавливает зависимость между выходной и входной величинами СИ. Представим в общем виде эту зависимость для ИП (для АИП и ЦИУ эта зависимость будет иметь аналогичный вид)

$$y= F(x, A_1, A_2,\ldots A_n,\Delta_1, \Delta_2,\ldots \Delta_n), \quad (1)$$

где x– измеряемая величина; A_1, A_2,… A_n,– параметры СИ, Δ_1, Δ_2,… Δ_n – составляющие основной абсолютной погрешности СИ.

Математическая модель аналогового средства измерений. Рассмотрим разработку модели ИП исходя из общего соотношения (1). При задании МХ основной погрешности ИП исходят из различия между номинальной $y_н= F_н(x)$ и реальной функцией преобразования $y_р= F_р(x)$. На практике наиболее распространены линейные ИП, для которых номинальная функция преобразования $y_н= к_н x$.

В этом случае для реальной функции преобразования используется следующая модель, отражающая отличие реального коэффициента преобразования $к_р$ от номинального $к_н$, а так же наличие аддитивной систематической $\Delta_а$ и случайной погрешности $\Delta_{сл}$

$$y_р= к_р x+\Delta_а + \Delta_{сл}. \quad (2)$$

Выражение (2) можно преобразовать к виду

$$y_р = к_н x(1+\delta) +\Delta_а + \Delta_{сл}, \quad (3)$$

где $\delta = (к_р- к_н) / к_н$– относительная систематическая мультипликативная погрешность.

Модель АИП можно представить аналогично (2) в виде

$$\alpha= S_н x(1+\delta) +\Delta_а + \Delta_{сл}, \quad (4)$$

где $S_н$ – чувствительность АИП.

При задании значений $\Delta_а$ и δ в (3) и (4) в соответствии с принятым подходом к нормированию МХ СИ разумно задавать их предельные значения в виде $\pm\Delta_{аМ}$ и $\pm \delta_М$ [3].

При задании случайной погрешности $\Delta_{сл}$ в (3) и (4) следует задавать ее в виде случайной величины с определенным законом распределения и заданным значением СКО.

Математическая модель цифрового измерительного устройства (ЦИУ). По своему назначению ЦИУ делятся на цифровые приборы и аналого-цифровые преобразователи. Основным отличием ЦИУ от аналоговых СИ является выполнение аналого-цифрового преобразования (АЦ-преобразование). В результате этого преобразования входная величина путем квантования по уровню преобразуется в код.

Модель реального ЦИУ с учетом наличия инструментальной абсолютной погрешности $\Delta_и$ имеет вид

$$N_X = Ent[(x + \Delta_и)/q + 1/2]. \quad (5)$$

где $Ent[\ldots]$ – оператор вычисления целого значения от числа в $[\ldots]$; x – измеряемая величина, q – шаг квантования по уровню.

С учетом отдельных составляющих $\Delta_и$ может быть представлена в виде

$$\Delta_и = \Delta_а + x\delta_м + \Delta_{сл}, \quad (6)$$

где $\Delta_а$ – абсолютная аддитивная и $\delta_м$ – относительная мультипликативная составляющие систематической погрешности; $\Delta_{сл}$ – случайная составляющая погрешности.

Модель (6) можно преобразовать в две частные модели, путем определенного задания отдельных составляющих погрешности:

1. Модель ЦИУ, реализующего идеальное АЦ-преобразование при наличии только погрешности квантования при задании $\Delta_а = \Delta_м = \Delta_{сл} = 0$.

2. Модель ЦИУ с наличием только систематической погрешности при задании $\Delta_{сл} = 0$.

В зависимости от поставленной цели исследований в ВЛ может быть использована одна из трех возможных моделей.

При задании значений $\Delta_а$ и $\Delta_м$ в (6) задаются их предельные значения, а при задании случайной погрешности $\Delta_{сл}$ следует задавать ее в виде случайной величины с определенным законом распределения и заданным значением СКО [3].

Предложенные математические модели СИ адекватно отражают свойства реальных СИ и могут быть использованы при разработке ВЛ для учебных дисциплин направления «Приборостроение».

Список литературы

1. Трухин А.В. Виды виртуальных компьютерных лабораторий // Информационные технологии в высшем образовании. 2005. С. 58–67.
2. Поливанов В.В. Применение имитационного моделирования для создания лабораторных практикумов по направлению «Приборостроение» / Современное образование: содержание, технологии, качество: Материалы XXIII Междунар. науч.-метод. конф.: – СПб.: Изд-во «СПбГЭТУ ЛЭТИ», 2017. Т.2. С. 180–182.
3. ГОСТ 8.009–84 ГСИ. Нормируемые метрологические характеристики средств измерений.

УДК 528.526.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ УГЛОВОЙ СКОРОСТИ

САЛОГУБ М.В.

Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

Аннотация. В статье представлены результаты исследования математической модели микромеханического преобразователя угловой скорости. Основой математического описания работы чувствительного элемента является система дифференциальных уравнений и цифровая обработка сигналов, имитирующая работу микроэлектромеханического преобразователя угловой скорости. Проводится оценка времени установившегося режима первичных колебаний инерционной массы (скорости выхода на режим) и изменение амплитуды вторичных колебаний при различных величинах инерционных масс.

Ключевые слова: микромеханический преобразователь угловой скорости, математическая модель, МЕМС, гироскоп.

Введение. В настоящее время растет потребность применения микроэлектромеханических преобразователей угловой скорости (МПУС) в различных задачах. Возникает необходимость в создании функциональных алгоритмов, по которым на этапе разработки чувствительного элемента можно быстро производить оценку правильности работы МПУС на основе выходных параметров математической модели при заданных конструктивных и электрических параметрах [1-2].

Целью статьи является моделирование алгоритма функционирования МПУС в пакете Matlab (Simulink), в состав которого входит чувствительный элемент микромеханического гироскопа (ММГ) LL-типа с заданными конструктивными и электрическими параметрами и алгоритм цифровой обработки сигналов, проанализировать следующие выходные данные МПУС:

- время установившегося режима первичных колебаний (скорость выхода на режим) в зависимости от величины инерционной массы (ИМ);
- установившееся значение амплитуды вторичных колебаний в зависимости от величины ИМ.

Математическая модель. Задана система уравнений, описывающая движение чувствительного элемента четырехмассового ММГ LL-типа по осям первичных и вторичных колебаний. Система дифференциальных уравнений, описывающая первичные колебания (1) представлена ниже [3-5]:

$$\begin{cases} m_1\ddot{y}_1 + \mu_{y1}\dot{y}_1 + C_{y1}y_1 + C_{y1x3}(y_1 - x_3) + C_{y1x4}(y_1 + x_4) + m_1\dot{V}_{oy} = Q_{y1} \\ m_2\ddot{y}_2 + \mu_{y2}\dot{y}_2 + C_{y2}y_2 + C_{y2x3}(y_2 + x_3) + C_{y2x4}(y_2 - x_4) + m_2\dot{V}_{oy} = Q_{y2} \\ m_3\ddot{x}_3 + \mu_{x3}\dot{x}_3 + C_{x3}x_3 + C_{x3y1}(x_3 - y_1) + C_{x3y2}(x_3 + y_2) + m_3\dot{V}_{ox} = Q_{x3} \\ m_4\ddot{x}_4 + \mu_{x4}\dot{x}_4 + C_{x4}x_4 + C_{x4y1}(x_4 + y_1) + C_{x4y2}(x_4 - y_2) + m_4\dot{V}_{ox} = Q_{x4} \end{cases}, \quad (1)$$

где μ_{yxi} – коэффициент сил вязкого трения; C_{xyi} –коэффициент жесткости; $C_{xyik}(y_i \pm x_i)$ – коэффициент связи осей ММГ; Q_{xyi} –электростатическая сила (привод); m –величина ИМ; x_i, y_i – оси движения ИМ (первичные колебания), $i = 1,2,3,4$ – индексы (номера) ИМ [1-3].

Система дифференциальных уравнений вторичных колебаний (2) представлена ниже:

$$\begin{cases} m_1\ddot{z}_1 + \mu_{z1}\dot{z}_1 + C_{z1}z_1 = -2m_1\dot{y}_1\Omega_x + Q_{z1} \\ m_2\ddot{z}_2 + \mu_{z2}\dot{z}_2 + C_{z2}z_2 = -2m_2\dot{y}_2\Omega_x + Q_{z2} \\ m_3\ddot{z}_3 + \mu_{z3}\dot{z}_3 + C_{z3}z_3 = -2m_3\dot{x}_3\Omega_y + Q_{z3}, \\ m_4\ddot{z}_4 + \mu_{z4}\dot{z}_4 + C_{z4}z_4 = -2m_4\dot{x}_4\Omega_y + Q_{z4} \end{cases} \quad (2)$$

где μ_{zi} – коэффициент сил вязкого трения; C_{zi} –коэффициент жесткости; k_{zi} –коэффициент связи осей ММГ;$2m_i\dot{y}_i\Omega_{xy}$ –сила Кориолиса; z_i – оси движения ИМ (вторичные колебания); Q_{zi} – электростатическая сила (съем) [1-3].

Исходные конструктивные и электрические параметры для проведения моделирования представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры математической модели

Обозначение	Название	Значение
Ω, °/с	Входная угловая скорость, внешнее воздействие	300
$C_{x,y}$, Н/м	Жесткость подвеса	10461
C_z, Н/м	Жесткость подвеса	10063
m, мкг	Инерционная масса	0.392; 0.25; 0.15; 0.09; 0.08; 0.07; 0.06
U_0, В	Основное напряжение электростатического привода	24, 27
$U_{оп}$, В	Опорное напряжение	1.6
$D_ш$,Гц^2	Дисперсия шума	$3.6 \cdot 10^{-8}$
d_2,м	Торцевые зазоры (первичные колебания)	$15 \cdot 10^{-6}$
d_3,м	Боковые зазор (для вторичных колебаний)	$2 \cdot 10^{-6}$

Модель МПУС позволяет смоделировать и оценить амплитуду установившегося режима вторичных колебаний рисунок 1 в зависимости от величины ИМ, с учетом данных таблицы 1.

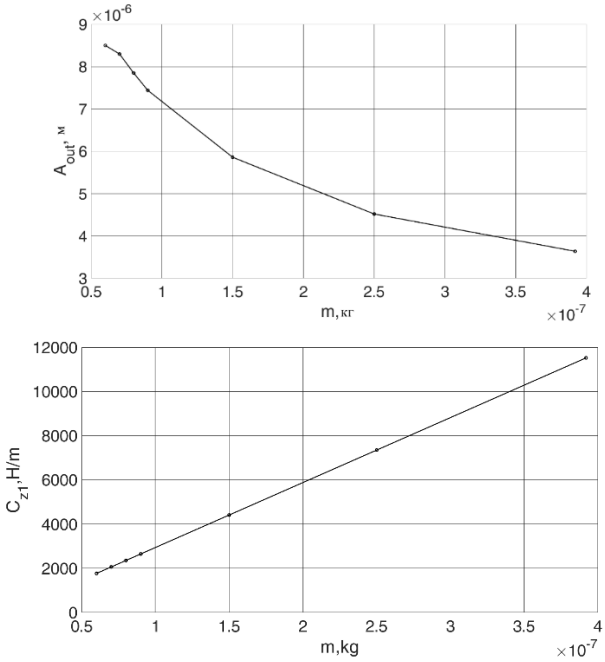


Рис. 1. Зависимость амплитуды вторичных колебаний от величин ИМ и зависимость жесткостей выходной измерительной оси от величин ИМ

Модель МПУС позволяет смоделировать и оценить время установившегося режима первичных колебаний (скорость выхода на режим) в зависимости от величины ИМ рисунок 2.

По результатам моделирования рисунка 1 и 2 можно сделать выводы о сокращении времени установившихся колебаний при уменьшении величины ИМ, при этом с ростом величины ИМ массы наблюдается уменьшение амплитуды выходных колебаний ИМ. В моделе МПУС реализована система автоматической регулировки и управления (АРУ) амплитуды первичных колебаний по обратной связи, которая представляет из себя звено состоящее из аналого-цифровых и цыфро-аналоговых преобразователей, а так же пропорционально-интегрально-дифференцирующего регулятора (ПИД регулятора). При правильной настройки система АРУ позволяет уменьшить время установившегося режима и получить оптимальные выходные данные (например первичные и вторичные колебания ИМ) с требуемой точностью.

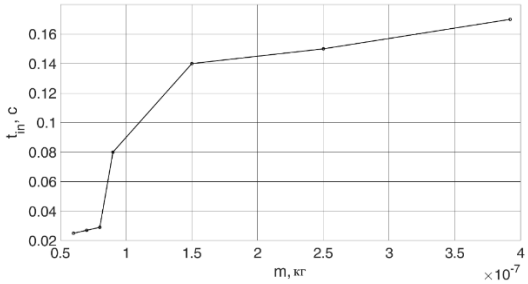


Рис. 2. Зависимость времени выхода на режим от величины ИМ

Заключение. В ходе работы проведено исследование математической модели микромеханического преобразователя угловой скорости, составлены системы дифференциальных уравнений для описания движения ИМ, синтезирован алгоритм цифровой обработки сигналов, автоматической регулировки и управления амплитудой. Оценено время установившегося режима первичных колебаний (скорость выхода на режим) в зависимости от величины инерционной массы, а также установившееся значение амплитуды вторичных колебаний в зависимости от величины инерционной массы.

По результатам математического моделирования получены зависимости установившихся значений амплитуд вторичных колебаний от величин инерционных масс и зависимость времени выхода на режим от величин инерционных масс. Анализ полученных зависимостей позволил определить возможность уменьшения времени установившегося режима первичных колебаний за счет уменьшения величины инерционной массы.

Список литературы

1. Распопов В. Я. Микромеханические приборы: учебное пособие. - М.: Машиностроение, 2007. 215-315.
2. Лукьянов Д.П., Распопов В.Я., Филатов Ю.В. Прикладная теория гироскопов, Санкт-Петербург, 2015. 171-174.
3. А.М. Боронахин, Д.П. Лукьянов, Ю.В. Филатов. Оптические и микромеханические инерциальные приборы. СПб.: Изд-во «Элмор», 2007. 400 с.
4. Пешехонов В.Г., Несеннюк Л.П., Грязин Д.Г. и др. Микромеханический гироскоп, разрабатываемый в ЦНИИ «Электроприбор» // Мехатроника, автоматизация и управление. 2008 №2, С. 29-31.
5. Пешехонов В.Г. Гироскопы начала XXI века // Гироскопия и навигация. 2003. №4 С. 5-18.

ПРИМЕНЕНИЕ ГИС-ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ ВЫХЛОПНЫМИ ГАЗАМИ АВТОМОБИЛЕЙ

САРАНЦЕВА В. А., ОРЛОВА Н. В.

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

Аннотация. Рассматривается проблема загрязнения атмосферы выхлопными газами автомобилей. Анализируются возможные варианты развития событий от загруженности автомагистрали с моделированием в геоинформационной системе. Полученные расчеты и данные позволяют определить критические ситуации.

Ключевые слова: анализ загрязнения атмосферы выхлопными газами автомобилей, геоинформационная система

Автотранспорт – незаменимая составляющая жизни человека. Почти в каждой пятой семье есть автомобиль, а то и несколько. Но часто ли мы задумываемся о том, сколько вреда они вносят в экологию города?

Согласно данным Администрации Санкт-Петербурга, суммарные выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух за период с 2008 г. увеличились на 37%. При этом вклад выбросов от автомобильного транспорта в суммарные выбросы загрязняющих веществ по Санкт-Петербургу составляют почти 85%. Причиной является увеличение количества АТС (за последние 11 лет на 30%), в том числе легковых автомобилей (26%) [1].

При работе двигателя внутреннего сгорания в атмосферу выделяются токсичные вещества и канцерогены, которые попадают в тело растений. Именно поэтому, растительность у дорог бывает очень болезненной. Аналогичным образом выхлопные газы действуют и на организм человека. И каждый из нас, не желая того, подвергает свой организм огромной опасности просто находясь на улицах города.

Основными составляющими выхлопных газов являются: оксид углерода (CO), углеводород (CH_2), диоксид серы (SO_2) и формальдегид (CH_2O). При переизбытке данных веществ человек может получить осложнения для своего организма, начиная с незначительных, таких как снижение цветовой и световой чувствительности глаз, головная боль, слабость, тошнота, до серьезных проблем, как потеря сознания, остановка дыхания и даже смерть. Поэтому не стоит недооценивать важность проблем загрязнения атмосферы выхлопными газами. Для города Санкт-Петербург, как города с крупной дорожной сетью, разработана методика определения выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух от автотранспортных потоков, движущихся по автомагистралям Санкт-Петербурга. Настоящая методика устанавливает порядок расчета максимальных разовых выбросов вредных (загрязняющих) веществ от автотранспорта, движущегося по автодорогам Санкт-Петербурга и может быть применена ко всем категориям автотранспортных средств, согласно действующим нормативным документам, при эксплуатации в городских условиях [2].В качестве примера рассматривается участок дороги, находящийся напротив пятого корпуса университета СПбГЭТУ «ЛЭТИ» от пересечения Аптекарского проспекта и улицы Профессора Попова до Аптекарской набережной, общей протяженностью 550 м .

Согласно методике определения выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух от автотранспортных потоков, движущихся по автомагистралям Санкт-Петербурга, вычисление концентрации каждого вредного вещества осуществляется по формуле (1). Результаты расчетов, приведенных для оксида углерода сведены в таблицу 1.

$$M_{L_i} = (1/1200) * \sum_{1}^{k} M_{k,i}^{L} * G_k * r_{V_{k,i}} \qquad (1)$$

где $M_{k,i}^{L}$–удельный пробеговый выброс i-го загрязняющего вещества автомобилями k-йгруппы; k – число групп автомобилей; G_k – фактическая наибольшая интенсивность движения, т.е. число автомобилей каждой из kгрупп, проходящих через фиксированное сечение выбранного участка автомобильной дороги в учтенный интервал времени (20 мин) в обоих направлениях по всем полосам движения; $r_{V_{k,i}}$ – поправочный коэффициент, учитывающий среднюю скорость движения потока автотранспортных средств $V_{k,i}$ (км/ч) на выбранной автомобильной дороге (или ее участке).

Таблица 1.

Количество выбросов оксида углерода

№п/п	Кол-во автотранспортных средств, шт.	Скорость автотранспортных средств, км/ч	Суммарное кол-в выбросов, г/с	Суммарное кол-в выбросов, мг/м^3
1	1	5	0,0011	3,93
2	2		0,022	7,86
3	528		0,58	2076,14
4	1	10	0,0011	3,79
5	2		0,00212	7,58
6	657		0,69	2491,11
7	1	30	0,0079	2,81
8	2		0,0016	5,62
9	1944		1,53	5459,97
10	1	60	0,0024	0,84
11	2		0,00047	1,69
12	3		0,00071	2,53
13	4		0,00094	3,37
14	5		0,00118	4,21
15	6		0,00142	5,06
16	3888		0,92	3275,98

Суммарное количество выбросов, согласно методике определения выбросов вредных (загрязняющих) веществ определяется в граммах на секунду (г/с), а предельно допустимые концентрации (ПДК) имеют размерность миллиграмм на кубический метр (мг/м^3). Для обеспечения возможности сравнения данных все значения приводятся к одним единицам измерения. Расход газовоздушной смеси Q определяется по формуле (2)

$$Q = (\pi D^2/H)T_0 \qquad (2)$$

где D – диаметр устья источника выброса (м); T_0 – средняя скорость выхода газовоздушной смеси из источника выброса (м/с); H – высота выхлопной трубы (м);

Для перевода г/с в мг/м^{3}использована формула (3).

$$C = G * 1000/Q \qquad (3)$$

где C – концентрация вредного вещества (мг/м^3); G – максимальный разовый выброс вредного вещества (г/с); Q – расход газовоздушной смеси в источнике выбросов(м^3/с).

Предельно допустимые концентрации (ПДК) для каждого вещества представлены в таблице 2.

Таблица 2

Предельно допустимые концентрации для различных веществ

Выброс, мг/м^3			
Оксид углерода (CO)	Углеводород (CH_2)	Диоксид серы (SO_2)	Формальдегид (CH_2O)
5	5	0,5	0,035

Сравнивания полученные значения из таблицы 1 с предельно допустимыми концентрациями (таблица 2), можно определить критические ситуации (таблица 3).

Таблица 3.

Критические ситуации

Скорость движения автотранспортного средства, км/ч	Возможная ситуация (кол-во автомобилей, шт)	Отношение максимальной разовой концентрации к предельно допустимой концентрации
5	Допустимое количество автомобилей (1)	0,79ПДК
	Максимально возможная загруженность дороги (528)	415ПДК
10	Допустимое количество автомобилей (1)	0,76ПДК
	Максимально возможная загруженность дороги (657)	498ПДК
30	Допустимое количество автомобилей (1)	0,56ПДК
	Максимально возможная загруженность дороги (1944)	1092ПДК
60	Допустимое количество автомобилей (5)	0,84ПДК
	Максимально возможная загруженность дороги (3888)	655ПДК

Таблица 4

Критические ситуации оставшихся веществ

Наименование вещества (формула)	Возможная ситуация (кол-во автомобилей, шт)	Отношение максимальной разовой концентрации к предельно допустимой концентрации
Углеводород (CH_2)	Допустимое количество автомобилей (11)	0,94ПДК
	Максимально возможная загруженность дороги (3888)	331ПДК
Диоксид серы (SO_2)	Допустимое количество автомобилей (8)	0,9ПДК
	Максимально возможная загруженность дороги (3888)	439ПДК
Формальдегид (CH_2O)	Допустимое количество автомобилей (1)	0,71ПДК
	Максимально возможная загруженность дороги (1944)	2775ПДК

Аналогичным образом были проведены расчеты для других веществ, вырабатываемых двигателем внутреннего сгорания. При скорости движения автотранспортных средств

60 км/ч концентрации веществ при допустимом количестве автомобилей и при максимально возможной загруженности дороги представлены в таблице 4.

Для проведения анализа был сформирован ГИС-проект, содержащий топооснову в виде растра для анализируемого участка дороги, векторный слой дорог г. Санкт-Петербург. Для проведения расчетов была разработана структура таблицы (формат excel), содержащая перечень входных параметров. Все формулы для выполнения вычислений и расчетов записаны в ячейки таблицы, что позволяет при изменении входных параметров проводить перерасчет автоматически. Созданная таблица подгружена в ГИС-проект, что позволяет отображать результаты анализа и при динамически меняющихся входных данных.

По результатам анализа, чтобы выбросы соответствовали предельно допустимым концентрациям, необходимо обеспечить достаточно малую пропускную способность автомагистрали, что в современном мире сделать достаточно сложно. А вариант с образованием максимальной загруженности дороги, можно считать катастрофой, так как концентрация вредных (загрязняющих) веществ в воздухе будет в сотни-тысячи раз превышать предельно допустимые. При такой ситуации, наибольший вред на организм окажет перенасыщение формальдегида и оксида углерода в атмосферном воздухе.

Список литературы

1. Беляева Д. С., Серебрицкий И. А. Доклад об экологической ситуации в Санкт-Петербурге в 2019 году – СПБ.: ООО «Типография Глори», 2020, 179 с.
2. АО «НИИ Атмосфера». Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу. Метод расчета количества выбросов загрязняющих веществ в атмосферу потоками автотранспортных средств на автомобильных дорогах разной категории – М: Стандартинформ, 2019, 16 с.
3. ГорюноваЕ. А.Методика теплотехнического расчета выбросов отработавших токсичных газов двигателями внутреннего сгорания – Брянск.: Брянский государственный инженерно-технологический университет, 7 с.

МЕТОД ПОСЛОЙНОГО ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ МИКРОГИРОСКОПОВ НА ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛНАХ

СОРВИНА М.А.

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

Аннотация. Одним из перспективных направлений развития навигационных датчиков является исследование и разработка твердотельных микрогироскопов на поверхностных акустических волнах (ПАВ). Гироскопы на ПАВ имеют такие преимущества как высокая надежность при больших перегрузках, устойчивость к вибрациям, широкий диапазон измерений, малые масса и размеры. В работе был исследован метод послойного моделирования микрогироскопа в программе OOFELIE::Multiphysics.

Ключевые слова: микрогироскоп, поверхностная акустическая волна, послойное моделирование

Введение

Микрогироскопы - это инерционные датчики, которые используются для измерения угловой скорости или угла положения объекта. По сравнению с традиционными гироскопами, они имеют множество преимуществ, такие как небольшой размер, легкий вес, низкая стоимость, высокая точность и простота интеграции.

Перечисленные достоинства привели к широкому применению во многих областях, в том числе в различных динамичных объектах, в потребительских электронных устройствах (стабилизация видеокамер, управление системами виртуальной реальности, инерционные мыши для компьютеров), в робототехнике, военной сфере, медицине и т. д.

В настоящее время лидером в тактическом диапазоне точностей является гироскоп на микроэлектромеханических системах (МЭМС), выпускаемый массово. Однако в последние годы возрастает интерес к небольшим, энергоэффективным и ударопрочным (до 50 000 g) датчикам для динамических систем. Обычные гироскопы МЭМС не могут удовлетворить выдвигаемым требованиям из-за движущихся частей в их конструкции - упругих подвесов. Также стоит отметить, что микромеханические гироскопы обычно работают либо в резонансном режиме, то есть при равенстве частот первичных и вторичных колебаний, или близко к резонансу, поэтому реакция системы очень чувствительна к изменению параметров в условиях эксплуатации при действии различных дестабилизирующих факторов: температуры, ускорений, вибрации, ударов и пр.

Решением для задачи создания микродатчика с высокой ударопрочностью для приложений инерциальной навигации может стать микрогироскоп на основе поверхностных акустических волн. Он обладает множеством уникальных свойств, таких как превосходная устойчивость к ударам (до 60 000 g), вибропрочность, широкий динамический диапазон, простота конструкции, низкая стоимость, небольшие размеры и длительный срок службы по сравнению с другими современными типами гироскопов.

Особенности конструкции микрогироскопов на ПАВ

Концепция гироскопа на ПАВ была предложена учёным Б.Ю. Лао в 1980 г.. В его работах рассматривается изобретение, представляющее гироскоп, на цилиндрической поверхности которого распространяются две поверхностные волны. По разнице скоростей распространения двух волн можно судить о направлении вращения подложки.

С тех пор появилось множество концепций построения твёрдотельных микрогироскопов (ТМГ) на ПАВ. Интерес в связи с наибольшим показателем чувствительности вызывает реализация датчика на стоячих ПАВ, предложенная М. Куросавой (рис.1).

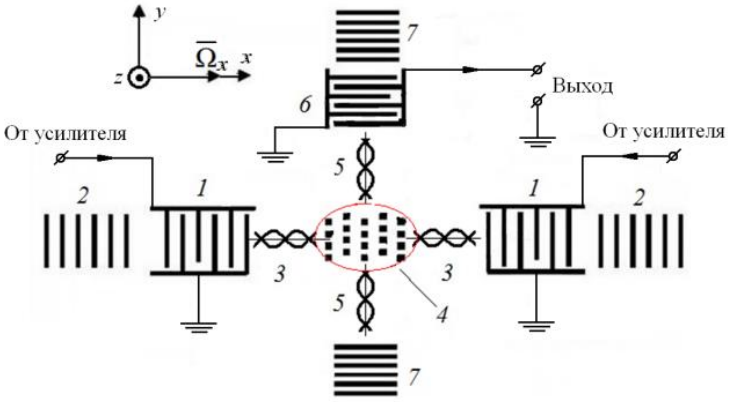


Рис. 1. ТМГ на ПАВ с распределенными навесными массами: 1 – возбуждающие ВШП; 2 – отражатели возбуждающего резонатора; 3 – первичная стоячая волна; 4 – матрица инерционных масс; 5 – вторичные стоячие волны; 6 – приемный ВШП; 7 – отражатели вторичного (приемного) резонатора.

Здесь при помощи возбуждающих встречно-штыревых преобразователей (ВШП) 1 и отражателей 2 генерируется первичная стоячая волна 3, в пучностях которой навешиваются миниатюрные массы, образующие матрицу инерционных масс (ИМ) 4. Вместе с ча-

стицами звукопровода они совершают колебания вдоль оси z. При наличии угловой скорости, возникает ускорение Кориолиса и соответствующие ему силы, ортогональные направлению первичной волны 3. Под их действием частицы звукопровода вместе с навесными массами совершают колебательные движения вдоль направления y, возбуждая вторичную ПАВ 5, фиксируемая ВШП 6 [1].

Моделирование послойным методом

Поскольку в конструкции гироскопов на основе ПАВ используются периодические структуры электродов и инерционных масс, формализация которых требует много времени, когда модель создается вручную, разумно автоматизировать процесс создания модели [2]. В этом случае количество электродов в каждом ВШП, их ширина, расстояние и другие параметры могут быть указаны как переменные и созданы в циклическом алгоритме. Была создана специальная библиотека функций для послойного моделирования.

Процесс моделирования с использованием этой техники следующий:

1) Создается 2D-модель, представляющая отпечаток всей модели. Её схема представлена на рисунке 1. Все области с разными параметрами и/или пересечениями (например, 2–4 на рисунке 2) следует отдельно отметить и назвать, чтобы была возможность обратится к ним позднее. Если объект боковой (лежит в плоскости ортогональной отпечатку) он представляется ребром (5 на рис.2).

2) Отпечаток разбивается сеткой. Поскольку это 2D-объект, он легко и качественно представляется конечным числом геометрических компонентов. Параметры 2D сетки, созданной на этом этапе (размер, порядок и т. д.), будут экстраполированы на всю модель.

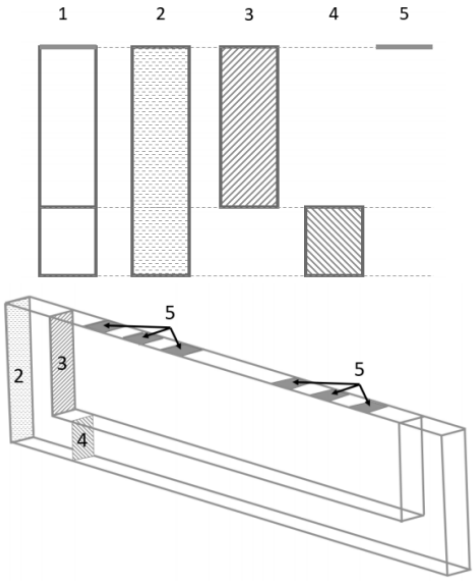


Рис. 2. Отпечаток модели: 1 – общий отпечаток; 2 – отпечаток PML слоёв в начале и конце модели; 3 – отпечаток пластины; 4 – отпечаток нижней части модели; 5 – отпечаток края электрода.

3) 3D-модель «выращивается» из отпечатка за счет предварительно написанного алгоритма. Программа рассматривает все адресованные области и выдавливает их в направлении перпендикулярно плоскости следа. Алгоритм должен быть написан на языке Epilogue. Он может содержать в себе циклические структуры для создания большого количество чередующихся одинаковых слоев. Параметры различных материалов могут быть включены в код таким образом, что оператору нужно просто выбрать их из списка.

4) Модель преобразуется в форму, её считывает решатель, и происходит расчёт. Этот шаг также указан в коде и выполняется автоматически.

5) Создается новый документ, в который импортируется выращенная сетка для дальнейшего рассмотрения. Каждый слой может быть выделен своим цветом для удобства. Шаг необязательный.

6) Происходит импорт результатов для дальнейшей постобработки.

Предложенный метод послойного создания моделей уже показал, что это очень перспективно для моделирования различных устройств на ПАВ. Данный способ особенно полезен в случаях, когда необходимо создать, задать свойства и разместить множество повторяющихся структур, например, таких как ВШП [3].

После правильного написания скрипта модель становится полностью параметризирована и легко настраивается даже непрофессионалами, позволяя смоделировать все желаемые топологии.

Также время расчета значительно сокращается за счет лучшей структуры сетки [4].

Результаты моделирования

В процессе ознакомления с методом послойного моделирования была создана демонстрационная модель (рис.3). Форма модели представляет собой стержень, состоящий из композитных материалов. Материалы представлены в виде цилиндров с радиусами 0,2, 0,25 и 0,3 мм и высотами 0,3, 0,2, 0,3 мм соответственно.

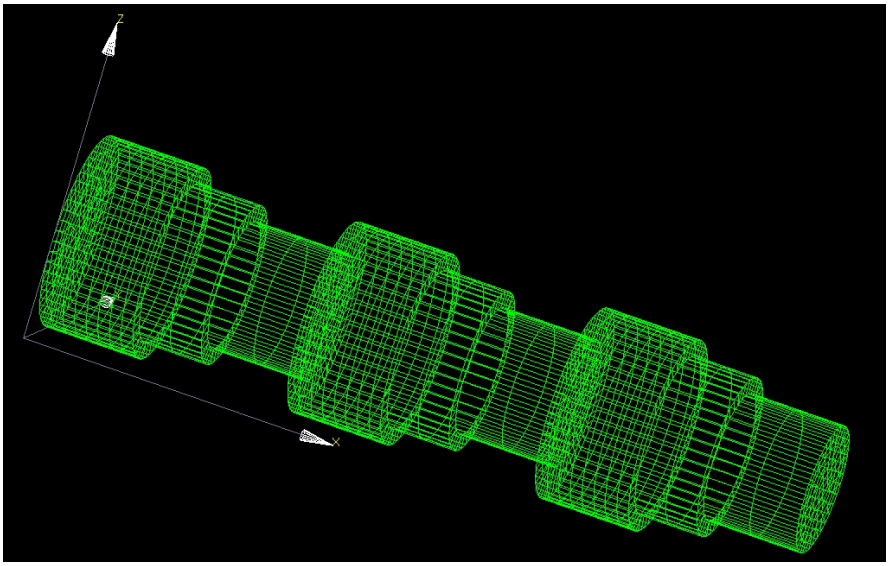


Рис. 3. Модель стержня

Моделирование выполнялось согласно предложенному алгоритму. Во-первых, были построены три плоскости, служащие отпечатками будущей модели. Они расположены в координатной плоскости ZY. Во-вторых, каждый из отпечатков получил своё название, для того, чтобы скрипт в дальнейшем мог обратиться к каждой конкретной поверхности. В-третьих, была сгенерирована сетка из конечных элементов. На этом этапе отпечаток модели разбивается на множество кусочно-непрерывных функций с помощью метода конечных элементов (МКЭ). Удобство МКЭ заключается в том, что модель удаётся разложить на конечные элементы. Это значительно упрощает расчёт, так как неизвестная функция аппроксимируется заданной функцией на конечном элементе. Благодаря МКЭ время расчёта сокращается в несколько раз. В-четвёртых, в консоль записывался скрипт для послойного выращивания данной модели. Затем модель запускалась на расчёт. После завер-

шения работы скрипта, создавался новый файл в который импортировалась полученная итоговая модель.

Заключение

Мультифизическое моделирование чувствительного элемента устройств на поверхностных акустических волнах имеет отличительные черты. Требуется проводить одновременно моделирование пьезоэлектрического и механического эффектов (например, влияния силы Кориолиса). Также ввиду особенностей конструкции необходимо создавать периодические структуры электродов и инерционных масс. В данной работе был рассмотрен метод послойного моделирования в программе OOFELIE :: Multiphysics. Предложенный способ позволяет создать идеальную сетку, сокращающую время вычислений, и автоматизировать процесс оптимизации дизайна с точки зрения количества и положения инерационных масс и электродов. В дальнейшем планируется написать скрипт, позволяющий строить модель микрогироскопа на ПАВ.

Список литературы

1. Kukaev A.S., «Multiphysical simulation of surface acoustic wave Microgyroscope sensing elements» PhD Thesis, St.Petersburg Electrotechnical University, 2016 (in Russian).
2. Lukyanov D.P., Kukaev A.S., Shevchenko S.U., «Application of layered models technique for simulation of surface acoustic wave devices»
2. Сайт https://www.open-engineering.com
3. Software registration certificate №2019618521 (RU) «Automatic model generator for surface acoustic wave devices (DL-Builder)» from 02.07.2019

СТЕНД ДЛЯ ПРОВЕРКИ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ДАЛЬНОМЕРА

Усков Е.Д.

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

Аннотация. В данной работе рассмотрены основные преимущества и недостатки основных методов измерения дистанции с помощью лазерного излучения, основные источники погрешностей и дан обзор способов их снижения. Также рассмотрена структура стенда для проверки импульсного лазерного дальномера в лабораторных условиях.

Ключевые слова: импульсный дальномер, фазовый дальномер, турбулентная среда, ошибка измерений.

Современные методы позиционирования объектов в пространстве невозможно представить без лазерных средств измерения. Одно из ключевых применений лазерных систем является дальнометрия. Лазерные дальномеры (ЛД) на данный момент получили применение в военном деле, в быту и геодезии. Если говорить про бытовые условия, то широкое применение получил такой прибор как «лазерная рулетка»[1]. В военном деле активно применяются дальномеры авиационного базирования с предельной измеряемой дальностью более 50 км. Стоит отметить, что вышеописанные приборы используют разные методы измерения расстояния, например бытовой лазерный дальномер, использует фазовый метод измерения, в то время как дальномеры авиационного базирования используют, как правило, импульсный. Несмотря на разнообразие методов измерения, областей примене-

ния, большого количества технической литературы, проблема точности определения дистанции остается по-прежнему актуальной.

Целью данной работы является обзор существующих методов измерения дистанции с помощью лазерного излучения, обзор источников погрешностей и способов их снижения и описание стенда для проверки погрешности измерения дистанции импульсным лазерным дальномеров.

Наиболее популярными в лазерной дальнометрии являются активные дальномеры, которые используют импульсные и фазовые методы измерения.

Фазовые лазерные дальномеры (ФЛД) используют в качестве источника излучения непрерывный полупроводниковый лазер, излучение которого промодулировано гармоническими сигналами. Сам метод основывается на сравнении фаз модулирующего сигнала на входе приемника излучения и опорного сигнала. Принципиальная схема такого дальномера состоит из фазометра, источника излучения и приемника излучения (рис. 1) [2]. Как правило, ФЛД обладают высокой точностью и за счет отсутствия точного таймера замера отраженного сигнала, что значительно дешевле относительно импульсных дальномеров. К минусам такого способа измерения можно отнести невозможность использования дальномера для измерения больших дистанций. Обусловлено это тем, что данный метод требует непрерывного излучения, что умешает мощность излучения и как следствие максимальную дальность работы прибора.

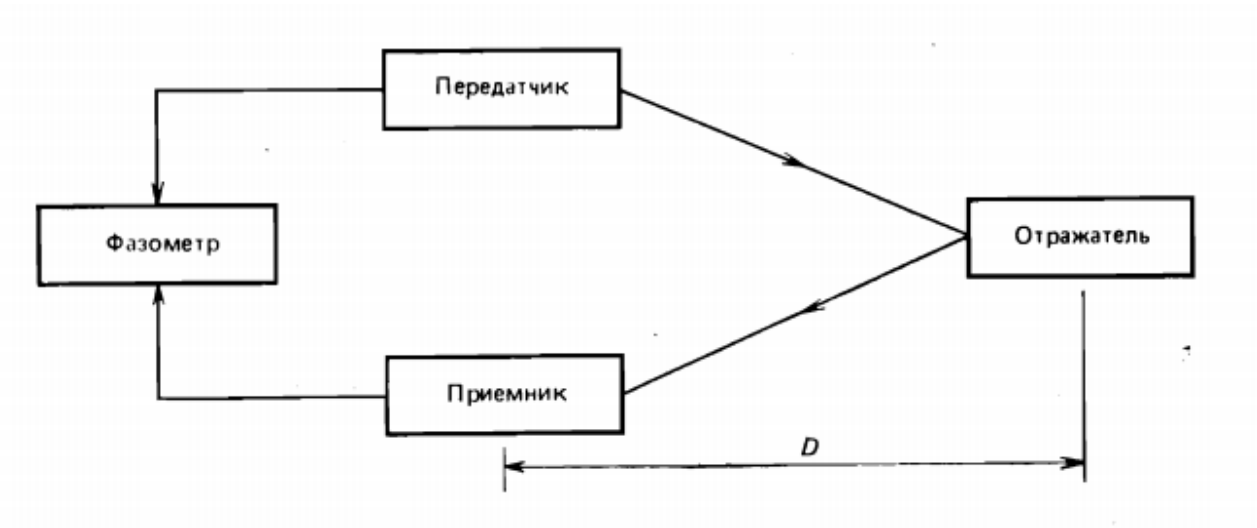


Рис. 1. Принципиальная схема осуществления фазового метода измерения расстояний

Импульсные лазерные дальномеры (ИЛД) лучше подходят для измерения больших расстояний. Принцип измерения основывается на измерении времени между излучением зондирующего импульса и приемом отраженного сигнала на фотоприемном устройстве. Такие дальномеры часто еще называют времяпролетными за счет их принципа работы. Источником излучения в приборах подобного типа может служить импульсный лазер (твердотельный или полупроводниковый). Расстояние рассчитывается по формуле 1.

$$D = \frac{c\Delta t}{2n} \tag{1}$$

где c — скорость света; Δt — интервал времени между моментами посылки и приема из-

лучения зондирующего импульса; n — показатель преломления среды распространения для используемой длины волны излучения.

Рис. 2. Принципиальная схема импульсного метода измерения расстояний

Проблема обеспечения точности импульсных лазерных дальномеров стоит особенно остро. Так в статье [3] авторы рассмотрели влияние турбулентности среды на потенциальную точность измерения ИЛД. В ходе исследования было определено, что при малой и средней турбулентности среды, точность измерения изменится не более чем на 6%, а при сильной турбулентности среды, точность может поменяться более чем на 20%. Также одним из выводов стало, что при расчете потенциальной точности ИЛД, работающего в условиях турбулентности среды распространения, правильно использовать математическое ожидание среднеквадратической погрешности измерения времени [3].

Также Кошелев А.В., автор статьи [4], в своих трудах рассмотрел два фактора, влияющих на потенциальную точность измерения больших расстояний. Первым фактором стала проблематика, связанная с дифракционным отражением, приводящая к увеличению времени когерентности отраженного импульса и, как следствие, приводящая к снижению точности измерений. Вторым же фактором стал сам импульс излучателя.

Дело в том, что из-за его сильной мощности в воздухе возникают такие эффекты как, самофокусировка и увеличение угла расходимости лазерного излучения. Для снижения вышеописанных отрицательных воздействий автор предлагает подавать излучение на декомпрессор. Декомпрессор представляет собой пару дифракционных решеток, обладающих большой угловой дисперсией (рисунок 3) [5]. С его помощью удается искусственно увеличить длительность излучаемых импульсов, примерно в 10^4 раза, а их мощность и полоса частот во столько же раз уменьшаются.

При этом спектр импульса сужается примерно на четыре порядка и как следствие, воздействие диспергирующей атмосферы на импульсы большой длительности значительно уменьшается [5]. Декомпрессор позволяет существенно снизить воздействие атмосферы, связанное как со значительным увеличением угла расходимости излучения лазера от нелинейного дробления пучка сверхмощных импульсов, так и с увеличением длительности импульса.

Для контроля точности лазерных дальномеров можно использовать геодезические полигоны с набором эталонных базисных линий разной длины и локальной поверочной схемой для ЛД. Однако удаленность от города и большая площадь таких полигонов увеличивает затраты на проверку лазерного дальномера. Также большим минусом такого метода

является невозможность осуществления работ при наличии осадков, тумана, низкой облачности, смога и др.

Так для более удобной и точной поверки средств измерения в лабораторных условиях был разработан специальный стенд калибровки лазерного дальномера. В данной модели эталонная базисная длина геодезического полигона меняется на оптическое волокно.

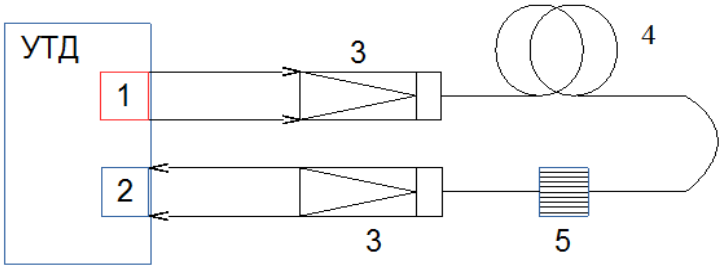


Рис. 3. Схема стенда 1 -излучатель, 2 — приемный канал, 3 — коллиматор с коннектором, 4 — катушка волокна (базис длины), 5 – аттенюатор

Излучение проходит по волокну. В приемный канал ЛД направляется параллельный пучок, который формируется при помощью коллиматора на выходе с волокна. Волокно сматывается в катушку. Используя встроенный в волоконно-оптическую линию аттенюатор можно задавать потери в линии, имитируя тем самым условия распространения излучения в атмосфере и отражательные свойства объекта.

На сегодняшний день все больше и больше на рынке лазерных систем появляется точных ИЛД. Некоторые из них сведены в таблицу 1[6]. Эти модели способны излучать импульсы с энергией от 10 мДж до 20 мДж, и возможностью излучения их несколько раз в секунду.

Таблица 1

Модель	Изготовитель	Диапазон измерений дальности, м	Погрешность изменения расстояния, м	Длина волнового излучения, мкм
1Д26	ОАО «Красногорский завод им. С.А. Зверева»	110…29995	10,0	1,060
EG-LRF	НИИ «Полюс» (г. Москва)	50…25000	5,0	1,540
RNL-2-2	НИИ «Полюс» (г. Москва)	100…20000	5,0	1,079
Victory RF 10x56T	Carl Zeiss (Германия)	10…1200	1,0	0,904

В данной работе были рассмотрены методы измерения дистанции с помощью лазерного излучения, основные источники погрешностей и способы их снижения, а также рассмотрена структура стенда для проверки погрешности измерения дистанции импульсным лазерным дальномером в лабораторных условиях. Основными причинами возникновения погрешности являются турбулентность среды, увеличение времени когерентности отраженного импульса, самофокусировка. Также при помощи калибровочного стенда возможно косвенное измерение дистанции по временной задержке локационного импульса. При этом на результат эксперимента измерения влияют различные факторы: длинна волны из-

лучения лазера, точность определения показателя преломления сердцевины волокна, точность измерения длины волокна, температура, собственные потери волокна и т. д.

Список литературы

1. А.А. Великосельцев В.Ю. Венедиктов Ю.В. Филатов. Лазерные измерительные системы: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2016. 54 с.
2. Большаков В. Д., Деймлих Ф., Голубев А. Н., Васильев В. П. Радиогеодезические и электрооптические измерения: Учебник для вузов.— М.: Недра, 1985.—303 с. ил.
3. Зверева Е. Н., Лебедько Е. Г., Трифонов К. В., Ле Вин Ву. Влияние турбулентности среды на потенциальную точность измерения импульсными лазерными дальномерами // Изв. вузов. Приборостроение. 2016. Т. 59, № 4. С. 300—305.
4. Кошелев А.В. Фемтосекундный лазерный дальномер. 4 th international conference on actual problems of electronic instrument engeniring proceedings, APEIA-98, v. 2. – Novosibirsk, 1998. – P. 241–242.
5. Крюков П.Г. Фемтосекундные импульсы. – М.: ФМЛ, 2008
6. Парфенов В.А. Лазерные измерительные системы: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2018. 59 с.

МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ИЗГИБНЫХ КОЛЕБАНИЙ В ПЛАСТИНАХ С ПЛАВНЫМ УМЕНЬШЕНИЕМ ТОЛЩИНЫ

Соловьева А.Д.

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

Аннотация. Акустическая черная дыра – это метод пассивного контроля вибрации, который был недавно разработан в сообществах структурной динамики и виброакустики. По мере того, как упругая волна движется внутри АЧД, ее скорость испытывает плавное и непрерывное снижение. В идеальном случае, то есть, когда толщина стенки исчезает в центре АЧД, скорость волны уменьшается до нуля. В неидеальном случае, то есть, когда АЧД имеет ненулевую остаточную толщину в своем центре, скорость волны все еще плавно уменьшается, но она никогда не исчезает. В отличие от пассивных методов вибрации, основанных на вязкоупругих материалах, АЧД был разработан и применен для снижения вибраций и шума, излучаемого структурой, без увеличения общей массы системы.

Ключевые слова: АЧД (акустическая черная дыра), изгибные волны, коэффициент отражения, метод конечных элементов.

Эффект акустической черной дыры, который является ловушкой для изгибных упругих волн, основанных на локальных неоднородностях, также является недавней попыткой добиться эффективного пассивного контроля вибрации конструкции. Предполагая идеальную конструкцию конического клина, скорость набегающей изгибной волны может быть сведена к нулю, так что волна никогда не достигает кончика клина и, следовательно, никогда не отражается обратно.

Если клин не связан с каким-либо диссипативным механизмом, изгибная волна захватывается внутри клина и, учитывая, что полная механическая энергия должна быть сохранен, смещение частиц растет неограниченно, и кончик клина становится точкой сингулярности. Однако большая часть волны может быть поглощена, если клин связан с механизмами диссипации энергии. В обоих случаях изгибная волна входит в клин и никогда не отражается обратно в исходную структуру, что приводит к нулевому коэффициенту отражения.

Если толщина плавно изменяется и достигает нулевого значения, соответствующие скорости волн также уменьшаются до нуля. Отсюда следует, что волна никогда не может достичь вершины клина, следовательно, она не может быть отражена. У Миронова была реализована в конической балке степенного профиля, изменение толщины которой задается:

$$h(x) = \varepsilon x^m, \quad (1)$$

где m – действительная константа, определяющая степенной профиль, x – осевая координата вдоль клина, ε – постоянная.

В случае АЧД с поглощающим слоем:

$$\eta(x) = \eta_p + \frac{3h_l E_l}{h(x)E_p}\eta_l,$$

где E_p и η_p – модуль упругости Юнга и коэффициент потерь пластины соответственно. Основным эффектом вязкоупругого слоя является резкое снижение коэффициента отражения даже при наличии усеченного профиля. Уравнение справедливо только тогда, когда слой намного тоньше пластины, что, конечно, является предположением, которое не является справедливым везде вдоль клина, особенно вблизи кончика клина, где толщина пластины также очень мала [2-4].

Исследование влияния плавного уменьшения толщины на изгибные волны было выполнено в 1D приближении с использованием теории балок Тимошенко и метода конечных элементов, который заключается в решении дифференциальных уравнений с частными производными, а также интегральных уравнений, возникающих при решении задач прикладной физики.

Моделью в данном исследовании служит стальная балка с поперечные сечением в виде стержня, один из концов которого плавно уменьшается по толщине (АЧД) согласно (1). В области АЧД учитывается дополнительный демпфирующий материал. Суммарный изотропный коэффициент потерь материала балки и дополнительного материала равен 0.2. Колебания возбуждаются единичным синусоидальным воздействием перпендикулярно поверхности балки на частотах от 100 до 10000 Гц.

В результате численного моделирования были получены следующие результаты:

- График зависимости фазовой скорости на частоте 10кГц от длины акустической черной дыры (рисунок 1).

Рис.1. Фазовая скорость

Фазовая скорость изгибных волн в пучке уменьшается с уменьшением толщины. Таким образом, в соответствии с концепцией замедляющей структуры Миронова [1]

происходит снижение значения скорости при увеличении длины и уменьшении толщины АЧД.

- Зависимость длины волны на фиксированной частоте 10кГц (рисунок 2).

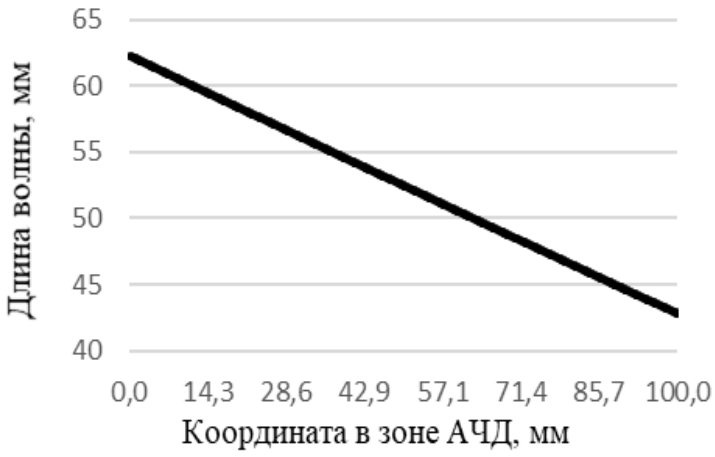


Рис.2. Длина волны

На данном графике также можно наблюдать снижение значений длины волны при увеличении длины (уменьшении толщины).

- Зависимость волнового числа на частоте 10кГц (рисунок 3).

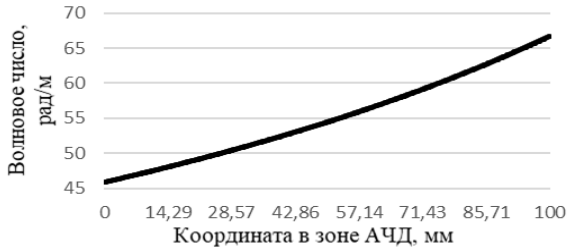


Рис.3. Волновое число

При обратно пропорциональной зависимости волнового числа с длиной волны можно наблюдать повышение значений при увеличении длины.

- Зависимость коэффициента отражения от частоты (рисунок 4).

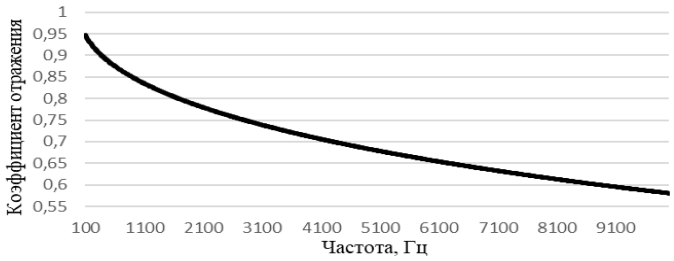


Рис.4. Коэффициент отражения от частоты

В месте расположения АЧД наблюдается низкий коэффициент отражения, который аналитически выведен путем интегрирования комплексного волнового числа $k(x)$ по формуле:

$$R = \exp\left(-2\int_{x_0}^{x} Im(k(x))dx\right).$$

Из графика видно, что отражение от начала АЧД высоко на низких частотах, что ограничивает его применение.

- Зависимость коэффициента отражения от длины и толщины клина с АЧД (рисунок 5-6).

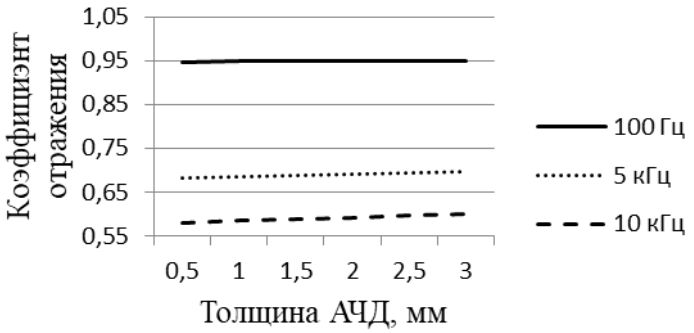


Рис.5. Коэффициент отражения от толщины клина

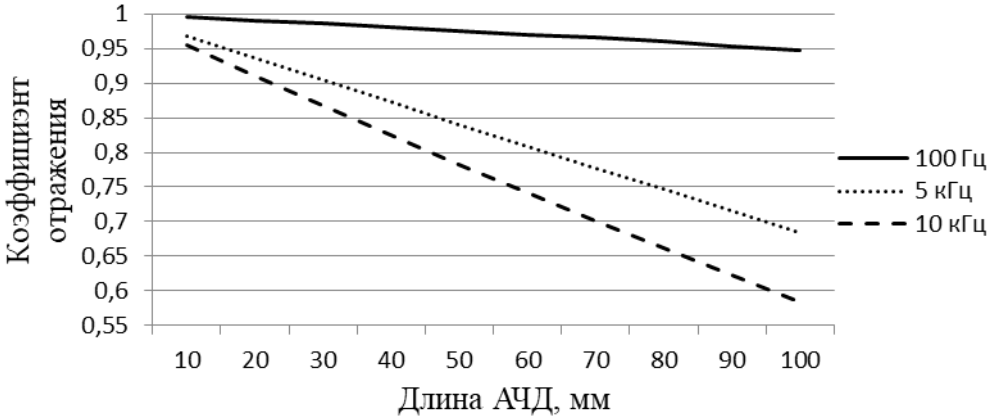


Рис.6. Коэффициент отражения от длины АЧД

При увеличении толщины АЧД виден рост коэффициента отражения на высоких и средних частотах. С увеличением длины происходит уменьшение коэффициента отражения, причем чем выше частота, тем быстрее происходит спад прямой. С увеличением толщины наблюдается незначительное увеличение коэффициента отражения.

Результаты численного моделирования совпадают с концепцией Миронова о стремлении к нулю скорости распространения изгибных волн. Также показаны зависимости коэффициента отражения при разных значениях длины и толщины АЧД, тем самым дана оценка эффективности реальных АЧД.

Список литературы

1. M.A. Mironov, Propagation of a flexural wave in a plate whose thickness decreases smoothly to zero in a finite interval, Sov. Phys. Acoust. 34 (3) (1988) 318–319.
2. V.V. Krylov, New type of vibration dampers utilising the effect of acoustic black holes', Acta Acustica united Acustica 90 (5) (2004) 830–837
3. V.V. Krylov, F.J.B.S. Tilman, Acoustic black holes' for flexural waves as effective vibration dampers, J. Sound Vib. 274 (35) (2004) 605–619.
4. D. Ross, E. Ungar, E. Kerwin, Damping of plate flexural vibrations by means of viscoelastic laminae. Structural Damping, 1959, pp. 49–88.

БИОМЕДИЦИНСКАЯ ИНЖЕНЕРИЯ

ANALYSIS OF LONG-TERM BREATHING MONITORING SYSTEMS DURING SLEEP

TEROEVA Y.*, ANAGHEM IBRAHEM

Saint-Petersburg Electrotechnical University, Department of Biomedical Engineering

Abstract. Sleep apnea is increasingly considered a common and exhausting disorder. We tend to think about overnight polysomnography the gold standard for designating sleep disorders is efficiently performing which contains a wide array of respiratory signals. Breathing information can also be extracted from other physiological signals like a bio-impedance measurement on the chest or an electrocardiogram. In this article, we measure the similarity between airflow signals which contain apnea events to gain insight into the apnea. Various types of similarity measures have been used such as Euclidean distance, cross-correlation, Dynamic Time Warping, and Coherence, and also the comparison had been done between those signals.

Key words: Apnea, Similarity between signals, Dynamic time Warping, Euclidean distance, Coherence, Cross-correlation.

Introduction.

Obstructive sleep apnea-hypopnea syndrome is a respiratory disorder characterized by abnormal breathing patterns during sleep. These abnormal patterns, known as apneic events, include obstructive apnea events (complete or almost complete cessation of airflow) and hypopnea events (reduction of airflow) [7]. Approximately 2-4% of the adult population worldwide suffered from sleep apnea-hypopnea syndrome (SAHS) in 1993 [1] and it relatively increased in the last 2 decades. SAHS is related to cardiac disease, diabetes, hypertension, and many other major diseases [2-3]; it is a risk factor for sleep stroke also [4]. The number of apneic events per hour in order to diagnose the syndrome is age dependent. For example, for patients between 20 and 40 years old, the minimum number of apneas per hour is five [5]. Accordingly, it is useful to investigate more deeply the apnea events in the airflow signal during sleep. In this paper, we will study the similarity between apnea events in the airflow signal. Different methods to measure the distances between those events were used and compared in order to decide which method is more convince and accurate. This research is the beginning of the clusterize apnea method development which will allow to group similar events into several clusters and will help physicians analyze the results of over-night monitoring.

Methods

The record of the airflow signal was contributed by the St. Petersburg Institute of Cardiological Technics (Incart) and was obtained using portable cardiorespiratory system Kardiotehnika 04-3P(M) during night sleep. Apnea events were detected and used to measure the distances between different events of apnea using various methods like Euclidean distance, Dynamic Time Warping, Cross-correlation, and Coherence. MATLAB 2020a was used for calculations.

Euclidean distance

The utmost famous distance applied for arithmetical data analysis is the Euclidean distance. Euclidean distance is a direct straight-line interval among two entities in the Euclidean region [6]. However, there are complications fundamental in Euclidean similarity. such as finding distinctions based on Euclidean distance may not always provide a worthwhile result. In a Euclidean distance sense, the vectors we work with were clear, frequently the Euclidean distance between them is nonzero, while a graphical analysis returns no significant distinction.

The Euclidean distance describes as,

$$E = \sqrt{(X-Y)^T(X-Y)} = \sqrt{\sum_{p=1}^{n}\left(X_p - Y_p\right)^2} \qquad (1)$$

Here ’X’ and ‘Y’ are two vectors, p – space complexity.

Dynamic Time Warping

The Dynamic Time Warping algorithm (DTW) is a well-known algorithm in many areas. While first introduced in the 60s [8] and extensively explored in the 70s by application to speech recognition [9], [10] it is currently used in many areas: handwriting and online signature matching [11] [12], sign language recognition [13] protein sequence alignment and chemical engineering [14], music and signal processing [15] [16] [17]. In this study, this method was used to measure the similarity between two events of apnea in the airflow signal which considered an application for the Dynamic Time Warping method in signal processing.

Cross-correlation

A cross-correlation is a well-established approach for comparing signals. It is used in many fields including audio-signal processing and image processing [18].

This method performed to analyze the airflow signal which contains apnea events is a correlation method. The objective of the correlation method is to measure the similarity between the two signals and extract the information present in the signals. Specifically, the function used for this analysis was the cross-correlation function.

The assessment of the similarity between two apnea events samples x(n) and y(n) is carried out by calculation of raw cross-correlation function $R_{xy}(i)$ given by [2].

$$R_{xy}(i) = \sum_{n=0}^{N=|i|-1} y(n)\, x(n-1) \qquad (2)$$

where N is the total number of samples and time lag

$i = \pm(0,1,\dots,N-1)$

The sequence $y(n)$is left unsbified and x(n) is shifted by i units in time, to the left for i positive and to right for i negative.

Coherence

The coherence function is a statistical measure used to determine the likelihood of two stochastic signals arising from some common generator process and the frequency bands in which this occurs. Any practical coherence measure is made on sample epochs of the signals of interest and is therefore a statistical estimate of the true relationship between the signals [19].

The coherence function measures the correlation between two signals as a function of the frequency components that they contain. It is thus a correlation spectrum. Time differences may also be obtained as a function of frequency by computing the cross-phase spectrum. Both correlation and coherence may have any magnitude between 0 and 1. They are both independent of the rms amplitude of the signals over the epochs considered and dependent on their pattern of fluctuation.

Results and Discussion

The signal used in the study was obtained using portable cardiorespiratory system Kardiotehnika 04-3P(M) during night sleep. Signal analysis is used to extract some useful information from the signal. The first step was to detect apnea events in the airflow signal.

An algorithm for breathing disorder detection (in particular, apnea/ hypopnea) was developed by Zhivolupova [21]. This algorithm was used to detect apnea events in the airflow signal.

MATLAB is a very popular computational system widely employed for complex engineering and scientific calculations. In the way to process signals of apnea events in the airflow signal, MATLAB code was created in which the four methods were examined (Euclidean distance, Dynamic Time Warping, cross-correlation, and coherence).

To examine the efficiency of the methods (figure (1)) four signals with apnea events were chosen. To reduce the influence of amplitude, all signals were normalized and standardized.

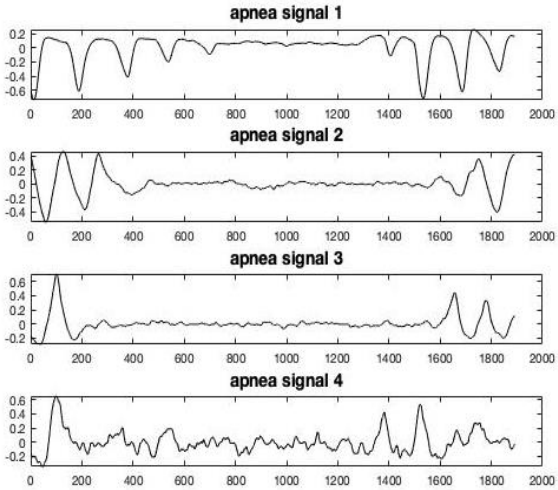


Fig 1. Four apnea events detected in the airflow signal

The results was better for the coherence method (table (1)). When the coherence function is equal to one, two signals are completely related. The magnitude-squared coherence was used to calculate the coherence which enables the identification of the significant frequency-domain correlation between the two signals. The mean was used to prevent obtaining a magnitude-squared coherence estimate that is identically 1 for all frequencies. Therefore, the coherence method was better than other used methods.

Table 1

Distances between signals estimation

Signal's pair	Euclidean Distance	Cross-correlation	Coherance	DTW
1 vs 2	80.0729	0.3182	0.1050	138.5769
1 vs 3	78.3530	0.2520	0.1381	154.4176
1 vs 4	127.8956	-0.0827	0.1555	152.4665
2 vs 3	60.1174	0.1757	0.1305	76.5517
2 vs 4	66.3023	0.2590	0.1267	119.2439
3 vs 4	38.9128	0.4955	0.1337	78.1492

Conclusion

In this paper, methods to measure the similarity between apnea events in the airflow signal were compared. Four different methods used to calculate the distance between two signals for apnea events – Euclidean distance, cross-correlation, Coherence, and Dynamic Time Warping. The performance of the four methods had evaluated using MATLAB.

The coherence method more accurately reflects the similarity between signals, but more research is needed in this area. Future work will be applying the results of this paper to cluster apnea events in the airflow signal.

References

1. Terry Young, Palta M, Dempsey J, Skatrud J, Weber S and Badr S. The occurrence of sleep-disordered breathing among middle-aged adults.N Engl J Med. Vol 328, pp: 1230–1235, 1993.

2. Terry Young, Paul E. Peppard and Daniel J. Gottlieb. Epidemiology of Obstructive Sleep Apnea A Population Health Perspective. Am J Respir Crit Care Med. Vol 165, pp: 1217–1239, 2002.

3. David-Lam,KarenSLLamandMarySMlp.Obstructivesleepapnoea,insulinresistanceandadipocytokines.ClinEndocrinol.Vol82;pp:1–8,2014.

4. H. Klar Yaggi, John Concato, Walter N. Kernan and Judith H. Lichtman. Obstructive Sleep Apnea as a Risk Factor for Stroke and Death. N Engl J Med. Vol 353, pp: 2034-2041, 2005.

5. Fontenla-Romero O, Guijarro-Berdiñas B, Alonso-Betanzos A, Moret-Bonillo V, A new method for sleep apnea classification using wavelets and feedforward neural networks DOI: 10.1016/j.artmed.2004.07.014, 2005.

6. Mao, J., & Jain, A. K. A self-organizing network for hyperellipsoidal clustering (HEC). *IEEE Transactions on Neural Networks, 7*(1), 16–29. doi:10.1109/72.478389, (1996).

7. Mannarino, M.R., Filippo, F.D., Pirro, M.: Obstructive sleep apnea syndrome. Eur. J. Intern. Med. 23, 586–593 (2012)

8. R. Bellman and R. Kalaba, “On adaptive control processes,” Automatic Control, IRE Transactions on, vol. 4, no. 2, pp. 1–9, 1959.

9. C. Myers, L. Rabiner, and A. Rosenberg, “Performance tradeoffs in dynamic time warping algorithms for isolated word recognition,” Acoustics, Speech, and Signal Processing [see also IEEE Transactions on Signal Processing], IEEE Transactions on, vol. 28, no. 6, pp. 623–635, 1980.

10. H. Sakoe and S. Chiba, “Dynamic programming algorithm optimization for spoken word recognition,” Acoustics, Speech and Signal Processing, IEEE Transactions on, vol. 26, no. 1, pp. 43–49, 1978.

A. Efrat, Q. Fan, and S. Venkatasubramanian, “Curve matching, time warping, and light fields: New algorithms for computing similarity between curves,” J. Math. Imaging Vis., vol. 27, no. 3, pp. 203–216, April 2007.

B. C. Tappert, C. Y. Suen, and T. Wakahara, “The state of the art in online handwriting recognition,” Pattern Analysis and Machine Intelligence, IEEE Transactions on, vol. 12, no. 8, pp. 787–808, 1990.

A. Kuzmanic and V. Zanchi, “Hand shape classification using dtw and lcss as similarity measures for vision-based gesture recognition system,” in EUROCON, 2007. The International Conference on ”Computer as a Tool”, 2007, pp. 264–269.

11. J. Vial, H. Nocairi, P. Sassiat, S. Mallipatu, G. Cognon, D. Thiebaut, B. Teillet, and D. Rutledge, “Combination of dynamic time warping and multivariate analysis for the comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatogramsapplication to plant extracts,” Journal of Chromatography A, September 2008.

12. M. Muller, H. Mattes, and F. Kurth, “An efficient multiscale approach to audio synchronization,” pp. 192–197, 2006.

13. “Dtw-based motion comparison and retrieval,” 2007, pp. 211–226. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-74048-3 10

14. “Dynamic time warping,” 2007, pp. 69–84. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-74048-3 4.

15. Morrenhof, J.W., Abbink, H.J., 1985. Cross-correlation and cross talk in surface electromyography. Electromyography and Clinical Neurophysiology 25, 73–79.

16. Shaw J. C. (1981) An introduction to the coherence function and its use in EEG signal analysis, Journal of Medical Engineering & Technology, 5:6, 279-288.

17. Hernandez-Pereira E, Carrillo-Rozas N, Cabrero-Canosa M, Moret-Bonillo V. Deteccion y clasificacion de apneas de sueno mediante wavelets y redes de neuronas artificiales. In: Lasaosa PL, Gasso´ SO, Gasco´n GM, Cortes JPM, editors. Proceedings of the XXth Congreso Anual de la Sociedad Espanola de Ingenieria Biomedica; 2002. p. 199—202.

18. Zhivolupova Y., Sleep Apnea and Hypopnea Detection Algorithm, DOI: 10.1109/USBEREIT. 2019.8736554, April 2019

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ПОДДЕРЖКИ ПРИНЯТИЯ ВРАЧЕБНЫХ РЕШЕНИЙ ВРАЧА СУРДОЛОГА

Гапаненок А.Е.

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

Аннотация. В данной работе осуществляется разработка автоматизированной системы поддержки принятия врачебных решений врача сурдолога, описана актуальность данной разработки и рассмотрены различные известные методики проверки слухового восприятия. На основании проведенного обзора литературы был выбран наиболее эффективный и удобный метод. В работе описан способ программной реализации выбранной методики на в среде программирования Vala. Был разработан алгоритм программы. Кроме того, были сформулированы требования к программе. В результате чего была разработана автоматизированная система поддержки принятия врачебных решений врача сурдолога, использующая метод Люшера.

Ключевые слова: автоматизированная система, сурдолог, метод Люшера, Vala.

Для полноценного восприятия окружающего мира человеку необходимо пять чувств – зрение, слух, вкус, обоняние, осязание. Одним из важнейших органов чувств является слух. Конечно, при помощи органов зрения человек воспринимает до 90%, но и при помощи органов слуха человек получает довольно-таки большую долю информации, а именно 9%, при помощи же остальных органов чувств человек получает не более 1го процента информации.

Слух – способность биологических организмов воспринимать звуки органами слуха; специальная функция слухового аппарата, возбуждаемая звуковыми колебаниями окружающей среды, например, воздуха или воды. Одно из биологических дистантных ощущений, называемое также акустическим восприятием. Обеспечивается слуховой сенсорной системой [1].

С возрастом чувствительность слуха у человека уменьшается и прежде всего в области верхних частот звукового диапазона. Как правило, человек теряет слух постепенно. Сначала «исчезают» наиболее тихие, невыразительные звуки и тончайшие нюансы. Из-за этого человеку сложно самому констатировать изменение способности слышать. Довольно часто на незначительное ухудшение слуха люди стараются не обращать внимание, пока из диапазона слышимых звуков не начнут исчезать действительно важные для повседневной жизни, например, плач ребенка или звук подъезжающей машины.

На сегодняшний день проблема снижения и потери слуха широко распространяется как на лиц пожилого возраста, так и на молодое поколение. Примерно каждый третий человек в возрасте старше 65 лет страдает от инвалидизирующей потери слуха [2].

Одним из наиболее распространённых в наше время способов коррекции слуха являются слуховые аппараты.

Слуховой аппарат – это устройство, которое позволяет людям с нарушениями слуха их минимизировать и улучшить уровень слуха [3].

Но для настройки и использования слуховых аппаратов необходимы точные данные о слухе пользователя, которые можно получить после полного обследования у специалиста с применением программных средств.

Обеспечит возможность проверки слуха и облегчит работу врача сурдолога автоматизированная система поддержки принятия врачебных решений, разработка которой и является целью данного исследования.

В аудиологии чаще всего используют пороговую (тональную) аудиометрию, но не менее важное значение имеет надпороговая аудиометрия, которая дает возможность проводить исследование слухового восприятия надпороговыми звуками.

Благодаря тому, что в надпороговой аудиометрии используют звуки значительно превышающие по интенсивности пороговые можно получить представления о слуховом восприятии обычных в жизни звуков, в частности звуков разговорной речи. Кроме того, анализ надпороговых звуков позволяет провести дифференциальную диагностику между поражениями различных отделов звуковоспринимающего аппарата.

В основе надпороговой аудиометрии лежит явление повышения восприятия громкости при некоторых формах тугоухости.

Надпороговая аудиометрия включает ряд тестов, которые используются для упрощения проведения аудиометрии и определения слухового восприятия человека.

Для нашей автоматизированной системе был выбран тест Люшера, так как он наиболее эффективен при двухстороннем поражении слухового аппарата (двухсторонняя тугоухость).

Для разработки программного обеспечения системы поддержки принятия врачебных решений врача сурдолога был выбран язык программирования Vala и визуальная библиотека GTK+.

Автоматизированная система работает следующим образом:

1. Врач (либо сам пациент) запускает программу;
2. Если это необходимо врач (либо сам пациент) заходит в модуль настройки и выполняет необходимые настройки системы;
3. Врач (либо сам пациент) заходит в модуль калибровки системы и калибрует ее;
4. Врач (либо сам пациент) заходит в модуль тестирования и вводит данные пациента (ФИО, пол, возраст, наличие травм головы, номер страхового полиса), а также свое ФИО;
5. Дынные о пациенте вносятся в базу данных системы;
6. Пациент проходит тестирование;
7. После завершения тестирования система информирует об этом пациента и предлагает посмотреть результаты;
8. Выводится заключение;
9. Заключение заносится в базу данных.

Для обеспечения точности проводимого тестирования и достоверности результатов, в разрабатываемой программе предусмотрен блок поверки и калибровки компьютерного аудиометра.

Разработанная система состоит из четырех основных модулей: тестирование, калибровка, результаты, настройка.

Одним из главных требований, предъявляемых к разрабатываемой автоматизированной системе, является требование к удобству использования системы как врачом сурдологом-отоларингологом, так и пациентом.

Поскольку разрабатываемая система предназначена не только для использования врачами в медицинских учреждениях, но и для домашнего использования, то мы уделили внимание тому как будут отображаться результаты, то есть тому, чтобы результаты отображались в форме понятной как врачу, так и пациенту.

В нашей системе результаты отображаются в виде аудиограмм левого и правого уха, на каждой из них есть зоны от нормального слуха до глухоты.

Общий алгоритм работы автоматизированной системы представлен на рисунке 1.

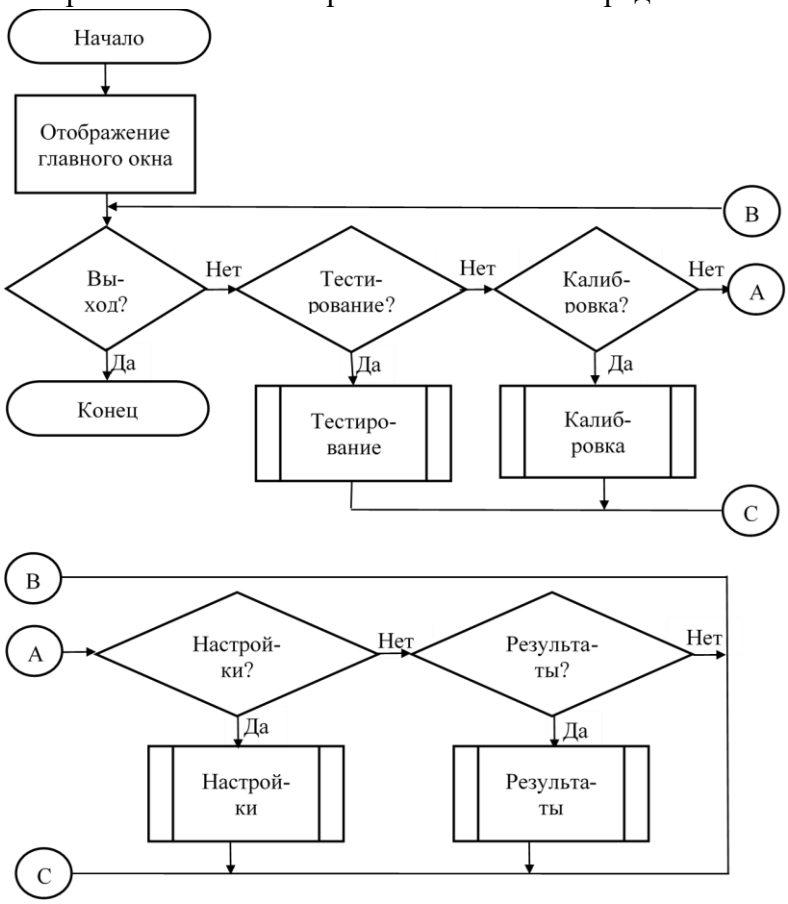


Рис. 1. Общий алгоритм работы автоматизированной системы

Разработанная нами автоматизированная система обладает всеми необходимыми функциональными возможностями:

1. простой и понятный интерфейс;
2. размер иконок, шрифта и других элементов теста должен быть довольно большим, чтобы даже люди с проблемами зрения могли их различать;
3. система должна обладать возможностью выбора языка, на котором можно пройти тест, то есть иметь языковой интерфейс;
4. в тесте должно быть окно с правилами прохождения теста, которые открывается пред прохождением теста;
5. тест должен иметь окно настройки, калибровки, результатов, начала теста и выхода;
6. в тесте должно быть оно с предупреждением о преждевременном завершении теста.

Все это было реализовано в нашей системе анализа слуха, ниже на рисунке 2 представлен внешний вид нашей системы.

Первая кнопка имеет название «Тестирование» и выполняет функцию вызова окна т стирования. Данную функцию также можно вызвать, нажав одновременно комбинацию кнопок Ctrl + T.

Вторая кнопка имеет название «Калибровка» и выполняет функцию вызова окна калибровки. Данную функцию также можно вызвать, нажав одновременно комбинацию кнопок Ctrl + C.

Третья кнопка имеет название «Результаты» и выполняет функцию вызова окна с результатами прохождения теста. В этом окне можно увидеть все данные, заполненные пациентом перед тестом, а также всю базу данных с тестами других пациентов, также можно увидеть дату проведения теста. Данную функцию также можно вызвать, нажав одновременно комбинацию кнопок Ctrl + R.

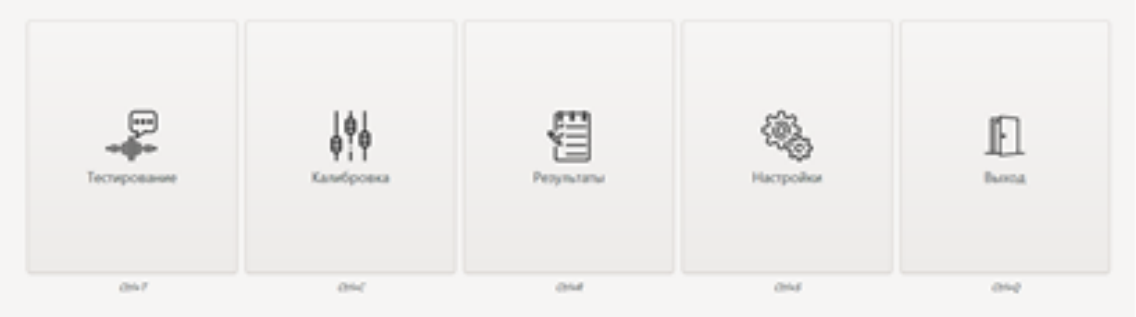


Рис. 2. Внешний вид разрабатываемой системы анализа слуха

Четвертая кнопка, имеет название «Настройки» и выполняет функцию вызова окна настроек тестирования. Данную функцию также можно вызвать, нажав одновременно комбинацию кнопок Ctrl + S. После нажатья данной кнопки открывается окно с настройками системы.

Пятая кнопка имеет название «Выход» и выполняет функцию выхода из системы. Данную функцию также можно вызвать, нажав одновременно комбинацию кнопок Ctrl + Q.

В разработанной системе присутствует модуль калибровки, что увеличивает достоверность полученных в результате тестирования результатов.

Также данная система проста в использовании, что очень важно как для врачей, так и для студентов, которые будут ей пользоваться.

Апробация разработанной системы показала, что результаты теста достоверны и точны, то есть система показала свою диагностическую ценность.

Список литературы

1. Болсунов К.Н., Гапаненок А.Е./ XXXII Всероссийская научнотехническая конференция студентов, молодых ученых и специалистов "Биотехнические, медицинские и экологические системы, из-мерительные устройства и робототехнические комплексы" (БИОМЕДСИСТЕМЫ - 2019): тез. докл., XXXII Всероссийской научно-технической конференции студентов, молодых ученых и специалистов "Биотехнические, медицинские и экологические системы, измерительные устройства и робототехнические комплексы" (БИОМЕДСИСТЕМЫ - 2019), СПб, 4 – 6 дек. 2019 г. / СПбГЭТУ «ЛЭТИ», СПБ, 2010, С. 103–106.
2. Радуга звуков. URL: https://www.radugazvukov.ru/information/arti cles /gluhota_molodezh/1. (дата обращения: 20.03.21).
3. Слух 66. URL: http://www.sluh66.ru/types-of-hearing-aids (дата обращения: 20.03.20).

РАЗРАБОТКА МОБИЛЬНОГО ПРИЛОЖЕНИЯ НА СИСТЕМЕ ANDROID ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЯ ОБОСТРЕНИЙ БРОНХИАЛЬНОЙ АСТМЫ

ЗАГИТОВА Ю.Д.

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

Аннотация. Описание разработки мобильного приложения для смартфонов на операционной системе Android. Приложение предназначено для сбора статистических данных о протекании бронхиальной астмы, в том числе при ее обострениях, за разные промежутки времени, а также отправки этих данных врачу или медицинской организации в форме табличных отчетов.

Ключевые слова: бронхиальная астма, мобильное приложение, мониторинг заболевания.

Введение

Во всем мире около 300 млн. человек страдают бронхиальной астмой (БА), и это значение увеличивается ежегодно [1]. Среди населения Российской Федерации около 10% детей и подростков [2] и 6.9% взрослых [3] имеют БА. Обострение БА – это эпизоды прогрессирующего усиления симптомов (одышка, свистящие хрипы, кашель) и ослабления функций внешнего дыхания. При изменении статуса болезни на обостренное состояние врачу необходимо оперативно откорректировать проводимую терапию, а при тяжелых обострениях требуется госпитализация. Достижение строго необходимого контроля БА и отслеживание обострений могут быть существенно затруднены проблемой централизации медицины. Пациенты, проживающие в отдаленных населенных пунктах, зачастую не имеют доступа к постоянному наблюдению врача и своевременной медицинской консультации в случае обострения заболевания. Также имеет место быть проблема малой осведомленности населения, в связи с чем люди с БА могут недостаточно серьезно подходить к контролю своего состояния и пренебрегать систематическим посещением врача, что особенно актуально для жителей мегаполисов.

Телемедицина позволяет врачам и пациентам поддерживать постоянную связь вне зависимости от расстояния, а также требует малых временных затрат, что повышает пропускную способность врачей и заинтересованность пациентов в контроле своего здоровья. Одним из самых востребованных направлений телемедицины является разработка мобильных приложений как общего направления, так и специализирующихся на определенных диагнозах, в том числе БА.

Целью данной работы является создание мобильного приложения, осуществляющего передачу врачу информации о состоянии больного с БА, а также последующий анализ данных для поддержки врача при выборе методики терапевтического лечения.

Используемая методика

Разработанное приложение содержит в себе два опросника. Первый – Asthma Control Test (ACT – тест по контролю над астмой [4]), разработанный компанией QualityMetric Incorporated. Тест содержит пять вопросов с пятью вариантами ответов, оцениваемых по балльной системе. Прохождение теста занимает менее двух минут; его рекомендуется проводить ежемесячно для всех пациентов с БА для оценки контроля заболевания.

Второй тест определяет степень тяжести обострения БА. Тест содержит семь вопросов и был составлен специально для этого приложения на основе рекомендаций Российского респираторного общества (РРО) и Российской ассоциации аллергологов и клинических иммунологов (РААКИ) [5]. Для ответа на три вопроса пациенту необходимо иметь незатрудненный доступ к пульсоксиметру и пикфлуометру для измерения ЧСС (частоты сердечных сокращений), сатурации крови и ПСВ (предельной скорости выдоха). Пульсоксиметр и пикфлуометр – достаточно простые, компактные и недорогостоящие медицинские приборы (их средняя цена в 1.5-2 раза ниже, чем средняя цена тонометров, имеющихся в наличии у большинства населения), однако, прохождение теста возможно и без заполнения этих трех параметров. Ответы на вопросы оцениваются по балльной системе, в результате чего определяется предполагаемая тяжесть обострения.

В высылаемом врачу отчете помимо ответов пациента содержатся рекомендации по терапевтическому лечению в соответствии с результатами теста (справедливо для обоих тестов). Рекомендации основаны на методике контроля БА, утвержденного РРО и РААКИ [5].

Разработка приложения

В качестве языка разработки был выбран язык программирования Java, так как он является ведущим языком разработки для Android, а приложения на его основе требуют мало памяти и имеют высокое быстродействие. Помимо функциональности и отсутствия ошибок в работе от приложения требуется соответствовать основным принципам эргономичности (быть интуитивно понятным в использовании, не перенапрягать зрительную систему яркими цветами или мелким шрифтом и т.д.). Структура приложения приведена на рис. 1.

Рис. 1. Структура разработанного приложения

Кроме основного функционала (анализ результатов теста, формирование отчета и его отправка) приложение позволяет пользователю настроить уведомления (напоминания о необходимости отправки опроса – их время, периодичность и звуковой сигнал), а также просмотреть наглядную статистику течения своего заболевания за последнюю неделю, месяц или год. Внешний вид окон приложения представлен на рис. 2.

Хранение статистических данных и формирование отчетов происходит при помощи двух дополнительных встраиваемых библиотек SQLite и Apache POI. SQLite позволяет

структурировать большое количество данных и управлять ими, не тратит много ресурсов системы и памяти и повсеместно используется для разработки однопользовательских мобильных приложений. Apache POI добавляет возможность создания таблиц форматов xls и xlsx с учетом всевозможных деталей оформления (рис. 3). Врач сможет открывать и редактировать эти таблицы через Microsoft Excel, что упрощает долгосрочное ведение историй болезни большого количества пациентов. Отправка отчета производится через почтовые ящики пользователя и врача (или медицинской организации).

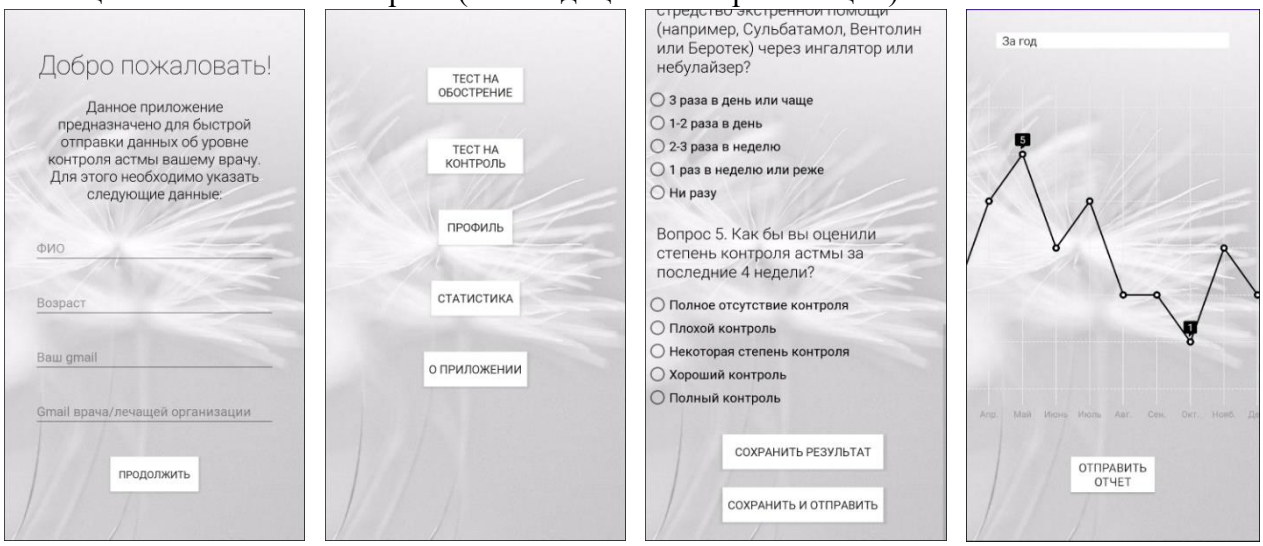


Рис. 2. Внешний вид окон приложения (слева-направо: окно при первом запуске, главное меню, тест на контроль, статистика)

ФИО:	Загитова Юлия Дамировна		Дата рождения:	14.08.1999		Эл. почта: yudzagitova@gmail.com	
Дата\Показатель	**Одышка**	**Речь**	**Частота дыхания**	**Хрипы**	**SpO2, %**	**ЧСС (в мин.)**	**ПСВ после бронхилотика, %**
11.03.2021	Нет	Норма	Увеличина	Умеренные, зачастую при выдохе	96	78	95
12.03.2021	Нет	Норма	Увеличина	Умеренные, зачастую при выдохе	98	81	86
13.03.2021	При ходьбе	Норма	Увеличина	Умеренные, зачастую при выдохе	94	99	82
14.03.2021	Нет	Норма	Норма	Умеренные, зачастую при выдохе	95	77	80
15.03.2021	При ходьбе	Норма	Увеличина	Громкие на выдохе	92	101	77
16.03.2021	При разговоре	Отдельным и фразами	Увеличина	Громкие на вдохе и выдохе	89	117	78
17.03.2021	Нет	Норма	Норма	Умеренные, зачастую при выдохе	95	88	83

Предполагаемая тяжесть обострения: легкая. Рекомендации к терапии: КДБА 4-10 ингаляций через ДАИ+спейсер (или небулайзер), преднизолон 40-50 мг внутрь, кислородная терапия (целевая сатурация 93-95%). Терапия продолжается с назначением КДБА если необходимо. Оценка ответа на терапию через 1 час.

При улучшении рассмотреть возможность терапии дома, если: отмечено улучшение симптомов, нет необходимости в КДБА, положительная жинамика ПСВ, достигающего 60-80% от должного или лучшего, сатурация крови > 94%, дома есть возможность для продолжения терапии. Терапия дома: КДБА по потребности,

Рис. 3. Пример составляемого приложением отчета

В заключении можно сказать, что разработанное приложение соответствует поставленным требованиям и способно решить актуальные задачи в сферах телемедицины и мобильных приложений в системе здравоохранения. Приложение занимает мало памяти

(менее 10 Мб), отвечает эргономическим принципам по внешнему виду и имеет высокое быстродействие.

Список литературы

1. Global Strategy for Asthma Management and Prevention. URL: www.ginasthma.com (дата обращения: 02.03.21).
2. Национальная программа «Бронхиальная астма у детей. Стратегия лечения и профилактика», V издание, 2017.
3. Чучалин А.Г., Кхалтаев Н., Антонов Н. Хронические респираторные заболевания и факторы риска в 12-ти регионах Российской Федерации. International Journal of COPD 2014:9 963–974.
4. МОО Россйиское респираторное общество, Российская ассоциация аллергологов и клинических иммунологов, Министерство Здравоохранения РФ. Бронхиальная астма (год утверждения: 2018).
5. Asthma Control Test. URL: www.asthmacontroltest.com (дата обращения: 02.03.21).

ВНЕДРЕНИЕ РАЗРАБОТКИ ВЕБ-ПРИЛОЖЕНИЯ ДЛЯ УДАЛЕННОГО МОНИТОРИНГА ДИЕТЫ И ФИЗИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В КЛИНИЧЕСКУЮ ПРАКТИКУ

Исаков А.О. [1], Пустозеров Е.А.[1, 2]

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

[2]*ФГБУ «НИМЦ им. В.А. Алмазова», г. Санкт-Петербург*

Аннотация. В данной работе представлен аналитический обзор функциональных возможностей разработанной системы удаленного мониторинга физической активности и диеты, описание возможных барьеров, сдерживающих внедрение технологий телемедицины в клиническую практику и рецензия врачей-эндокринологов.

Ключевые слова: удаленный мониторинг, диета, физическая активность, веб-приложение

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект №18-75-10042.

Введение

Увеличение распространенности хронических заболеваний во всем мире представляет серьезную проблему для лимитированного потенциала служб здравоохранения. Одним из современных подходов к профилактике роста числа хронических заболеваний, оптимизации лечебного процесса и повышения качества жизни является внедрение облачных, мобильных и иных e-health технологий, принцип работы которых базируется на периодическом анализе диагностической информации, детекции отклонений от нормы и предоставлении рекомендаций посредством сети Интернет.

Уже из приведенной нами концепции можно выделить ряд вопросов: 1) возможность потребителя взаимодействовать с системами удаленного мониторинга, их физическая доступность и стоимость 2) передача информации между медицинскими учреждениями, ее безопасность 3) достоверность информации, поступающей как в направлении от пациента к специалисту, так и обратный контроль качества предоставленных услуг и консультаций. Однако, мы считаем, что потенциальные возможности в области мониторинга хронических заболеваний, в частности сахарного диабета, окупают сопутствующие трудности. Сахарный диабет развивается, как хроническое заболевание, в случаях неэффективной выработки инсулина поджелудочной железой (характерно для

диабета первого типа) или же неспособности организма его использовать (второй тип). В обоих случаях данные ряда исследований указывают на связь риска возникновения заболевания с патогенными изменениями индекса массы тела и отсутствием физической активности [1].

Таким образом, целью работы обозначим проблематику введения телемедицинских систем в эксплуатацию, обзор ключевых технических требований и возможностей разработанного веб-приложения, а также попытаемся провести обратную связь между врачом и разработчиком.

Основные препятствия

Насущные проблемы современного здравоохранения, среди которых можно выделить: оперативность оказания услуг и их доступность, нехватка ресурсов и, как следствие, рост затрат, способствовали развитию телемедицины. Однако, по мнению исследователей из Гонконгского университета (специальный административный район КНР) и университета Юты (США), использовавших в своих исследованиях модель придания решений (TAM) в рамках теории обоснованного действия (TPA), для наращивания уверенного темпа роста числа внедренных в клиническую практику технологий необходимо, чтобы администрация клиники решала вопросы адаптации технологии среди врачей, играющих решающую роль в процессе ввода [2, 3]. Как известно, медицинский персонал имеет приобретенный за годы обучения и практики набор паттернов ухода, наблюдения и постановки диагноза. В силу объемности традиционных программ обучения, времени на ознакомление с существующим кластером электронных технологий не остается. Схожая по своей сути проблема преследует их и на рабочем месте. На освоение расширенного инструментария, требуется дополнительное время, которое, как подразумевается, врачи выделят либо в ущерб рабочему времени, либо же из личного времени. Сложившаяся ситуация может быть решена краткосрочными тренингами на базе собственного медицинского центра при сотрудничестве с производителем программного обеспечения (ПО), как это уже происходит при вводе в эксплуатацию медоборудования.

Как уже отмечалось ранее, телемедицинские технологии призваны сократить рост затрат на здравоохранение, но так ли это? Большинство источников информации по теме экономических преимуществ применения e-health систем выражают сомнение на этот счет под предлогом недостаточной доказательной базы. Отчасти это действительно так. Удаленное консультирование в Европейском регионе не столь популярно в силу небольшого числа врачей общей практики, предлагающих услуги электронного здравоохранения, относительно небольшого числа интернет-пользователей, воспринимающих интернет как важный канал получения информации о здоровье [4] и дороговизны введения в эксплуатацию электронных систем мониторинга [5]. Ведь в итоговую стоимость, помимо покупки веб-приложения, войдут и ежемесячная оплата серверов, и их периодическое обслуживание, а также создание межинституциональной системы электронных дневников пациентов, затраты на обучение медперсонала и, вероятно, сопутствующие статьи расходов: менеджеры, бухгалтеры, технические сотрудники разного рода. Подробнее остановимся на теме электронных дневников. Помимо согласованного сотрудничества медицинских центров между собой в области передачи пользовательской информации, нужно учитывать тонкости местного законодательства. Все операторы, в том числе занимающиеся автоматизированной обработкой персональных данных на территории Российской Федерации, т.е. обработкой персональных данных с помощью средств вычислительной техники, должны следовать

условиям и принципам обработки персональных данных согласно гл. 2 Федерального закона от 27 июля 2006 г. N 152-ФЗ «О персональных данных», что сулит отдельную статью затрат на обеспечение безопасности каналов передачи и сохранения врачебной тайны. Отсюда становится понятной причина невнимательной оценки экономических преимуществ электронной медицины, особенно в условиях, когда расстояние является критическим фактором. Однако, профессор государственного университета Оклахомы, описывая ряд статей бюджета, расходы на которые можно сократить, приходит к выводу, что в сельских городах США выгода от применения телемедицинских технологий составила до 1,3 миллионов долларов ежегодно и порядка 522 тысяч долларов в среднем [6].

Упомянем и распространенную проблему удаленного мониторинга в целом – неверная информация, записанная в дневнике из-за отсутствия мотивации или преднамеренного искажения данных пациентом. Удержание мотивации зависит в том числе и от того, насколько комфортно ему даются рутинные манипуляции, т.е. от эргономики интерфейса. Немаловажно учитывать возраст пациента, например, повышая интерактивность, руководствуясь детской психологией, и наоборот, максимально упрощая, в случае возрастной категории пользователей. Для разработки методов борьбы с преднамеренно искаженной информацией можно применять классификацию ошибок, с последующим отсеиванием наиболее значимых для диагностики с помощью набора правил.

Функциональные возможности веб-приложения

Методика использования разработанного нами веб-приложения заключается в периодическом (недельном, месячном или полугодовым) отслеживании эндокринологом электронного дневника пациента и выдаче сопутствующих рекомендаций. Комплексная оценка позволяет установить взаимосвязь между текущим уровнем сахара, гликемическим индексом блюда и даже предшествовавшей нагрузки, в силу утилизации глюкозы мышцами и головным мозгом.

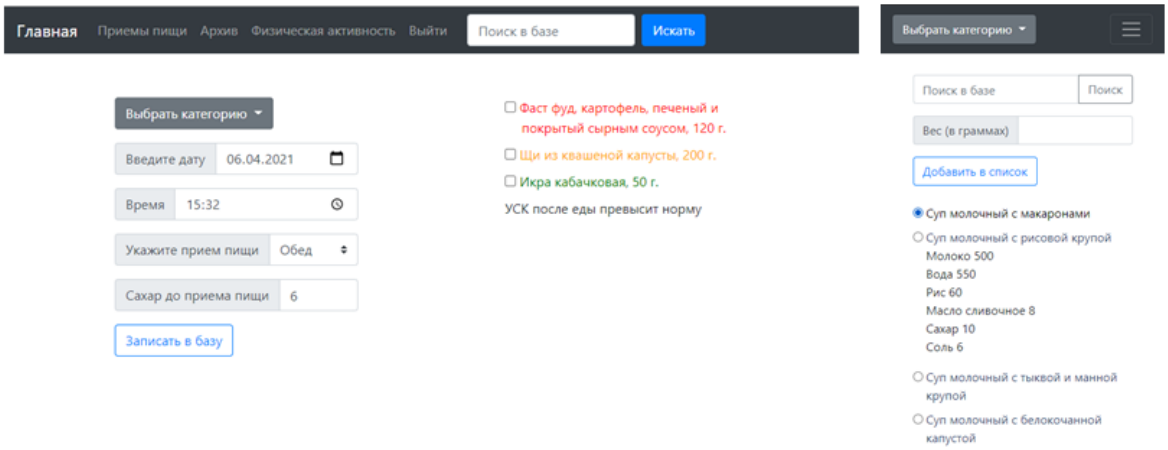


Рис. 5. Экранный вид веб-приложение (слева – форма добавления приемов пищи, справа – форма поиска блюд в базе данных)

На рис. 1 слева приведен пример заполненного обеда. Цветами выделены блюда в соответствии с уровнем гликемической нагрузки. После того как пользователь укажет прием время, прием пищи и сахар до приема, система рассчитает постпрандиальный гликемический ответ в соответствии с алгоритмом машинного обучения [7] и выдаст

соответствующее уведомление, если показатель уровня сахара в крови (УСК) будет больше 7 – «УСК превысит норму» и наоборот, если меньше. Подобный бинарный подход позволяет пациентам заранее оценить риск употребления той или иной пищи и, в случае затруднения написать врачу.

Кроме того, мы адаптировали веб-приложение под мобильную версию браузеров. На рис. 1 справа приведена экранная форма поиска блюд в нашей базе данных. Блюда подсвечиваются синим, если рецепт есть (величины указаны в граммах). Для раскрытия потенциала сенсорных экранов рецепт выдается пользователю по долгому нажатию. Если мобильное устройство iPhone X и новее, то нажатие сопровождается вибро-откликом, предусмотренным системой. Структура разработанного веб-приложения изображена на рис. 2. С любой страницы возможно осуществить переход на другую, за исключением тех, что обозначены двойными стрелками – на них переадресация выполняется автоматически.

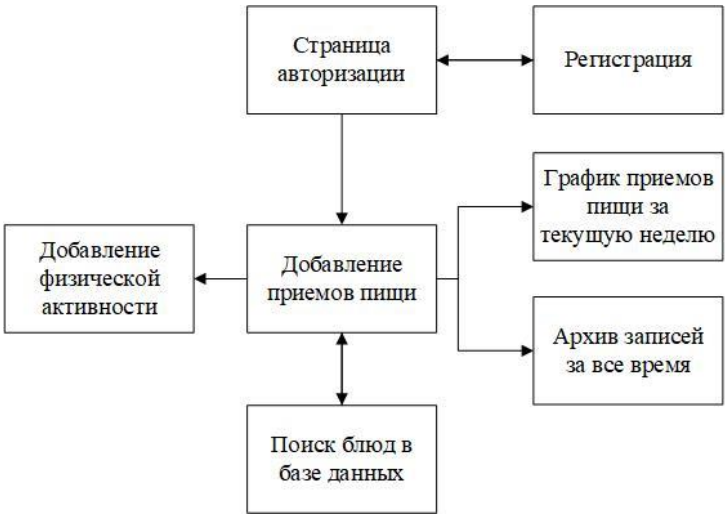


Рис. 6. Структура веб-приложения

Рецензия врачей

На базе ФГБУ «НИМЦ им. В.А. Алмазова», г. Санкт-Петербург была проведена первичная апробация разработанного приложения. Совместно с врачами в течении недели разбирались особенности программной реализации и технические ограничения. Процесс регистрации и авторизации пользователей отмечен, как удобный. Также было высказано несколько пожеланий по расположению формы добавления приемов пищи. Обсуждалась возможность добавления нескольких завтраков для людей с четырехразовым питанием.

Веб-приложение ждут дальнейшие изменения. В настоящий момент оно решает поставленные перед ним задачи, а именно: оптимизация процедуры мониторинга хронических заболеваний, анализ динамики сегодняшнего состояния пациента и предупреждение обострений в будущем. В ближайшее время планируется провести основной этап апробации на пациентах.

Авторы выражают глубокую благодарность врачам Института Эндокринологии НМИЦ им В.А. Алмазова Поповой П.В., Аноповой А.Д., Ткачук А.С. и Васюковой Е.А. за участие в первичной оценке веб-приложения.

Список литературы

1. Mokdad A.H., Ford E.S., Bowman B.A., Dietz W.H., Vinicor F., Bales V.S., Marks J.S. Prevalence of Obesity, Diabetes, and Obesity-Related Health Risk Factors // JAMA. 2003, вып. (№) 289(1). С. 76-79.

2. Chau P.Y.K., Hu P.J.-H. Investigating healthcare professionals' decisions to accept telemedicine technology: an empirical test of competing theories // Information & Management. 2002, вып. (№) 39(4). С. 297-311.
3. Payton F.C. Lessons learned from three interorganizational health care information systems//Information & Management. 2000, вып. (№) 37(6). С. 311-321.
4. Andreassen H.K., Bujnowska-Fedak M.M., Chronaki C.E., Dumitru R.C., Pudule I., Santana S., Voss H., Wynn R. European citizens' use of E-health services: A study of seven countries // BMC Public Health, 2007, вып. (№) 7(1). С. 53.
5. Zachrison K.S., Boggs K.M., Hayden E.M., Espinola J.A., Camargo C.A. Understanding Barriers to Telemedicine Implementation in Rural Emergency Departments // Annals of Emergency Medicine. 2020, вып. (№) 75(3). С. 392-399.
6. Whitacre B.E. Estimating the Economic Impact of Telemedicine in a Rural Community // Agricultural and Resource Economics Review. 2011, вып. (№) 40(2), С. 172-183.
7. Machine Learning Approach for Postprandial Blood Glucose Prediction in Gestational Diabetes Mellitus // IEEE Journals & Magazine. URL: https://ieeexplore.ieee.org/document/9281297 (дата обращения: 06.04.2021).

АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОВЕДЕНИЯ ФОТОПЛЕТИЗМОГРАФИЧЕСКОГО СИГНАЛА, СНЯТОГО ОДНОВРЕМЕННО С ДВУХ ТОЧЕК ОРГАНИЗМА

Кравцова М.А.

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

Аннотация. В настоящее время фотоплетизмография является недооцененным методов исследования, так как, с одной стороны, данный метод довольно прост и удобен в использовании, а с другой - достаточно информативен. В данной статье представлено аналитическое описание математической модели отношения фотоплетизмографических сигналов, взятых с правой и левой руки человека.

Ключевые слова: фотоплетизмограмма, фигура Лиссажу, показатели сердечно-сосудистой системы

Тело человека обладает выраженной симметрией внешне, в то время как внутренние органы проявляют значительную лево-правостороннюю асимметрию. Кровеносная система человека асимметрична, также как и нервная система, головной мозг.

Помимо индивидуальных особенностей кровеносной системы человека или существенных отклонений от нормы, также есть описанные различия в длине вен. Например, левая плечеголовная вена вдвое длиннее правой, правая общая подвздошная вена короче левой, правые легочные вены длиннее левы, левая почечная вена длиннее правой и так далее. Само сердце сдвинуто в левую сторону, теряя и симметричность своего положения, и свою собственную симметрию. Морфологическое строение сосудистой системы организма человека позволяет сделать предварительные выводы о том, что любой физиологический параметр, зарегистрированный с левой части организма и с правой, будет отличаться друг от друга. На основании этих данных мы можем сделать вывод, что кровь может проходить расстояние от сердца до кончиков пальцев обеих рук с небольшой разницей во временном интервале из-за разницы в длине вен и артерий правой и левой руки. Также, поскольку левая и правая части организма человека могут иметь при различных патологиях различные степени повреждения сосудистого русла, то сравнительный анализ регистрируемых данных медико-биологических параметров может иметь диагностическую значимость.

В качестве такого сравнительного анализа медико-биологических показателей выберем фотоплетизмографию как, с одной стороны, достаточно простой и бюджетный метод измерения показателей сердечно-сосудистой системы, а с другой стороны, как достаточно информативный. Фотоплетизмограф прост в установке, удобен, прост и экономичен по сравнению с другими типами плетизмографов. [1].

Фотоплетизмограмма — это метод регистрации кровяного потока с использованием источника инфракрасного или светового излучения и фоторезистора или фототранзистора[2]. Типовой вид фотоплетизмограммы без патологий представлен на рисунке 1 [3].

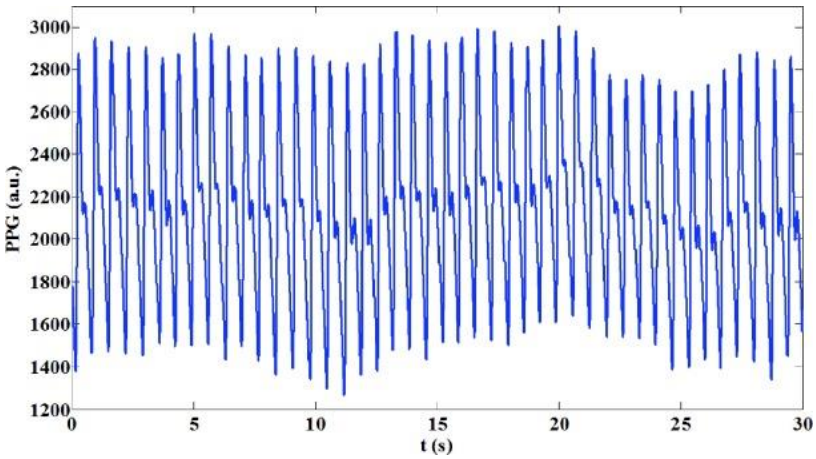


Рис. 1. - Типовой вид фотоплетизмограммы человека без патологий

Для дальнейшего развития данной идеи целесообразно получить аналитическое описание данного медико-биологического показателя. С нашей точки зрения, простейшей математической моделью фотоплетизмографической пульсовой волны может являться сумма двух синусов, что представлено на рисунке 2.

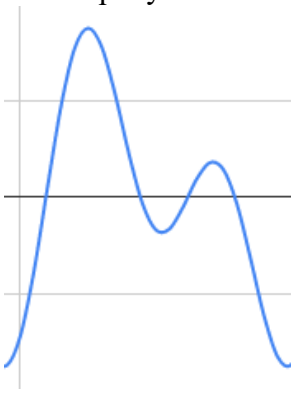


Рис. 2. – Простейшая математическая модель фотоплетизмограммы

Так как оба сигнала являются функциями, зависящими от одного общего параметра t, можно составить систему из двух параметрических функций:

$$\begin{cases} x = x(t) \\ y = y(y) \end{cases}$$

Данная системы графически представляет собой параметрическую кривую, каждая точка которой имеет координаты x и y в конкретный момент времени t. Такая кривая представляет собой фигуру Лиссажу. Таким образом, простейшая аналитическая модель

является фигурой Лиссажу, на основе которой можно проводить сравнительный анализ двух сигналов.

Анализ проводится в диапазоне сдвигов фаз [0; π/2] с шагом π/16, то есть считаем, что сдвиг сигналов по фазе не превышает π/2. Выбор такого интервала обусловлен тем фактом, что фигуры Лиссажу при сдвиге фаз сигналов больше, чем на π/2, начинают повторяться, будет меняться лишь направление фигур. Например, при сдвиге фаз на 0, фигура будет располагаться в 1 и 3 четвертях, а при сдвиге на π фигура будет иметь точно такой же вид, но располагаться будет во 2 и 4 четвертях.

Начнем рассмотрение с граничных случаев, представленных на рисунке 3, их вряд ли можно получить на практике. Случай первый - сдвиг фаз отсутствует, а амплитуды обоих сигналов равны, оба сигнала идентичны. В этом случае видно, что фигура вырождается в прямую, располагающуюся в 1 и 3 четвертях и проходящую через начало координат.

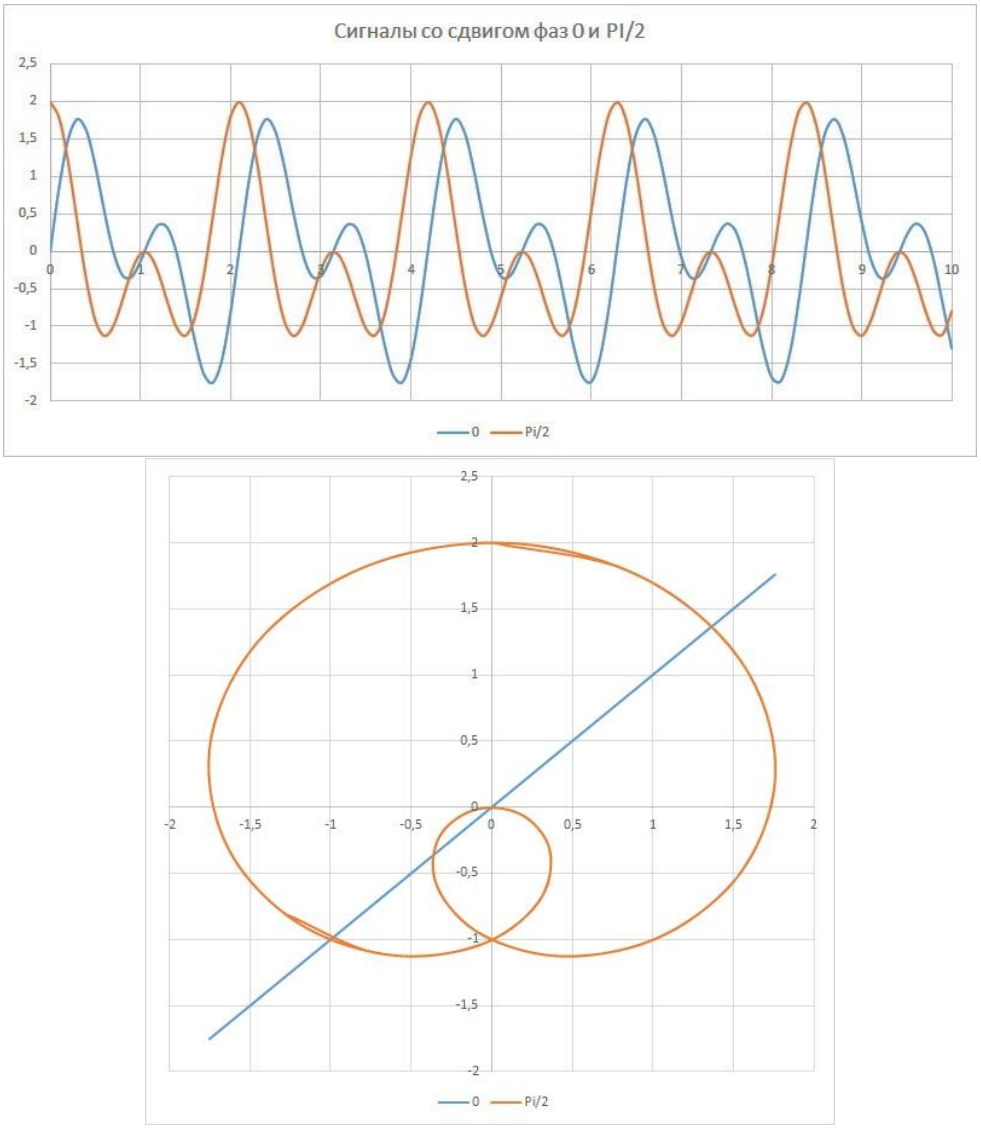


Рис. 3. – Сигналы со сдвигом фаз π=0 и π/2 (вверху), полученная фигура (снизу)

Второй предельный случай – сдвиг второго сигнала равен π/2, амплитуды обоих сигналов равны. Такая форма в виде эллипса с малой петлей внутри является характерной

для фотоплетизмографического сигнала, полученного в соответствии с выбранной математической моделью.

Далее рассмотрим случаи, которые можно получить на практике. На рисунке 4 представлены случаи со сдвигом фаз π/16 и π/4.

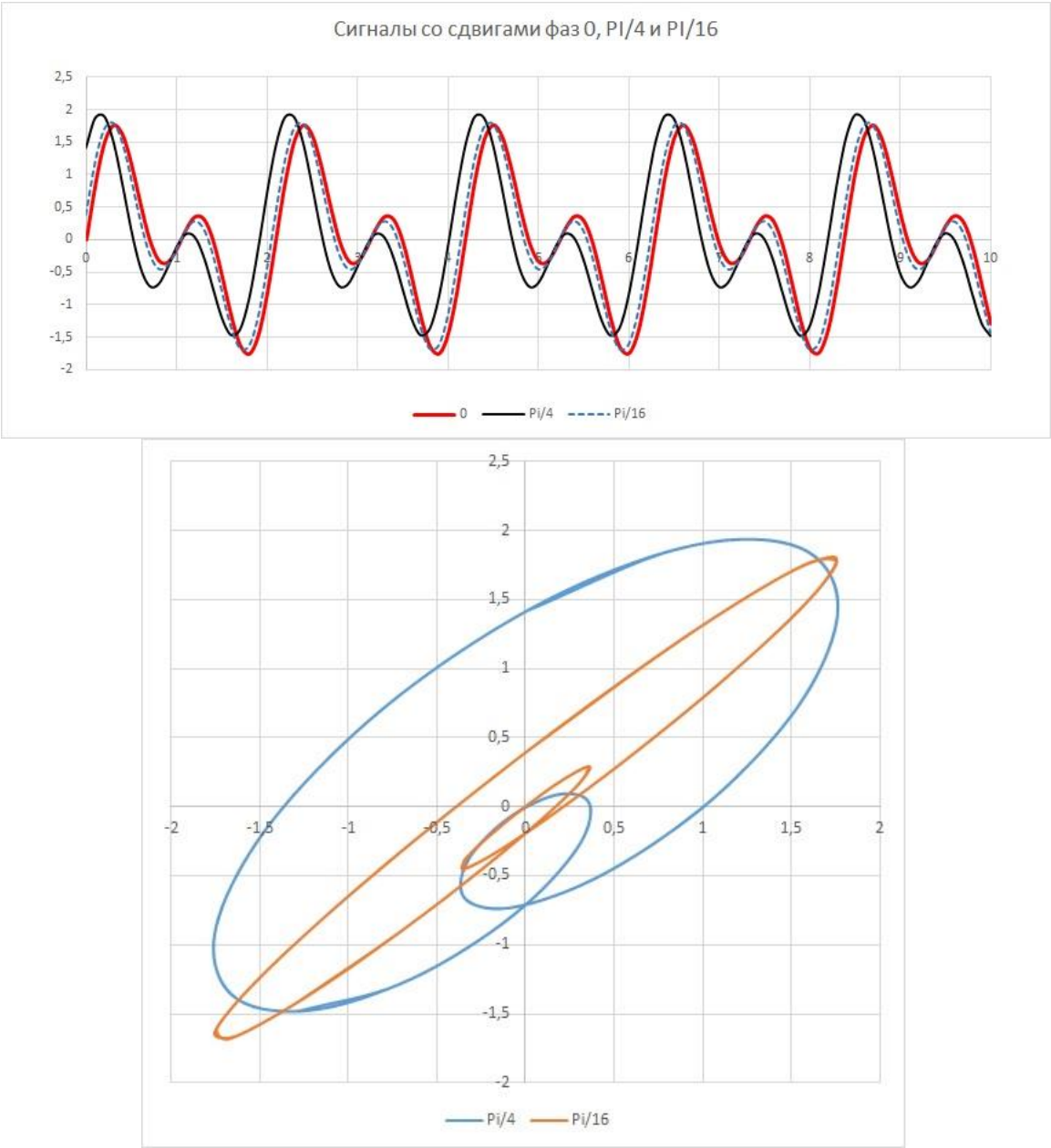


Рис. 4. – Сигналы со сдвигом фаз π/16 и π/4 (вверху), полученная фигура (снизу)

Для следующего случая были на рисунке 5 были представлены отношения амплитуд 1:0,5 (оранжевая фигура) и 1:0,8 (красная фигура).Такая небольшая разница амплитуд обусловлена тем, что реальные биологические сигналы с левой и правой руки не будут отличаться по амплитуде в 2 и более раз. Вероятно, их значения будут различными, но, все же, очень близкими. На графике ниже можно увидеть, как изменилась фигура. При таком соотношении амплитуд изменился ее угол поворота. Фигура развернулась в сторону оси абсцисс.

Исходя из вышесказанного, мы получили, что фиксируемая нами модель медико-биологического показателя имеет характерную форму. Общая форма его не меняется, меняются только какие-то его параметры. При различных уровнях запаздывания и амплитудах меняются угол разворота, ширина, характерные точки, наклон и площадь фигуры.

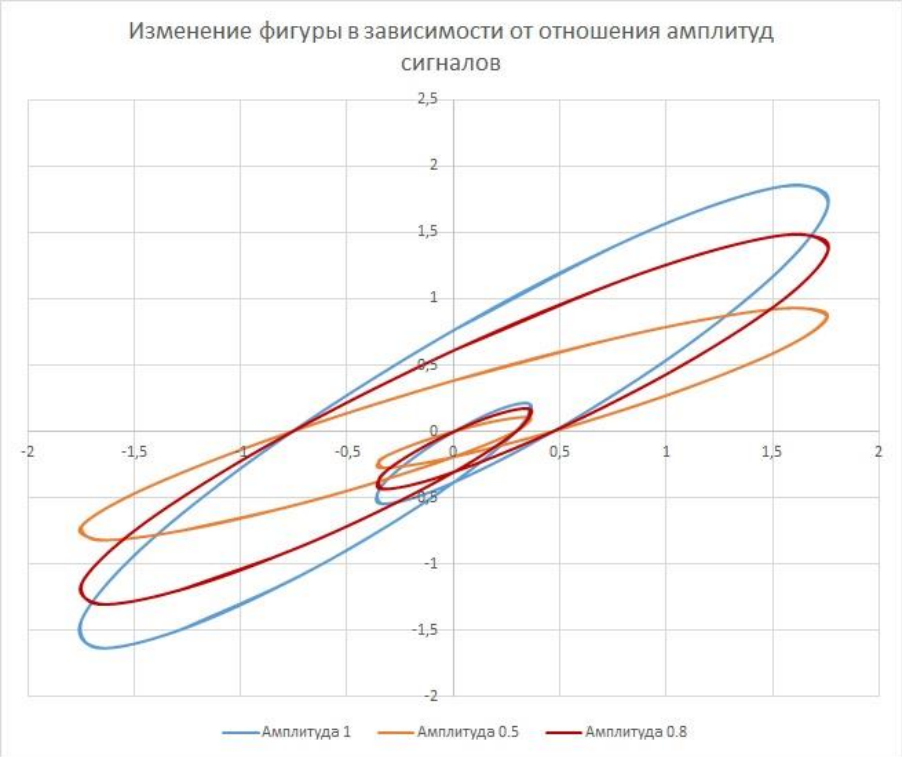


Рис. 5. - Сигналы со сдвигом фаз π/16 амплитуда второго сигнала равна 0,5 и 0,8

Поскольку длина сосудистого русла действительно различна, то с нашей точки зрения совместная регистрация сигнала с левой и правой руки будет давать один из видов обобщенной фигуры Лиссажу, представленной на рисунке 4.

Различные факторы, характеризующие состояние сердечно-сосудистой системы должны сказываться на параметрах представленной фигуры. Оценка этих факторов с нашей точки зрения может осуществляться путем измерения следующих параметров: площадь, угол разворота, наклон, длина и ширина большой и малой петель обоих эллипсов. Тем самым регистрация данных параметров будет нести необходимую медицинскую информацию.

Список литературы

1. Elgendi M. On the Analysis of Fingertip Photoplethysmogram Signals // Curr Cardiol Rev. 2012, вып.(№) 8. С. 14–25.

2. Construction of a General Physical Condition Judgment System Using Acceleration Plethysmogram Pulse-Wave Analysis / H. Tokutaka, Y. Maniwa, E. Gonda, M. Yamamoto, T. Kakihara, M. Kurata, и др..// Springer Berlin Heidelberg. 2009, вып (№) 629. С. 307–315.

3. Optical Techniques in the Assessment of Peripheral Arterial Disease / M. Alnaeb, N. Alobaid, A. Seifalian, D. Mikhailidis, G. Hamilton // Curr Vasc Pharmacol. 2007, вып (№) **5**. С. 53–59.

ПСИХОДИАГНОСТИКА РЕСПОНДЕНТОВ ДОШКОЛЬНОГО ВОЗРАСТА

Курякова Е.А.

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций имени профессора Михаила Александровича Бонч-Бруевича

Аннотация. Психодиагностика — это отрасль психологии, разрабатывающая теорию, принципы и инструменты оценки и измерения индивидуально-психологических особенностей личности.

Личность — человек, обладающий определенным набором психологических свойств, на которых основываются его поступки, имеющие значение для общества; внутреннее отличие одного человека от остальных.

В данном докладе будет рассмотрена психодиагностика детей в возрастном сегменте от пяти-семи лет.

Ключевые слова: психодиагностика, личность, методика Керна-Йирасека.

Личность — человек, обладающий определенным набором психологических свойств, на которых основываются его поступки, имеющие значение для общества; внутреннее отличие одного человека от остальных.

Психология личности подразделяется на психологию эмоций, мотивации, воли и так далее. В общем можно сказать, что психология личности со всеми её подразделениями изучает эмоции, чувства, мысли, самосознание, высшую нервную деятельность, мотивы, интеллект, социальные роли и иные проявления личности. [1]

На личность действует окружающая обстановка и культура. Благодаря этому она меняется.

Итак, рассмотрим сферу подготовки детей к школе. Таким образом, подробнее разберем возрастную психологию и вопросы, связанные с детьми дошкольного возраста.

Первоначально, определяемся в его коммуникативных навыках. На момент пяти-семи лет у ребенка уже должно быть внеситуативно-личностная форма общения. Личностный мотив общения проявляется в трансформации содержания вопросов, в новых темах для обсуждения, в расспросах взрослого о его работе, семье, детях. А значит, углубляется познание социального мира, приобщение к моральным и нравственным общественным ценностям близких людей. Возникновение данной формы общения связано с высшими для дошкольника уровнями развития сюжетно-ролевой игрой, в результате которой ребёнок обращает больше внимания и лучше понимает взаимоотношения в своей семье, ситуации повседневного взаимодействия между людьми. Так же, в этом возрасте сверстник приобретает индивидуальность в глазах ровесника, становится значимым лицом общения, обгоняя взрослого по большинству показателей в данном направлении. Ребенок начинает воспринимать сверстника как целостную личность, проявлять к нему личностное отношение. Основной продукт со сверстником - аффективно-когнитивный образ самого себя и другого. Для успеха в дружеских отношениях имеют значение стиль общения ребенка со своими товарищами, также важны объективные условия, способствующие частным встречам и общим делам детей. Ведь основное влияние игры на развитие психики - расширение мотивационно-потребностной сферы, производительности поведения и психических процессов, идеального плана сознания, речи и чувств, эмоциональной саморегуляции поведения; преодоление познавательного эгоцентризма ребенка. Также внутри игры формируются другие виды деятельности (рисование, конструирование, учебная деятельность). Таким образом, значение игры для психического

развития ребенка дошкольного возраста определяется тем, что она затрагивает наиболее существенные стороны психического развития личности ребенка в целом и развития его сознания в частности.

Так, постепенно развиваясь, на первое место в психических функциях дошкольного возраста выходит память. А значит, появляется возможность мышления в преставлениях, освобожденного от связанности наглядной ситуации. После чего ребенок стремится объяснить и упорядочить окружающий мир в воображении. И в этом ему помогает взрослый, который ориентирует действия и поступки, а также служит основой всех новообразований в личности дошкольника. Следовательно, регуляторами поведения ребенка на рубеже раннего и дошкольного возраста выступают «можно» и «нельзя», «хорошо» и «плохо» взрослого. На протяжении дошкольного детства происходит развитие мотивационно-потребностной сферы. Когда формируются разнообразные виды мотивов: игровые (связанные с интересом детей к миру взрослых), самолюбия и самоутверждения, установления и сохранения положительных взаимоотношений с окружающими, познавательные, соревновательные, общественные, нравственные. Мотивы приобретают характер обобщенных намерений начинают осознаваться и появляется возможность исполнения обещаний. Они также побуждают и направляют деятельность.

Рис. 1. Виды психодиагностических методик

Но существует и столкновение тенденций к непосредственному действию и действия по образцу или требованию взрослого, что приводит возникновению соподчинения мотивов, к выделению главных и второстепенных мотивов. Возникают первичные этические инстанции - происходит усвоение этических норм, моральных чувств, следование идеальным образцам во взаимоотношениях с другими людьми. Потребность быть признанным способствует позитивному личностному развитию, но её реализация может привести к негативным образованиям (лжи, зависти, хвастовству), а при неправильном систематическом неодобрительном отношении взрослого - к заниженной самооценке. Непосредственное, импульсивное поведение перерастает в опосредованное определенными внутренними нормами и правилами. Так, к концу дошкольного возраста у детей формируются самосознание и самооценка - оценка собственных умений выполнять

практическую деятельность и моральных качеств, выражающихся в подчинении или неподчинении правилам, принятым в данной социальной группе и складывается тенденция к осуществлению деятельности неигрового характера. [2]

Если рассуждать о существующих методах исследования то, это естественно психодиагностика. Психодиагностика — это отрасль психологии, разрабатывающая теорию, принципы и инструменты оценки и измерения индивидуально-психологических особенностей личности. Целью ее является сбор информации об особенностях человеческой психики. В наше время внедрение компьютеров в данное направление идет в основном по пути создания автоматизированных версий отдельных методик, как в индивидуальном, так и в совокупном использовании. Что позволяет экспертам делать обобщенные выводы о психических состояниях и свойствах личности, а значит о психологическом портрете пациента, определить его привычки и склонности. Также, стоит учитывать, что все методики психодиагностики делятся в зависимости от подхода к исследованию (Рис. 1. Виды психодиагностических методик). [3]

В данном случае, рассматривается тесты для детей дошкольного возраста на определение их готовности к новому этапу жизни. Подробнее изучим один из них: методика Керна-Йирасека. Такой «экзамен» помогает не только оценить зрелость будущего ученика, но и познакомиться с респондентом ближе, определив его социальные навыки. Тестирование было создано в СССР Институтом гигиены детей и подростков под контролем Минздрава. Проверка готовности ребенка к школе включает в себя ряд письменных заданий и дополнительный устный субтест.

Тест позволяет оценить развитие у ребенка мелкой моторики, а также определить зрительное внимание и координацию рук. Рисунок помогает узнать, насколько у ребенка дошкольного возраста развита память и пространственное мышление. Психолог также делает вывод об интеллектуальном уровне будущего школяра.

Поведение ребенка во время тестирования помогает педагогу определить умение дошкольника строго подражать образцу. Также оценивается, насколько респондент усидчив, когда приходится делать то, чего делать не хочется. Сосредоточенность необходима во время обучения, поэтому является показателем при оценке подготовки к школе.

Задание не занимает много времени, поэтому при выполнении его ребенок не успевает устать. Доброжелательная и спокойная атмосфера помогают респонденту сосредоточиться и показать истинные знания.

Иногда тест проводится не индивидуально, а для группы детей. Однако чем большее количество участников присутствует, тем менее точным будет результат. После коллективного тестирования принято отбирать из группы детей с самым низким результатом и проводить урок повторно. Это нужно для того, чтобы проверить собранность респондента в спокойной обстановке. [4]

Также, данный тест дополнили другими вопросами, чтобы полноценно разобраться имеются у дошкольника базовые знания по будущим дисциплинам, развит ли его кругозор и насколько он является самостоятельным для своего возраста.

Все эти данные позволят сделать вывод готовность респондента к определенному режиму дня и выполнению общепринятых норм и правил, к обучению в школе и взаимодействию в социуме. Если же тестирование показало негативные результаты и после второй попытки, то с ребенком проводится беседа с непосредственной оценкой специалиста и полноценное наблюдение. Стоит учесть, что по статистике большинство

детей с отклонениями переходят либо на индивидуальное обучение, либо в коррекционную школу.

Важно, что регистрация респондента и его законных представителей, идет первоначально у психолога. После чего, общая информация заносится в базу данных и выдается идентификационный номер. Под которым в базу вносятся ответы ребенка. После чего проводят их анализ и совмещают с визуальной оценкой психолога.

Таким образом, разработав специальную программу, включающую в себя все вышеуказанные замечания и подключив к этому специалиста, который будет оценивать правильность работы программы и внешнее поведение ребенка, то получим психодиагностический метод проведения оценки готовности ребенка определенной возрастной категории от пяти до семи лет к школе. Всё это позволяет психологу или иному специалисту полноценно оценить респондента со всех сторон.

Список литературы

1. Ермолаев А.А. Психология личности, дифференциальная психология. Саратов 2020. 34 с.
2. Возрастная психология М: Издательство «Окей-книга», Москва 2014. 32 с.
3. Васильева И.В. Психодиагностика: учебное пособие. Тюмень: ТГУ, 2010. 252 с.
4. Гуткина Н.И. Психологическая готовность к школе М.: Академический Проект, 2000. 184 с.

ВЛИЯНИЕ БИОРАСТВОРОВ ГЛЮКОЗЫ НА СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Ганичкина К.А., Латухина Н.В., Львова О.А.

Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, кафедра физики твёрдого тела и неравновесных систем

Аннотация. В работе исследовано влияние биорастворов глюкозы на электрические и оптические свойства пористого кремния. В качестве модельной жидкости был выбран 9%- ный водный раствор NaCl. Исследовались ИК-спектры и электрическое сопротивление образцов ПК с растворами глюкозы различной концентрации в порах. Результаты исследования показали заметное влияние на характеристики ПК присутствия глюкозы в порах.

Ключевые слова: пористый кремний, глюкоза,биосенсор, неинвазивный глюкометр, сахарный диабет

Актуальность работы определяется необходимостью создания эффективного, компактного, экономичного неинвазивного (без прокола) глюкометра. Поскольку доказано, что содержание сахара в крови влияет на состав всех жидкостей в организме, открывается возможность измерение сахара с помощью слезы, пота или других жидкостей.

Остро встает вопрос выбора материала для изготовления биосенсеров. Этот материал должен обладать такими характеристиками, как нетоксичность, биосовместимость, высокая чувствительность. Пористый кремний (ПК)-это некоторый объем монокристалла кремния, в котором методом травления сформировано множество – пор . Полученная при этом активная поверхность пористого кремния с большим количеством нанокристалликов на стенках пор делает его очень перспективным для использования в качестве чувствительного материала биосенсора [1].

В настоящей работе рассматривается возможность использования ПК как материала для чувствительного элемента неинвазивного биосенсора глюкозы. Исследовалось влияние заполнения пор растворами глюкозы на характеристики ПК. В качестве модельной

жидкости был выбран физраствор, представляющий собой 9%- ный водный раствор NaCl. На его основе изготавливались растворы глюкозы различной концентрации. ПК формировался методом электрохимического травления на пластинах кремния р-типа проводимости. Исследовались ИК-спектры и электрическое сопротивление образцов ПК с растворами глюкозы различной концентрации в порах.

Предварительно была рассчитана пористость образов П методом гравиметрии путем взвешивания образца до (Мк) и после (Мпк) образования пор [3]:

$$П = V_{пор} / V_{пк} \quad (1),$$

где объём пор в образце: $V_{пор} = (М_к - М_{пк}) / \rho_к$, $\rho_к$ - плотность кремния. Объем, занимаемый пористым слоем:

$$V_{пк} = d_{пк} \times S \quad (2),$$

где $d_{пк}$ – толщина пористого слоя, S – его площадь.Для исследуемых образцов пористость составила от 2 до 20%.

Электрическое сопротивление образцов рассчитывалось по их вольт-амперным характеристикам. На пористую строну наносились токопроводящие полоски, между которыми наносили растворы с различной концентрацией глюкозы. На контакты подавалось напряжение от источника постоянного тока, и проводилось измерение силы тока, протекающего между контактами..

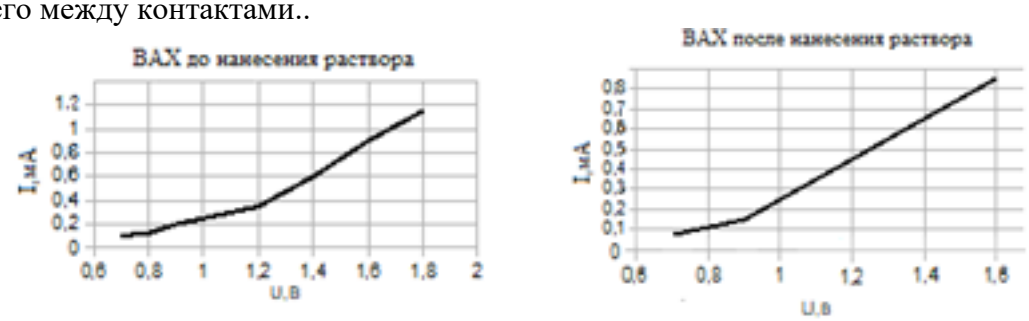


Рис.1. ВАХ образцов пористого кремния до (слева) и после (справа) нанесения 3% раствора глюкозы в физрастворе между контактами

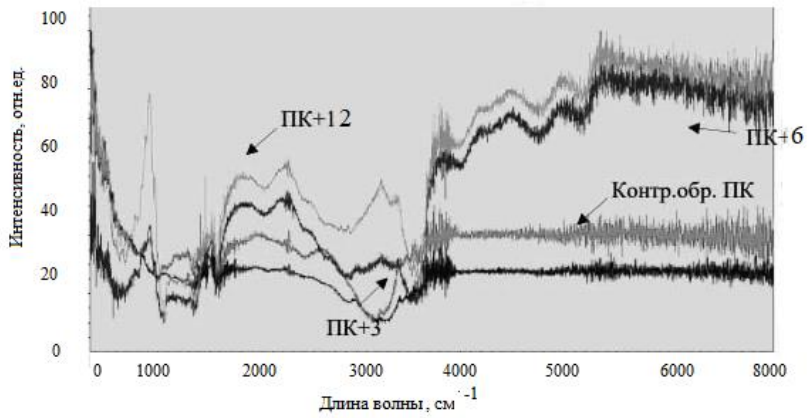


Рис.2 ИК - спектры для Р-пластинки пористого кремния с текстурированной поверхностью (контрольный образец), пористый кремний + глюкоза(3%) + NaCl(9%), пористый кремний + глюкоза(6%) + NaCl(9%), пористый кремний + глюкоза(12%) + NaCl(9%)

Кривые ВАХ аппроксимировались линейными функциями, по которым определялось сопротивление образцов. Рассчитанные по ВАХ значения удельного сопротивления составили 7,94 10^5Ом см для образца до нанесения раствора и 6,02 10^5Ом см для того же

образца после нанесения раствора. Таким образом, электрические измерения показывают, что нанесение раствора на пористый слой заметно уменьшает его сопротивление, что согласуется с ранее проведенными исследованиями [2].

Заметное влияние заполнения пор растворами показывает и анализ ИК-спектров образцов ПК с различными растворами в порах (рис.2). ИК-спектры были сняты на ФСМ 2201 с помощью приставки диффузного отражения. Для измерения ИК-спектров растворы наносились непосредственно на пористый слой, созданный на поверхности подложки одного и того же образца. Видно, что интенсивность образцов с растворами заметно отличается от контрольного без раствора, при этом проявляются все пики, характерные для ПК. Для образцов с 6% и 12% растворами в области 4000 -5500 см$^{-1}$ появляются дополнительные пики, которые можно связать с влиянием глюкозы. Все измерения проводились при комнатной температуре.

По проведенным исследованиям можно сделать вывод о заметном влиянии на характеристики ПК растворов глюкозы различной концентрации, что подтверждает принципиальную возможность его использования как материала чувствительного элемента биосенсора глюкозы.

Список литературы

1. Ксенофонтова О. И. и др. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине / О.И. Ксенофонтова//Журнал технической физики. - 2014. - Т. 84. - №. 1. - С. 67-78.
2. Ganichkina K.A., Latukhina N.V.: Electrical Properties of Porous Silicon as a Biosensor Material //Journal of Biomedical Photonics & Engineering VOL 6, NO 1 (2020) DOI: 10.18287/JBPE20.06.010306
3. К.А. Ганичкина, Д.Р. Суюндукова, Н.В. Латухина ИК-спекроскопия биоматериалов на основе пористого кремния . XVIII Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике: сборник трудов конференции, (Самара, 10–14 ноября 2020 г.). – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Сборник трудов конференции. 2020. М. , с. 68-76

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНО-АППАРАТНОГО КОМПЛЕКСА РЕГИСТРАЦИИ И ОБРАБОТКИ ЭЛЕКТРОЭНЦЕФАЛОГРАФИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ ДЛЯ СИСТЕМ С НЕЙРОБИОУПРАВЛЕНИЕМ

Марсаль Г.О., Анисимов А.А.

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

Аннотация. В данной работе описаны принципы и этапы разработки программно-аппаратного комплекса регистрации и обработки электроэнцефалографических сигналов для систем с нейробиоуправлением. Рассмотрены основные требования к данному классу биотехнических систем и предложен вариант реализации технологии нейробиологической обратной связи с задействованием портативного электроэнцефалографа.

Ключевые слова: нейробиоуправление, электроэнцефалография, биологическая обратная связь

Введение

Технология нейробиоуправления предоставляет возможность управления биопотенциалами головного мозга на основе модификации ритмов электроэнцефалограммы (ЭЭГ) и их сочетаний при активном участии самого больного. В настоящее время нейробиоуправление используется в современной медицине в качестве дополнительного лечения различных нейропсихологических расстройств и реабилитации взрослых и детей,

в частности, для коррекции нарушений когнитивных функций и дефицита внимания у детей (синдром дефицита внимания и гиперактивности), а также в случаях наркологической, алкогольной и других зависимостей [1].

Таким образом, реализация подобных систем является одной из важных и перспективных задач в рамках развития технологий портативных медицинских терапевтических комплексов.

Решаемые задачи и принцип работы систем с нейробиоуправлением

Основная цель систем с нейробиоуправлением, особенно в клинической среде, заключается в обучении пациента механизмам саморегуляции нейрофизиологических параметров. Суть метода основана на гипотезе, которая предполагает, что отклонения в функционировании мозга вызывают поведенческие симптомы нейропсихологических расстройств. Субъекта учат, как усиливать или подавлять специфические, атипичные электрофизиологические параметры посредством оперантного обусловливания, т. е. явления, когда модель поведения модифицируется с помощью немедленной обратной связи и положительного подкрепления [2].

ЭЭГ представляет собой недорогую, надежную и потенциально мобильную методику регистрации мозговой активности, а возможность реализации высокого временного разрешения делает ее идеальной для приложений, основанных на применении нейробиологической обратной связи в реальном времени.

Система с нейробиоуправлением представляет из себя замкнутый контур (рис. 1), основным блоком в которой является регистрация ЭЭГ пациента. В схеме функционирования данной системы выделены четыре основных этапа:

1. Регистрация ЭЭГ сигнала с поверхности кожи головы пациента;
2. Обработка полученных сигналов и извлечение интересующих параметров с задействованием алгоритмов цифровой обработки;
3. Реализация непосредственно обратной связи путем вывода информации о текущем значении параметра в доступной для восприятия форме;
4. Интерпретация результатов анализа пациентом и последующая саморегуляция параметра.

Рис. 1. Система с нейробиоуправлением

Таким образом, для реализации подобной системы необходимы следующие обязательные функциональные блоки: блок регистрации физиологического сигнала (в данной работе – портативный электроэнцефалограф), блок анализа сигнала (программный алгоритм обработки) и блок отображения информации (монитор компьютера).

Техническое, алгоритмическое и программное обеспечение разрабатываемого комплекса

На этапе проектирования к аппаратной части разрабатываемого комплекса были сформированы следующие требования:

1. Возможность регистрировать ЭЭГ сигнал в нескольких отведениях, с частотой дискретизации не менее 250 Гц;
2. Компактность и портативность;
3. Возможность беспроводной передачи данных;
4. Безопасность пациента и врача;
5. Низкая стоимость.

Опираясь на совокупность данных требований, было решено реализовать аппаратную часть на базе аналогового фронт-энда ADS1299 от Texas Instruments в паре с отладочной платой NodeMCU на базе микроконтроллера ESP8266. Данное техническое решение позволяет производить регистрацию электроэнцефалографических сигналов с последующим усилением и фильтрацией, при небольших габаритах устройства. Встроенный в микроконтроллер Wi-Fi модуль способен передавать сигнал на ПК в режиме реального времени.

Алгоритмов обработки электроэнцефалограмм и выявления необходимых признаков, используемых в системах с нейробиологической обратной связью, существует столь же большое количество, сколько и исследований посвященных разработке таких систем. Тем не менее, большинство из них базируется на использовании частотно-временного и корреляционного анализов, а в последнее время, в связи с активным развитием алгоритмов машинного обучения, применяются и новые подходы, основанные на применении классификаторов и нейронных сетей.

Так называемая стадия «извлечения признаков» подразумевает отбор признаков, извлеченных из сигнала мозговой активности, которые используются для организации биологической обратной связи. Обычно эти признаки представляют тот паттерн мозговой активности, который требуется модулировать. Как правило, основной задачей, в таком случае, становится выбор определенной полосы частот ЭЭГ, которая соответствует «рабочему языку» мозговой сети, связанной с определенной когнитивной функцией. И хотя более сложные процедуры, основанные на алгоритмах машинного обучения или передовых методах декомпозиции данных, также подходят, в настоящее время они, обычно, не используются [3].

Структурно-функциональная схема разработанного комплекса, реализующего технологию нейробиологической обратной связи, представлена на рис. 2.

Одним из главных преимуществ данной реализации является портативность функционального блока регистрации и преобразования сигнала. Используемый подход позволяет использовать данный блок без непосредственного физического контакта с внешними устройствами, что расширяет границы его использования и позволяет без затруднений распространить область применения, в том числе, на мобильные телефоны и планшетные компьютеры. Помимо этого, отсутствие электрического соединения с ПК позволяет повысить безопасность использования системы пациентом, ввиду низких используемых напряжений (не более 5 В).

Разработанный комплекс, в зависимости от используемых методов, может выполнять как клинико-диагностическую, так и терапевтическую функции. К примеру, извлеченные, при помощи программного алгоритма, признаки могут быть паттернами отклонений частотных характеристик сигнала мозговой активности от условно нормальной для данного

пациента. Известно, что что большое количество медленных волн в мозге является таким отклонением. Исходя из этого, диагностический подход может заключаться в проведении серии тестов, в которых врач замеряет время, за которое пациент справится (либо не справится) с подавлением этих частот.

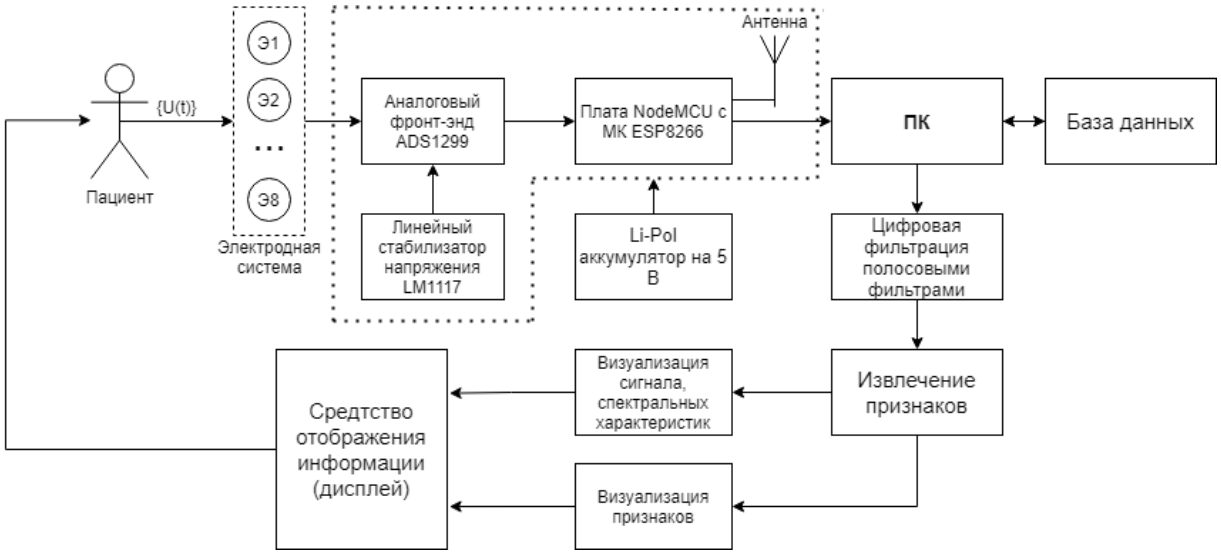


Рис. 2. Структурно-функциональная схема разработанного программно-аппаратного комплекса

Один из вариантов применения терапевтического подхода заключается в проведении курса сеансов с использованием нейробиоуправления, в течение которого пациент обучается механизмам осознанной саморегуляции. Как пример – обучение пациента выравниванию дисбаланса альфа-ритма между полушариями в терапии депрессивных расстройств [4].

Заключение

С уверенностью можно сказать, что разработанной программно-аппаратный комплекс может успешно использоваться для организации нейробиологической обратной связи и реализации систем с нейробиоуправлением. Выбранный подход к построению аппаратной части комплекса позволяет использовать потенциал технологии в области мобильного здравоохранения, что, учитывая недорогую элементную базу может, теоретически, расширить область применения технологии и сделать ее более доступной для конечного пользователя.

Список литературы

1. Веб-ресурс Boslab.ru // Нейробиоуправление // URL: https://boslab.ru/methods/bioypravlenie/neyrobioupravlenie.php (дата обращения: 20.03.2021)
2. Nina O., Bojan R. Uros M. Review of the therapeutic neurofeedback method using electroencephalography: EEG Neurofeedback – Bosnian journal of basic medical sciences – 2018, с 213–220
3. Enriquez-Geppert S., Huster R.J., Herrmann C.S. EEG-Neurofeedback as a Tool to Modulate Cognition and Behavior: A Review Tutorial. Front Hum Neurosci. – 2017, С. 11–51
4. Xiaoxiang Z. Neural Interface: Frontiers and Applications. // Springer – 2019. – 241 С.

РАЗРАБОТКА АППАРАТНОГО МОДУЛЯ ХОЛТЕРОВСКОГО КАРДИОГРАФА

Маюнов Я.М., Алексеева М.И.

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций имени Михаила Александровича Бонч-Бруевича

Аннотация. Данная работа посвящена разработке устройства проведения холтеровской кардиографии, обладающего высокой автономностью и возможностью беспроводной передачи зашифрованных пакетов данных при помощи встроенного модуля шифрования. Прибор спроектирован для работы с тремя входными каналами. Каналы имеют высокое разрешение и возможность изменения конфигурации модуля обработки биосигналов. Данный прибор спроектирован с учетом возможности применения в составе телемедицинской системы, включающей в себя дополнительные блоки, предназначенные для снятия и обработки более широкого спектра биосигналов, поступающих с живых объектов. Актуальность холтеровской кардиографии заключается в возможности проводить исследования работы сердца в естественных условиях обитания пациента, что способствует обнаружению отклонений на более ранних стадиях развития заболеваний.

Ключевые слова кардиограф, конструирование, ЭКГ, метод Холтера.

Сердечно-сосудистые заболевания (ССЗ) — общее название заболеваний сердца и кровеносных сосудов. В настоящее время именно эти заболевания являются основной причиной смерти и инвалидизации населения во всем мире, в том числе и в России.

По данным из открытых источников, за 2020 год в России смертность от ССЗ возросла на 25% и, вероятнее, данная тенденция может продолжаться на фоне пандемии.

Можно сказать, что именно ССЗ являются самой крупной проблемой человечества в сфере здравоохранения, так как практически каждый человек сталкивается с факторами риска.

Основными факторами риска болезней сердца и инсульта являются неправильное питание, физическая инертность, употребление табака и вредное употребление алкоголя.

Для уменьшения смертности от болезней сердца необходимо проходить различные диагностические процедуры, направленные на выявление предрасположенностей к различным заболеваниям, а также поиск патологий на ранних стадиях, когда лечение является более действенным.

На данный момент широко развивается сфера телемедицины, направленная на обследование пациентов при помощи портативных устройств из дома и передачи данных лечащему врачу. Данный способ позволяет преждевременно определить возникновение заболевания и уменьшает нагрузку на медицинские учреждения из-за автоматизации процесса и уменьшения числа посетителей в клиниках, что особенно важно в последнее время. Основным методом диагностики сердечно-сосудистой системы является электрокардиография.

Одним из наиболее информативных видов кардиографии является холтеровская электрокардиография. Основным преимущество данного метода заключается в получении большого объема информации, регистрируемого на протяжении длительного периода времени. Следующим преимуществом является минимизация искажения регистрируемого биосигнала в следствии уменьшения влияния различных психологических факторов, воздействующих на пациента во время амбулаторного исследования.

Основным из принципов работы подобных устройств заключается в снятии и обработки биосигнала с пациента и последующей передаче на основной носитель (смартфон или компьютер) или же передаче данных в медицинские организации при

помощи установленного на смартфон специального программного обеспечения, задачей которого является передавать пакеты данных в облачное хранилище. Данный метод позволяет проверять состояние пациента в любой момент времени, при условии, что смартфон пациента имеет доступ к сети интернет. Примерная блок схема устройства представлена на рис. 1.

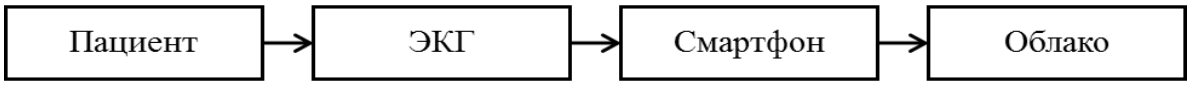


Рис.1 блок схема передачи данных.

Современные холтеровские кардиографы необходимо создавать с использования перспективной элементной базы. Основные модули для проектирования данного прибора были выбраны у компаний Microchip, Texas Instruments и Bosch sensortec.

Согласно представленной блок схеме прибор должен выполнять следующие функции:

1. Снимать биосигнал с пациента
2. Записывать данные в течение длительного времени
3. Шифровать данные для защиты персональных данных
4. Получать информацию о положении пациента в пространстве относительно времени.
5. Передавать записанную информацию для анализа

Для регистрации сигнала использовался 3х-канальный АЦП для кардиографии от фирмы Texas Instruments, который имеет широкий спектр использования в биотехнических системах различного назначения. На рис.2 представлена блок схема работы устройства.

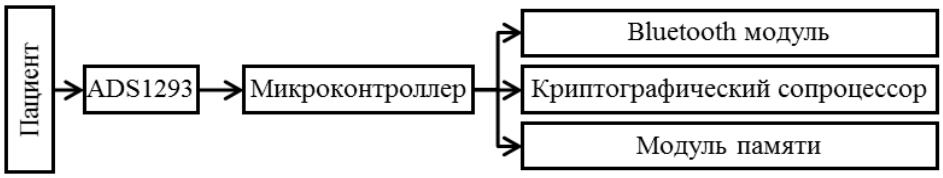


Рис.2 блок схема кардиографа.

Для обеспечения кардиографа следующими функциями была разработана следующая структурная схема, представленная на рис. 3.

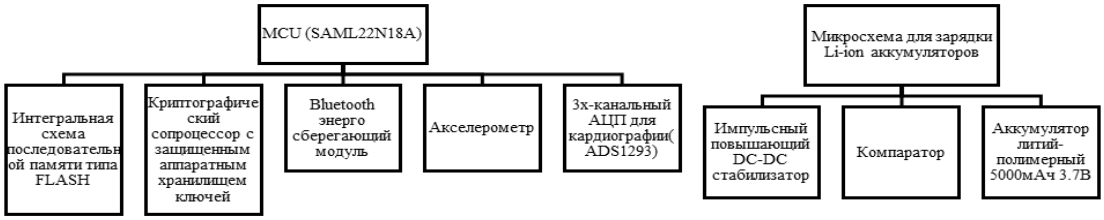


Рис.3 структурная схема кардиографа.

• MCU (SAML22N18A) предназначен для обработки входящих сигналов и управления периферийными модулями.

- 64Mb Интегральная схема последовательной памяти типа FLASH (SST26VF064B) предназначен для записи и хранения полученных данных с АЦП.
- Криптографический сопроцессор с защищенным аппаратным хранилищем ключей (ATECC508A) предназначен для шифрования информации для защиты передаваемых пакетов данных.
- Bluetooth энерго сберегающий модуль (RN4871) предназначен для передачи сигналов при помощи Bluetooth 5.0.
- Акселерометр (BMA490L) предназначен для получения информации о перемещении пациента в пространстве.
- 3х-канальный АЦП для кардиографии(ADS1293) предназначен для обработки биосигнала, полученного с электродов и преобразования в цифровой формат.
- Микросхема для зарядки Li-ion аккумуляторов (MCP73830) предназначен для управления зарядом литий-ионных аккумуляторов и обеспечивающее специальные алгоритмы зарядки для одноэлементных литий-ионных/литий-полимерных батарей для достижения оптимальной емкости и безопасности в кратчайшие сроки зарядки.
- Импульсный повышающий DC-DC стабилизатор (MCP1663) предназначен для стабилизации выходного напряжения.
- Компаратор (MCP65R41) предназначенное для сравнения входящего сигнала.
- Аккумулятор литий-полимерный (Li-Pol) 5000мАч 3.7В, с защитой (LP115181) предназначен для обеспечения питания.

Для возможного создания опытного изделия была разработана принципиальная схема, представленная на рисунках 4 и 5.

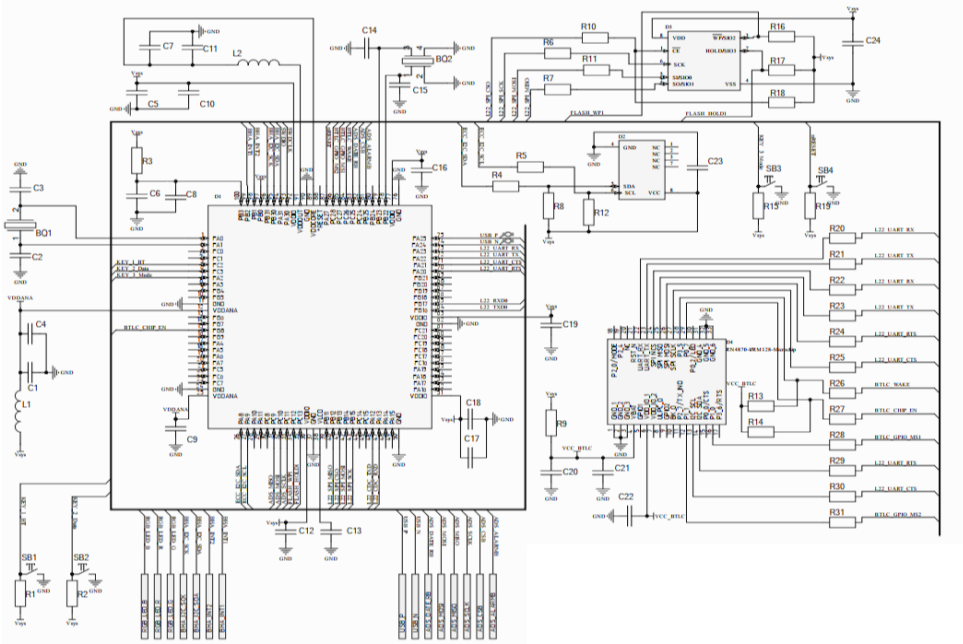


Рис.4 принципиальная схема кардиографа (часть 1).

Алгоритм работы прибора. На тело пациента крепятся датчики съема. После подключения электродов происходит активация устройства, при котором происходит световая индикация, после которой начинается запись биосигнала. После регистрации сигнал поступает на АЦП, в котором происходит обработка сигнала для последующей передачи на микроконтроллер. Микроконтроллер передает сигнал на модуль криптографии для последующей передачи пакетов данных на смартфон при помощи

модуля Bluetooth. Так же вместе с кардиограммой происходит регистрация сигнала с акселерометра, благодаря которому можно анализировать зависимость двигательной активности пациента с получаемым кардиосигналом.

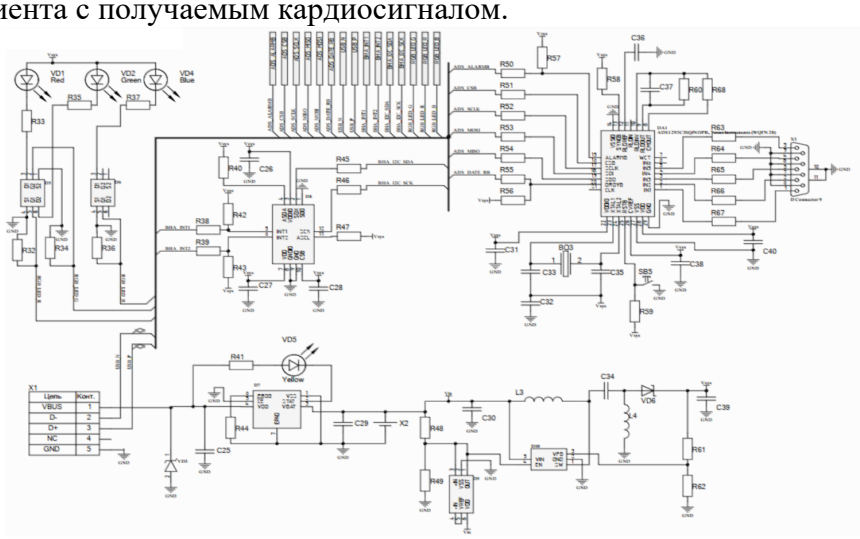


Рис.5 принципиальная схема кардиографа (часть 2).

Список литературы

1. Wikipedia Сердечно-сосудистые заболевания [Электронный ресурс] URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Сердечно-сосудистые_заболевания (Дата обращения: 29.10.2020)
2. ВОЗ Сердечно-сосудистые заболевания [Электронный ресурс] URL: https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/cardiovascular-diseases-(cvds) (Дата обращения: 29.10.2020)
3. ТАСС Эксперт: смертность от болезней сердца с начала года выросла в условиях пандемии на 25% [Электронный ресурс] URL: https://tass.ru/obschestvo/9729851(Дата обращения: 29.10.2020)
5. Microchip [Электронный ресурс] URL: https://www.microchip.com/design-centers/medical/applications/wearable-activity-monitors/design-files-demo-boards/connected-wearable-ecg-demo(Дата обращения: 8.11.2020)
6. Microchip [Электронный ресурс] URL: https://www.microchip.com/wwwproducts/en/ATSAML22N18A (Дата обращения: 18.02.2021)
7. Microchip [Электронный ресурс] URL: https://www.microchip.com/wwwproducts/en/ATECC608A (Дата обращения: 18.02.2021)
8. Microchip [Электронный ресурс] URL: https://www.microchip.com/wwwproducts/en/RN4871 (Дата обращения: 22.02.2021)
9. Microchip [Электронный ресурс] URL: https://www.microchip.com/wwwproducts/en/MCP73830 (Дата обращения: 22.02.2021)
10. Microchip [Электронный ресурс] URL: https://www.microchip.com/wwwproducts/en/MCP1663 (Дата обращения: 22.02.2021)
11. Microchip [Электронный ресурс] URL: https://www.microchip.com/wwwproducts/en/MCP65R41 (Дата обращения: 22.02.2021)
12. Microchip [Электронный ресурс] URL: https://www.microchip.com/wwwproducts/en/SST26VF064B (Дата обращения: 25.02.2021)
13. Texas Instruments [Электронный ресурс] URL: https://www.ti.com/product/ADS1293?keyMatch=ADS1293&tisearch=Search-EN-everything&usecase=GPN#design-development##reference-designs (Дата обращения: 05.03.2021)
14. Bosch sensortec BMA490L [Электронный ресурс] URL: https://www.bosch-sensortec.com/products/motion-sensors/accelerometers/bma490l/#documents (Дата обращения: 05.03.2021)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННОГО ТРАВЛЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Севрюгина Е. А., Семочкин А. И., Мальцев В. С.

МГТУ им. Н.Э. Баумана

Аннотация. В данной статье описаны возможные материалы для изготовления микрофлюидного чипа. Рассмотрен метод получения капиллярной структуры в корпусе. Приведены результаты и параметры эксперимента по плазменному травлению эпоксидной смолы.

Ключевые слова: микрофлюидный чип, эпоксидная смола, плазменное травление, шероховатость.

Введение.

Микрофлюидные чипы (МФЧ) являются сложным техническим устройством, которое требует четко проработанной технологии и правильно подобранных материалов, и оборудования.

Главной частью микрофлюидного чипа является корпус с капиллярной структурой, которая необходима для отделения анализируемых частиц от остальной массы исследуемого образца. Существует несколько методов создания капиллярной структуры: плазменное травление, химическое травления, фотолитография и т.д. В предыдущей работе [1], было выявлено, что больше всего для получения капиллярной структуры, подходит плазменное травление. Несмотря на то, что ионно-лучевая обработка дает лучшие показатели по шероховатости, после нее образец утрачивает свойство прозрачности, что является нежелательным эффектом. Материал корпуса должен быть гидрофобным, обладать диэлектрическими свойствами, иметь химическую стойкость и т.д. Данные свойства присущи нескольким видам материалов: кремний, стекло, полимер. Из всех троих, наиболее подходящим для изготовления МФЧ является полимер, так как он не колкий, как стекло, и намного более простой в изготовлении, нежели кремний.

Подходящими свойствами обладает эпоксидная смола. Одним из главных преимуществ данного материала является то, что изначально он находится в жидком состоянии, что позволяет создать из него чип любой формы. Для того, чтобы смола перешла в твердое состояние, необходимо добавить отвердитель. Таким образом, мы получаем еще одно преимущество – возможность влияния на степень твердости корпуса.

Постановка и проведение эксперимента

Рис. 1. Общий вид установки TRION SIRUS T2

Эксперимент по плазменной обработке проводился на установке TRION SIRUS T2 на кафедре «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н. Э. Баумана, которая

предназначена для очистки и травления в вакууме. Данная установка позволяет контролировать такие параметры как: давление, мощность, температура, концентрация газа и время процесса.

Было проведено 8 экспериментов, варьируя технологическими параметрами, представленными в таблице 1.

Таблица 1

Параметры процесса плазменного травления

№	Давление, Па	Концентрация газа, моль	Мощность, Вт	Время, мин
1	100	250	400	90
2	100	250	400	60
3	0,1	250	400	90
4	0,1	250	400	60
5	100	100	200	90
6	100	100	200	60
7	0,1	100	200	90
8	0,1	100	200	60

Полученные образцы были исследованы на профилометре TR-200. Данный измеритель шероховатости отвечает всем требованиям ГОСТ 19300-86 и занесен в Государственный реестр средств измерений.

Результаты эксперимента

Главным необходимым свойством капилляров МФЧ является гидрофобность. Прямое влияние на нее оказывает параметр шероховатости поверхности материала. Глубина стравленного слоя отвечает за глубину получаемого канала. Оба этих параметра необходимо контролировать для достижения лучших результатов.

Таблица 2

Результаты, полученные в ходе эксперимента

№	Глубина стравленного слоя, мкм	Шероховатость, мкм
1	300	0,060
2	214	0,091
3	282	0,057
4	229	0,078
5	279	0,072
6	156	0,153
7	252	0,068
8	165	0,082

В ходе эксперимента получено восемь образцов со следующими параметрами шероховатости, представленными в таблице 2.

Профилограммы образцов представлены на рисунке 2.

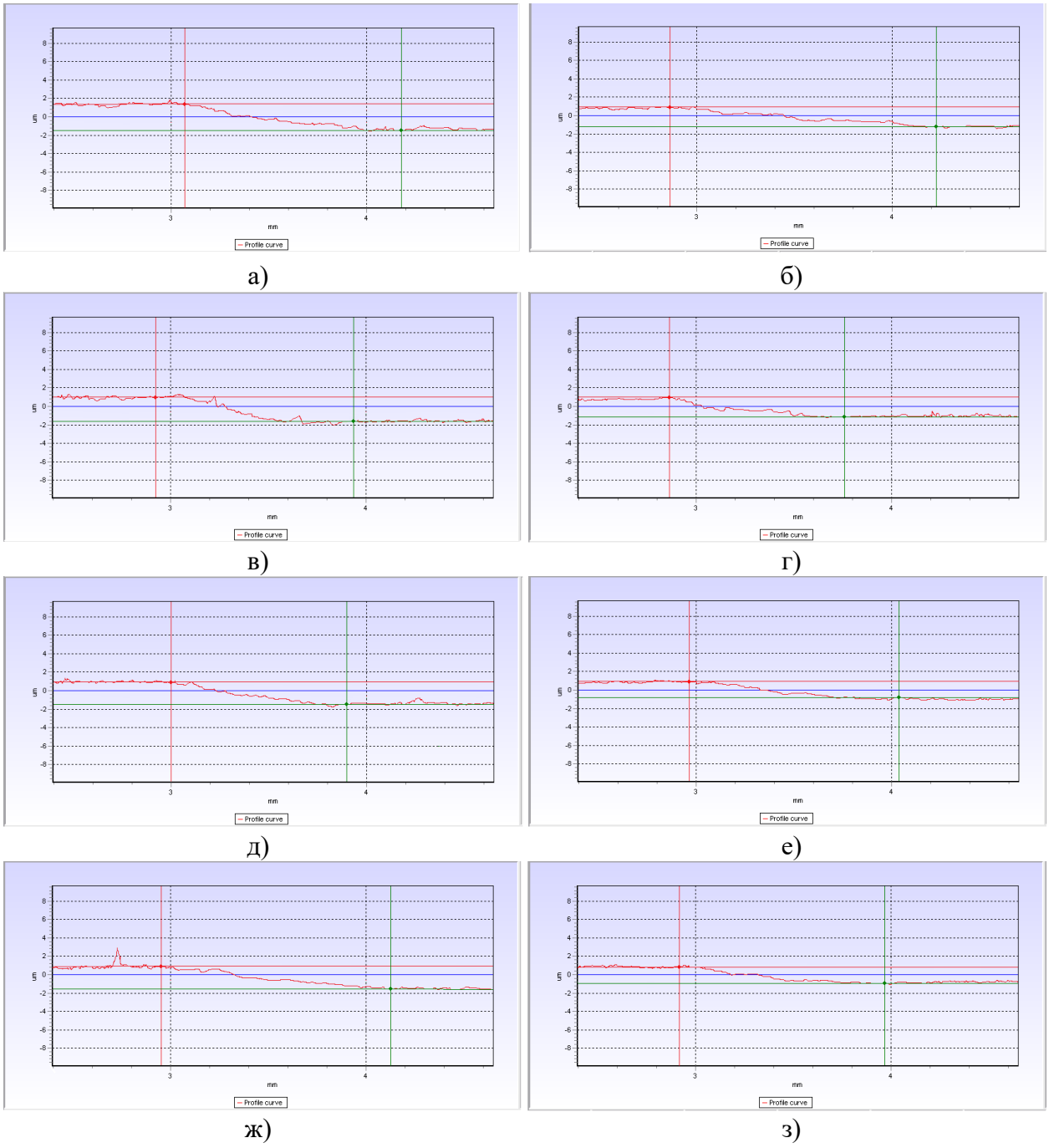


Рис. 2. Профилограммы образцов: а) образец №1; б) образец №2; в) образец №3; г) образец №4; д) образец №5; е) образец №6; ж) образец №7; з) образец №8

На профилограммах видно, что наихудший результат, как по глубине, так и по шероховатости, показал образец №6 (режим: давление – 100 Па; концентрация газа – 100 моль; мощность – 200 Вт; время – 60 мин). Наибольшая величина стравленного слоя достигается на образце №1 (режим: давление – 100 Па; концентрация газа – 250 моль; мощность – 400

Вт; время – 90 мин), а лучшая шероховатость на образце №3 (режим: давление – 0,1 Па; концентрация газа – 250 моль; мощность – 400 Вт; время – 90 мин). Разница выходных значений у обоих образцов сравнительно небольшая, из чего следует, что они, практически, идентичны. Параметры процесса, при которых были получены данные образцы, различаются только величиной рабочего давления.

Исходя из имеющихся результатов, можно сделать вывод, что наибольшее влияние на глубину удаленного слоя и шероховатость оказывает мощность магнетрона и концентрация рабочего газа.

Заключение

В ходе эксперимента по травлению эпоксидной смолы было выявлено, что наибольшее влияние на параметр шероховатости и глубину стравленного слоя оказывают концентрация рабочего газа и мощность магнетрона. Для более точного вывода необходимо построить и оценить математическую модель.

Список литературы

1. Севрюгина Е. А. Мозгова В. К. Плазменная обработка поверхности элементов микрофлюидных чипов // Всероссийская научно-практическая молодежная конференция «Вакуумная, компрессорная техника и пневмоагрегаты». Сборник докладов. – М.: МГТУ, 2020
2. Гильман А. Б. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов / Научно-технический журнал «Прикладная физика», №4, с. 14–22
3. Волков А. В., Рыбаков О. Е., Соловьев В. С. Исследование режимов плазменного травления синтезированных полимеризующихся композиций // Институт систем обработки изображений РАН

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОХИРУРГИЧЕСКОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО АППАРАТА

СМЕТАНИН А.С.

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

Аннотация. Определена причина необходимости разработки российского аналога электрохирургического анализатора. Определены проблемы, связанные с разработкой программного обеспечения для прибора. Разработан программный алгоритм, позволяющий отображать на дисплее измеренные величины входного сигнала.

Ключевые слова: электрохирургия, контроль технического состояния, программный комплекс.

Введение

На сегодняшний день почти все хирургические вмешательства не обходятся без использования технологии электрохирургии высоких частот. Хирургам всего мира приходится решать сложные хирургические задачи, и достижение результативности было бы невозможно без использования аппаратов электрохирургии высоких частот (ЭХВЧ). Электрохирургия высоких частот применяется в таких отраслях медицины, как лапароскопия, торакоскопия, урология, гинекология, проктология, оториноларингология и косметология.

Хирургические вмешательства с использованием электрохирургического аппарата периодически сопровождаются травмами тканей и органов пациента. Частота

лапароскопических электрохирургических повреждений составляет 2-5 на тысячу процедур. К сожалению, Министерство здравоохранения РФ не ведет статистику о возникающих осложнениях после применения ЭХВЧ аппаратов, поэтому пришлось обратиться к зарубежной статистике. По данным журнала GIMT (Gynecology and Minimally Invasive Therapy) в среднем каждый год около 40 тыс. пациентов получают ожоги, но большинство из них остаются незамеченными [1].

Из причин, вызывающих ожоги тканей, можно выделить следующие:

– некорректная работа аппарата;
– нарушение изоляции;
– повреждение активного электрода;
– воспламенение нейтрального электрода;
– нарушение правил эксплуатации.

Под некорректной работой аппарата следует понимать несоответствие характеристик выходного сигнала тем, которые указаны в документации к прибору. Основываясь на данных, приведенных выше, можно сделать вывод о том, что ЭХВЧ аппарат требует регулярной проверки, чтобы обеспечить безопасность пациенту во время хирургического вмешательства. На территории РФ необходимость проведения контроля технического состояния электрохирургических аппаратов подтверждена статьей 96 Федерального закона №323 «Об основах охраны здоровья граждан в РФ» [2] и ГОСТ Р 58451 - 2019 «Изделия медицинские. Обслуживание техническое. Основные положения» [3].

Для контроля технического состояния электрохирургических аппаратов используют электрохирургические анализаторы. Наиболее распространенные модели: QA-ES III и RF303 от компании Fluke Biomedical.

Из недостатков представленных аппаратов можно выделить отсутствие возможности проверки параметров безопасности электродов ЭХВЧ аппаратов, а также труднодоступность для большинства сервисных служб в России. Таким образом, в настоящий момент в рамках политики импортозамещения [4] актуальна разработка российского аналога электрохирургического анализатора для проведения контроля технического состояния.

Целью работы является разработка программного комплекса для регистрации и анализа показателей технического состояния ЭХВЧ аппаратов, позволяющего проводить процедуру контроля в соответствии с требованиями законодательства Российской Федерации.

Проблема разработки программного комплекса для регистрации и анализа выходных параметров электрохирургических аппаратов

При разработке программного комплекса для регистрации и анализа выходных параметров ЭХВЧ аппарата основной сложностью является обеспечение быстродействия без потерь или искажений информации. Также сложность вызывает обеспечение стабильной работы при выполнении множества задач. Исходя из этого, необходимо подобрать микроконтроллер (МК), который имеет подходящую частоту ядра, количество оперативной памяти и Flash-памяти, АЦП нужной разрядности. Но просто подобрать подходящий МК будет недостаточно, для обеспечения правильности выполнения всех операций нужно точно проработать прошивку для него. Например, если прибор будет находится в режиме измерений, то необходимо обеспечить работу в этом режиме без прерываний, а все последующие операции ставить в очередь, создав тем самым лист ожидания.

Разработка программного обеспечения для главного микроконтроллера

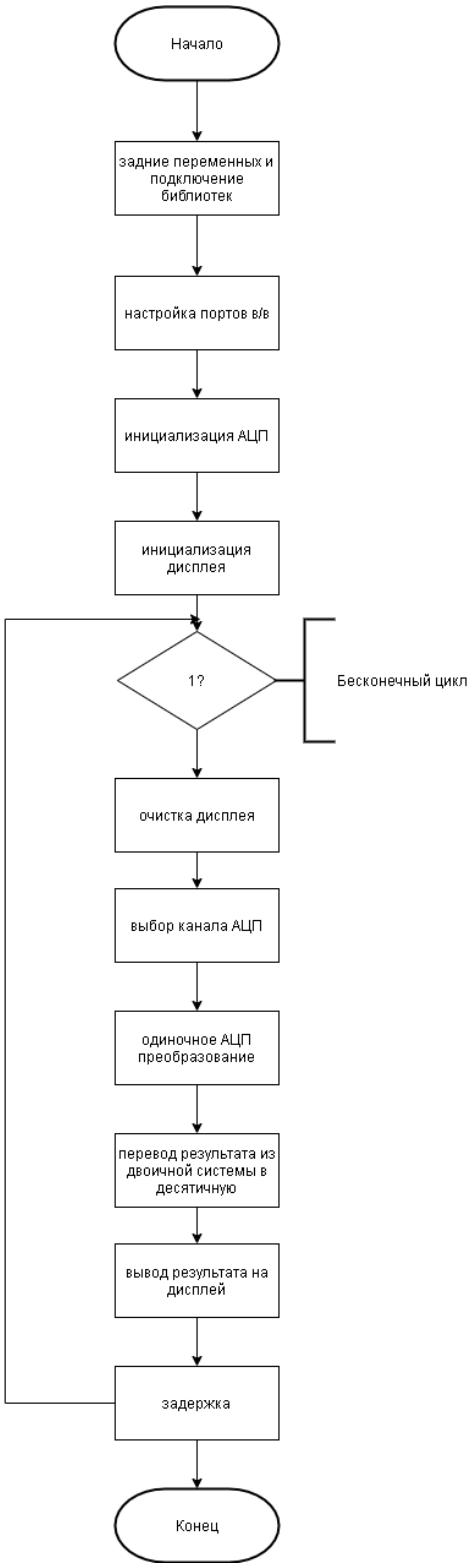


Рис. 1. Алгоритм регистрации и отображения данных на дисплее

При разработке прошивки для управляющего МК необходимо реализовать выполнение следующих задач:

1. Корректная работа в выбранном режиме измерения.

2. Получение данных с измерительной части устройства.
3. Отправка управляющих команд на измерительную часть устройства.
4. Обработка полученных данных.
5. Вывод на дисплей измеренных величин.
6. Запись результатов обработки на внешний носитель.

Планируется организация шести основных режимов работы прибора:

− Измерение действующего значения выходного напряжения;
− Измерение значения выходного тока;
− Измерение пикового значения выходного напряжения;
− Измерение тока утечки;
− Измерение выходной мощности;
− Запись на носитель информации.

Рассмотрим особенности работы прибора, которые необходимо учесть при разработке.

Т.к. у управляющего МК много задач, то необходимо разработать программное обеспечение таким образом, чтобы в дальнейшем прибор мог стабильно работать в требуемых условиях. Это достигается путем упорядочивания действий, чтобы в момент измерения МК не прерывался на другие команды, а ставил из в очередь. Также стоит учесть большое число периферийных устройств, с которыми взаимодействует МК. Поэтому у выбранного микроконтроллера должны быть встроены интерфейсы взаимодействия с этими устройствами, а также у МК должно быть необходимое число выводов для подключения периферии.

На данный момент удалось реализовать вывод на дисплей измеренных величин. Для подключения дисплея к МК и отображения на нем данных, снятых с потенциометра, составлена схема алгоритма на рисунке 1.

Для технической реализации была проведена симуляция в системе автоматизированного проектирования (САПР) Proteus 8. Результат работы программы приведен на рисунке 2.

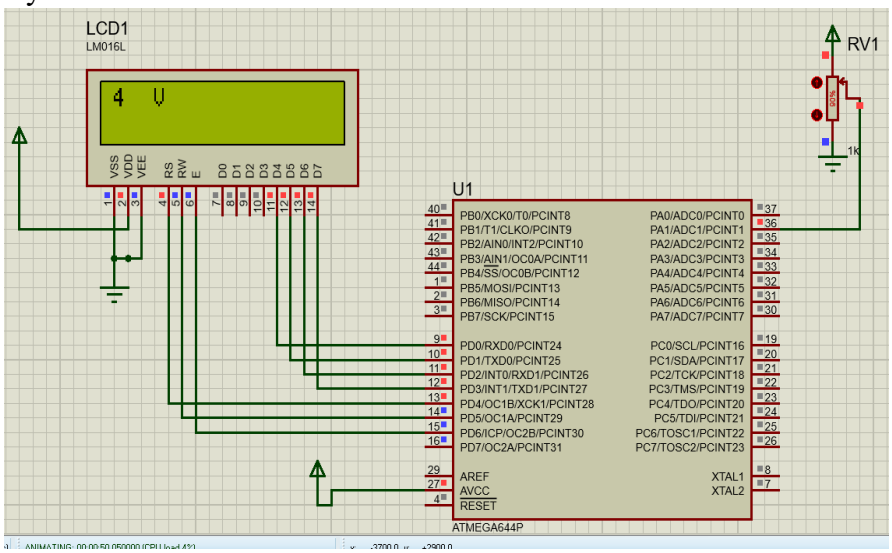


Рис. 2. Результат работы программы при положении движка потенциометра на 90%

Полученные результаты удовлетворяют поставленной задаче – с изменением входного сигнала (в данном случае напряжения на потенциометре) на дисплее отображается измеренное значение.

В дальнейшем планируется разработать алгоритмы для остальных задач микроконтроллера и провести апробацию готового программного обеспечения на реальных моделях электрохирургических аппаратов.

Список литературы

1. Electrosurgical technology: Quintessence of the laparoscopic armamentarium / Deeksha Pandey, Chih-Feng Yen, Chyi-Long Lee, Ming-Ping Wu// Gynecology and Minimally Invasive Therapy. 2014, выпуск 3, номер (№)3, с. 63-66.
2. Федеральный Закон от 21 ноября 2011 г. №323 «Об основах охраны здоровья граждан в РФ». URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_121895/ (дата обращения 29.03.2021).
3. ГОСТ Р 58451-2019 Изделия медицинские. Обслуживание техническое. Основные положения. М.: ИПК Издательство стандартов, 2019.
4. Федеральный закон от 31.12.2017 № 504-ФЗ «О внесении изменений в федеральный закон «О контрактной системе в сфере закупок товаров, работ, услуг для обеспечения государственных и муниципальных нужд». URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_144624/2c1e3551b4209a9fa5 744534f7525ac7430624eb/ (дат обращения 31.03.2021).

ЛИНГВИСТИКА И МЕЖКУЛЬТУРНАЯ КОММУНИКАЦИЯ

ЛИНГВИСТИКА СЕГОДНЯ И ЗАВТРА

ПРЕОБРАЖЕНСКАЯ О.А

канд.филол.наук, доц. кафедры иностранных языков

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

Аннотация. В статье рассматриваются современные научные направления в языкознании. Отмечается высокий уровень междисциплинарности, а также актуальность и практическая значимость результатов лингвистических исследований .

Ключевые слова: социолингвистика, этнопсихолингвистика, лингвокультурология, когнитивная лингвистика, метафора, политкорректность, язык коммуникации в сетях

Расхожее представление о лингвистике как о науке, занимающейся лишь грамматикой, лексикой и изнурительной зубрежкой иностранных слов, науке, которая не может называться подлинной, поскольку в ней не применяются математические методы, ушло в далекое прошлое. Спор шестидесятых годов XX в. о «физиках и лириках» неизвестен нынешнему поколению. Современное языкознание занимается насущными потребностями общества, смыкаясь с самыми разнообразными науками – точными, естественными, социальными и т.д. Такие междисциплинарные понятия, как системность, структура, семиотическая природа языка, включены в учебные программы студентов-лингвистов первого курса.

Практически всем известны такие термины социолингвистики, как языковая ситуация и языковая политика, которые в современном мире провоцируют политические конфликты в бывших странах СССР – в Прибалтике, на Украине, где рекомендации авторитетных международных организаций о многоязычии игнорируются. Подобные тенденции существуют, например, и в Бельгии (но не в столь категорической форме), где часть населения выступает против очевидного доминирования французского языка. Тем не менее, ряд многоязычных стран (Швейцария, Финляндия, Канада) сохраняет исторически сложившиеся традиции. Так, наш ближайший сосед – Суоми – не отказывается от второго государственного языка (шведского), который является родным лишь для шести процентов населения страны.

На стыках лингвистики и генетики благодаря теории изоморфности языкового и генетического кодов Р.Якобсона, возникает новая научная парадигма, исследующая проблему возникновения языка [1]. Предположения о врожденной «данности» естественного языка высказывались и ранее выдающимися лингвистами, но лишь обращение к генетике подтвердило данную гипотезу.

Успешно развиваются междисциплинарные направления - этнопсихолингвистика и лингвокультурология [2], когнитивная лингвистика. Названия новых дисциплин свидетельствуют об изучении таких объектов, как картина мира (научная и наивная) и ее языковое воплощение, взаимодействие языка и культуры, менталитет народа, который эксплицируется в языке, о влиянии языка на восприятие мира (когнитивная лингвистика).

Сейчас уже убедительно доказано, что именно язык структурирует в сознании человека окружающий мир, дает определенную оценку его составляющим; другого инструмента, адекватно выполняющего эту функцию, не существует. Так, русский пространственный код эксплицируется безэквивалентной (однословно непереводимой) лексикой: «простор, даль, ширь» и системно связанными с ним ментальными характеристиками русского национального характера: «лихость», «воля» (как синоним понятия «свобода»), «гулянья» («загулы», но не «прогулки»), но также и «тоска», «наплевательство», «авось» и т.д. Даже соматический (телесный) код, который кажется единым для всех культур, значительно отличается. Так, для русского языка словосочетание «учить наизусть» этимологически связано с устами, а в европейских языках - с сердцем («учить на сердце»). При этом клише «память сердца» в русской языковой картине имеет совершенно другую, метафорическую, семантику. Русский ментальный код, например, «категорически» утверждает доминирование сердца над разумом, что нехарактерно для любого представителя европейской культуры [3].

Для успешной коммуникации исключительно важны исследования, детально трактующие семантику идентичных по экспоненту (плану выражения) слов, лексический фон которых отличается в иных культурах. Высокочастотное слово «друг» в британском английском, его американском варианте и русском языках имеет семантические особенности. Вследствие динамичности американского общества (считается, что каждые пять-семь лет большая часть населения США меняет место жительства), у американца может быть пятьдесят друзей, и человек, с которым он познакомился три часа назад, тоже «друг». Результаты обработки корпуса примеров из произведений Шекспира свидетельствуют о том, что британское представление о дружбе, несмотря на исторические изменения в его семантике, во многом совпадает с русским понятием[4]. Таким образом, межкультурное общение даже при формальном знании языка, но незнании менталитета, культуры, истории обречено на непонимание и даже коммуникативный провал (например, словосочетание «наполеоновские планы» совершенно по-разному трактуется в русском и французском языках, также как упоминание топонима «Бородино»)[5].

Когнитивная лингвистика – одно из самых перспективных направлений современной науки о языке как инструменте экспликации мысли. Так, метафорическое представление о споре как о войне, о времени как о деньгах и др. выражается в европейских языках одинаковыми глаголами, словосочетаниями и т.д. Язык способен также выполнять эвристическую функцию через ассоциативные связи. Показательна метафора - сравнение перестройки в России с самолетом, продолжительность и направление полета которого, аэродром приземления, топливо, команда были заранее неизвестны. В современной науке метафора рассматривается не только как литературный прием, а как инструмент номинации и познания мира [6].

Все активнее в повседневной жизни проявляется такое явление как политкорректность, исключающая дискриминацию человека по расовому, половому, профессиональному признаку, по внешнему виду, физическим недостаткам и т.д. В русском языке появляются переименования, такие как «сотрудник клининговой службы» вместо «уборщица»; «великие люди», «королевские размеры» (реклама магазинов больших размеров одежды) и т.д. Американский вариант политкорректности рекомендует даже домашних животных и домашние растения называть «компаньонами», отказываясь от антропоцентричности окружающего мира [7].

Большое влияние на национальные языки оказывает коммуникация в сетях. Так, во французском языковом пространстве возник и развивается по законам естественного (не

искусственного!) языка КИБЕРЛАНГ – язык общения в сети, в котором доминируют специфические англофранцузские аббревиатуры, называемые ребусами, Характерно,что классический французский язык, объявленный национальным достоянием и регулируемый государственными законами, вынужден проявлять толерантность по отношению к киберлангу, деликатно называя последний «параллельным» языком[8].

Нельзя не упомянуть и такие сферы приложения современной лингвистики, как создание и совершенствование языков для людей с ограниченными возможностями на основе новых технологий. В рамках прикладной лингвистики разработаны конкретные рекомендации номинации различных объектов («нейминг»), а также методики лингвистической экспертизы. Открывая новые горизонты, лингвистика продолжает интенсивно развиваться. Самое актуальное доказательство ее необходимости – наличие при разработке искусственного интеллекта лингвистической составляющей.

Список литературы

1. Мечковская Н.Б. Семиотика: Язык. Природа. Культура: – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 432 с.
2. Красных В.В. Этнопсихолингвистика и лингвокультурология:. – М.: ИТДГК «Гнозис», 2002. – 284 с.
3. Шмелев А.Д. Русская языковая модель мира: Материалы к словарю – М.: Языки славянской культуры, 2002. – 224 с.
4. Вежбицкая Анна. Понимание культур через посредство ключевых слов/Пер. с англ. А.Д.Шмелева. – М.: Языки славянской культуры, 2001. – 288 с.
5. А.Г.Назарян. Почему так говорят по-французски (происхождение и толкование идиоматических выражений). – М. Издательство «Наука», 1998. – 345 с.
6. Лакофф Д., Джонсон М. Метафоры, которыми мы живем: Пер. с англ../ Под ред. и с предисл. А.Н.Баранова. – М.: Едиториал УРСС, 2004. – 256 с.
7. Тер-Минасова С.Г. Язык и межкультурная коммуникация: М.: Слово/Slovo, 2000. – 624 с.
8. A.Dejond. La cyberlangue française. Paris.:La Renaissance du Livre,- 2002.

ДИНАМИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЯЗЫКОВ БЕЗ ГРАММАТИЧЕСКОЙ КАТЕГОРИИ ВРЕМЕНИ И ВЛИЯНИЯ ДАННОЙ СТРУКТУРНОЙ ОСОБЕННОСТИ НА ВОСПРИЯТИЕ ОКРУЖАЮЩЕГО МИРА

Маврин Д.И.

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

Аннотация. Данная статья рассматривает динамику развития различных школ мысли, исследующих концепцию лингвистического релятивизма. Для этого автором рассматриваются работы В. Гумбольдта, Ф. Боаса, Э. Сепира, Б. Уорфа, Э. Малотки и др. Выявляются взаимосвязи и закономерности развития этой идеи, ее основные противники и различия в результатах полевых исследований. Основываясь на полученной информации, автор выделяет будущее направление развития данной концепции.

Ключевые слова: лингвистика, лингвистический релятивизм, антропология, грамматика, психология.

С самого начала 20 века учеными ведется активный спор относительно влияния языка на когнитивные процессы, воззрения и даже восприятие мира людьми. На протяжении десятилетий сформировалось множество школ мысли, варьирующихся во мнении от полной лингвистической относительности до полной лингвистической универсальности. У каждого направления имеется объемная доказательная база, обосновывающая ту или иную степень влияния языка на человеческий разум, однако, несмотря на это, все направления

сосуществуют и приходят к полярно противоположным выводам. Данная статья призвана рассмотреть динамику развития данных идей.

Гипотеза лингвистической относительности утверждает, что язык оказывает существенное влияние на мышление и восприятие. Более строгая формулировка, именуемая “сильной гипотезой лингвистической относительности”, утверждает, что вследствие такого влияния картины мира различных языковых групп оказываются несопоставимыми [3].

Первым ученым, сформулировавшим данную концепцию, является Б.Уорф, в 1930-е годы 20 века изучавший индейское племя хопи. Особенностью языка хопи, как и некоторых других юго-ацтекских языков, является отсутствие категории времени как языковой конструкции. Однако Б. Уорф утверждал, что язык хопи является одним из самых экстремальных примеров: в нем отсутствуют слова, обозначающие время, система деления времени, концепция времени как шкалы пространства (тогда как в европейских языках сочетание пространство-время является установившимся понятием, и часто само время воспринимается как шкала пространства) и грамматические времена [7][8].

На основе данных открытий Б. Уорф предположил, что у народа хопи в целом отсутствует европейское понятие линейного времени. Их время циклично и завязано на ментальной подготовке к ритуалам, событиям и празднествам [14]. Сенсационализировавшись, данная гипотеза на долгое время приобрела название “гипотеза Сепира-Уорфа” (в честь ученого и его наставника). Однако в последние десятилетия многие члены научного сообщества отметили неточность ее названия. Учитель Б.Уорфа — Э. Сепир не являлся соавтором гипотезы и научных трудов о народе хопи; неизвестно также, разделял он взгляды своего ученика или имел другую точку зрения. Более того, сам Б. Уорф не является прародителем идеи о влиянии языка на сознание. Он лишь подкрепил задатки концепции полевыми исследованиями, сформулировав сильную гипотезу или “гипотезу лингвистического детерминизма” [11].

Предшественниками гипотезы лингвистической относительности являлись немецкий географ-натуралист Александр фон Гумбольдт, изучавший специфику языковых реализаций, и его брат Вильгельм фон Гумбольдт, создавший в 19 веке ряд революционных трудов о языке и заложивший основу лингвофилософии, а также американский антрополог Франц Боас, известный как “отец американской антропологии”, написавший “Руководство по языкам американских индейцев” и ряд других немаловажных трудов. Ключевой идеей лингвофилософской концепции В. фон Гумбольдта является тождественность языка народному духу. То есть, в концепции В. фон Гумбольдта внутренняя форма языка является отражением самобытности этнической культуры [1].

Антрополог Ф. Боас был последователем В. фон Гумбольдта и учителем Э. Сепира. Будучи физиком по образованию, он желал понять соотношения субъективного культурно-лингвистического мира с объективной реальностью. Он внес большой вклад в разработку сравнительного антропологического метода и развил идеи Гумбольдта о зависимости структуры языка от особенностей условий, в которых существует народность. Более того, он отвергал популярные в то время концепции дарвинизма и этнологии, утверждавшие, что некоторые народы эволюционно превосходят другие. Прожив около года в экспедиции среди эскимосов, он писал: “Я часто спрашиваю себя, какие преимущества имеет наше “хорошее” общество перед этими “дикарями”? Чем больше я наблюдаю их обычаи, тем больше убеждаюсь в том, что мы не имеем права смотреть на них сверху вниз” [4].

Поскольку Ф. Боас, стоявший у истоков лингвистического релятивизма, был по образованию физиком, эта наука оказала большое влияние и на формирование концепции Б. Уорфом. Как известно, теория относительности Альберта Эйнштейна совершила беспре-

цедентный переворот не только в точных науках, но и в европейской философии и миропонимании. Со времен Ньютоновской механики мир воспринимался как нечто объективное и статичное, существовала даже концепция “заводной вселенной”, сравнивающая мироздание с часовым механизмом. Теория относительности размыла границы доселе четкой научной реальности и дала толчок для развития релятивизма в различных сферах науки и философии [10].

С самого своего появления гипотеза лингвистического детерминизма Б. Уорфа имела множество противников как в академической среде, так и среди обычных людей. Несмотря на параллели с теорией относительности, гипотеза Б. Уорфа, особенно в сильной форме, звучала слишком эзотерически. Релятивистское настроение, заложенное исследованием языка хопи на фоне психоделической революции 60-х, было положено в основу идей движения Нью-Эйдж. Известный писатель Карлос Кастанеда позаимствовал идеи лингвистического детерминизма для создания магического учения, согласно которому вообще вся окружающая реальность определялась только сознанием. Это сильно дискредитировало идеи Б. Уорфа в глазах многих [13] [2].

Окончательной дискредитации гипотезы Б. Уорфа почти на 20 лет послужила книга Экхарта Малотки “Время хопи”, вышедшая в 1983 году. Антрополог Э. Малотки посвятил всю свою карьеру исследованию народа хопи — их языка, культуры, мифологии. Книга была написана в результате полевых исследований ученого, выявивших несколько новых фактов о языке хопи, неизвестных ранее или игнорируемых Б. Уорфом. Так выяснилось, что хотя у хопи очень мало временных конструкций, однако, они все же присутствуют: слова для подсчета времени (“pu’ ason” *потом*, “haak” *временно*), шестнадцатидневный временной цикл вроде нашей недели (“súukop taalat”), пространственные метафоры для обозначения времени (“qa’é, ayaqwat” *дословно: нет, вон там; значит: нет, до этого*), и даже грамматическая категория будущего (“-ni”). Эти данные напрямую не опровергали различие в восприятии времени хопи и европейцами, тем не менее, они послужили весомым аргументом против исследований Б. Уорфа [12].

В исследовании, проведенном Юргеном Боннемейером, рассматривался другой язык без категории времени — язык майя. В этом языке имеется еще меньшее число слов, обозначающих время, чем в языке хопи. Суть эксперимента заключалась в том, что носители различных языков, в том числе языка майя, должны были смотреть ряд видео, слегка отличающихся друг от друга последовательностью событий. Затем другой носитель того же языка, посмотревший лишь одно видео из этого ряда, должен был объяснить, какое именно видео он посмотрел. Выяснилось, что носители всех языков называют правильный вариант с одинаковой точностью [5].

На тот момент уже было давно известно, что на языках, не имеющих грамматического времени, можно говорить о времени. Самым известным примером такого рода является мандаринский китайский язык. В этом языке у глаголов нет времен, но все равно можно говорить о тех или иных событиях, используя обозначающие время слова. Например: 明天我去北京。(Míng tiān wǒ qù běi jīng) дословно переводится как “*Завтра день я уехать Пекин”*. Индейцы майя для обозначения времени используют грамматическую категорию аспекта, выражающую то, как говорящий осмысливает протекание действия во времени, а также порядок и контекст. Хопи же используют грамматические наклонения реалис и ирреалис, говоря о будущем как о чем-то нереальном [9].

С начала 2000-х к теме лингвистического релятивизма был проявлен новый интерес. В ходе исследований были выявлены результаты, подтверждающие слабую гипотезу Б. Уо-

рфа. Как известно, в мандаринском китайском “шкала времени” имеет иное направление, чем в европейских языках. Тогда как традиционно у европейцев прошлое располагается слева, а будущее справа, в китайском прошлое находится наверху (上 shàng), а будущее внизу (下 xià). В ходе эксперимента, проведенного с участием носителей китайского и английского языков, испытуемым нужно было отвечать на простые вопросы после предоставления пространственных подсказок. Оказалось, что носители китайского языка отвечали на вопросы намного быстрее после получения вертикальных подсказок, хотя эксперимент проводился полностью на английском языке [6].

С тех пор в исследованиях влияния языка на восприятия применяется более тонкий подход. Большинство ученых пришло к консенсусу, что на базовом уровне человек воспринимает мир вокруг себя почти одинаково вне зависимости от языка. Имеются лишь различия вроде вертикального и горизонтального времени. Основные отличия в мировосприятии людей возникают на более высоком уровне и связаны с культурными особенностями, традициями и философией.

Такой вывод открывает новое пространство для межкультурных коммуникаций и углубления взаимопонимания между народами, ведь теперь люди точно уверены: как бы сильно ни отличались различные народы и культуры друг от друга, они всегда могут найти общий язык. Картины мира людей на базовом уровне почти не отличаются и уж точно не являются несопоставимыми. А это означает, что для лучшего понимания другого народа необходимо изучить его культуру и язык, и попытки установить дружественный контакт и взаимопонимание не являются бесполезными. Данный вывод открывает лишь больше возможностей для культурного разнообразия общества, а также позволяет изучать все более широкий круг вопросов с различных точек зрения.

Список литературы

1. Гумбольдт В. фон Внутренняя форма языка как отражение самобытности этнической культуры [Электронный ресурс] // Библиотека РГПУ им. Герцена. URL : lib.herzen.spb.ru/text/panchenko_124_396_401.pdf (дата обращения: 01.03.21)
2. Карлос Кастанеда — читать книги онлайн бесплатно [Электронный ресурс] // Carlos-Castaneda.Secretblog. URL : carlos-castaneda.secretblog.ru/reed-online.html (дата обращения: 02.03.21)
3. Куликов Д.К. Гипотеза лингвистической относительности Сепира-Уорфа и её методологическая оценка в работах М.К. Петрова // Политическая концептология. — 2012. — №2. — С.189-199.
4. Методологические положение Франца Боаса и его школы [Электронный ресурс] // КиберЛенинка. URL : cyberleninka.ru/article/n/metodologicheskie-Бpolozheniya-frantsa-boasa-i-ego-shkoly/viewer (дата обращения: 01.03.21)
5. Bohnemeyer J. Event order in language and cognition // Linguistics in the Netherlands. — 2000. — T.17. — C.1-16.
6. Boroditsky L. Does Language Shape Thought?: Mandarin and English Speakers’ Conceptions of Time // Cognitive Psychology. — 2001. — T.43. — C.1-22.
7. Campbell L. American Indian languages: The historical linguistics of Native America // Language in Society. — 2000. — T.29, №1. — C.150-153.
8. Combrie B. Tense // Journal of Linguistics. — 1987. — T.23, №1. — C.226-231.
9. Dahl O. Tense and Aspect Systems. New York: Basil Blackwell Inc, 1985. 213 c.
10. Heynick F. From Einstein to Whorf: Space, time, matter, and reference frames in physical and linguistic relativity // Semiotica. — 1983. — T.45,№1/2. — C.35-64.
11. Kennison S. Introduction to language development. Los Angeles: Sage, 2013. 496 c.
12. Malotki E. Hopi Time. Берлин: Mouton Publishers, 1983, 600 c.
13. Miles B., Perry S. I Want to Take You Higher: The Psychedelic Era 1965-1969. San Francisco: Chronicle Books, 1997, 208 c.
14. Whorf B. An American Indian Model of the Universe // Journal of American Linguistics. — 1950. — T.16, №2. — C. 67-72.

Сборник материалов

IX Научно-практической конференции с международным участием

«НАУКА НАСТОЯЩЕГО И БУДУЩЕГО»

для студентов, аспирантов и молодых ученых

состоявшейся 13-15 мая 2021г.

в г.Санкт-Петербурге

Том I