

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**PROCEEDINGS OF THE  
KABARDINO-BALKARIAN  
STATE UNIVERSITY**

**TOM VII, № 3, 2017**

Учредитель: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ)

Главный редактор **Б.С. КАРАМУРЗОВ**  
Первый зам. главного редактора **А.П. САВИНЦЕВ**  
Зам. главного редактора **Х.Б. ХОКОНОВ**  
Зам. главного редактора **А.А. ШЕБЗУХОВ**  
Зам. главного редактора **Г.Б. ШУСТОВ**  
Зам. главного редактора **М.Х. ШХАНУКОВ-ЛАФИШЕВ**  
Ответственный секретарь **М.Ч. ШОГЕНОВА**

***Редакционная коллегия***

Берлин А.А., Гуфан Ю.М., Заиков Г.Е., Киреев В.В., Кушхов Х.Б., Лучинин В.В., Мазуров В.Д., Махнев А.А., Микитаев А.К., Радченко В.П., Рубаков В.А., Тешев Р.Ш., Фортон В.Е., Хохлов А.Р.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-44485 от 31.03.2011 г.  
Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» 43720.

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

Доступ к рефератам статей журнала осуществляется на сайте научной электронной библиотеки «eLIBRARY.RU» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

**Адрес редакции:** Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова  
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

**Телефоны:** (88662) 722313

**E-mail:** [rio@kbsu.ru](mailto:rio@kbsu.ru), <http://izvestia.kbsu.ru>

© Авторы, 2017

© Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2017

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **B.S. KARAMURZOV**  
The 1<sup>st</sup> Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV**  
Deputy Editor **H.B. KHOKONOV**  
Deputy Editor **A.A. SHEBZUHOV**  
Deputy Editor **G.B. SHUSTOV**  
Deputy Editor **M. H. SHKHANUKOV-LAFISHEV**  
Executive sekretary **M.Ch. SHOGENOVA**

***Editorial board***

Berlin A.A., Gufan Yu.M., Zaikov G.E., Kireev V.V., Kushkhov H.B., Luchinin V.V., Mazurov V.D., Makhnev A.A., Mikitaev A.K., Radchenko V.P., Rubakov V.A., Teshev R.Sh., Fortov V.E., Khokhlov A.R.

Registration certificate PI № FS 77-44485 from 31.03.2011

Subscription index in the catalog «Russian Press» 43720

Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online «eLIBRARY.RU» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

**Editorial address:** Kabardino-Balkarian State University, 360004, Nalchik, Chernyshevsky st., 173

**Phone number:** (88662)722313

**E-mail:** [rio@kbsu.ru](mailto:rio@kbsu.ru), <http://izvestia.kbsu.ru>

© Authors, 2017

© Kabardino-Balkarian State University, 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

### ХИМИЯ

<b>Казанчева Л.А., Мирзоева М.А., Кумышева Ю.А., Кумышева К.А.</b> Экологическая оценка микроэлементного состава грунта малых водоемов .....	5
<b>Кумыков Р.М., Итгиев А.Б., Кабжихов А.А.</b> Новые растворимые термо- и огнестойкие полиимиды на основе диангирида 1,3-бис (3,4-дикарбоксифенил) – 1,1,3,3 тетраметилдисилоксана .....	8
<b>Мирзоева М.А., Казанчева Л.А., Кумышева Ю.А., Кумышева К.А.</b> Водорастворимые полиэлектролиты в процессах очистки сточных вод .....	13
<b>Седелкин В.М., Головин Ю.М., Черкасов Д.М., Лебедева О.А., Потехина Л.Н.</b> Надмолекулярная структура хитозана и хитозановых пленок различной химической модификации .....	17
<b>Седелкин В.М., Черкасов Д.М., Лебедева О.А., Потехина Л.Н.</b> Исследование антибактериальной активности пленок из ацетата хитозана .....	22
<b>Седелкин В.М., Мостовой А.С., Черкасов Д.М., Лебедева О.А., Потехина Л.Н.</b> Ик-спектроскопические характеристики высокомолекулярного крабового хитозана и пленочных материалов на его основе .....	26
<b>Янковская Л.К.</b> Получение исходных данных для моделирования распространения загрязнений в нижней атмосфере при различных режимах стратификации .....	31
<b>Шомахов А.В., Борукаев Т.А.</b> Влияние наполнителей-модификаторов на морфологию и макроскопические характеристики композиционных материалов на основе изопренового эластомера полиэтилена низкой плотности .....	36
<b>Шомахов А.В., Борукаев Т.А., Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р.</b> Влияние слоистого силиката на морфологию и прочность смесей на основе кристаллизующихся полимеров ...	39

### ФИЗИКА

<b>Дышеков А.А.</b> Импульс и энергия электромагнитного поля в неоднородной среде .....	44
<b>Магомедов М.Н.</b> Уравнение состояния нанокристалла с вакансиями и диффундирующими атомами .....	47
<b>Воропаев С.А., Шкинев В.М., Пономарева Е.А., Душенко Н.В.</b> Особенности формирования наночастиц углерода при кавитации .....	54
<b>Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю.</b> Изучение условий для формирования фаз Лавеса в ультратонких биметаллических плёнках .....	58
<b>Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Богатов А.А., Богданов С.С.</b> Изучение механизма и условий коалесценции наночастиц металлов различной геометрии .....	62
<b>Калмыков Р.М., Кармоков А.М., Лосанов Х.Х.</b> Удельная электропроводность и термоЭДС-соединения PbTe с примесями CdSe .....	71

### ЭЛЕКТРОНИКА

<b>Мирошникова И.Н., Мирошников Б.Н., Баринов А.Д., Попов И.А.</b> Использование спектров плотности мощности шума при разработке полупроводниковых фотоприемников .....	75
<b>Попов А.И., Баринов А.Д.</b> Нанопорядоченные материалы твердотельной электроники: формирование и природа областей упорядочения .....	82
<b>Земляков В.Е., Егоркин В.И., Вайнштейн С.Н., Маслевцов А.В., Вахрушев С.Б., Фотиади А.Э., Wurz M.C., Филимонов А.В.</b> Наносекундный передатчик на лазерных диодах с использованием лавинных переключателей .....	87
<b>Бурковский Р.Г., Андроникова Д.А., Бронвальд Ю.А., Князева М.А., Филимонов А.В., Вахрушев С.Б.</b> Анализ низкоэнергетичных компонент колебательного спектра PbHfO <sub>3</sub> в рамках оболочечной модели .....	91
<b>Родионов Ю.А., Смирнов А.Г., Степанов А.А.</b> Анализ основных механизмов, определяющих качество жидкостного травления кремния .....	95
<b>Родионов Ю.А., Смирнов А.Г., Степанов А.А.</b> Особенности химического травления кремния с маской фоторезиста .....	103
<b>Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» .....</b>	109

## CONTENTS

### CHEMISTRY

<b>Kazancheva L.A., Mirzoeva A.A., Kumysheva Ju.A., Kumysheva K.A.</b> Environmental assessment of the microelement composition of the soil small ponds .....	5
<b>Kumikov R.M., Ittiev A.B., Kabzhikhov A.A.</b> New solubility thermo and fire persistent polyimides based diahydrate 1,3dianhydrate 1,3-bis (3,4-dicarboxyphenyl) – 1,1,3,3 tetramethyl-disiloxane .....	8
<b>Mirzoeva A.A., Kazancheva L.A., Kumysheva Yu.A., Kumysheva K.A.</b> Water-soluble polyelectrolytes in the process of cleaning waste water .....	13
<b>Sedelkin V.M., Golovin Yu.M., Cherkasov D.M., Lebedeva O.A., Potekhina L.N.</b> Nadmolecular structure of chitosane and chitosane membranes of various chemical modification .....	17
<b>Sedelkin V.M., Cherkasov D.M., Lebedeva O.A., Potekhina L.N.</b> Investigation of antibacterial activity of membranes from chitosan acetate .....	22
<b>Sedelkin V.M., Mostovoy A.S., Cherkasov D.M., Lebedeva O.A., Potekhina L.N.</b> Ir-spectroscopic characteristics of high-molecular crab cytozane and membranes materials on its basis .....	26
<b>Yankovskaya L.K.</b> Obtaining of initial data for modeling the distribution of pollution in the lower atmosphere at the different states of stratification .....	31
<b>Shomakhov A.V., Borukaev T.A.</b> Influence of filters-modificators on morphology and macroscopic characteristics of composite materials based on izoprene elastomerpolyethylene low density .....	36
<b>Shomakhov A.V., Borukaev T.A., Kushkhov Kh.B., Tlenkopachev M.R.</b> Effect of layered silicate on morphology and strength of mixed matter mixtures on crystallizing polymers .....	39

### PHYSICS

<b>Dyshekov A.A.</b> Impulse and energy of electromagnetic field in inhomogeneous medium .....	44
<b>Magomedov M.N.</b> The state equation of a nanocrystal with vacancies and diffusing atoms .....	47
<b>Voropaev S.A., Shkinev V.M., Ponomareva E.A., Dushenko N.V.</b> Specifics of carbon nanoparticle generation at cavitation .....	54
<b>Myasnichenko V.S., Kolosov A.Yu., Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu.</b> Investigation of the conditions for formation laves's phases of bimetallic ultrathin films .....	58
<b>Kolosov A.Yu., Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., Bogatov A.A., Bogdanov S.S.</b> Study of the mechanism and conditions of coalescence of different shape metal nanoparticles .....	62
<b>Kalmykov R.M., Karmokov A.M., Losanov Kh.Kh.</b> Electrical conductivity and thermoelectric power of compound PbTe with impurities of CdSe .....	71

### ELECTRONICS

<b>Miroshnikova I.N., Miroshnikov B.N., Barinov A.D., Popov I.A.</b> Application of spectral density of the noise power in the development of semiconductor photodetectors .....	75
<b>Popov A.I., Barinov A.D.</b> Nanostructured materials of solid state electronics: the formation and nature of ordering areas .....	82
<b>Zemlyakov V.E., Egorkin V.I., Vainshtein' S.N., Maslevtsov A.V., Vakhrushev S.B., Fotiadi A.E., Wurz M.C., Filimonov A.V.</b> Nanosecond laser diod transmitters utilising avalans drivers .....	87
<b>Burkovsky R.G., Andronikova D.A., Bronwald Yu.A., Kniazeva M.A., Filimonov A.V., Vakhrushev S.B.</b> Shell model analysis of the low-energy lattice dynamics in PbHfO <sub>3</sub> .....	91
<b>Rodionov Yu.A., Smirnov A.G., Stepanov A.A.</b> Analysis of the basic mechanisms determining the quality of liquid drilling of silicon .....	95
<b>Rodionov Yu.A., Smirnov A.G., Stepanov A.A.</b> Special features of chemical drying of silicon with photoresis mask .....	103
<b>The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University» .....</b>	109

---

---

# ХИМИЯ

---

---

УДК 639.31.574.55

## ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ГРУНТА МАЛЫХ ВОДОЕМОВ

Казанчева Л.А., Мирзоева М.А., \*Кумышева Ю.А., Кумышева К.А.

*Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова*

\*[ykumysheva@mail.ru](mailto:ykumysheva@mail.ru)

*Статья посвящена оценке микроэлементного состава грунта малых водоемов.*

*Изучен микроэлементный состав грунта водоемов, что обусловлено их важной физиологической ролью в жизнедеятельности гидробионтов. Установлена зависимость между содержанием микроэлементов и механическим составом грунтов: количество микроэлементов в глинистой фракции (V, IV, III эколого-климатические зоны) в несколько раз больше, чем во фракции гравийных и песчаных почв (I, II эколого-климатические зоны).*

**Ключевые слова:** микроэлементы, компоненты, гидробионты, ферменты, гормоны, экология

## ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF THE MICROELEMENT COMPOSITION OF THE SOIL SMALL PONDS

Kazancheva L.A., Mirzoeva A.A., Kumysheva Ju.A., Kumysheva K.A.

*Kabardino-Balkarian State Agrarian University*

*The article is sanctified to the estimation of microelement composition of soil of small reservoirs. Microelements are the necessary component of natural waters.*

*Microelement composition of soil of small reservoirs is studied in this connection, that conditioned by their important physiological value in the vital functions of aquatic lives. Dependence is set between maintenance of microelements and mechanical composition of soils : amount of microelements in clay fraction (V, IV, III ecological and climatic zones) in several times more than in fraction of gravel and sandy soils (I, II ecological and climatic zones).*

**Keywords:** microelements, of component, aquatic lives, enzymes, hormones, ecology

Изучению состояния микроэлементов в природных водах уделяют особое внимание в связи с их важной физиологической ролью в жизнедеятельности гидробионтов. Микроэлементы являются непременным компонентом природных вод. Его содержание в реках колеблется от единиц до десятков микрограммов в 1 л. Возросший интерес к исследованию содержания этого элемента в естественных водоемах обусловлен не только его физиологической активностью, но и проблемами, возникающими в водоснабжении из-за присутствия его в воде.

Микроэлементы различны по своим физическим и химическим свойствам.

Микроэлементы содержатся в небольших количествах практически повсеместно: в горных породах, почве, растениях и, естественно, в организме человека и животных.

Микроэлементы – химические элементы, входящие в состав организмов в ничтожно малых количествах и необходимые для нормальной жизнедеятельности. Микроэлементы входят в состав ферментов, гормонов, витаминов и других биологически важных веществ, принимающих непосредственное участие в промежуточном обмене веществ, оказывая влияние на основные функции организма (развитие, рост, размножение, кроветворение и др.). Эмпирический опыт не дает прямого ответа на основной вопрос, какие микроэлементы присутствуют в воде и при каких условиях они наиболее рациональны и рентабельны. Возникает настоятельная необходимость совершенствовать теорию влияния микроэлементов на эколого-биологическую продуктивность водоемов. Решение этой

задачи связано с большими трудностями. Наши данные по геохимической экологии об изменчивости биогеохимических пищевых цепей и пороговых концентраций элементов послужат отправным моментом для разработки принципов нового комплексного биогеохимического районирования Кабардино-Балкарской Республики [1].

Нами была проведена серия экспериментов по определению обеспеченности основных звеньев экосистем малых водоемов микроэлементами по эколого-климатическим зонам республики.

Грунты малых водоемов республики пока что мало изучены. Отсутствие кларковых норм для грунтов малых водоемов существенно затрудняет оценку обеспеченности их микроэлементами, а литературные данные по содержанию элементов в почвах носят лишь сравнительный характер. Для эколого-биологического освоения водоемов особенно важно знать обеспеченность микроэлементами верхнего слоя грунта (0–25 см).

Знание состава почв и вод, их свойств и происходящих в них физико-химических и биологических процессов необходимо для понимания происходящих в экосистеме водоема явлений и характера превращения вносимых химикатов.

Почвы малых водоемов состоят из твердой и жидкой фаз, находящихся в тесном и постоянном взаимодействии. По гранулометрическому составу грунты делятся на глину (размер частиц от 0,001 до 0,01 мм), ил (0,01–0,10 мм), песок (0,10–1,00 мм), гравий, гальку, валуны, глыбы.

Элементарный состав донных отложений отражает биогеохимическую ситуацию конкретного субрегиона биосферы, т.е. зависит от состава материнских пород и почв, климата, рельефа местности, свойств воды, жизнедеятельности гидробионтов и других факторов. Поэтому содержание микроэлементов в грунтах различных водоемов Кабардино-Балкарской Республики сильно варьируется (таблица).

Как видно из таблицы, количество микроэлементов в грунтах различных водоемов является величиной переменной, зависящей от ряда факторов, и в первую очередь – от биогеохимической ситуации экосистем водоемов.

Достоверные сезонные различия концентрации всех металлов обнаружены в слоях 0–5 и 15–20 см. Количество микроэлементов в слое грунта 0–25 см увеличивается с апреля по октябрь.

Изучаемые почвы – ложе грунта и прудовый ил (горно-луговые, горно-лесные, черноземные, темнокаштановые и луговые грунтового увлажнения, супесчаные) [2].

Таблица

Распределение микроэлементов в грунтах водоемов по эколого-климатическим зонам, мг/кг

Микро-элементы	Весна	Лето	Осень	Средняя	Весна	Лето	Осень	Средняя
	I зона				II зона			
Железо	21087	27790	28905	25927,3	22080	30905	39090	30691,7
Марганец	290	320	380	330	295	335	406	345,4
Цинк	53,1	88,3	90,5	77,3	53,4	90,7	95,1	79,7
Молибден	15,0	46,6	59,2	40,3	15,1	48,5	64,9	42,8
Вольфрам	14,0	36,9	55,8	35,6	14,1	37,1	56,2	35,8
Никель	21,1	35,9	39,7	32,2	21,9	37,5	40,1	32,2
Медь	20,9	29,8	35,7	28,8	21,2	30,1	36,2	29,2
Кобальт	2,9	4,9	8,7	5,5	3,1	5,7	8,9	5,9
Итого	21504	28352,4	29574,6	26477	22503,8	31489,6	39797,4	31262,7
	III зона				IV зона			
Железо	21090	35890	40950	32643,7	21203	36980	42450	33544
Марганец	306	339	409	351,3	309	340	415	354,7
Цинк	56,9	89,2	96,3	80,8	57,2	94,3	97,5	83,0
Молибден	15,2	49,6	65,4	43,4	15,6	48,7	67,9	44,1
Вольфрам	14,2	37,5	56,7	36,2	14,7	38,9	59,1	32,6
Никель	22,7	37,9	40,8	33,8	24,5	39,7	41,8	35,3
Медь	21,6	30,3	36,5	29,5	21,9	36,4	39,2	32,5
Кобальт	5,0	5,8	8,1	6,3	5,1	6,2	8,4	6,6
Итого	21531,6	36479,3	41662,8	33225	21651	37584,2	43178,9	34132,8
	V зона							
Железо	22332	35078	44309	33906,3				
Марганец	311,1	387,6	490,5	396,4				
Цинк	62,3	85,5	109,1	85,6				
Молибден	18,3	58,1	70,7	64,91				
Вольфрам	15,5	42,3	65,1	40,9				
Никель	28,2	36,7	44,9	36,				
Медь	22,3	37,5	39,5	33,1				
Кобальт	6,7	7,1	9,4	7,7				
Итого	22796,4	35732,8	45138,2	34570,91				

В среднем слое грунта (ложа) малых водоемов 0–25 см, в зависимости от водоснабжения (рек), содержалось различное количество микроэлементов на 1 кг сухого вещества: кобальта 6,5–19,4 (река Малка, приток Баксан), 5,6–8,9 (река Терек, приток Черек), в среднем по V эколого-климатической зоне  $7,7 \pm 0,56$  мг на 1 кг сухого вещества (несмотря на то, что они отнесены по нашей классификации к одной эколого-климатической зоне).

Самые высокие концентрации металлов в грунте малых водоемов в V эколого-климатической зоне. По мере приближения к более высокогорной зоне (I, II, III эколого-климатические зоны) количество микроэлементов постепенно убывает. Такое вертикальное распределение можно объяснить, с одной стороны, миграцией подвижных соединений элементов из горных отложений в воду в равнинной части, с другой – биогенным накоплением валовых количеств микроэлементов в гумусном черноземе (предгорная и равнинная части).

Микроэлементы по степени убывания и концентрации в грунте располагаются так: железо, марганец, цинк, никель, медь, молибден, вольфрам и кобальт. Указанная последовательность характерна как для весеннего, так и для осеннего периода. Отмечена тенденция увеличения аккумуляции металлов грунтами от весны к осени.

По сравнению с «эталонной» провинцией и средними данными по стране грунты изучаемых малых водоемов республики по всем эколого-климатическим зонам весной обеднены кобальтом, марганцем, никелем и цинком. После спуска воды в грунтах малых водоемов сохраняется дефицит кобальта. В грунтах и иловых отложениях кобальт находится в двух- и трехвалентной форме. Хлориды, сульфаты и бикарбонаты двухвалентного кобальта легко мигрируют. При переходе в трехвалентное состояние кобальт характеризуется большой способностью к комплексообразованию с аммиаком, аминами и многими органическими кислотами. Наблюдаемое повышение концентрации некоторых металлов в грунтах осенью обусловлено не только обогащением илов отмирающими организмами, содержащими значительное количество микроэлементов, но, вероятно, и увеличением активности грунтовых вод от весны к осени. Подвижность кобальта растет с подкислением среды, известкование уменьшает подвижность кобальта [3].

Установлена зависимость между содержанием кобальта и механическим составом грунтов: количество кобальта в глинистой фракции (V, IV, III эколого-климатические зоны) в несколько раз больше, чем во фракции гравийных и песчаных почв (I, II эколого-климатические зоны).

Во всех случаях разница достоверна:  $P > 0,999$ .

Рассмотренные материалы позволяют утверждать, что даже в одной эколого-климатической зоне наблюдается элементарная мозаичность грунтов и иловых отложений водоемов, поэтому в теории и практике гидробиологии должны учитываться факторы биогеохимического районирования.

### **Выводы**

1. На основе комплексного исследования установлено, что эколого-биологическими факторами, определяющими гидробиологическую продуктивность малых водоемов, является качество почвы (ложа) и воды.
2. Характерной особенностью экосистемы водоемов является содержание микроэлементов, близкое к ПДК, но чаще немного ниже (на 0,05).
3. Установлена прямая связь между уровнем накопления микроэлементов в грунтах и в воде и их содержанием в трофических звеньях. При недостатке в экосистеме водоема отдельных микроэлементов (особенно в биогеохимических зонах, характеризующихся недостаточностью по одному или нескольким микроэлементам) целесообразно пополнять запасы микроэлементов в экосистеме водоема, внося их в комплексе с основными биогенными элементами.

### **Библиография**

1. Ковальский В.В., Гололобов А.Д. Методы определения микроэлементов в органах и тканях животных, растений и почвах. М.: Колос, 1969. С. 11–30.
2. Казанчев С.Ч., Казанчева Л.А. Характеристика зональных особенностей эколого-гидрохимического режима водоемов КБР. Нальчик, 2003. 162 с.
3. Кожаева Д.К., Казанчев С.Ч., Казанчева Л.А. Гидроэкологическая характеристика Черекского водохранилища // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2010. Т. 3, № 27-1. С. 241–244.
4. Пежева М.Х., Шибзухова З.С., Казанчев С.Ч., Авалишвили Е.Т., Яндиева А.Р. Гидробиологический анализ трофической базы высокогорных озер Приэльбрусья. Современные проблемы науки и образования. 2015. № 6. <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=23920> (Дата обращения: 09.11.2017).

**НОВЫЕ РАСТВОРИМЫЕ ТЕРМО- И ОГНЕСТОЙКИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ  
ДИАНГИДРИДА 1,3-БИС(3,4-ДИКАРБОКСИФЕНИЛ) – 1,1,3,3 ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА**

**\*Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Кабжихов А.А.**

*Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова*

**\*volars1@mail.ru**

*Не описанные ранее растворимые, термо- и огнестойкие полиимиды получены взаимодействием диангидрида 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с ароматическими диаминами, содержащими одновременно атомы хлора в ароматических ядрах; тетраметилдисилоксановые, дихлорэтиленовые и кетонные мостиковые группы между фенильными ядрами. Изучено влияние вводимых в ароматические ядра атомов хлора, тетраметилдисилоксановых, дихлорэтиленовых и карбонильных группировок между фенильными ядрами центральных фрагментов макромолекул на растворимость, термические и прочностные свойства синтезированных полимеров.*

**Ключевые слова:** термодеструкция, катализатор, полиимид, растворимость, термостойкость.

**NEW SOLUBILITY THERMO AND FIRE PERSISTENT POLYIMIDES BASED DIANHYDRATE  
1,3DIANHYDRATE 1,3 - BIS (3,4 - DICARBOXYPHENYL) – 1,1,3,3 TETRAMETHYLDISILOXANE**

**Kumikov R.M., Ittiev A.B., Kabzhikhov A.A.**

*Kabardino-Balkarian State Agrarian University*

*It was not previously described soluble, heat – and fire-resistant polyimide prepared by reacting a dianhydride of 1,3-bis(3,4-dikarboksifenil)-1,1,3,3-tetramethylidisiloxane with aromatic diamine containing both chlorine atoms in the aromatic nuclei; tetramethylidisiloxane, dihaloretilen, ketone and bridging groups between the phenyl nuclei. The effect of the introduced chlorine atoms in the aromatic nucleus, tetramethylidisiloxane, dihaloretilenovyh and carbonyl groups between the phenyl nuclei of the central pieces of the macromolecules on the solubility, thermal and mechanical properties of synthesized polymers.*

**Keywords:** thermal destruction, the catalyst polyimides, solubility, thermal stability.

**Введение**

В ряду ароматических гетероциклических полимеров [1–7] основное место занимают ароматические полиимиды (АПИ), характеризующиеся высокими термическими, механическими и электроизоляционными свойствами [1–4]. Однако большинство известных АПИ не растворяются в органических растворителях, а их температуры размягчения близки к температурам начала интенсивной деструкции, что в комплексе определяет плохую перерабатываемость этих полимеров в изделия.

Получение АПИ с большими «окнами» между температурами размягчения и началом термической деструкции и улучшенной растворимостью без существенного влияния на термические и прочностные характеристики достигается введением гибких «мостиковых» групп [1–3].

В рамках данного исследования была предпринята попытка создания АПИ за счет использования в качестве исходных соединений диангидрида 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, содержащего типичную гибкую «мостиковую» тетраметилдисилоксановую группу, и ароматических диаминов, содержащих дихлорэтиленовые и кетонные фрагменты в сочетании с атомами хлора в ароматических ядрах, в частности 1,1-дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилен, 3,3'-диамино-4,4'-дихлор-бензофенон.

**Экспериментальная часть**

*Синтез мономеров*

Диангидрид 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана был получен согласно работам [4, 5]. Продукт был очищен перекристаллизацией из толуола;  $T_{пл}$  134–135 °С.

1,1-дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилен и 3,3'-диамино-4,4'-дихлорбензофенон были получены в результате постадийных процессов, отдельные стадии которых представлены в работах

[1]. Целевые продукты были очищены перекристаллизацией из метанола с водой;  $T_{пл}$  143–144 °С, 164–166 °С, 106–107 °С соответственно.

*Синтез полимеров*

Синтез полимеров был осуществлен в результате постадийного процесса, включающего: низкотемпературное (20–22 °С) взаимодействие диангида 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с диаминами в среде МП в течение 4–6 часов при суммарной концентрации мономеров ~ 15 вес %, приводящее к образованию поли(*o*-карбоксамидов) (ПКА); последующее нагревание реакционных растворов ПКА, содержащих *o*-дихлорбензол в качестве азеотропобразующего соединения, при 185–195 °С в течение 3–4 часов, приводящее к образованию АПИ.

*Исследование АПИ*

Приведенные вязкости АПИ измеряли для 0,5 %-ных растворов полимеров в МП при 20 °С с применением вискозиметра Оствальда.

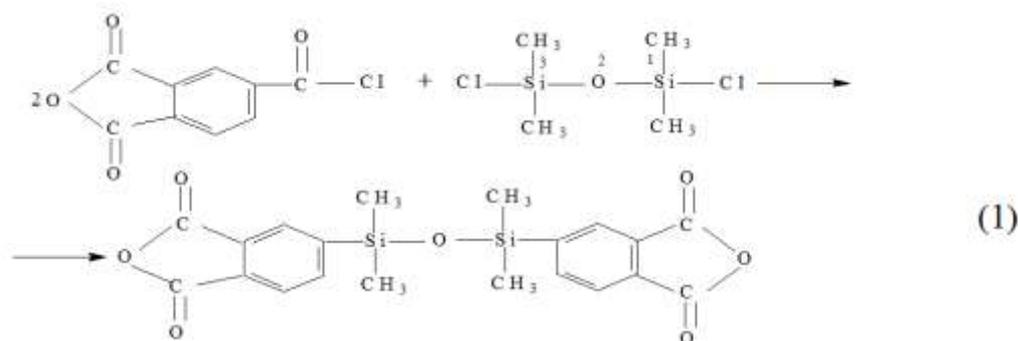
ИК-спектры АПИ записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70 Spectrophotometer с применением пластин KBr толщиной 5–6 мк.

Термостойкость АПИ изучали методом динамического ТГА с использованием термобаланса Seiko Robotic RTG 200. Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин. За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 5 % исходной массы АПИ.

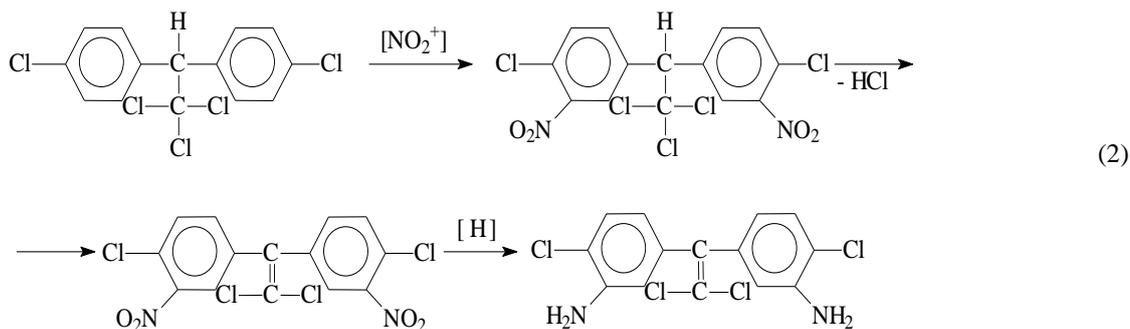
Температуры стеклования АПИ определяли методом ДСК на приборе Seiko Robotic Differential Scanning Calorimeter DSC 6200 C, а температуры размягчения – на приборе Цейтлина.

*Обсуждение результатов*

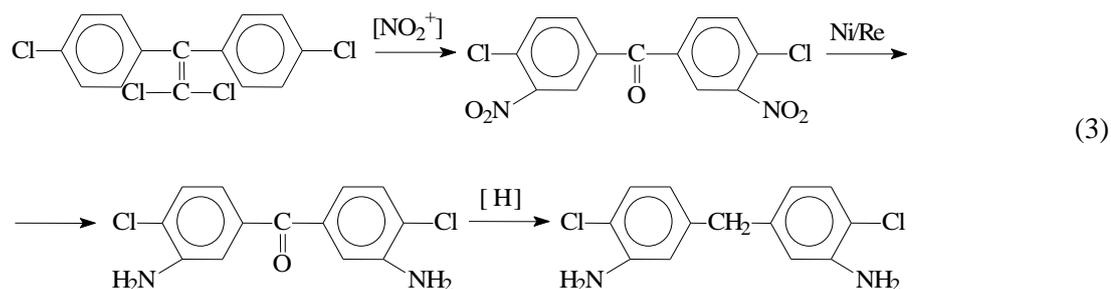
Диангидрид 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана был получен взаимодействием 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с двукратным мольным количеством 4-хлорформил(фталевого ангидрида) [5] в условиях реакции силилирования с декарбонилированием [5], осуществляемым с использованием катализатора, полученного из смеси хлорида бис(бензонитрил)палладия и трифенилфосфина (схема 1):



1,1-дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилен был получен в результате постадийного процесса [1] (схема 2), включающего конденсацию хлорала с двукратным мольным количеством хлорбензола [1]; нитрование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этана [1]; дегидрохлорирование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)этана до 1,1-дихлор-2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)этилена [1]; восстановление последнего до 1,1-дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилена [1];



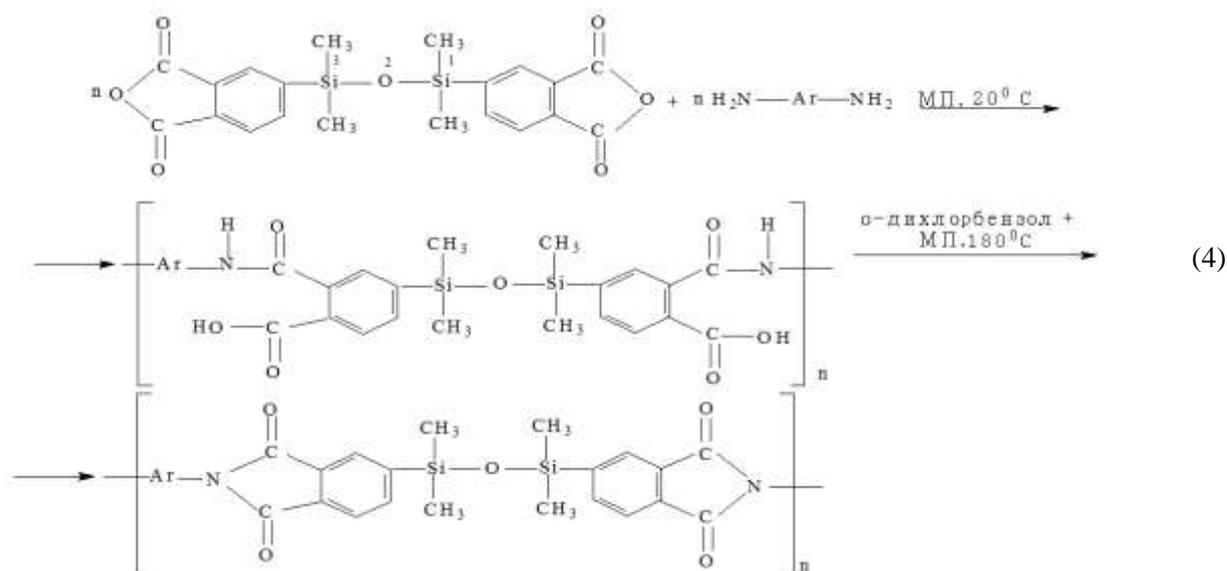
В результате нитрования 1,1-дихлор-2,2-бис(4-хлорфенол)этилена был



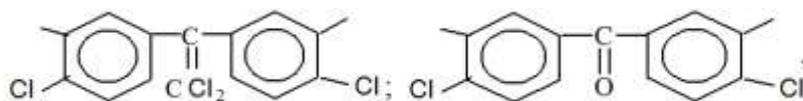
получен 3,3'-динитро-4,4'-дихлорбензофенон, который был восстановлен до 3,3'-диамино-4,4'-дихлорбензофенон [1] (схема 3).

Строение всех полученных полупродуктов и целевых мономеров подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Синтез АПИ был осуществлен взаимодействием диангирида 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с диаминами:



где Ar имеет строение следующего вида:



В качестве метода синтеза АПИ была выбрана двухстадийная реакция в среде МП, включающая образование на первой низкотемпературной стадии ПКА, а на второй высокотемпературной стадии – целевых АПИ [5].

На обеих стадиях реакции протекают гомогенно, приводя к получению полимеров, структуры которых были подтверждены данными ИК-спектрального анализа.

В ИК-спектрах всех синтезированных АПИ содержатся максимумы поглощения в области 3350–3450  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к СО амидных групп [5–7]. В спектрах всех АПИ отсутствуют максимумы поглощения в области 3350–3450  $\text{см}^{-1}$ , но присутствуют максимумы поглощения в областях 1770–1780, 1710–1720, 1370–1380 и 720–730  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие различным фрагментам фталимидных циклов.

Кроме того, в спектрах всех ПКА и АПИ содержатся максимумы поглощения в области 1065–1070  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к группе Si–O–Si, и максимумы поглощения в областях 1320, 1240 и 790  $\text{см}^{-1}$ , характерные для группы Si–CH<sub>3</sub>.

В спектрах всех АПИ отсутствуют максимумы поглощения в области 1740–1780 см<sup>-1</sup> и 3200–3400 см<sup>-1</sup>, характерные для концевых ангидридных и аминогрупп соответственно [5, 6], а также полосы поглощения в области 2500–3300 см<sup>-1</sup>, присущие карбонильным и амидным группам промежуточных пери-карбоксамидов.

Эти данные свидетельствуют о высокой степени циклизации полученных полифталимидов, то есть об отсутствии в макромолекулах полимеров недоциклизованных звеньев.

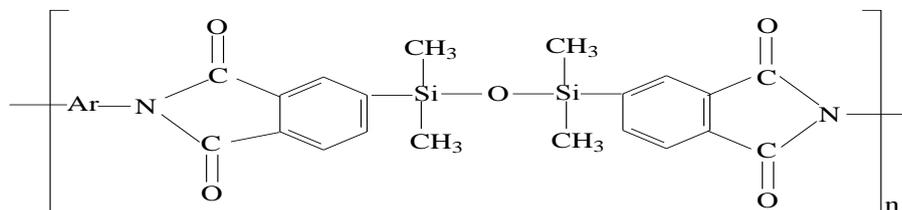
Все синтезированные АПИ хорошо растворяются в полярных апротонных растворителях. Улучшенная растворимость рассматриваемых АПИ по сравнению с традиционными полимерами этого класса связана с повышенной гибкостью рассматриваемых АПИ по сравнению с традиционными, а также с наличием в их макромолекулах тетраметилдисулосановых, дихлорэтиленовых и кетонных групп, способствующих, согласно работам [5], уменьшению межмолекулярного взаимодействия и образованию менее плотной упаковки полимеров.

Приведенные вязкости растворов синтезированных АПИ в МП лежали в пределах 0,54–0,63 дл/г (табл. 1). Сравнительно низкие вязкостные характеристики рассматриваемых АПИ, вероятно, объясняются пониженной нуклеофильностью исходных диаминодихлорариленов, связанной с: электродонорным характером «мостиковых» карбонильной и дихлорэтиленовых группировок; электроноакцепторным характером атомов, находящихся в *o*-положениях к аминогруппам; экранированием аминогрупп хлорными *o*-заместителями.

Температуры размягчения полимеров, согласно данным термомеханического анализа (табл. 1), составляли 250–290 °С. Изучение температур деструкции, осуществленное с применением метода ДТГА, показало, что на воздухе при скорости подъема температуры 10 град/мин синтезированные ПНИ теряли 5 % исходной массы в температурном интервале 495–530 °С (табл. 1), причем АПИ с карбонильными группами были более термостойки, чем с дихлорэтиленовыми группами (на 35 °С), что вероятно, объясняется большим содержанием хлора на условную единицу молекулярной массы.

Таблица 1

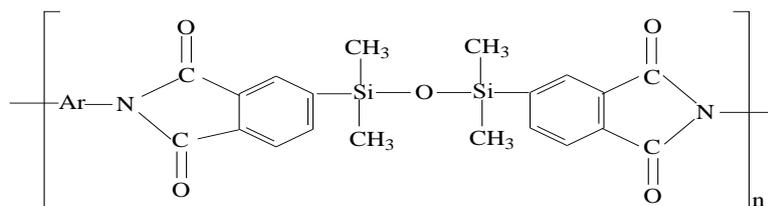
Некоторые характеристики полиимидов общей формулы:



-Ar-	$\eta_{\text{прив.}}$ (МП, 25°С) дл/г	$T_{\text{разм.}}$ , °С (ДСК)	$T$ , °С (ДТГА, воздух, $\Delta T = 10$ град/мин)	КИ, %
	0.54	250	495	58,8
	0.63	290	530	49

Несмотря на невысокие вязкости, все АПИ, приведенные в схеме 4 и табл. 1, образуют из растворов в МП пленки, которые характеризуются умеренными деформационно-прочностными свойствами (табл. 2).

Некоторые характеристики пленок на основе полиимидов общей формулы:



-Ar-	Исходные прочностные характеристики при 25 °С		Прочностные характеристики после термостарения в течение 1000 ч при 250 °С	
	$\delta_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$\delta_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
	130	21	129	18
	123	19	127	21

Прочности на разрыв ( $\delta_p = 123 \div 130$  МПа) и разрывного удлинения ( $\epsilon_p = 21 \div 19$ ). Термостарение пленок на воздухе в течение 1000 ч. при температуре 250 °С не привело к существенной потере прочностных свойств пленок, более того, термостарение пленок, содержащих 1,1-дихлорэтиленовые группировки, приводило к некоторому возрастанию ее разрывной прочности. Величины разрывных удлинений пленок несколько уменьшились в результате термостарения, что может быть связано с процессами «сшивания» полимера, в частности, за счет 1,1-дихлорэтиленовых группировок, а также с отвержением по двойной связи  $>C=CCl_2$ .

Анализ данных по огнестойкости синтезированных полимеров показал, что введение атомов хлора в ароматические ядра приводит к значительно большему увеличению кислородного индекса, нежели использование систем с 1,1-дихлорэтиленовыми группами. Правда, наибольшей огнестойкостью обладают полимеры, содержащие в макромолекуле одновременно объемные атомы хлора и 1,1-дихлорэтиленовые группы. В частности, у полиимида на основе 1,1-дихлор-2,2-бис[(3-амино-4-хлорфенил)] кислородный индекс составил 58,8.

#### Выводы

Введение гибких «мостиковых» групп в сочетании с атомами хлора в ароматических ядрах в полимерную цепь на основе дешевого и доступного сырья – хлорала, делает эти полимеры термо- и огнестойкими, а растворимость в различных органических растворителях повышает их перерабатываемость в изделия.

#### Библиография

1. Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 240 с.
2. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 320 с.
3. Abadie M.J.M., Rusanov A.L. Processable Aromatic Polyimides Based on Non-traditional Raw Materials // *Practical Guide to Polyimides* Shawbury: Rapra. England, 2007. P. 1–12.
4. Котон М.М., Жукова Т.И., Флоринский Ф.С., Киселева Т.М., Лайус Л.А., Сазанов Ю.Н. Ароматические полиимиды на основе диангирида 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенил)диметилсилана // *Высокомолек. соед. Б*, 1980. Т. 22, № 1. С. 43–45.
5. Беломоина Н.М., Bruma M., Damaceanu M.D., Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Новые галогенсодержащие полиимиды на основе 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенил)1,1,3,3-тетраметилди-силоксана // *Высокомолек. соед. А*. 2010. Т. 52, № 4. С. 698–701.
6. Коршак В.В., Русанов А.Л. Фенилзамещенные полигетероарилены // *Успехи химии*. 1983. Т. 52, № 5. С. 1812.
7. Damaceanu M.-D., Bruma M., Ronova A. Effect of Conformational Parameters on Thermal Properties of Some Poly(oxadiazole-naphthylimides // *Iranian Polymer Journal*. 2011. V. 20, № 1. P. 29–40.

## ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Мирзоева М.А., Казанчева Л.А., \*Кумышева Ю.А., Кумышева К.А.

*Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова*

\*[ykumysheva@mail.ru](mailto:ykumysheva@mail.ru)

*В статье освещена проблема очистки сточных и природных вод с применением различных реагентов.*

*Загрязнения воды синтетическими поверхностно-активными веществами придают воде привкусы и запахи, образуют стойкие скопления пены и ухудшают ее биохимические свойства. В связи с этим дана оценка возможности применения синтезированных полиэлектролитов аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты и N-винил-3(5)-метилпиразола и изучено флокулирующее действие полиэлектролитов в процессах очистки промышленных сточных вод.*

**Ключевые слова:** биохимия, коагуляция, флокуляция, сточные воды, минерализация.

## WATER-SOLUBLE POLYELECTROLYTES IN THE PROCESS OF CLEANING WASTE WATER

Mirzoeva A.A., Kazancheva L.A, Kumysheva Yu.A., Kumysheva K.A.

*Kabardino-Balkarian State Agrarian University*

*In this article the problem of cleaning of sewer and natural waters is lighted up with the use of different reagents. Contaminations of water synthetic surface-active substances give water aftertastes and smells, form the proof accumulations of foam and worsen her biochemical properties. In this connection, the estimation of possibility of application of synthesized polyelectrolytes of aminoalkyl ethers of methacrylic acid and N-is given vinyl – 3 (5) – methylpyrazole and it is studied.*

**Keywords:** biochemistry, coagulation, flocculation, waste water, the mineralization.

Охрана окружающей среды от загрязнений является актуальной проблемой современности. В этой связи проблема очистки сточных вод приобретает особо важное значение, так как она тесно связана с охраной водных ресурсов. Большинство способов очистки природных и производственных сточных вод, а также способов уплотнения и обезвоживания осадков различного типа основано на применении реагентов.

В последние годы отмечается загрязнение вод синтетическими поверхностно-активными веществами (СПАВ), которые содержатся в сточных водах некоторых производств. СПАВ придают воде привкусы и запахи, образуют стойкие скопления пены и ухудшают ее биохимические свойства. Уже при небольших концентрациях СПАВ в воде прекращается рост водорослей и другой растительности [1].

Спуск в природные источники теплых вод от различных энергетических установок приводит к интенсификации испарений и сопровождается увеличением минерализации. Одновременно происходит накопление органического вещества с последующим его разложением. Следствием этих процессов является уменьшение содержания в воде растворенного кислорода, что отрицательно сказывается на флоре и фауне [2, 3].

Значительный ущерб водотокам причиняют молевой сплав леса и сбрасывание древесных отходов в виде опилок и коры. Помимо непосредственного повреждения рыб и их нерестилищ бревнами, сучьями и ветками, в воду выделяются смола и другие вредные вещества. Эти продукты медленно разлагаются в воде, поглощая кислород и вызывая гибель рыб и их икры [4, 5].

Для оценки возможности применения синтезированных полиэлектролитов на основе сополимеров аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты и N-винил-3(5)-метилпиразола изучено флокулирующее действие полиэлектролитов в процессах очистки промышленных сточных вод сложного состава, а именно, сточных вод буровых скважин и сточных вод производства древесно-волоконистых плит.

Буровые сточные воды (БСВ) представляют собой многокомпонентную систему, состоящую из бурового раствора и сточных вод, образующихся при очистке оборудования и производственных площадок.

Высокая агрегативная устойчивость БСВ обусловлена малым размером частиц, который для основной массы взвешенных веществ, как видно из данных табл. 1, составляет 10–20 мк.

Таблица 1

Фракционный состав БСВ

Размер фракции, мкм	5–10	10–20	20–30	30–40	40–50
Содержание фракции, % масс	10	81	8,7	0,2	0,1

Основными компонентами сточных вод буровых скважин являются глина, нефтепродукты, барит, выбуренная порода, высокомолекулярные органические вещества – реагенты, которые используются при бурении (метас, гипан), а также поверхностно-активные вещества, такие как карбоксиметилцеллюлоза, сульфанол, дисольван, оксиэтилированные жирные кислоты.

Существующая в настоящее время система сбора и механической очистки БСВ требует огромных площадей – до нескольких тысяч м<sup>2</sup>, загрязняет как поверхностные и грунтовые воды, так и плодородный слой почвы. Вследствие этого земля долгое время остается малопригодной для ведения сельскохозяйственных работ.

Одним из наиболее распространенных методов очистки производственных сточных вод буровых скважин является реагентная коагуляция. В качестве коагулянтов обычно используют сульфат алюминия Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, сульфат железа Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, хлорид железа FeCl<sub>3</sub> [4, 5].

Вместе с тем коагуляционный способ очистки имеет ряд существенных недостатков, к числу которых относятся большие дозы реагентов и связанное с этим изменение рН обрабатываемой воды.

В связи с этим исследована флокулирующая способность синтезированных полиэлектролитов на основе сополимеров аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты и N-винил-3(5)-метилпиридола в процессе очистки сточных вод буровых скважин.

К сточной воде добавляли различные количества 1 %-ного раствора полиэлектролитов и после перемешивания в течение 1 мин. со скоростью n=70 об/мин вода отстаивалась в течение 30 минут.

При введении полиэлектролита в БСВ сразу же наблюдалось образование хлопьев, которые очень быстро укрупнялись и после перемешивания оседали под действием сил тяжести.

Осадок после отстаивания отделяли декантацией.

На рисунке представлены сравнительные данные по очистке БСВ синтезированным полиэлектролитом ДМАЭМ: N-ВМП (0,50; 0,50) – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl; ВА – 112 /поли-ДМАЭМ–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl и ППС /поли-2-метил-5-винилпиридин – (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Из приведенных на рисунке данных видно, что оптимальная доза алкилированного гомополимера ДМАЭМ составляет 300 мг/л.

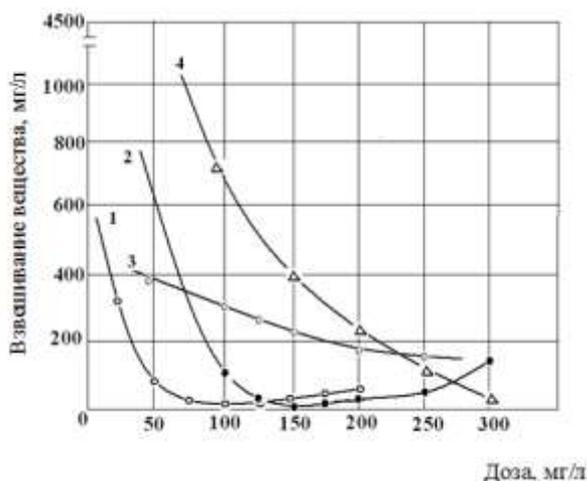


Рисунок. Зависимость содержания взвешенных веществ в осветленной воде от дозы полиэлектролита: 1, 2 – ДМАЭМ: N-ВМП (0,50; 0,50) – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl; 3 – ВА–112 (поли-ДМАЭМ–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl); 4 – ППС (поли-2-метил-5-винилпиридин). Содержание взвешенных веществ в исходной БСВ: 1,3 – 1650 мг/л; 2,4 – 4500 мг/л

Выпускаемый в промышленном масштабе флокулянт катионного типа ППС малоэффективен в этом процессе: при введении полиэлектролита в количестве 250 мг/л остаточное содержание взвешенных веществ составляет 143 мг/л (рисунок).

Наилучшие результаты получены при использовании синтезированного полиэлектролита – практически полная очистка сточной воды (степень очистки 99,9%) наблюдается при дозе 125 мг/л (кривая 2).

Оптимальная доза полиэлектролита при очистке БСВ с содержанием взвешенных веществ 1650 мг/л сокращается до 75 мг/л (кривая 1).

Результаты исследований по очистке БСВ сополимерами АЭМАК–N–ВМП, алкилированными хлористым бензилом, приведены в табл. 1.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что все синтезированные полиэлектролиты обладают высокой флокулирующей способностью, причем оптимальная доза их составляет 125–200 мг/л.

Изучение влияния содержания N-ВМП в полиэлектролите на степень очистки БСВ, результаты которого представлены на рисунке и табл. 1, показало, что с повышением количества N-ВМП в составе сополимеров АЭМАК–N–ВМП от 25 до 50 % мол. Оптимальная доза полиэлектролитов снижается от 200 до 125 мг/л.

Увеличение дозы полиэлектролита выше оптимальной более чем в 1,5–2 раза приводит к некоторому ухудшению процесса очистки, что связано со стабилизацией системы.

Таблица 2

Очистка БСВ полиэлектролитами АЭМАК–N–ВМП–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl

№№	Полиэлектролит			Доза полиэлектролита, мг/л	Остаточное содержание взвешенных веществ, мг/л	Степень очистки, %
	Состав сополимера, моли	Степень алкилирования, %	(η) дл/г в 0,1н NaCl			
1	ДМАЭМ: N-ВМП 0,50:0,50	89,7	1,15	50	499,2	88,9
2				100	27,6	99,4
3				125	5,2	99,9
4				150	12,6	99,7
5				175	17,9	99,6
6				200	5,4	99,9
7				250	34,8	99,2

В табл. 2 представлены результаты исследований по очистке БСВ оптимальными дозами полиэлектролитов. Как видно из таблицы, оптимальные дозы сополимера ДМАЭМ: N-ВМП (0,5 : 0,5), алкилированного CH<sub>3</sub>I или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl, одинаковы и составляют 125 мг/л (ст.очистки 99,9 %).

Несколько менее эффективны сополимеры, алкилированные C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br и C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br – оптимальная доза 175 мг/л.

Очистка БСВ полиэлектролитом ДМАЭМ:N-ВМП (0,50:0,50) – CH<sub>3</sub>I, ст. алк. 96,5 %.

Таблица 3

Содержание взвешенных веществ в исходной воде 4500 мг/л

№№	(η) полиэлектролита, дл/г в 0,1н NaCl	Доза полиэлектролита, мг/л	Остаточное содержание взвешенных веществ, мг/л	Степень очистки
1	0,50	50	814,9	81,9
2		75	383,2	91,5
3		100	200,0	95,8
4		125	43,0	99,0
5		150	4,2	99,9
6		200	7,0	99,8
7	1,43	50	454,8	89,9
8		75	158,0	96,5
9		100	47,4	99,0
10		125	5,2	99,9
11		150	28,6	99,4
12		175	34,3	99,2

В состав сточных вод производства ДВП входят продукты гидротермической деструкции древесины – лигнин, целлюлоза, гемицеллюлоза, а также используемые в производстве плит – альбумин, феноло- и карбаминоформальдегидные смолы, парафин и др. [6].

Очищенная вода, получаемая после обработки сточных вод производства ДВП, и образовавшийся осадок могут быть повторно использованы в технологическом процессе. Первая – в качестве оборотной воды для разбавления древесной массы, а осадок – как добавка в так называемый «ковер» при получении ДВП.

#### **Выводы**

Проведенные исследования показали, что синтезированные водорастворимые полиэлектролиты на основе сополимеров АЭМАК и N-ВМП эффективны в процессах очистки сточных вод буровых скважин и сточных вод производства древесноволокнистых плит.

Их использование позволит отказаться от коагулянтов и нейтрализующих веществ и интенсифицировать процесс очистки сточных вод.

#### **Библиография**

1. Гуков В.М. Методы оценки химико-токсикологического состояния водоемных объектов. М.: Высшая школа, 2001. 215 с.
2. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П. Особенности применения коагулянтов для очистки природных цветных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2008. № 1. С. 9–15.
3. Настенко А.О., Зосуль О.И. Современные коагулянты и флокулянты в очистке природных и сточных вод // Международный студенческий научный вестник. 2015. № 3–4. <http://www.eduherald.ru/ru/article/view?id=14176> (Дата обращения: 09.11.2017).
4. Мирзоева А.А., Казанчева Л.А., Кумышева Ю.А. Факторы, влияющие на скорость деструкции растворимых белков в природных водах // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 6. <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=23985> (Дата обращения: 09.11.2017).
5. Пежева М.Х., Шибзухова З.С., Казанчев С.Ч., Авалишвили Е.Т., Яндиева А.Р. Детрит озер и его использование пресноводной CLADOCERA // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 6. <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=23765> (Дата обращения: 09.11.2017).

## НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ХИТОЗАНА И ХИТОЗАНОВЫХ ПЛЕНОК РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

\*Седелкин В.М., Головин Ю.М., Черкасов Д.М., Лебедева О.А., Потехина Л.Н.

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного  
технического университета им. Ю.А. Гагарина*

\*sedelkinvm@mail.ru

*Приведены результаты исследования аморфно-кристаллических характеристик высокомолекулярного крабового хитозана, средневязкостная молекулярная масса которого составляла 420 кДа, степень деацетилирования 80 мол. %, а также хитозановых пленок, в которых хитозан находится или в солевой, или в основной форме. С использованием экспериментальных дифрактограмм, а также их полнопрофильного расчетного анализа выявлено изменение параметров аморфно-кристаллической структуры хитозана в технологической цепочке: исходное хитозановое сырье – формовочный раствор – пленки из ацетата хитозана – пленки из хитозана в основной форме.*

**Ключевые слова:** хитозан, хитозановые пленки, аморфно-кристаллические характеристики.

## NADMOLECULAR STRUCTURE OF CHITOSANE AND CHITOSANE MEMBRANES OF VARIOUS CHEMICAL MODIFICATION

Sedelkin V.M., Golovin Yu.M., Cherkasov D.M., Lebedeva O.A., Potekhina L.N.

*Engels Technological Institute (branch) Saratov State Technical University*

*The paper presents the results of an investigation of the amorphous-crystalline characteristics of high-molecular crab chitosan, whose viscosity-average molecular weight was 420 kD, the degree of deacetylation of 80 mol. %. As well as chitosan membranes, in which chitosan is found either in salt or in basic form. Using the experimental diffractograms, as well as their full-profile analysis, the parameters of the amorphous-crystalline structure of chitosan in the technological chain were revealed: the initial chitosan raw material – the molding solution – the membranes from the chitosan acetate – the membrane of chitosan in the base form.*

**Keywords:** chitosan, chitosan membranes, amorphous-crystalline characteristics.

Хитозан является полужесткоцепным линейным полимером. Комплекс физико-химических свойств этого полимера обусловлен первичным, вторичным и более высокими уровнями его структурной организации. Регулярность строения и ограниченная подвижность полужестких полимерных цепей хитозана предопределяет возможность их самоупорядочения (кристаллизации), то есть в хитозане может формироваться кристаллическая фаза. Очевидно, что аморфно-кристаллическая (надмолекулярная) структура хитозана будет зависеть от происхождения хитина (из краба, криля, речных рачков, подмора пчел, грибов и т.д.) и технологии получения из хитина хитозана.

Хитозан широко используется для производства различной продукции, в частности, для получения пленок различного функционального назначения (повязки для лечения ожогов и ран, укрывные и упаковочные материалы для пищевых продуктов и т.д.) [1].

Хитозановые пленки изготавливаются путем отливки растворов хитозана на различные твердые подложки (стеклянные, полимерные, тканевые, тефлоновые). При этом хитозан в исходном порошкообразном сырье находится в основной форме, затем при растворении хитозан переходит в солевую форму (тип соли зависит от вида используемого растворителя), которая сохраняется и в свежесформованных пленках. После обработки солевых пленок щелочью хитозан переходит в основную форму, и пленки становятся нерастворимыми в воде.

Очевидно, что аморфно-кристаллическая структура хитозановых пленок, а также их деформационно-прочностные характеристики будут зависеть от структуры исходного хитозана, природы растворителя и условий получения пленок (солевая или основная форма хитозана в них). Поэтому пред-

ставляет значительный научный интерес выявление изменений аморфно-кристаллической структуры в цепочке: хитозановое сырье – формовочный раствор – гелевая отливка из ацетата хитозана (хитозан в солевой форме) – переосажденная в щелочи солевая пленка (хитозан в основной форме).

Для получения хитозановых пленок в данной работе был использован крабовый воздушно-сухой хитозан со средневязкостной молекулярной массой  $M_n=420$  кДа и степенью деацетилирования 80 мол. %.

Для исследования аморфно-кристаллической структуры хитозана и получаемых из него мембран на дифрактометре «ДРОН-3» при углах  $2\theta$  от 2 до  $40^\circ$  с автоматической записью на персональном компьютере в геометрии на отражение применялось излучение  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ). Обеспечение монохроматизации осуществлялось Ni-фильтром.

На рис. 1 приведена дифрактограмма, снятая на таблетированном образце порошкообразного крабового хитозана.

Видно, что дифрактограмма представляет собой аморфное гало, на котором можно выделить один сильный рефлекс с максимумом при угле  $2\theta=19,35^\circ$  и три слабых размытых рефлекса с максимумами при углах  $2\theta$ , равных  $21,77^\circ$ ;  $28,5^\circ$  и  $33,4^\circ$ .

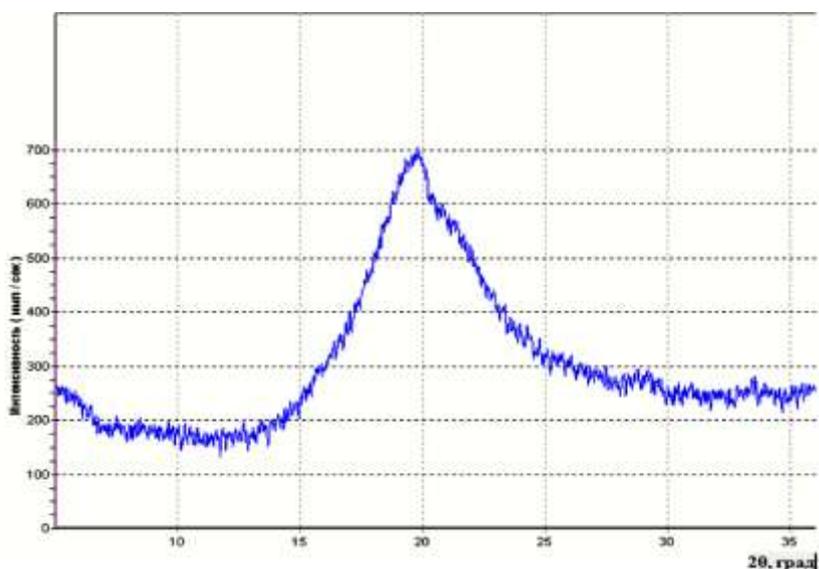


Рис. 1. Дифрактограмма хитозана

На рис. 2 приведена дифрактограмма для воздушно-сухих хитозановых пленок, полученных из 2 %-ных растворов хитозана в 2 %-ном водном растворе уксусной кислоты методом полива на стеклянную подложку.

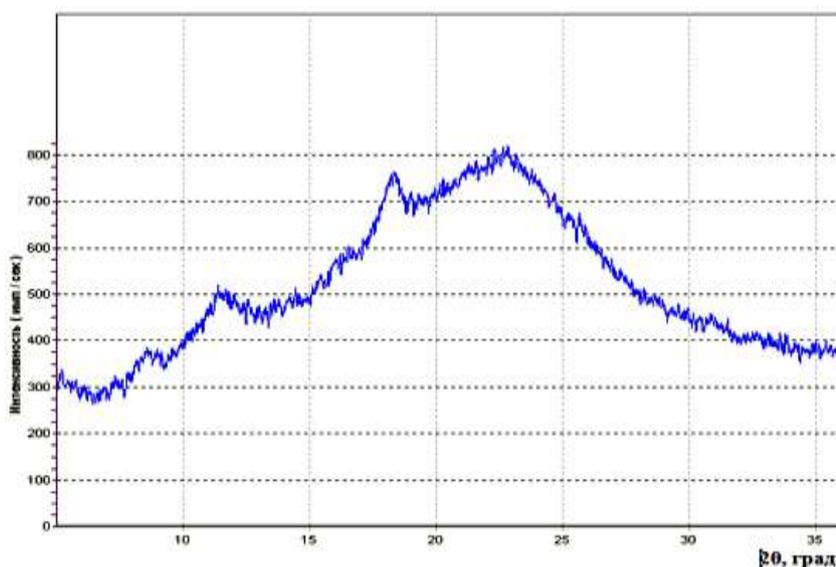


Рис. 2. Дифрактограмма хитозановой пленки в солевой форме

Как видно из рис. 2, для пленок с хитозаном в солевой форме (ацетат хитозана) кривая интенсивности рассеяния рентгеновских лучей содержит четыре достаточно сильных кристаллических рефлекса с максимумами при углах  $2\theta$ , равных  $8,58; 11,56; 18,25$  и  $22,89^\circ$ , и четыре более слабых размытых рефлекса с максимумами при углах  $2\theta$ , равных  $16,19; 20,31; 25,68$  и  $29,9^\circ$ .

На дифрактограмме для пленок, в которых хитозан переведен из солевой формы в основную путем их обработки 10 %-ным водным раствором NaOH в течение 8 часов и последующего промывания водой до нейтральной реакции, также обнаружено четыре достаточно сильных кристаллических рефлекса с максимумами при углах  $2\theta$ , равных  $8,7; 11,43; 18,08$  и  $22,9^\circ$ , и четыре малоинтенсивных размытых рефлекса с максимумами при углах  $2\theta$ , равных  $15,44; 20,34; 25,69$  и  $29,97^\circ$  (см. рис. 3).

Анализ дифрактограммы хитозана показал (см. рис. 1), что она отличается большой угловой полушириной пиков, что свидетельствует о малых размерах содержащихся в хитозане кристаллитов.

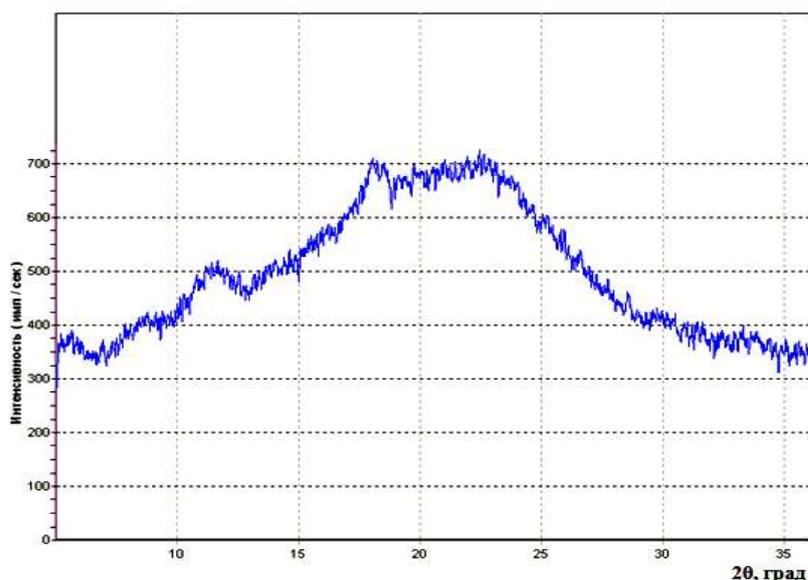


Рис. 3. Дифрактограмма хитозановой пленки в основной форме

Так, расчет размеров кристаллитов, проведенный по классической формуле Дебая – Шеррера [2]:

$$L_{кр} = \lambda \left( \beta \cdot \cos \frac{2\theta}{2} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения, равная  $1,54 \text{ \AA}$ ;  $\beta$  – полуширина пика, град;  $2\theta$  – угол рефлекса (град.), для двух наиболее сильных по интенсивности рефлексов (при  $2\theta=19,35$  и  $21,77^\circ$ ), показал, что эти размеры составляют  $24,2 \text{ \AA}$  (для  $2\theta=19,35^\circ$ ) и  $15,2 \text{ \AA}$  (для  $2\theta=21,77^\circ$ ).

С использованием данных по интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, приведенных на рис. 1, была определена степень кристалличности хитозана, которая количественно характеризует степень упорядоченности полимера. Степень кристалличности  $K$  рассчитывалась с учетом двух указанных рефлексов по формуле:

$$K = \frac{J_{19,35} + J_{21,77}}{\sum_{i=1}^{\infty} J_i(2\theta)} \times 100 \%, \quad (2)$$

где  $J_{19,35}$  – интегральная интенсивность рефлекса с максимумом при  $2\theta=19,35^\circ$ ;  $J_{21,77}$  – интегральная интенсивность рефлекса с максимумом при  $2\theta=21,77^\circ$ ;  $\sum_{i=1}^{\infty} J_i(2\theta)$  – суммарная интегральная интенсивность в области углов рассеяния  $2\theta$  от  $6,5$  до  $35^\circ$ .

Значение степени кристалличности оказалось равным  $50 \%$ .

Структура свежеформованных пленок, в которых хитозан находится в виде соли, сильно отличается от структуры исходного хитозана. На дифрактограмме солевых пленок (см. рис. 2) по сравнению с дифрактограммой хитозана (см. рис. 1) зафиксировано не четыре, а восемь кристаллических рефлексов. При этом параметры рефлексов (углы максимумов  $2\theta$ , полуширина пика  $\beta$ , межплоскост-

ное расстояние  $d$ ) для хитозана и солевых пленок не совпадают. Это свидетельствует о том, что при набухании с последующим растворением порошка хитозана в смеси уксусной кислоты и воды происходит не только изменение химической формы хитозана (появление ацетата хитозана, содержащего катионы  $\text{NH}_3^+$  и анионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), но и перестройка аморфно-кристаллической структуры полимера.

Физико-химия происходящих при этом явлений изучена еще недостаточно. Однако механизм перестройки аморфно-кристаллической структуры в цепочке: исходный хитозан, его набухание и растворение, а затем формование из раствора свежей (солевой) пленки нам представляется следующим.

По технологическому регламенту перед растворением порошкообразного хитозана в растворителе производится его набухание в дистиллированной воде. При набухании в  $\text{H}_2\text{O}$  водные кластеры вначале проникают между элементами надмолекулярной структуры (отдельными кристаллитами, аморфными образованиями-доменами), вызывая межструктурное набухание.

Затем вода проникает внутрь элементов надмолекулярной структуры – в свободные объемы аморфных областей и кристаллитов, которые даже в самых плотноупакованных полимерных кристаллах занимают до 20 % их реального объема.

Проникая в кристаллы и аморфные домены, вода раздвигает отдельные макромолекулы, вступает с ними в водородные связи и вызывает их структурные, в том числе и конформационные изменения (внутриструктурное набухание). Процесс меж- и внутриструктурного набухания будет сопровождаться не только увеличением массы и объема полимера, но и изменением его аморфно-кристаллической структуры.

После полноценного набухания порошкообразного хитозана в воде до гелеобразного состояния в него небольшими порциями добавляется уксусная или другая одноосновная кислота, и получаемая смесь энергично перемешивается, что позволяет ускорить растворение полимера и повысить однородность распределения компонент раствора по его объему.

На третьей стадии приготовления раствора хитозана его целесообразно выдерживать (подвергать «созреванию») в течение 24 часов при комнатной температуре.

Так как окончательное растворение хитозана осуществляется путем сольватации растворителем отдельных функциональных групп полимера с протеканием реакций диссоциации и образованием соли (ацетата хитозана), включающей ионы  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , то в растворе должна происходить «разборка» аморфно-кристаллической структуры исходного хитозана и последующее формирование («сборка») надмолекулярной структуры хитозана новой (солевой) формы в получаемой пленке.

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что на дифрактограмме для пленок с хитозаном в солевой форме появились новые кристаллические рефлексы, которые не наблюдаются на кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для исходного хитозана в основной форме. Это свидетельствует о том, что во время растворения хитозана и последующего перевода раствора в солевую пленку происходит коренная перестройка аморфно-кристаллической структуры полимерной матрицы с формированием новых закристаллизованных областей.

Сравнение дифрактограмм для пленок с хитозаном в солевой и основной формах (см. рис. 2 и 3) позволяет проследить за изменением их аморфно-кристаллической структуры. Анализ экспериментальных кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей показал, что в образцах пленок обоих типов присутствуют две фазы: кристаллическая и аморфная. Поэтому для определения количественного соотношения этих фаз и основных параметров структуры находящегося в пленках хитозана был проведен полнопрофильный расчетный анализ (ППА) кривых интенсивности рассеяния для обоих образцов в области углов  $2\theta$  от  $6,5$  до  $35^\circ$ , результаты которого приведены в таблице.

Межплоскостные расстояния для всех выделенных рефлексов рассчитывались по уравнению У. Брэгга [2]:

$$d = \lambda(2 \sin \nu)^{-1}, \quad (3)$$

где  $\nu$  – угол между отражающей плоскостью и дифракционным рентгеновским пучком лучей (угол Брэгга), град.

Размеры кристаллитов  $L_{кр}$ , т.е. области когерентного рассеяния (ОКР), вычислялись по формуле (1).

Результаты расчетов показали, что степень кристалличности солевых пленок составляет 14,0 %, а основных пленок – 17,3 %.

Таким образом, в процессе растворения хитозана в водноуксуснокислотном растворителе и последующего формования из раствора солевых и основных пленок степень кристалличности исходного хитозана снизилась с 50 % до 14,0 % (солевая форма ХТЗ) и до 17,3 % (основная форма ХТЗ).

Расчетные значения параметров структуры хитозановых пленок

Параметры структуры	Пленки с солевой формой хитозана							
	Расчетный угол $2\theta$ , град	8,6	11,6	16,2	18,3	20,3	22,9	25,7
Интегральная интенсивность, имп/с	22,2	538,6	12,16	340	1400	2023,5	1106,6	241
Полуширина пика $\beta$ , град.	0,36	2,51	5,15	1,32	4,37	4,32	4,68	4,15
Межплоскостное расстояния $d$ , Å	10,35	7,71	5,51	4,86	4,38	3,89	3,47	2,89
Величина кристаллитов $L_{кр}$ , Å	24,56	32,9	16,29	33,8	19,39	19,70	18,10	21,0
	Пленки с основной формой хитозана							
Расчетный угол $2\theta$ , град	8,7	11,4	15,4	18,1	20,3	22,9	25,7	29,9
Интегральная интенсивность, имп/с	20,66	353,8	914,8	618,0	1024	1414,1	699,4	19,70
Полуширина пика $\beta$ , град.	0,49	2,19	4,72	2,32	3,67	4,02	4,06	0,72
Межплоскостное расстояния $d$ , Å	10,28	7,75	5,75	4,91	4,37	3,88	3,47	2,98
Величина кристаллитов $L_{кр}$ , Å	18,1	38,1	17,88	37,1	23,0	21,10	21,0	14,5

Это падение кристалличности (аморфизацию) хитозана можно объяснить тем, что фазоинверсионное образование пленок протекает значительно быстрее, чем формирование в них кристаллических областей. За время формования пленок (72 часа) кристаллиты не успевают полностью сформироваться и вырасти из имеющихся в растворе зародышей.

Кристаллизации хитозана в пленках также препятствует быстрое падение их влажности (с 90 % в начальный момент формования до 45 % через 24 часа сушки отливки), приводящее к снижению подвижности сегментов макромолекул и скорости кристаллизации.

Большая полуширина кристаллических рефлексов на дифрактограммах пленок обоих типов свидетельствует о малых размерах входящих в их структуру кристаллитов. Приведенные в таблице результаты расчетов показали, что размеры кристаллитов для солевых пленок составляют (18–34) Å, а для основных пленок – (14–38) Å.

Полученные значения  $L_{кр}$  говорят о том, что кристаллическая фаза хитозана в солевых и основных пленках имеет микрокристаллитную структуру и состоит из первичных, не сформировавшихся полностью кристаллов. Для сравнения можно отметить, что размеры «вызревших» полимерных кристаллов составляют ( $10^2$ – $10^6$ ) Å [3].

### Библиография

1. Гальбрайт Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 1. С. 51–56.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Наука, 1961. 549 с.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ  
АКТИВНОСТИ ПЛЕНОК ИЗ АЦЕТАТА ХИТОЗАНА**

**\*Седелкин В.М., Черкасов Д.М., Лебедева О.А., Потехина Л.Н.**

*Энгельсский технологический институт (филиал)  
Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина*

**\*sedelkinvm@mail.ru**

*Приведены результаты исследования бактерицидных свойств пленок из высокомолекулярного хитозана солевой модификации (пленок из ацетата хитозана) в отношении грамотрицательных бактерий *E.coli*. Установлено, что грамотрицательные бактерии проявляют высокую чувствительность к пленкам из ацетата высокомолекулярного хитозана как к биоцидным препаратам. Минимальная концентрация высокомолекулярного хитозана со степенью деацетилирования 80 мол. % в формовочном растворе, приводящая к подавлению видимого роста *E.coli*, составляет 0,03 масс. %.*

**Ключевые слова:** пленки из хитозана солевой модификации, бактерицидные свойства.

**INVESTIGATION OF ANTIBACTERIAL ACTIVITY  
OF MEMBRANES FROM CHITOSAN ACETATE**

**Sedelkin V.M., Cherkasov D.M., Lebedeva O.A., Potekhina L.N.**

*Engels Technological Institute (branch) Saratov State Technical University*

*The results of a study of bactericidal properties of membranes from high molecular weight chitosan salt modification (membranes from chitosan acetate) against gram-negative *E. coli* bacteria are presented. It is established that gram-negative bacteria show high sensitivity to membranes from acetate of high-molecular chitosan, as to biocidal preparations. The minimum concentration of high molecular weight chitosan with a degree of deacetylation of 80 mol% in the molding solution, leading to the suppression of visible growth of *E.coli*, is 0.03 mas. %.*

**Keywords:** membranes from chitosan of saline modification, bactericidal properties.

Хитозан, получаемый из сложного полисахарида хитина путем частичного или полного его деацетилирования, является перспективным сырьем для изготовления бактерицидных пленочных материалов.

Привлекательность хитозана связана с тем, что благодаря наличию в нем большого числа полярноактивных функциональных групп он сравнительно легко поддается физико-химической модификации, обладает хорошей сбалансированностью гидрофильных и гидрофобных свойств, позволяет изготавливать формовочные растворы в достаточно большом числе недорогих растворителей, имеет высокие пленкообразующие свойства.

Кроме того, хитозан в определенных условиях может оказывать ингибирующее антимикробное действие, что еще больше повышает его привлекательность в качестве сырья для изготовления пленочной продукции.

Бактерицидная активность хитозана и изделий на его основе зависит от большого числа факторов: химической формы, молекулярной массы, степени деацетилирования, концентрации полимера в формовочном растворе, вида микроорганизма и др.

В настоящее время считается, что бактерицидная активность хитозана обусловлена в основном воздействием положительно заряженных свободных аминогрупп  $NH_3^+$ , появляющихся в средах с кислыми значениями рН, на отрицательно заряженные поверхностные структуры клеток микроорганизмов, что приводит к нарушению нормального обмена клетками с окружающей средой и ингибированию их развития.

При проникновении макромолекул и надмолекулярных структур хитозана внутрь микроорганизмов возможно также взаимодействие этих структур с различными компонентами цитоплазматического содержимого клеток микроорганизмов, приводящее к их гибели.

Таким образом, хитозан, в отличие от классических бактерицидных веществ, не имеет единственной мишени для своего действия, а его антибактериальный эффект является совокупностью нескольких возможных механизмов, складывающихся в сложный процесс, который приводит в конечном итоге к гибели клеток патогенных микроорганизмов.

Важным условием для определения бактерицидной активности хитозана и изделий на его основе является наличие надежных физико-химических характеристик полимера и подробной методологии проведения биологических экспериментов.

В данной работе приведены результаты исследования бактерицидной активности пленок из хитозана солевой модификации (из ацетата хитозана) по отношению к грамотрицательным бактериям *E.coli*.

Пленки формовали из водноуксуснокислотных растворов хитозана различной концентрации. В опытах был использован хитозан, полученный из крабового хитина химическим (щелочным) методом. Средневязкостная молекулярная масса хитозана  $M_n = 420$  кДа, степень деацетилирования СД=80 мол. %.

Для исследования бактерицидной активности пленок был использован диско-диффузионный метод (ДДМ). Благодаря технической доступности, гибкости и низкой стоимости тестирования ДДМ является наиболее распространенным методом определения чувствительности микроорганизмов к биоцидным препаратам.

При определении чувствительности методом ДДМ на поверхность чашки Петри наносили агар, который являлся питательной средой для микроорганизмов. Затем на поверхность агара методом газонного посева (с помощью шпателя) наносили суспензию тестируемого микроорганизма. После этого на газон помещали дисковые образцы хитозановых пленок.

Диффузия хитозана в слой агара с посеянными микроорганизмами приводит к формированию зоны подавления роста исследуемого микроорганизма вокруг дисковых пленочных образцов. Результат учитывался по величине диаметра зоны подавления роста микроорганизмов вокруг диска, измеренного в миллиметрах, так, как это показано на рис. 1.



Рис. 1. Интерпретация диско-диффузионного метода нанесения хитозанового диска на среду

Степень чувствительности бактериальной культуры к хитозану оценивалась после измерения диаметров стерильных зон согласно таблице.

Таблица

Степень чувствительности к образцу по зонам подавления роста

Диаметр зоны подавления роста, мм	Степень чувствительности
0	Устойчивый
1–15	Малоустойчивый
16–25	Чувствительный
Более 25	Высокочувствительный

На рис. 2 приведены результаты исследования чувствительности бактерий *E.coli* к пленкам, изготовленным из водноуксуснокислотных растворов с концентрацией хитозана 2 и 4 мас. %.

Результаты опытов показали, что грамотрицательные бактерии проявляют высокую чувствительность к пленкам, изготовленным из высокомолекулярного крабового хитозана солевой модификации.



Рис. 2. Зоны подавления роста *E.coli* при концентрациях раствора хитозана 2 мас. % и 4 мас. %

Для определения бактерицидной активности солевых хитозановых пленок был использован также метод серийных разведений, позволяющий оценить минимальную подавляющую бактерицидную концентрацию хитозана в испытуемом образце.

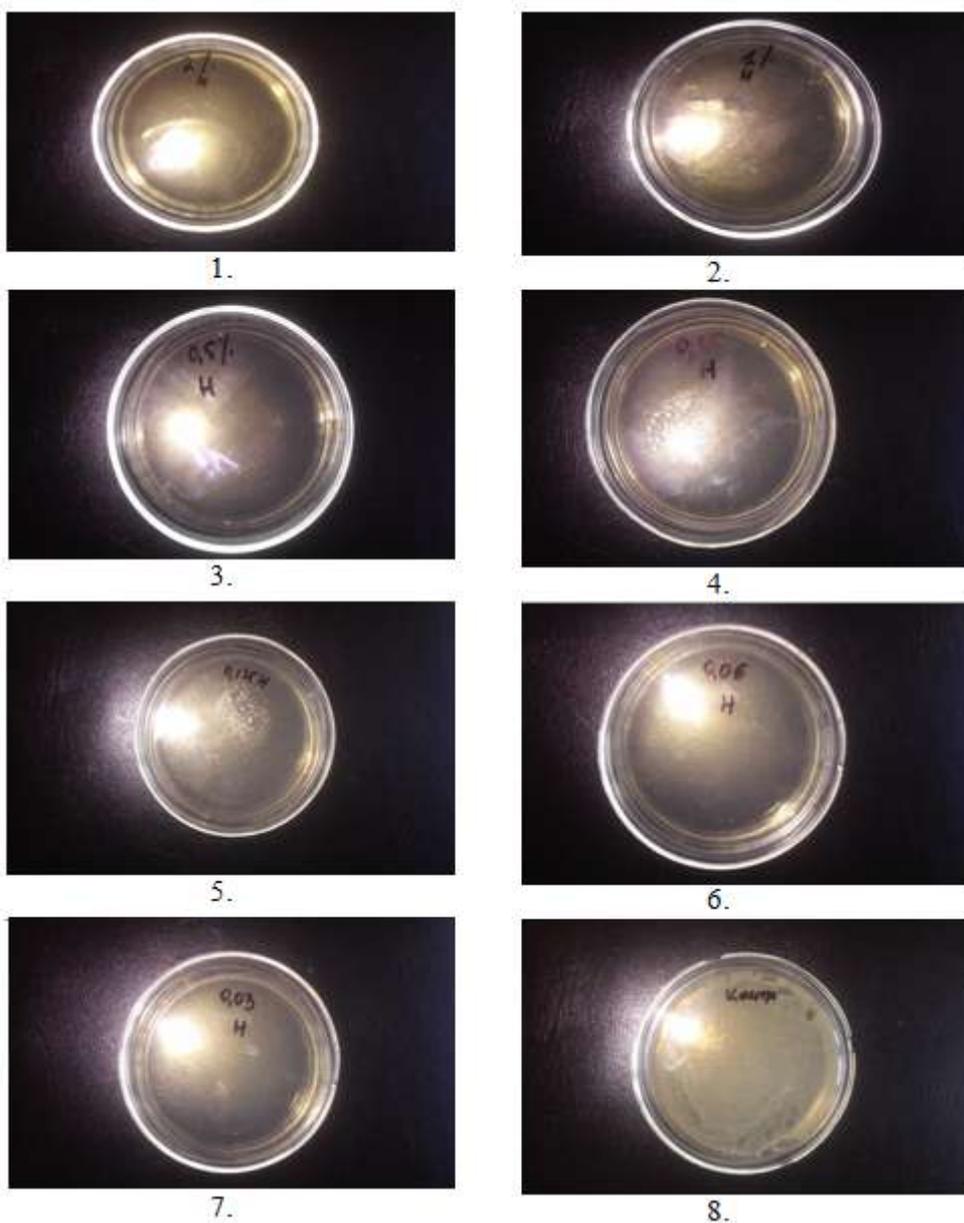


Рис. 3. Бактерицидная активность хитозана при концентрации раствора:  
1) 2,0 %; 2) 1,0 %; 3) 0,5 %; 4) 0,25 %; 5) 0,125 %; 6) 0,06 %; 7) 0,03 %; 8) контроль

При постановке опытов с использованием метода серийных разведений хитозана в агаре необходимо проводить контроль роста культуры на чашке Петри с питательной средой, не содержащей антибактериальных препаратов. Важнейшим требованием контроля качества является высеив использованной для инокуляции суспензии на плотную неселективную среду для подтверждения чистоты культуры.

В наших опытах каждая партия тестируемых штаммов сопровождалась внутренним контролем качества исследования с использованием соответствующих контрольных (референтных) штаммов.

Результаты исследований с использованием метода серийных разведений приведены на рис. 3. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что минимальная концентрация высокомолекулярного хитозана в формовочном растворе, подавляющая видимый рост *E.coli*, составляет 0,03 %.

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО КРАБОВОГО ХИТОЗАНА И ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

\*Седелкин В.М., Мостовой А.С., Черкасов Д.М., Лебедева О.А., Потехина Л.Н.

*Энгельсский технологический институт (филиал)*

*Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина*

\*sedelkinvm@mail.ru

*Приведены ИК-спектрограммы для хитозана и пленок, состоящих из хитозана в солевой и в основной химической форме. С использованием полученных экспериментальных данных дана интерпретация и показаны особенности химической, стерической и надмолекулярной структуры полимера и изготовленных из него пленок.*

**Ключевые слова:** хитозан, хитозановые пленки, ИК-спектроскопические характеристики.

## IR-SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS OF HIGH-MOLECULAR CRAB CYTOZANE AND MEMBRANES MATERIALS ON ITS BASIS

Sedelkin V.M., Mostovoy A.S., Cherkasov D.M., Lebedeva O.A., Potekhina L.N.

*Engels Technological Institute (branch) Saratov State Technical University*

*IR spectrograms for chitosan and membranes consisting of chitosan in saline and in basic chemical form are given. Using the obtained experimental data, the interpretation and features of the chemical, steric and supramolecular structure of the polymer and membranes made of it are given.*

**Keywords:** chitosan, chitosan membranes, IR spectroscopic characteristics.

Полезную информацию о структуре хитозана и хитозановых пленок могут дать результаты их исследования методом ИК-спектроскопии.

В данной работе для регистрации ИК-спектров поглощения изучаемых объектов использовался спектрометр «IRTracer-100» фирмы Shimadzu (Япония), позволяющий реализовать метод ИК-Фурье-спектроскопии.

В опытах был использован крабовый хитозан со средневязкостной молекулярной массой  $M_n = 420$  кДа и степенью деацетилирования СД = 80 мол. %.

Для исследования ИК-спектров поглощения хитозана из его порошка прессовались таблетки толщиной 1 мм, содержащие 2 мг ХТЗ и 200 мг бромистого калия КВг. ИК-спектры поглощения хитозановых пленок снимались на образцах, вырезаемых из экспериментальных пленок с хитозаном в солевой и основной форме. Пленки отливались в чашку Петри из водноуксуснокислотных растворов хитозана, в которых  $C_{ХТЗ} = 2$  масс. %, а  $C_{УК} = 2$  масс. %. Испарение растворителя и отверждение пленок с хитозаном в С-форме осуществлялось в комнатных условиях при температуре  $20 \pm 2$  °С в течение 72 часов.

Перевод хитозановых пленок из солевой (уксуснокислой) формы в основную форму осуществлялся путем погружения высушенных солевых пленок вместе с подложкой в 10 %-ный водный раствор NaOH на 8 часов. Затем пленки промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции (рН=7), высушивали до постоянной массы, используя во избежание коробления образца их закрепление на круглом контуре.

Исследования проводились в области спектра с  $\nu = 370 - 4500$  см<sup>-1</sup>.

На рис. 1 приведен ИК-спектр пропускания таблетированного образца нативного крабового хитозана. Для расшифровки спектра и отнесения колебательных полос функциональных групп хитозана были использованы корреляционные таблицы, имеющиеся в работах [1–3].

Анализ полученных результатов показал, что в ИК-спектре хитозана присутствуют полосы поглощения, характерные для полисахаридов, но отражающие специфику химического, стерического и надмолекулярного строения хитозана.

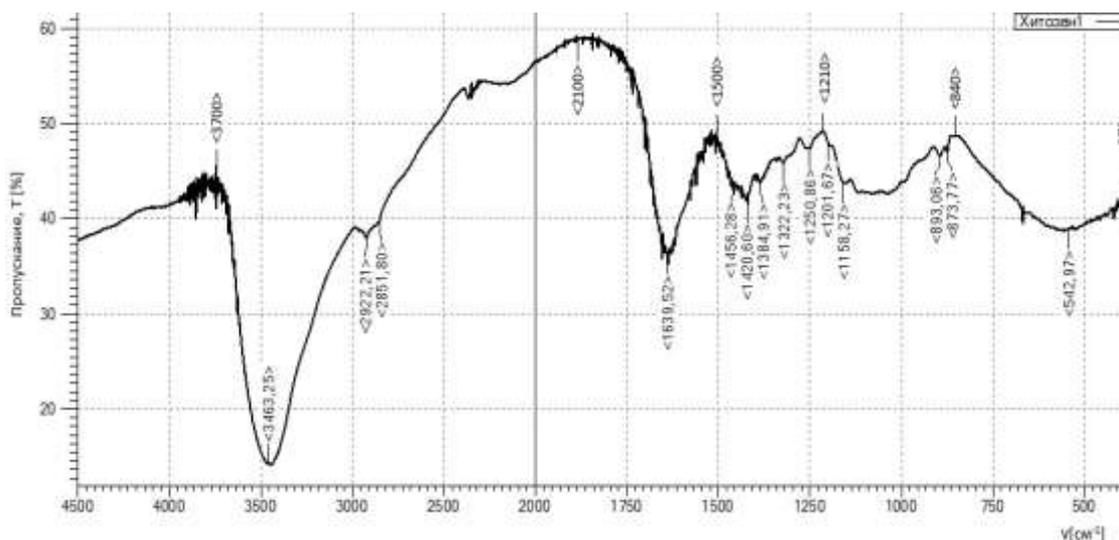


Рис. 1. ИК-спектр пропускания нативного хитозана

Наиболее сильные области полос ИК-поглощения по интенсивности и площади под их контуром наблюдались в диапазонах частот:  $\nu=3700\text{--}2100$ ,  $2100\text{--}1500$ ,  $1500\text{--}1210$ ,  $1210\text{--}840$ ,  $840\text{--}370\text{ см}^{-1}$ .

Самая интенсивная и широкая область полос поглощения в диапазоне частот  $3700\text{--}2100\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $\nu=3463,25\text{ см}^{-1}$  связана с валентными колебаниями гидроксильных ОН-групп, на которые накладываются валентные колебания аминогрупп  $\text{NH}_2$ .

Положение, ширина и высокая интенсивность полос этой области спектра свидетельствуют о высокой концентрации ОН и  $\text{NH}_2$ -групп в хитозане, а также о существовании межмолекулярных водородных связей, образующихся с участием этих функциональных групп.

В этом же диапазоне частот имеют место колебания молекул адсорбционной воды, которая в количестве 10 масс. % содержалась в составе воздушно-сухого хитозана. В частотном диапазоне  $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  молекулы воды на 100 % поглощают инфракрасные лучи, что вносит весомый вклад в параметры рассматриваемой области полос ИК-поглощения хитозана.

На частотах  $\nu=3265$  и  $3100\text{ см}^{-1}$  лежат также полосы валентных колебаний аминогрупп. На частотах  $\nu=2922,21$  и  $2851,80\text{ см}^{-1}$  проявляются полосы, соответствующие валентным колебаниям СН-связей (антисимметричные колебания метиленовых групп на частоте  $2922,21\text{ см}^{-1}$  и симметричные колебания метиленовых групп на частоте  $2851,80\text{ см}^{-1}$ ).

Полосы поглощения в диапазоне частот  $\nu=2100\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $\nu=1639,52\text{ см}^{-1}$  также в значительной степени связаны с симметричными деформационными колебаниями аминогрупп  $\text{NH}_2$  (диапазон  $\nu=1670\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ ) и с плоскими деформационными колебаниями ОН-групп (диапазон  $\nu=1680\text{--}1540\text{ см}^{-1}$ ). Вклад в данную область ИК-поглощения также вносит присутствующая в хитозане адсорбционная вода, которая имеет высокую поглощательную способность в диапазоне частот  $\nu=1750\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ .

В этом же диапазоне частот находятся полосы поглощения, характерные для остатков ацетильной группы ( $-\text{C}=\text{O}$ ), которые расположены на частотах  $\nu=1742$  и  $1650\text{ см}^{-1}$ .

Заметная, но менее сильная область полос поглощения с диапазоном частот  $\nu=1500\text{--}1210\text{ см}^{-1}$  с максимумом интенсивности при  $\nu=1420,60\text{ см}^{-1}$  связана с деформационными колебаниями ОН-групп ( $\nu=1430\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ ), деформационными колебаниями  $\text{CH}_2$ -групп ( $\nu=1456,28\text{ см}^{-1}$ ), а также с валентными колебаниями молекул воды ( $\nu=1470\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ ).

В данной области спектра присутствует ряд слабых полос поглощения. Так, полосы с  $\nu=1384,91$  и  $1322,23\text{ см}^{-1}$  связаны с деформационными колебаниями  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ -групп соответственно. Полоса с  $\nu=1250,86\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям остатков ацетильной группы ( $-\text{C}=\text{O}$ ).

Средняя по интенсивности, но достаточно большая по площади под огибающим контуром полос ИК-поглощения область зафиксирована в диапазоне частот  $\nu=1210\text{--}840\text{ см}^{-1}$ . Расшифровка спектра показала, что в этом диапазоне находятся полосы, соответствующие валентным колебаниям связи (С–О–О) ( $\nu=1160\text{--}1090\text{ см}^{-1}$ ), связи (С–N–) ( $\nu=1130\text{--}1088\text{ см}^{-1}$ ) и (С–С)-связей скелета макромолекул хитозана ( $\nu=1042\text{ см}^{-1}$ ). Этот диапазон частот содержит также полосу поглощения с  $\nu=893\text{ см}^{-1}$ , которая относится к деформационным колебаниям группы (C<sub>1</sub>–H) в  $\beta$ -сахарах и полосу с  $\nu=873,77\text{ см}^{-1}$ , которая индуцирована пульсационными колебаниями пиранозного кольца в  $\beta$ -сахарах.

Еще одна весьма интенсивная и значительная по площади под огибающим контуром полос ИК-поглощения область имеет место на спектрограмме хитозана в диапазоне частот  $\nu=840\text{--}370\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $\nu=542,97\text{ см}^{-1}$ . Этот диапазон ИК-поглощения связан в основном с высокой поглощающей способностью молекул находящейся в хитозане воды, которая водородными связями взаимодействует с макромолекулами хитозана.

Спектры ИК-поглощения таблетированного порошкообразного хитозана характеризуют структуру полимера до его растворения и формования из растворов пленок. При растворении хитозана в водноуксуснокислотном растворителе полимер переходит из основной в солевую форму (в ацетат хитозана).

Анализ состава свежесформированных хитозановых пленок в С-форме показал, что они содержат (по массе) 66,2 % хитозана, 27,1 % уксусной кислоты и 6,7 % воды. Мольное соотношение уксусная кислота/хитозан составляет 1,10. При этом начальное соотношение уксусной кислоты и хитозана в формовочном растворе составляло 2,75. Поэтому можно утверждать, что в пленках, сформованных из водноуксуснокислотных растворов хитозана, УК связана в основном с аминогруппами хитозана солевыми связями.

За счет протонирования макромолекул хитозана в составе мембран с ацетатом хитозана появляется большое количество положительно заряженных аминогрупп  $\text{NH}_3^+$ , а также ионизированных  $\text{COOH}$ -групп.

На рис. 2 приведена ИК-спектрограмма для пленок, в которых хитозан находится в солевой форме (в виде ацетата хитозана).

Как и для порошкообразного нативного хитозана, в спектре поглощения (пропускания) солевых хитозановых пленок можно выделить пять областей полос в диапазонах частот  $\nu=3700\text{--}1850$ ;  $1850\text{--}1450$ ;  $1450\text{--}1225$ ;  $1225\text{--}850$ ;  $850\text{--}370\text{ см}^{-1}$ .

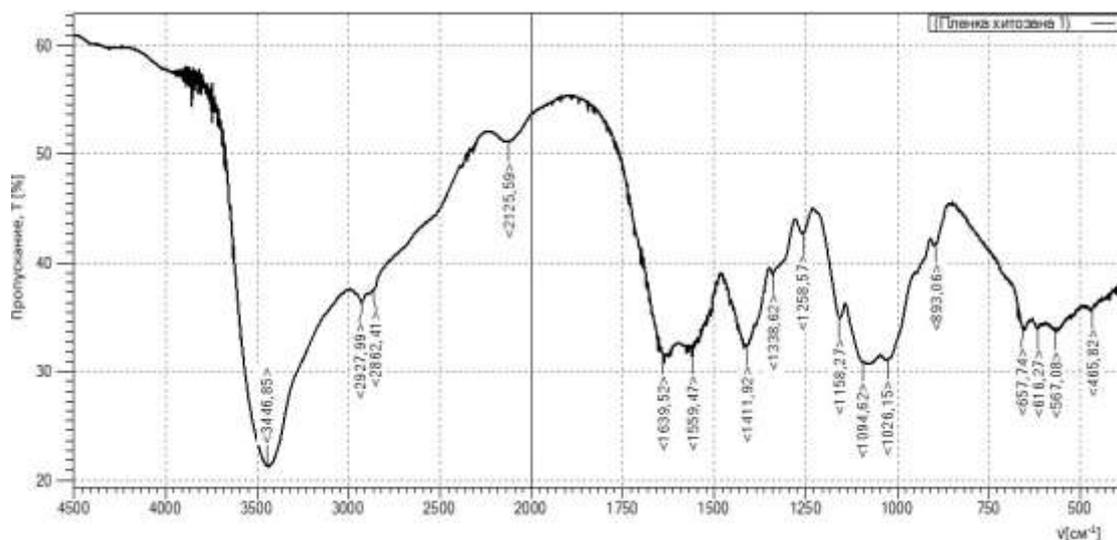


Рис. 2. ИК-спектр пропускания пленок с хитозаном в солевой форме

Прежде всего следует отметить, что для солевых пленок границы полос и максимумы интенсивности ИК-поглощения отличаются от границ и максимумов для соответствующих полос поглощения нативного хитозана. Кроме того, для пленок ширина всех зафиксированных областей полос поглощения оказалась больше ширины аналогичных областей на спектрограмме нативного хитозана. Это свидетельствует о меньшей степени кристалличности солевых мембран ( $K=14,0\%$ ) по сравнению со степенью кристалличности исходного хитозана, для которого  $K=50,0\%$ .

Расшифровка спектра ИК-поглощения, приведенного на рис. 2, показала, что самой сильной является область с диапазоном частот  $\nu=3700\text{--}1850\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $\nu=3446,85\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения этой области принадлежат валентным колебаниям  $\text{OH}$  и  $\text{NH}$ -связей (неразрешенная структура). Местоположение и ширина этой области поглощающих полос свидетельствуют о существовании в структуре ацетата хитозана сильных межмолекулярных водородных связей, образующихся с участием гидроксильных и аминогрупп.

В рассматриваемой области частот присутствуют также полосы поглощения, которые однозначно соответствуют валентным колебаниям  $\text{CH}$ -связей. Так, полоса с максимумом при  $\nu=2927,99\text{ см}^{-1}$  принад-

лежит поглощению  $\text{CH}_2$ -групп (антисимметричные колебания метиленовых групп), а полоса с максимумом  $\nu=2862,41 \text{ см}^{-1}$  – поглощению  $\text{CH}_3$ -групп (симметричные колебания метиленовых групп).

В диапазоне частот  $\nu=3500\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$  также имеют место валентные колебания молекул воды, содержащейся в воздушно-сухой мембране. Эти колебания индуцируют практически полное поглощение инфракрасных лучей в указанном частотном диапазоне спектра, что приводит к его существенному заполнению.

Полоса поглощения с максимумом при  $\nu=2125,59 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям неионизированных  $\text{COOH}$ -групп, что свидетельствует о наличии в солевых мембранах некоторого количества не связанной аминогруппами уксусной кислоты.

В области полос с  $\nu=1850\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$  ИК-поглощение связано с деформационными колебаниями аминогрупп  $\text{NH}_3^+$  ( $\nu=1660\text{--}1610 \text{ см}^{-1}$  с максимумом  $\nu=1639,52 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu=1550\text{--}1485 \text{ см}^{-1}$ ), гидроксильных групп ( $\nu=1680\text{--}1540 \text{ см}^{-1}$ ).

В этой же области ( $\nu=1700\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ ) находятся сильные полосы поглощения карбоксилат-ионов с максимумом при  $\nu=1559,47 \text{ см}^{-1}$ , которые перекрывают полосы  $\text{OH}$ -групп и  $\text{NH}_3^+$ -групп (не разрешенная структура).

Определенный вклад в рассматриваемую область ИК-поглощения также вносят колебательные спектры молекул воды, содержащейся в солевых воздушно-сухих мембранах и имеющей высокую поглощательную способность в диапазоне частот  $\nu=1750\text{--}1550 \text{ см}^{-1}$ .

В области полос  $1450\text{--}1225 \text{ см}^{-1}$  имеется сильная полоса поглощения с максимумом при  $\nu=1411,92 \text{ см}^{-1}$ , которая также соответствует колебаниям карбоксилат-ионов.

В этой же области находится полоса с диапазоном частот  $1387\text{--}1320 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $\nu=1338,62 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям  $\text{OH}$ -связи.

Полоса с максимумом при  $\nu=1258,57 \text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям остатков ацетильной группы ( $-\text{C}=\text{O}$ ).

В области частот  $1225\text{--}850 \text{ см}^{-1}$  находится широкая и интенсивная полоса ИК-поглощения, которая является комбинацией полос, соответствующих валентным колебаниям связей ( $\text{C-O-C}$ ) ( $\nu=1160\text{--}1090 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $\nu=1158,27 \text{ см}^{-1}$ ), валентным колебаниям связей ( $\text{C-N-}$ ) ( $\nu=1130\text{--}1088 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $\nu=1094,62 \text{ см}^{-1}$ ) и валентным колебаниям ( $\text{C-C}$ )-связей скелета макромолекул хитозана ( $\nu=1045\text{--}950 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $\nu=1026,15 \text{ см}^{-1}$ ).

Эта область содержит также полосу поглощения ( $\nu=920\text{--}850 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $\nu=893,06 \text{ см}^{-1}$ ), которая относится к деформационным колебаниям группы ( $\text{C}_1\text{-H}$ ) в  $\beta$ -сахарах.

В частотном диапазоне  $850\text{--}370 \text{ см}^{-1}$  также имеет место достаточно значительная и по интенсивности, и по площади под огибающим контуром область полос ИК-поглощения. Анализ показал, что эта область связана, в основном, с высокой поглощательной способностью молекул находящейся в пленках воды.

На рис. 3 приведена спектрограмма для пленок, состоящих из хитозана в основной форме (в форме полиоснования). Такие пленки, в отличие от солевых, не растворяются в воде.

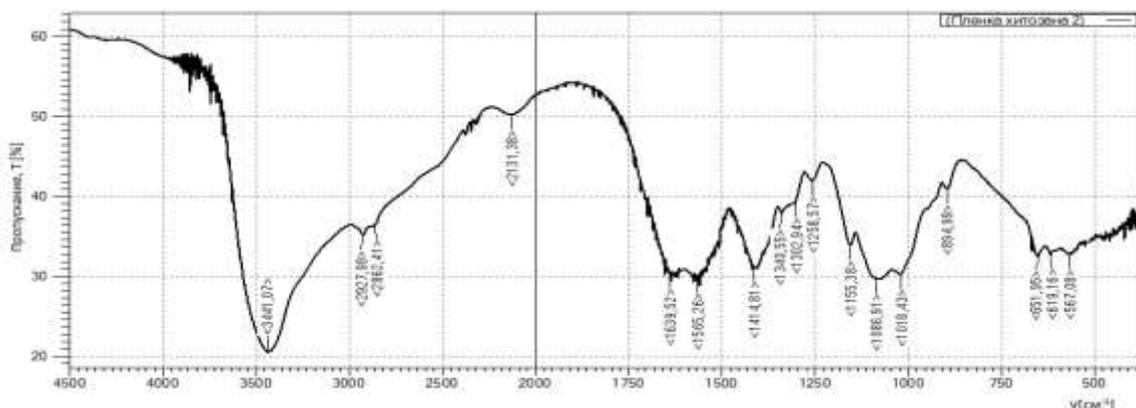


Рис. 3. ИК-спектр пропускания мембран с хитозаном в основной форме

В результате щелочной обработки протонированные аминогруппы  $\text{NH}_3^+$ , которые были связаны с уксусной кислотой солевыми связями, переходят в нейтральные (незаряженные) аминогруппы  $\text{NH}_2$ . Хитозан в пленках из солевой формы переходит в основную форму, что, естественно, должно отразиться на его структуре и оптических свойствах.

Сравнение ИК-спектров для солевых пленок (см. рис. 2) с поглотительными спектрами для пленок с хитозаном в основной форме (см. рис. 3) показало их незначительное различие по основным характеристикам (границы полос и их площадь под изгибающим контуром, положение максимумов интенсивности поглощения).

Это можно объяснить тем, что обработка солевых пленок щелочью приводит к переводу положительно заряженных аминогрупп  $\text{NH}_3^+$  в незаряженные аминогруппы  $\text{NH}_2$ , а отрицательно заряженных карбоксильных групп  $(-\text{COO})^-$  – в неионизированные  $\text{COOH}$ -группы.

Поскольку полосы ИК-поглощения аминогрупп  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{NH}_2$ , а также  $(-\text{COO})^-$  и  $\text{COOH}$ -групп во всех областях поглощения практически полностью перекрываются (неразрешенные структуры), характер спектрограмм для пленок обоих типов отличается несущественно.

Таким образом, с использованием метода ИК-спектроскопии удастся детализировать химическую, стерическую и надмолекулярную структуру хитозана и хитозановых пленок различной модификации.

### **Библиография**

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 357 с.
2. Наканиси Е. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 283 с.
3. Купцов А.Х. Фурье-спектры комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения полимеров: справочник. М.: Физматлит, 2001. 461 с.

**ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ  
РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В НИЖНЕЙ АТМОСФЕРЕ  
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ СТРАТИФИКАЦИИ**

**Янковская Л.К.**

*Кубанский государственный университет*

**ya7515750@gmail.com**

*Исследованы основные современные подходы к построению физической модели приземного слоя атмосферы. Уточнена и реализована на ЭВМ модель Обухова–Эллисона. В результате получен программный модуль для расчета скорости ветра коэффициента турбулентной диффузии при различных стратификациях атмосферы.*

**Ключевые слова:** скорость ветра, коэффициент турбулентной диффузии, стратификация атмосферы.

**OBTAINING OF INITIAL DATA FOR MODELING THE DISTRIBUTION  
OF POLLUTION IN THE LOWER ATMOSPHERE  
AT THE DIFFERENT STATES OF STRATIFICATION**

**Yankovskaya L.K.**

*Kuban State University*

*The main modern approaches to the construction of the physical model of the surface layer of the atmosphere are investigated. The model of Obukhov-Ellison is refined and implemented on a computer. As a result, a software module has been obtained to calculate the wind speed of the turbulent diffusion coefficient for various atmospheric stratifications.*

**Keywords:** wind speed, turbulent diffusion coefficient, atmospheric stratification.

Исследование математической модели нижней атмосферы требует для проведения численного эксперимента на вычислительной модели в качестве исходных данных получить значения коэффициента турбулентной диффузии и продольной составляющей скорости ветра в зависимости от вертикальной координаты  $z$ .

В современных моделях, используемых в краткосрочных численных прогнозах, допускаются предположения (адиабатичность процессов и пренебрежение эффектами турбулентности), которые приводят к большим погрешностям, неприемлемым при изучении вопроса о распространении загрязнений в нижней атмосфере, т.к. этот вопрос непосредственно связан со здоровьем людей. Поэтому в рассматриваемом случае очень важно корректное отражение процессов в приземном слое с учетом режимов турбулентности в нижней атмосфере.

Энергия барических образований, возникающая в результате атмосферных процессов большого масштаба, трансформируется в другие виды посредством:

– баланса флуктуаций, определяемого в основном скоростью поступления пульсаций в рассматриваемый локальный объем благодаря средней адвекции, интенсивностью возникновения флуктуаций в локальном объеме, диссипацией или сглаживанием пульсаций, обусловленных молекулярными процессами и влиянием внешних сил на интенсивность флуктуаций;

– баланса энергии нижних полей, который устанавливается за счет горизонтальной адвекции, вертикального потока кинетической и гравитационной энергии через верхнюю границу приземного слоя, энергии поля давления, поступления лучистой энергии через границы слоев атмосферы, поступления тепла от деятельной поверхности посредством турбулентной теплопроводности и превращения в кинетическую энергию флуктуаций.

Для выбора метода расчета численных прогнозов изучались основные современные подходы к построению физической модели приземного слоя атмосферы и существующие методы определения коэффициента турбулентной диффузии.

На основании методики Д.Л. Лайхтмана [1] при разработке алгоритма программного обеспечения для расчета полей коэффициента турбулентной диффузии и скорости ветра была принята физическая модель пограничного слоя атмосферы, предложенная А.С. Мониным и А.М. Обузовым [2], получившая общее признание и являющаяся одним из наиболее серьезных достижений теории атмосферного пограничного слоя за последние годы.

Проблема заключалась в расчете вертикального профиля скорости ветра и вертикальной составляющей коэффициента турбулентной диффузии для различных режимов стратификации турбулентной атмосферы.

Исследование модели предполагалось проводить для трех основных режимов стратификации:

– безразличное равновесие ( $L \rightarrow \infty, P_0 \rightarrow 0, v_* \neq 0$ ), к которому наиболее близко состояние приземного слоя атмосферы в подавляющем большинстве случаев;

– термическая конвекция ( $v_* \rightarrow 0, P_0 > 0$ ), которая характеризуется очень слабой скоростью ветра (следовательно, пренебрежимо малым вкладом динамического фактора в режим турбулентности) и большим положительным радиационным балансом и является неустойчивым режимом стратификации;

– сильная устойчивость ( $L \rightarrow 0, P_0 < 0$ ) – другой крайний режим стратификации, при котором масштаб турбулентности убывает до очень малой величины, турбулентность приобретает локальный характер, и коэффициент турбулентности по существу перестает зависеть от высоты ( $L$  – характерный масштаб длины для приземного слоя;  $P_0$  – турбулентный поток тепла;  $v_*$  – динамическая скорость).

Среди методик определения по эмпирическим формулам искомых величин наиболее распространенным является метод, описанный М.Е. Берлянд [3], где скорость ветра (в зависимости от высоты) и вертикальную составляющую коэффициента турбулентной диффузии предлагается рассчитывать по формулам:

$$u = u_1 \frac{\ln(z/z_1)}{\ln(z_1/z_0)}, \quad K_z = \mu + \frac{\chi^2 u_1}{\ln(z_1/z_0)} l J \left( \frac{z_1}{l} \right) \cdot \left( \frac{z}{z_1} \right), \quad (1)$$

где  $z_0$  – уровень шероховатости подстилающей поверхности;  $z_1$  – единичная высота;  $u_1$  – скорость ветра на высоте  $z_1$ ;  $\mu$  – коэффициент молекулярной диффузии (полагают  $\mu=0$ );  $\chi$  – кармановская постоянная;  $l$  – масштаб Монино–Обухова;  $J$  – диффузионный поток.

Однако в этом методе отсутствует учет режима стратификации. Как видно из [2],  $K_z$  прямо пропорционален вертикальной координате  $z$  при любом режиме стратификации, но при сильной устойчивости, что доказано экспериментально, он практически перестает зависеть от высоты [1]. Коэффициент турбулентной диффузии не зависит и от градиента скорости ветра по высоте, т.е. пренебрегается вкладом динамического фактора в режим турбулентности, что соответствует только режиму термической конвекции.

В методике [2] физическая модель пограничного слоя атмосферы Монино–Обухова учитывает соотношение, связывающее средний размер турбулентных пульсаций с вертикальной координатой  $z$ , и дополняется уравнением баланса кинетической энергии флуктуаций:

$$\left( \frac{du}{dz} \right)^2 + \left( \frac{dv}{dz} \right)^2 + \frac{g}{T_0} \cdot \frac{P}{\rho \cdot c_p} + diss + diff = 0, \quad (2)$$

где  $u$  и  $v$  – проекции скорости ветра на оси  $x$  и  $y$  соответственно,  $P$  – поток тепла,  $g$  – ускорение свободного падения,  $T_0$  – температура на деятельной поверхности,  $\rho \cdot c_p$  – объемная теплоемкость воздуха,  $diff$  – диффузия энергии турбулентности,  $diss$  – скорость диссипации энергии турбулентности.

Опытные данные свидетельствуют о том, что флуктуацию невозможно характеризовать каким-либо одним масштабом, поэтому последнее соотношение рассматривается для трех следующих моделей:

а) в модели Обухова–Эллисона принято линейное приближение для масштаба турбулентности  $l \sim z$  при любой стратификации;

б) в нелинейной модели приземного слоя формула Кармана для масштаба турбулентности для условий безразличного равновесия обобщается:

$$l = -2\chi \cdot c^{1/4} \cdot \frac{\left( \frac{du}{dz} \right)^2 - \alpha_T \frac{g}{T_0} \cdot \frac{d\theta}{dz}}{\frac{d}{dz} \left[ \left( \frac{du}{dz} \right)^2 - \alpha_T \frac{g}{T_0} \cdot \frac{d\theta}{dz} \right]}, \quad (3)$$

где  $\alpha_T$  – число Прандтля для турбулентного обмена,  $\theta$  – потенциальная температура;

с) в степенной модели предполагается аппроксимация масштаба турбулентности или коэффициента турбулентности степенной функцией высоты.

Согласно принятой методике, для определения динамической скорости  $v$ , характерного масштаба длины для приземного слоя  $L$  и турбулентного потока тепла  $P_0$  вычисляются разности скорости ветра  $\Delta u$  на уровнях  $(z_1, z_2)$  и температуры  $\vartheta$  на уровнях  $(z_3, z_4)$ , а также по приведенным в работе [1] таблицам безразмерных величин  $u_n(z_n)$  и  $\vartheta_n(z_n)$ . Искомые величины находятся по формулам:

$$v_* = \frac{\chi \cdot \Delta u}{\Delta u_n}; \quad P_0 = -v_* \chi \frac{\Delta \vartheta}{\Delta \vartheta_n} \rho \cdot c_p; \quad L = -\frac{v_*^3}{\chi \left(\frac{g}{T_0}\right) \cdot \left(\frac{P_0}{\rho \cdot c_p}\right)}. \quad (4)$$

На их основании рассчитывается параметр стратификации:

$$\mu = -\frac{\chi \left(\frac{g}{T_0}\right) \cdot \left(\frac{P_0}{\rho \cdot c_p}\right)}{2\omega_z v_*^2}, \quad (5)$$

где  $\omega_z$  – вертикальная составляющая угловой скорости движения Земли.

Далее определяется характерный масштаб длины для пограничного слоя атмосферы умножением  $L$  на  $\mu_0$ . И в завершении определяется текущий режим стратификации.

Для проведения расчета вертикального профиля горизонтальной составляющей скорости ветра и вертикальной составляющей коэффициента турбулентной диффузии, результаты которого должны использоваться при исследовании экологической модели, требовалось выбрать одну из перечисленных ранее моделей.

Выбор типа модели был облегчен тем, что численный расчет предполагалось проводить для таких перепадов скорости ветра  $\Delta u$  и температуры  $\Delta \vartheta$ , при которых четко выражены различные режимы стратификации.

После тщательного изучения в качестве математической модели поведения горизонтальной составляющей скорости ветра и вертикальной составляющей коэффициента турбулентной диффузии была выбрана модель Обухова–Эллисона. Соответствующие расчетные формулы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные формулы скорости ветра и коэффициента турбулентной диффузии при различной стратификации

Характер состояния пограничного слоя атмосферы (стратификация)	Горизонтальная составляющая скорости ветра	Вертикальная составляющая коэффициента турбулентной диффузии
Безразличное равновесие	$u(z) = \frac{v_*}{\chi} \ln \frac{z}{z_0}$	$K(z) = v_* \chi \cdot z$
Термическая конвекция	0	$K(z) = \chi \left( \left( \frac{g}{T_0} \right) \cdot \left( \frac{P_0}{\rho \cdot c_p} \right) \right)^{1/3} \cdot z^{4/3}$
Предельно-устойчивое состояние	$u(z) = \frac{v_*}{\chi} \cdot \frac{z - z_0}{L}$	$K(z) = v_* \chi \cdot L$

После определения режима стратификации и дискретизации по вертикальной координате рассчитывается вертикальный профиль горизонтальной составляющей скорости ветра (рис. 1) и коэффициент турбулентной диффузии (рис. 2).

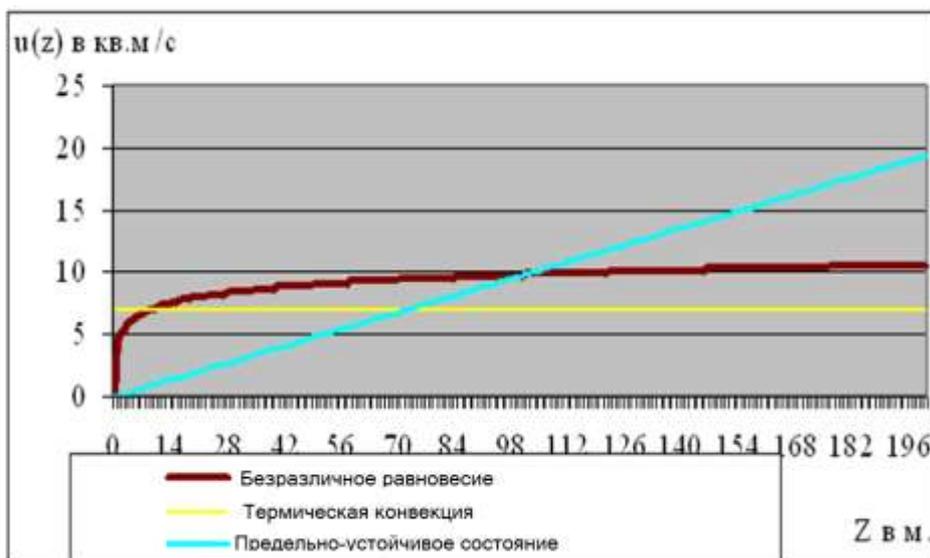


Рис. 1. Расчетные значения среднего профиля ветра при различной стратификации пограничного слоя атмосферы



Рис. 2. Расчетные значения среднего профиля коэффициента турбулентности при различной стратификации пограничного слоя

В разработанном программном обеспечении реализовано использование приведенных в табл. 1 формул по данным градиентных измерений турбулентных потоков для расчета профиля скорости ветра по вертикали и вертикальной составляющей коэффициента турбулентной диффузии, необходимых при решении задачи расчета концентрации загрязняющей примеси.

Рассчитанные характеристики хорошо согласуются с реальными физическими процессами в пограничном слое атмосферы при рассматриваемых режимах стратификации. Сравнительные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение расчетных и экспериментальных значений профиля продольной составляющей скорости ветра при сильной устойчивости

Характер полученных данных	Высота, м					
	1	10	20	30	50	100
	Продольная составляющая скорости ветра, м/с					
Расчетные	4	5	6	6,5	7	8
Экспериментальные	5,625	5,875	6	6,25	6,875	8

Полученные в результате расчета на ЭВМ числовые данные использовались как исходные для вычислительной модели распространения загрязняющей примеси в пограничном слое атмосферы.

### Библиография

1. Лайхтман Д.Л. Физика пограничного слоя атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 296 с.
2. Монин А.С., Обухов А.М. Основные закономерности турбулентного перемешивания в приземном слое атмосферы // Труды Геофизического института АН СССР. М., 1954. № 24. С. 151.
3. Берлянд М.Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 272 с.

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ-МОДИФИКАТОРОВ НА МОРФОЛОГИЮ И МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИЗОПРЕНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ**

**\*Шомахов А.В., Борукаев Т.А.**

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

**\*shomakhov1993@bk.ru**

*Рассмотрено влияние различных наполнителей – модификаторов на морфологию и эксплуатационно-технологические свойства полимерных смесей изопренового эластомера с полиэтиленом. Показано, что введение структурно активных наполнителей (сажа ДГ-100, слоистый силикат) в композиты СКИ-3/ПЭНП сопровождается существенным изменением физико-механических свойств материалов.*

**Ключевые слова:** СКИ-3, ПЭНП, композиты, модификация, слоистый силикат, наночастицы, свойства.

**INFLUENCE OF FILTERS-MODIFICATORS ON MORPHOLOGY AND MACROSCOPIC CHARACTERISTICS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON IZOPRENE ELASTOMER POLYETHYLENE LOW DENSITY**

**Shomakhov A.V., Borukaev T.A.**

*Kabardino-Balkarian State University*

*The influence of various filler-modifiers on the morphology and operational-technological properties of polymer mixtures of isoprene elastomer with polyethylene is considered. It has been shown that the introduction of structurally active fillers (carbon black DG-100, layered silicate) in composites of SKI-3 / LDPE is accompanied by a significant change in the physico-mechanical properties of the materials.*

**Keywords:** SKI-3, LDPE, composites, modification, layered silicate, nanoparticles, properties.

Уникальные свойства композитных материалов на основе изопренового эластомера с полиэтиленом модифицированных различными наночастицами выдвинули их в число ведущих полимерных материалов. Производство и потребление полимеров и изделий (СКИ-3/ПЭНП) на их основе постоянно расширяются в связи с возрастанием потребности в этих материалах различными отраслями промышленности [1–3].

Широкое применение изопренового эластомера с полиэтиленом (СКИ-3/ПЭНП) в электротехнической промышленности, в автомобилестроении обусловлено, прежде всего, уникальными техническими свойствами композитов: физико-механические, включая износостойкость, стойкость к воздействию окружающей среды, термостойкость, морозостойкость, огнестойкость и т.д. [2, 4]. Существенным недостатком синтетического каучука СКИ-3 по сравнению нитрильными каучуками (НК) является низкая прочность резиновых композиций на его основе (низкая когезионная прочность), затрудняющая их переработку и хранение. Этот недостаток объясняют отсутствием функциональных групп в молекулах СКИ-3. Он может, устранен модификацией молекулярной структуры путем введения в молекулы каучука наночастицы (сажи ДГ-100, алюминий и слоистый силикат бентонита российского месторождения Герпегеж, КБР), которые повышают когезионную прочность, обусловленная частичным структурированием каучука в процессе высокотемпературной обработки его с активными модификаторами при 120–160 °С на первой стадии смешения [2, 3, 5].

Введение структурно-активных (инертных) наполнителей в состав изопренового эластомера с полиэтиленом (СКИ-3/ПЭНП) улучшает механические свойства смеси, уменьшает усадку во время

формированная композита, снижает стойкость полимерных материалов [2, 6]. Причиной такого значительного влияния являются структурно-фазовые превращения с формированием модифицированных структур, сопровождающихся существенным изменением физико-механических свойств материалов на основе изопренового эластомера с полиэтиленом (СКИ-3/ПЭНП) [7, 8].

В целом наполнение смеси СКИ-3/ПЭНП следует рассматривать как физико-химическую модификацию матрицы, которая структурированием полимера на самых различных уровнях организации позволяет получить композицию с необходимой архитектурой и обладающей требуемыми свойствами. При этом большое значение имеет выбор наполнителя [2, 3, 8].

Перспективным методом модификации полимеров является использование в качестве наполнителей твердых веществ в ультрадисперсном состоянии. При этом наполнители должны относительно равномерно распределяться в объеме образующейся композиции и иметь четко выраженную границу раздела с непрерывной полимерной фазой (матрицей СКИ-3/ПЭНП).

Существенное влияние на свойства СКИ-3/ПЭНП оказывают размеры и формы наночастиц вводимого наполнителя. Основным требованием, которому должен удовлетворять наполнитель для СКИ-3/ПЭНП, является способность выдерживать нагрев до температуры 120–160 °С, при которой происходит спекание изделий из СКИ-3/ПЭНП [2, 3]. Кроме того, к наполнителям предъявляются следующие требования:

- способность смешиваться с полимером с образованием системы заданной степени однородности;
- стабильность свойств в процессах переработки, при хранении и эксплуатации СКИ-3/ПЭНП;
- доступность и низкая стоимость [2,6].

В качестве наполнителей для композиций СКИ-3/ПЭНП используют алюминий, сажа, слоистый силикат (на основе бентонита) и др. [3, 8]. При этом в зависимости от природы наполнителя оптимальное содержание его различно. Весьма важно в каждом случае правильно выбрать как вид наполнителя, так и его количество.

Низкое объемное содержание наполнителей (и модификаторов) – всего от 0 до 20 масс. %, а концентрации наночастиц (от 0 до 5 масс.% т.е. в области малых добавок) позволяет получить материал с высокими прочностью при растяжении и относительным удлинением. Обнаруженное нуклеирующее действие наночастиц позволяет прогнозировать степень кристалличности полимерных композитов.

Установленные закономерности зависимости комплекса физических свойств от концентрации компонентов дисперсно-наполненной различными наполнителями смеси СКИ-3/ПЭНП дают возможность выработки рекомендаций по разработке рецептур других полимерных композитов с заданными макроскопическими характеристиками. Такие материалы находят применение электротехнической промышленности, в автомобилестроении [3].

Основные свойства и области применения наиболее употребляемых наполнителей:

1) сажа – один из наиболее активных (сажа ДГ-100) наполнителей; при этом наночастица должна иметь размер от 20 до 30 Нм. Например, композиция масс.% СКИ-3+20 масс.% ПЭНП с добавлением сажи ДГ-100 от 0 до 5 масс.% в сравнении с ненаполненным СКИ-3/ПЭНП наблюдается резкое увеличение прочности.

2) алюминий – хороший инертный наполнитель, при этом используется как модификатор к композитным материалам на основе изопренового эластомера с полиэтиленом (СКИ-3/ПЭНП) в количестве от 0 до 5 масс.%. При этом мы наблюдаем существенные изменения в морфологию и в макроскопические характеристики композитов на его основе (СКИ-3/ПЭНП) [3].

3) слоистый силикат (бентонитовые глины) – как модификатор широко используется в полимерной промышленности. Размер частицы слоистого силиката колеблется в пределах от 0,5–0,7 мкм. В полимерной композиции на основе СКИ-3/ПЭНП добавляют слоистый силикат в пределах от 0 до 5 масс.%. При концентрации слоистого силиката 0,1 мас.% прочность и относительная деформация композитов резко возрастают. Очевидно это связано с эффектом малых добавок, например, введение 0,1 мас.% слоистого силиката в полимерную смесь приводит к «залечиванию» крупных дефектов (частицы слоистого силиката имеют размер 0,5-0,7 Мк) и это способствует увеличению деформации. Как правило в композитах субмикротрещины могут достигнуть размеров более 10 Мк [8, 9].

**Выводы.** Основная задача структурной модификации изопренового эластомера с полиэтиленом (СКИ-3/ПЭНП) наполнителями – улучшение эксплуатационных и технологических свойств полимерной композиции. Подбором соответствующих наполнителей удастся регулировать физико-механические характеристики, включая износостойкость, стойкость к воздействиям окружающей среды, термостойкость, морозостойкость, огнестойкость, плотность и другие характеристики.

### Библиография

1. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 216 с.
2. Носонова Л.В., Будник А.Ф. Влияние наполнителей-модификаторов на структуру и свойства композиционных материалов на основе политетрафторэтилена (обзор) // Вісник Сумського державного університету. Серія Технічні науки. 2011. № 1. С. 134–138.
3. Аль Хауляни Ясер Файсал Мохаммед Морфология и макроскопические характеристики наномодифицированных смесей изопренового эластомера с полиэтиленом низкой: дис... канд. физико-математических наук. Нальчик, 2016. 162 с.
4. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты. М.: Техинформ МАИ, 2012. 744 с.
5. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://domrezin.ru/articles\\_16.html](http://domrezin.ru/articles_16.html).
6. Шевцов Г.А., Алимova Д.У., Барышникова М.Д. Технология переработки пластических масс. М.: Химия, 1988. 512 с.
7. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. М.: МГУ, 2010. 98 с.
8. Шомахов А.В., Тхакахов Р.Б., Аль Хауляни Я.Ф.М. Влияние природной органоглины («Нальчикин») на структуру и прочность смесей на основе кристаллизующихся полимеров // Computationalnanotechnology. 2016. № 3. С. 242–249.
9. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.

## ВЛИЯНИЕ СЛОИСТОГО СИЛИКАТА НА МОРФОЛОГИЮ И ПРОЧНОСТЬ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

\*Шомахов А.В., Борукаев Т.А., Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р.

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

\*shomaxov1993@bk.ru

*Изучено влияние малых добавок наночастиц слоистого силиката на механические свойства смеси полимеров на основе синтетического изопренового каучука (СКИ-3) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Выявлена экстремальная зависимость прочности и плотности от концентрации наночастиц.*

**Ключевые слова:** СКИ-3, ПЭНП, смеси, композиты, слоистый силикат, наночастицы, механические свойства.

## EFFECT OF LAYERED SILICATE ON MORPHOLOGY AND STRENGTH OF MIXED MATTER MIXTURES ON CRYSTALLIZING POLYMERS

Shomakhov A.V., Borukaev T.A., Kushkhov Kh.B., Tlenkopachev M.R.

*Kabardino-Balkarian State University*

*The influence of small additives of layered silicate nanoparticles on the mechanical properties of a mixture of polymers based on synthetic isoprene rubber (SKI-3) and low-density polyethylene (LDPE) has been studied. The extreme dependence of strength and density on the concentration of nanoparticles is revealed.*

**Keywords:** SKI-3, LDPE, mixtures, composites, layered silicate, nanoparticles, mechanical properties.

Известно, что введение различных наполнителей в полимеры позволяет получать материалы с новыми технологическими и эксплуатационными свойствами. В настоящее время исследователи пристальное внимание уделяют влиянию наполнителей на структуру и механическую прочность полимеров [1], в частности, модифицированные дисперсными органическими или неорганическими наночастицами [2, 3]. Как показали предыдущие исследования, введение в полимеры наномодификаторов приводит к повышению деформационно-прочностных свойств смесей полимеров и при этом удается объединить уникальные свойства наночастиц и органической матрицы [4].

Наполненные полимеры являются типичными гетерогенными системами с высокоразвитой поверхностью раздела фаз. При этом гетерогенность определяется как собственно наличием дисперсной фазы в полимерной матрице, так и различиями в структуре полимера, поверхностных слоях и в объеме. При этом вызывает интерес исследование механизма структурообразования в наполненных полимерных системах, а также влияние наноразмерных наполнителей на механические свойства композитов.

Целью данной работы является исследование влияния наночастиц слоистого силиката (бентонита российского месторождения Герпегеж, КБР) на структуру, морфологию и механические свойства полимерных композитов на основе синтетического изопренового каучука (СКИ-3) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Количество наночастиц рассчитывали по экспоненциальному закону, который позволяет в области малых концентраций (до 5 масс. %) охватить больше систем, нежели при линейном расчете количества наполнителя [1–3]:

$$c = 0,1e^n,$$

где  $c$  – содержание слоистого силиката в смеси, в масс. %,  $n$  – целые числа от 0 до 4 включительно,  $e$  – показатель натуральных логарифмов, численно равный примерно 2,71.

Композиты получали на смесительно-валковом оборудовании с последующим прессованием образцов для исследований при температуре 145 °С и давлении 100 атм.

Прочностные характеристики композитов при растяжении определяли с помощью разрывной машины РТ-250 М-2 с маятниковыми силоизмерителями по ГОСТу 11262-80 (СТ СЭВ 1199-78). Образцы представляли собой двухсторонние лопатки, которые вырубались из полимерных пластин толщиной  $1 \pm 0,2$  мм штанцевым ножом. Такая форма обеспечивает надежное закрепление образцов в зажимах разрывной машины и разрушение на рабочем участке в зоне однородной деформации. Крепление образцов по меткам осуществляется при помощи верхнего и нижнего зажимов. Верхний зажим связан с силоизмерительным механизмом, нижний – с приводом. Скорости деформации могут быть различны от 25 до 250 мм/мин.

С помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3 LMN (TESCAN, Чехия) с рентгеновским детектором X-Max для микроанализа (OXFORD, Великобритания) получали изображения поверхности образцов с высоким пространственным разрешением. Прибор позволяет исследовать структуру, состав и другие особенности поверхности объекта. Сочетание электронного микроскопа и рентгеновского детектора для микроанализа позволяет исследовать одновременно строение, структуру материалов, размеры частиц, а также проводить качественный и количественный элементный анализ состава рассматриваемых образцов.

Методом лазерной дифракции были определены размеры частиц слоистого силиката. Принцип его работы основан на зависимости угла рассеяния света на частицах от их размеров (чем больше размер, тем меньше рассеяние). В лазерном анализаторе размеров частиц Fritsch Analysette-22 Nanotech используется принцип «обратной оптики Фурье». Согласно этому принципу, измерение осуществляется при помещении пробы в сходящийся лазерный пучок, а рассеянное излучение передается непосредственно на детектор.

Элементный анализ проводили с помощью дифрактометра D2 PHASER.

В работе проведен гранулометрический анализ слоистого силиката, который показал распределение частиц в интервале 90–800 нм (рис. 1). При этом 50 % частиц слоистого силиката имеют размер менее 200 нм, а 90 % менее 400 нм. Это показывает, что частицы слоистого силиката имеют достаточно небольшие размеры, т.е. они характеризуются высокой удельной поверхностью. В свою очередь введение слоистого силиката с повышенной удельной поверхностью в полимеры приведет к заметному изменению свойств матрицы.

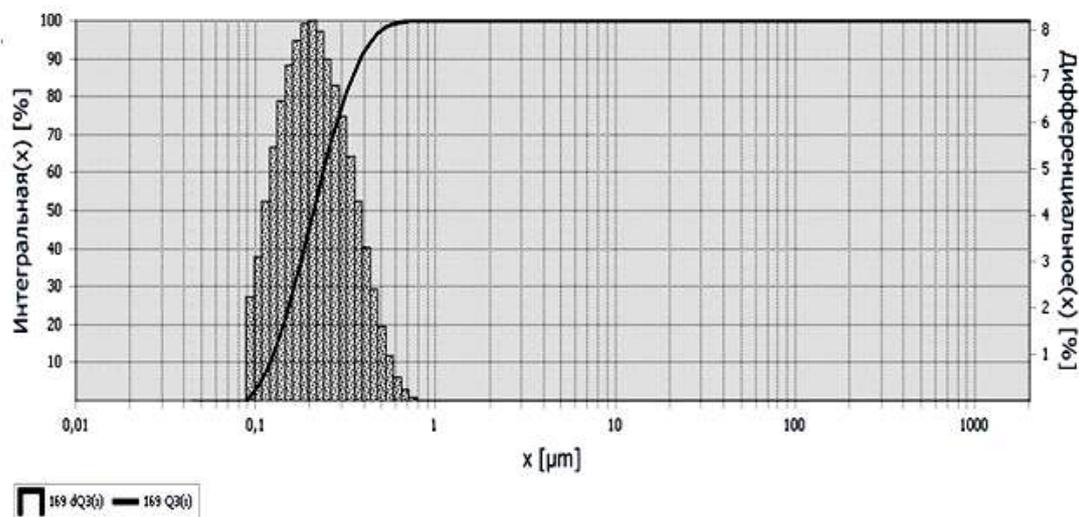


Рис. 1. Распределение частиц слоистого силиката по размерам

Интерес для получения нанокомпозитов представляют минералы, способные к разбуханию [5, 6]. В частности, использованный в работе слоистый силикат способен разбухать в процессе его модификации четвертичными аммониевыми солями. Это обеспечивает разрыхление природной структуры силиката [7]. При введении разбухшего модификатора в полимер сегменты макромолекулы имеют возможность проникать в межплоскостное пространство слоистого силиката. Проникая в межслоевое пространство и учитывая характер их взаимодействия, мы можем предположить, что образуется определенная структура – интеркалированная форма. В свою очередь, формирование определенной структуры в композитах, будет определять механические свойства материала [8]. Так, добавление 0,1 масс. % слоистого силиката в смесь СКИ-3/ПЭНП приводит к повышению прочности композита в два раза (рис. 2). Дальнейшее увеличение количества слоистого силиката до 0,271 масс. % приводит к понижению прочности до исходного значения. Такое поведение композита связано с образованием

неравновесной гетерогенной структуры, разрушение которой приводит к возникновению микропор и микротрещин, развитию магистральных трещин (хрупкости матрицы) либо рост и объединение микропор (пластичности матрицы) [9, 10]. Дальнейшее повышение содержания слоистого силиката приводит к образованию коагуляционных структур, которые способствуют увеличению прочности материала. В различных работах по-разному интерпретируются подобные результаты.

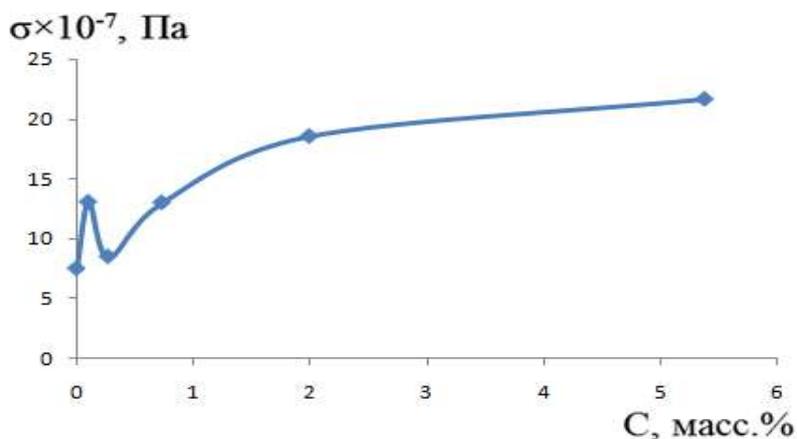


Рис. 2. Зависимость прочности композита на основе смеси 80 % СКИ-3 + 20 % ПЭНП и слоистого силиката, от концентрации слоистого силиката

Следует отметить, что добавление наночастиц слоистого силиката в полимерную смесь СКИ-3/ПЭНП приводит к изменению плотности полимерной матрицы. В частности, плотность полимерной смеси СКИ-3/ПЭНП при добавлении слоистого силиката в количестве 0,1 и 0,271 масс. % возрастает (рис. 3). Возможно, это связано с заполнением свободных объемов полимерной матрицы. Как было рассчитано в работе [1], объемная доля дисперсного модификатора в смеси при концентрации 0,271 масс. % составляет 0,047, что меньше доли свободного объема (0,080–0,086), содержащегося в любом полимере [11]. Дальнейшее увеличение количества слоистого силиката приводит к дополнительным дефектам и уменьшению плотности (рис. 3).

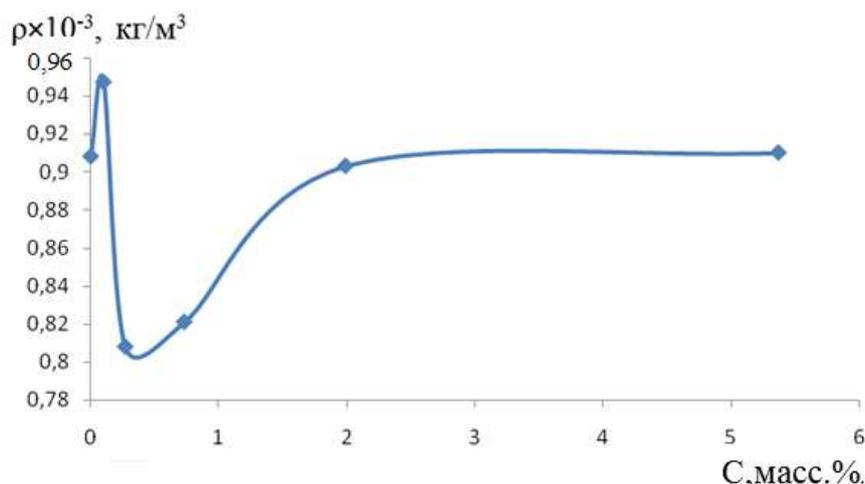


Рис. 3. Зависимость плотности СКИ-3+ПНП от концентрации слоистого силиката

Детальное изучение морфологии поверхности методом сканирующего электронного микроскопа представляет большой интерес. В таких работах [12, 13, 1] нашими коллегами было показано, что в зависимости от соотношения компонентов в композитах и их предыстории состояние поверхности претерпевает существенные изменения. И эти изменения отражаются на их макроскопических характеристиках. Как видно из рисунка 4, морфология поверхности композита значительно меняется при повышении содержания частиц слоистого силиката. Сравнивая снимки, мы можем сказать, что при малых добавках слоистого силиката наблюдается четкое распределение наномодификатора в компо-

нентах полимерной смеси СКИ-3/ПЭНП. При этом оптимальное распределение частиц слоистого силиката при его количестве 0,1 и 0,271 масс. % происходит в матрице, состоящей из СКИ-3 (80 масс. %) + ПЭНП (20 масс. %). Можно заметить, что они оказывают более существенное влияние на структуры исходных образцов и переходного (диффузионного) слоя.

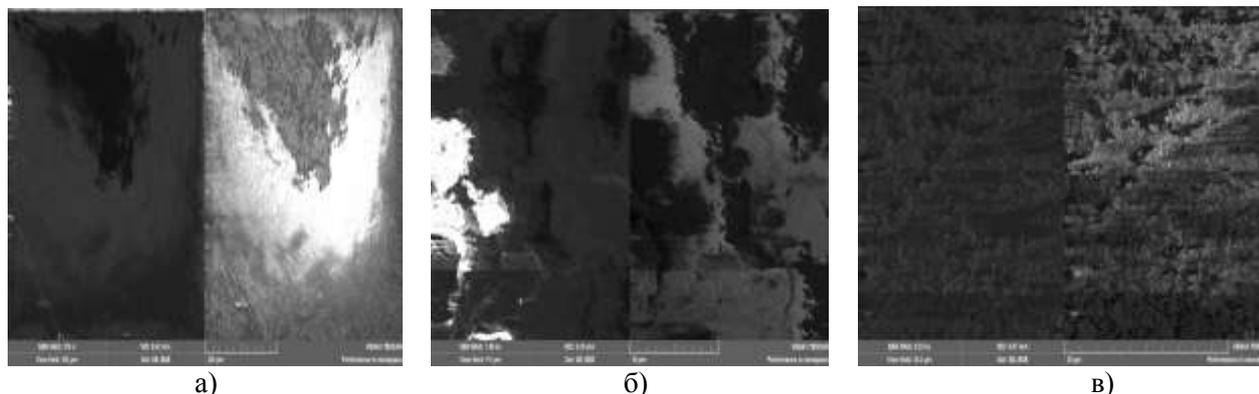


Рис. 4. Снимки СЭМ для композита 80 % СКИ-3 +20 % ПЭНП с содержанием слоистого силиката: а) 0 %; б) 0,1 %; в) 0,271 %

Следует отметить, что равномерное распределение частиц слоистого силиката подтверждают результаты исследований атомарного состава композитов. В частности, исследования показали, что атомы углерода, серы, цинка и кислорода в композите СКИ-3/ПЭНП/слоистый силикат распределены достаточно равномерно (рис. 5 а-е). Это свидетельствует о том, что смешивание исследуемого композита (СКИ-3+ПЭНП) с наночастицами слоистого силиката произошло достаточно равномерно и однородно.

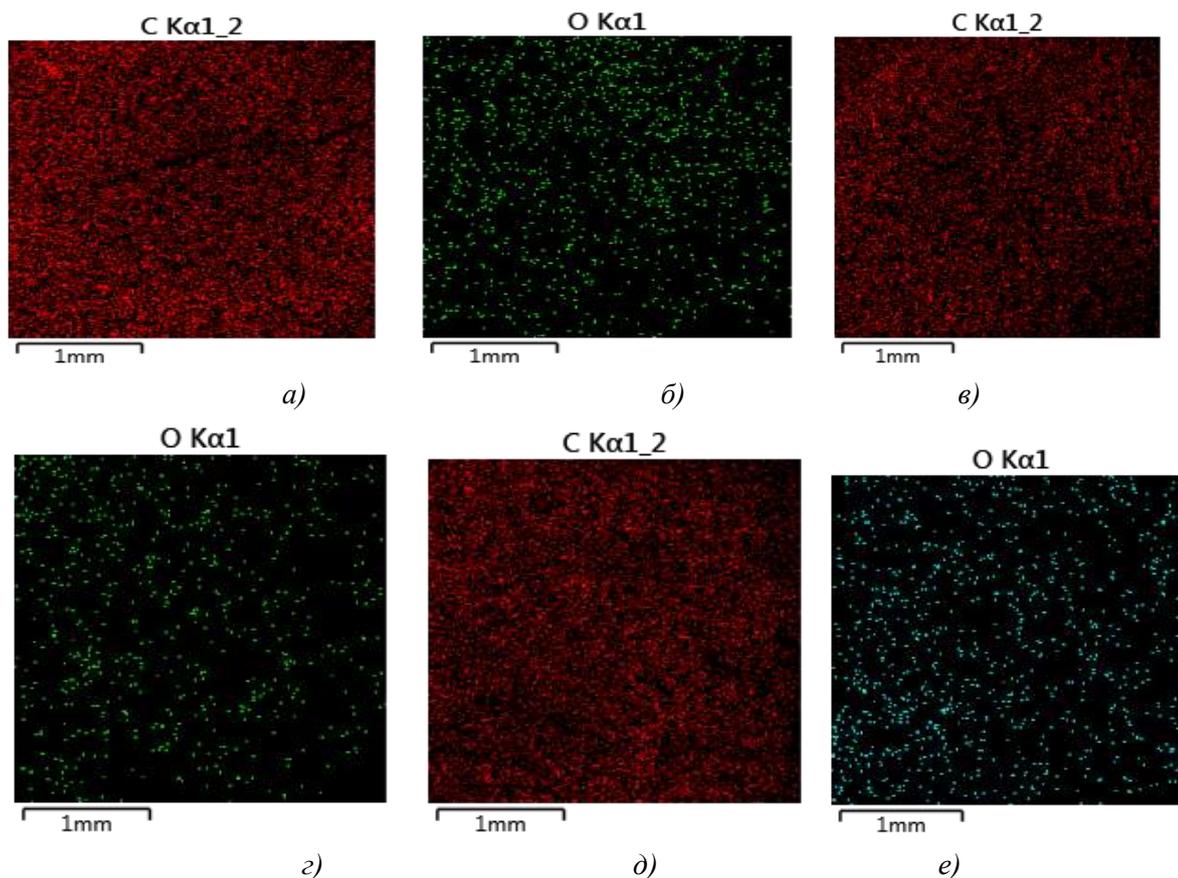


Рис. 5. Распределение атомов в композите 80% СКИ-3 +20 % ПЭНП:  
а) ПЭНП – атомы углерода; б) ПЭНП – атомы кислорода;  
в) ПЭНП с содержанием слоистого силиката 0,1 масс. % – атомы углерода;  
г) ПЭНП с содержанием слоистого силиката 0,1 масс. % – атомы кислорода;  
д) ПЭНП с содержанием слоистого силиката 0,27 масс. % – атомы углерода;  
е) ПЭНП с содержанием слоистого силиката 0,27 масс. % – атомы кислорода

Большой интерес представляет изменение концентрации атомов С, О, S, Al и Zn в композите с изменением концентрации наночастиц алюминия по данным рентгеноспектрографии (рис. 6).



Рис. 6. Зависимость содержания атомов кислорода от концентрации слоистого силиката в смеси 80 % СКИ-3 + 20 % ПЭНП

Из данной сканирующей электронной микроскопии видно (рис. 6), что при концентрациях 0, 0,1, 0,27 масс. % частиц слоистого силиката на кривой зависимости количества атомов О от концентрации слоистого силиката в смеси проявляются аномалии. Природа этих отклонений от аддитивности пока нам неизвестна. Для этого необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, малые добавки наноразмерных частиц в полимерную смесь на основе СКИ-3+ ПЭНП до 5 масс. % оказывают существенное влияние на механические свойства композита, которое обусловлено структурными изменениями полимерной матрицы.

### Библиография

1. Жазаева Е.М. Влияние термической обработки на макроскопические характеристики смесей полимеров: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2015. 158 с.
2. Пшихачев А.Г., Тхакахов Р.Б., Жазаева Е.М., Кумыков Т.С., Карамурзов Б.С., Тхакахов Э.Р. Влияние наноразмерных наполнителей на структуру и деформационно-прочностные характеристики полимерных смесей на основе СКН и ПВХ // Пластические массы. № 4. М., 2012. С. 3–7.
3. Тхакахов Р.Б. Морфология, процессы релаксации и разрушения смесей полимеров разных классов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Нальчик, 2013. 327 с.
4. Заикин А.Е., Нигматулин В.А., Ахриев В.П. О распределении технического углерода в смесях полиэтилена с сополимерами этилена с винилацетатом // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1995. Т. 37, № 11. С. 1920–1924.
5. Зеленев Ю.В., Бартенев Г.М. Релаксационные свойства смесей каучукоподобных полимеров в широком интервале температур // Высокомолекулярные соединения. 1964. Т. 6, № 6. С. 1047–1053.
6. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 280 с.
7. Микитаев М.А. Полибутилентерефталат, композитные и нанокompозитные материалы на его основе: дис. ... д-ра химических наук. Нальчик, 2016. 253 с.
8. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
9. Тхакахов Р.Б., Пшихачев А.Г., Барагунова Л.В., Хауляни Я.Ф.М. Упрочнение смесей полимерных полимеров малыми добавками сажи и релаксационные свойства смесей // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. Т. 56, № 3. С. 333–339.
10. Соколкин Ю.В., Ташкинов А.А. Механика деформирования и разрушения структурно-неоднородных тел. М.: Наука, 1984. 115 с.
11. Рентгенография основных типов породообразующих минералов / под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983.
12. Жазаева Е.М., Пшихачев А.Г., Губжев Т.А., Каширгов А.А., Геккиева Ж.М., Тхакахов Р.Б. Поверхностные энергетические и прочностные характеристики термообработанных композитов на основе бутадиен-акрилонитрильного эластомера, модифицированного сажей // Пластические массы. № 2. М., 2012. С. 42–45.
13. Шомахов А.В., Тхакахов Р.Б., Аль Хауляни Я.Ф.М. Влияние природной органоглины («Нальчикин») на структуру и прочность смесей на основе кристаллизующихся полимеров // Computational nanotechnology. № 3. М., 2016. С. 242–249.

---

---

# ФИЗИКА

---

---

УДК 53(01); 539.26:539.3:548.7

## ИМПУЛЬС И ЭНЕРГИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ В НЕОДНОРОДНОЙ СРЕДЕ

Дышеков А.А.

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

dyshekov@yandex.ru

*В работе развит новый подход для описания распространения электромагнитного поля в неоднородной среде. Проведено обобщение соотношений для изменения импульса и энергии поля для случая неоднородной среды. С помощью перехода к специальному локальному базису получен канонический вид тензора напряжений Максвелла. Уравнения для изменения энергии и импульса получены в лабораторной системе координат, связанной с направлением распространения импульса поля в однородной среде.*

**Ключевые слова:** уравнения Максвелла, энергия, импульс, поле, поляризуемость.

## IMPULSE AND ENERGY OF ELECTROMAGNETIC FIELD IN INHOMOGENEOUS MEDIUM

Dyshekov A.A.

*Kabardino-Balkarian State University*

*The paper develops a new approach to describe the propagation of electromagnetic fields in inhomogeneous media. Generalization of relations for change of a impulse and energy of a field for a case of an inhomogeneous medium is carried out. A canonical form of the Maxwell stress tensor is obtained by means of a transition to a special local basis. The equations for the change of energy and impulse are obtained in the laboratory coordinate system associated with the direction of propagation of the field impulse in a homogeneous medium.*

**Keywords:** Maxwell's equations, energy, momentum, field, polarizability.

Все известные подходы для описания волновых полей основываются на анализе уравнений Максвелла по отношению к напряженностям полей [1, 2]. Однако непосредственно в эксперименте не измеряются напряженности полей, но измеряются интенсивность и компоненты вектора Умова–Пойнтинга.

Здесь мы рассмотрим подход, позволяющий получить фундаментальные соотношения для энергии и импульса поля в локально неоднородной среде. Эти соотношения позволяют анализировать распределение энергии и импульса поля. При таком подходе оказывается, что  $\chi(\mathbf{r})$  определяет геометрию среды по отношению к пространственно-временному изменению энергии и импульса.

### **Законы изменения импульса и энергии поля**

Запишем пару уравнений Максвелла для поля в отсутствие зарядов и токов в среде:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}; \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}.\end{aligned}\tag{1}$$

В материальном уравнении для среды диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  (поляризуемость  $\chi$ ), в отличие от обычной макроскопической теории диэлектриков, оказывается непрерывной функцией координат:

$$\mathbf{D} = \varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{E} = (1 + \chi(\mathbf{r}))\mathbf{E}.\tag{2}$$

Для идеального кристалла  $\chi(\mathbf{r})$  представляет собой трехмерно-периодическую функцию. Приведем обобщение на случай  $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{r})$  известного в электродинамике вывода закона изменения импульса. Рассмотрим величину  $(\nabla \times \mathbf{E}) \times \mathbf{D}$  в некотором ортонормированном декартовом базисе  $\mathbf{i}_m$ .

Проводя стандартные преобразования, получим:

$$(\nabla \times \mathbf{E}) \times \mathbf{D} = \nabla \cdot (\mathbf{D}\mathbf{E}) - \frac{1}{2} \nabla \cdot (\mathbf{I} \cdot (\mathbf{D} \cdot \mathbf{E})) + \frac{E^2}{2} \nabla \varepsilon. \quad (3)$$

Аналогично найдем величину  $(\nabla \times \mathbf{H}) \times \mathbf{H}$ :

$$(\nabla \times \mathbf{H}) \times \mathbf{H} = \nabla \cdot (\mathbf{H}\mathbf{H}) - \frac{1}{2} \nabla \cdot (\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}^2). \quad (4)$$

В (3) и (4) введены диады  $\mathbf{D}\mathbf{E} = D_i E_j$ ;  $\mathbf{H}\mathbf{H} = H_i H_j$ , а также единичный тензор  $\mathbf{I} = i_m i_m$ . Теперь образуем сумму (3) и (4), и с учетом (1) получим:

$$\nabla \cdot \mathbf{T} + \frac{E^2}{2} \nabla \varepsilon = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}. \quad (5)$$

Здесь введен тензор натяжений Максвелла в среде  $\mathbf{T}$ :

$$\mathbf{T} = \mathbf{D}\mathbf{E} + \mathbf{H}\mathbf{H} - w\mathbf{I}, \quad (6)$$

плотность энергии:

$$w = \frac{1}{2} (\mathbf{D} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{H}^2), \quad (7)$$

а также объемная плотность полного импульса поля  $\mathbf{P} = \frac{1}{c} (\mathbf{D} \times \mathbf{H})$  (кратко будем называть ее импульсом). Как видно из (5), изменение импульса поля связано в общем случае не только с тензором Максвелла, но также зависит от  $\nabla \varepsilon$ . После соответствующих преобразований аналогично получим:

$$\nabla \cdot \mathbf{P} - \frac{\nabla \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \mathbf{P} = -\frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial w}{\partial t}. \quad (8)$$

### **Канонический вид тензора Максвелла и условия для полей**

Система (5), (8) в общем случае оказывается незамкнутой относительно  $w$  и  $\mathbf{P}$ . Сделаем ее замкнутой. Для этого приведем тензор  $\mathbf{T}$  к диагональному виду. Для того чтобы тензор  $\mathbf{T}$  описывал поле, необходимы следующие условия:

1) ортогональность полей:

$$\mathbf{D} \cdot \mathbf{H} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{H} = 0; \quad (9)$$

2) связь амплитуд полей:

$$\mathbf{D}\mathbf{E} = \varepsilon \mathbf{E}^2 = \mathbf{H}^2. \quad (10)$$

В итоге тензор  $\mathbf{T}$  приобретает канонический вид:

$$\mathbf{T} = -w(\mathbf{e}_3 \mathbf{e}_3),$$

где  $\mathbf{e}_3 = \mathbf{e}_3(\mathbf{r})$  – единичный вектор направления переноса импульса поля. Как видно, тензор  $\mathbf{T}$  локально определяется плотностью энергии  $w$  и направлением переноса импульса. Можно показать, что условия (9), (10) непосредственно связаны с определением инвариантов релятивистского тензора поля.

### **Фундаментальные уравнения в локальном базисе**

Таким образом, в локальном базисе  $\mathbf{e}_j(\mathbf{r})$  система (5), (8) оказывается замкнутой относительно  $\mathbf{P}$  и  $w$ . Запишем систему (8), (11) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \nabla' \cdot \mathbf{T} + \frac{w}{\varepsilon(1+\varepsilon)} \nabla' \varepsilon &= \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}; \\ \nabla' \cdot \mathbf{P} - \frac{\nabla' \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \mathbf{P} &= -\frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial w}{\partial t}. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь штрих означает дифференцирование в локальном базисе  $\mathbf{e}_j(\mathbf{r})$ . Система (11) не может быть непосредственно использована для расчета импульса и энергии поля, поскольку остается неизвестной геометрия.

Используя формализм дифференциала Гато [3], получим:

$$\nabla' \cdot \mathbf{P} = \nabla \cdot \mathbf{P} - \nabla \cdot (\varphi \times \mathbf{P}). \quad (12)$$

$$\nabla' \varepsilon = (\mathbf{I} + \mathbf{I} \times \varphi + \mathbf{r} \times \nabla \varphi) \cdot \nabla \varepsilon. \quad (13)$$

$$\nabla' \cdot \mathbf{T} = -(\nabla w \cdot \mathbf{i}_3)(\mathbf{i}_3 + \varphi \times \mathbf{i}_3) - 2w(\nabla \cdot (\varphi \times \mathbf{i}_3)) \mathbf{i}_3. \quad (14)$$

$$\varepsilon = 1 + \chi_0 + \chi_h \left( \exp(ihr) + \frac{\chi_h}{\chi_h} \exp(-ihr) \right) = \varepsilon_0 + \chi_h f(hr). \quad (15)$$

$$\varphi = \frac{\chi h}{4} (\nabla f \times (2i_1 + i_2 + i_3)) = \frac{\nabla \chi}{4} \times (2i_1 + i_2 + i_3). \quad (16)$$

$$\nabla f = hf'(hr).$$

Согласно (16), величина угла поворота  $\varphi$  является локальной мерой отклонения геометрических характеристик среды по отношению к распространению электромагнитных волн от континуального приближения.

Вектор  $\varphi$  при условии  $\chi = \chi(hr)$  сохраняет ориентацию в пространстве и не совпадает с базисными векторами  $i_m$ . Следовательно, при прохождении волны реализуется суперпозиция  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризаций. Значит, разделение волн на поляризации для рентгеновской волны в кристалле не вполне корректно даже в случае идеального кристалла. Разумеется, сохранение ориентации вектора  $\varphi$  в пространстве есть специфическое свойство только идеального кристалла.

#### Вывод основной системы уравнений в декартовом базисе

Линеаризуем фундаментальную систему (11) по малой величине  $\chi$ :

$$\nabla' \cdot T + w \nabla \varepsilon = \frac{\partial P}{\partial t};$$

$$\nabla' \cdot P - \nabla \varepsilon \cdot P = -\frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial w}{\partial t}.$$

Тогда, используя формулы (12–14) и (16), получим:

$$-(\nabla w \cdot i_3)(i_3 + \varphi \times i_3) - 2w(\nabla \cdot (\varphi \times i_3))i_3 + w \nabla \chi = \frac{\partial P}{\partial t}; \quad (17)$$

$$\nabla \cdot P - \nabla \cdot (\varphi \times P) - \nabla \chi \cdot P = -\frac{1 + \chi(r)}{c^2} \frac{\partial w}{\partial t}.$$

Эти соотношения представляют собой фундаментальные уравнения теории, которые позволяют рассчитывать импульс и энергию поля при его взаимодействии со средой. Уравнения (17), в отличие от уравнений дифракции для полей, параметрически зависят не только от  $\chi$ , а от  $\nabla \chi \sim h$ .

Анализ (17) для конкретных сред (кристалл, аморфная среда и т.д.) представляет собой отдельную задачу и выходит за рамки настоящей работы.

#### Библиография

1. James R.W. The optical principles of the diffraction of X rays. Vol II. London: G. Bell and sons Ltd. 1962. 664 p.
2. Dyshekov A.A. Generalization of the nonstandard approach in the dynamic theory of diffraction for deformed crystals // Crystallography Reports. 2013. V. 58, N 7. P. 984–989.
3. Колмогоров А.Н., Фомин С.В. Элементы теории функций и функционального анализа. М.: Наука, 1981. 544 с.

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ НАНОКРИСТАЛЛА С ВАКАНСИЯМИ И ДИФФУНДИРУЮЩИМИ АТОМАМИ

Магомедов М.Н.

*Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН*

mahmag4@mail.ru

*Получено уравнение состояния для нанокристалла, в котором имеются как вакансии в решетке, так и диффундирующие атомы. На примере ОЦК-Fe изучена зависимость поверхностной энергии и параметра решетки от размера и формы нанокристалла как вдоль изотерм 300 и 1000 К, так и вдоль изобар 1 бар и 100 кбар. Показано, что при 1 бар и 300 К нанокристалл содержит меньше вакансий на атом, чем макрокристалл, но при 1000 К уменьшение размера нанокристалла ведет к росту вероятности образования вакансий в нем.*

**Ключевые слова:** нанокристалл, размер, форма, вакансии, самодиффузия, уравнение состояния, железо.

## THE STATE EQUATION OF A NANOCRYSTAL WITH VACANCIES AND DIFFUSING ATOMS

Magomedov M.N.

*Institute for Geothermal Research, Dagestan Scientific Centre RAS*

*The equation of state for nanocrystal, in which there are the vacancies in the lattice and the diffusing atoms is obtained. On the example of BCC-Fe were studied the dependencies of the surface energy and lattice parameter from of size and shape of the nanocrystal both along isotherms of 300 and 1000 K and along the isobars of 1 bar and 100 kbar. It is shown that at 1 bar and 300 K the nanocrystal contains fewer vacancies per atom than the macrocrystal. But at 1000 K, a reduction in the size of a nanocrystal leads to an increase in the probability of vacancy formation in it.*

**Keywords:** nanocrystal, size, shape, vacancies, self-diffusion, state equation, iron.

Еще со времен Лапласа известно, что если размер капли уменьшается, то усиливается ее сжатие поверхностным давлением, которое называют «давление Лапласа» [1, 2]. Так как давление – сила, действующая на единицу площади, то давление – величина векторная. Вектор поверхностного давления для искривленной поверхности направлен внутрь системы, так как оно является результирующей составляющей сил притяжения атомов на поверхности со стороны «объемных» атомов.

С другой стороны, из экспериментальных исследований известно, что с уменьшением размера нанокристалла его параметр решетки может не только сжиматься, но и растягиваться (см. обзор в [1, 2]). Эти факты стимулировали появление ряда работ, в которых доказывалось, что поверхностного давления для нанокристалла не существует [1, 2]. И хотя объяснить факт растяжения нанокристаллов при уменьшении размера некоторых веществ в [1, 2] не смогли, тем не менее результаты этих работ вошли во многие обзорные монографии в качестве теоретического доказательства отсутствия поверхностного давления в нанокристаллах. Ну а если не смогли получить выражения для поверхностного давления, то до сих пор не ясно – чем уравнение состояния нанокристалла отличается от уравнения состояния макрокристалла? Более того, рассчитывая размерную зависимость различных свойств, многие авторы не могут утверждать, что эти зависимости будут изобарическими.

В соответствии с вышеуказанным положением в данной работе получено выражение для расчета поверхностного давления  $P_{sf}$  безупорного нанокристалла простого вещества с определенными значениями удельного объема  $v = V/N$ , площади поверхности  $\Sigma$  и числа атомов  $N$ . Показано, в каких случаях поверхностное давление сжимает, а в каких растягивает нанокристалл, и приведены конкретные расчеты, показывающие роль поверхностного давления как при низких, так и при высоких температурах  $T$ . Так как в [2] было заявлено, что «нет никаких микроскопических расчетов давления Лапла-

са», то здесь все расчеты проведены исходя из определенного закона межатомного взаимодействия и структуры нанокристалла без включения в формализм модели каких-либо подгоночных параметров.

Положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями типа (100) с геометрической поверхностью Гиббса. Тогда на основе трехфазной модели простого вещества [3–5] и RP-модели нанокристалла с вакансиями [6] получено выражение для свободной энергии Гельмгольца  $F$  и рассчитано уравнение состояния  $P = -(\partial F / \partial V)_T$  для нанокристалла, в котором имеются как вакансии в решетке, так и делокализованные (т.е. диффундирующие) атомы.

Предположим, что атомы взаимодействуют посредством парного потенциала Ми – Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где  $D$  и  $r_0$  – глубина и координата минимума потенциала,  $b > a > 1$  – численные коэффициенты.

Для описания энергии колебаний локализованных в ячейках атомов использовалась модель кристалла Эйнштейна (независимые осцилляторы).

Параметры потенциала Ми – Леннарда-Джонса для объемноцентрированной кубической фазы железа (ОЦК-Fe), которые были определены и апробированы в [7, 8], равны ( $k_B$  – постоянная Больцмана):

$$r_0 = 2.4775 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \quad D/k_B = 12576.7 \text{ К}; \quad a = 2.95; \quad b = 8.26.$$

Тогда для нормального удельного объема, температуры Дебая  $\Theta$ , первого ( $\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln V)_T$ ) и второго ( $q = (\partial \ln \gamma / \partial \ln V)_T$ ) параметров Грюнайзена при  $v/v_0 = 1$  получим:

$$v_0 = [\pi / (6k_p)] r_0^3 = 7.0494 \text{ см}^3/\text{mole}; \quad \Theta(1) = 408.073 \text{ К}; \quad \gamma(1) = 1.702; \quad q(1) = 7.874 \cdot 10^{-3},$$

где  $k_p$  – коэффициент упаковки структуры, который для ОЦК структуры равен:  $k_p = 0.6802$ .

На рис. 1 показана изоморфно-изомерная (при одинаковой форме и постоянном числе атомов  $N$  в кристалле) зависимость давления  $P$  от нормированного объема ( $v/v_0$ ) в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe. Расчеты были выполнены вдоль двух изотерм: для низкой ( $T/\Theta < 1$ ) температуры  $T = 300 \text{ К}$  и для высокой ( $T/\Theta > 1$ ) температуры  $T = 1000 \text{ К}$ . Здесь  $v = V/N$ . Сравнение рассчитанной таким путем зависимости  $P(T, v/v_0)$  с экспериментальными данными для макрокристалла ОЦК-Fe было проведено нами в работе [8], где было получено хорошее согласие.

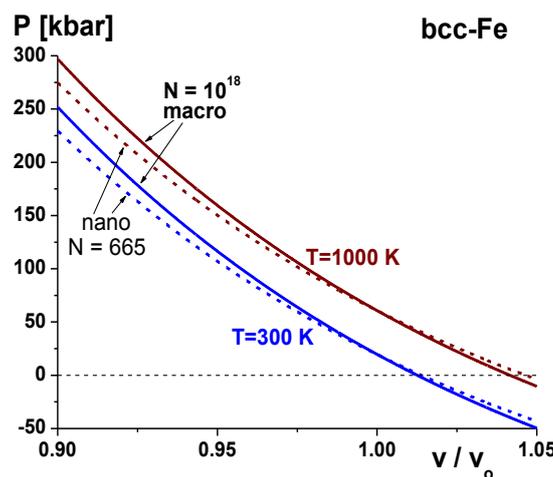


Рис. 1. Уравнение состояния для макрокристалла (сплошные линии) и для кубического нанокристалла (пунктирные линии) ОЦК-Fe

На рис. 1 сплошные линии получены для макрокристалла (при  $N = 1.3 \cdot 10^{18}$ ), а пунктирные линии – для нанокристалла при  $N = 665$ . Две нижние линии – изотермы  $T = 300 \text{ К}$ , две верхние линии – изотермы  $T = 1000 \text{ К}$ . Уменьшение роста давления при сжатии нанокристалла (по сравнению с макрокристаллом) указывает на уменьшение изотермического модуля упругости:  $B = -v(\partial P / \partial v)_T$  для нанокристалла, которое было подробно изучено нами в работах [7, 9].

Из рис. 1 видно, что при определенном значении относительного объема  $(v/v_o)_0$  зависимости  $P(v/v_o)$  для нанокристалла и макрокристалла пересекаются. Т.е. при  $(v/v_o)_0$  поверхностное давление становится равным нулю:  $P_{sf}(v/v_o)_0 = 0$ . При  $v/v_o < (v/v_o)_0$  поверхностное давление сжимает нанокристалл:  $P_{sf} > 0$ , а при  $v/v_o > (v/v_o)_0$  поверхностное давление нанокристалл растягивает:  $P_{sf} < 0$ . Величина  $(v/v_o)_0$  уменьшается при изоморфно-изомерном росте температуры, а также при изоморфно-изотермическом уменьшении размера (числа атомов), или при изоморфно-изотермическом отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы (для RP-модели – от формы куба).

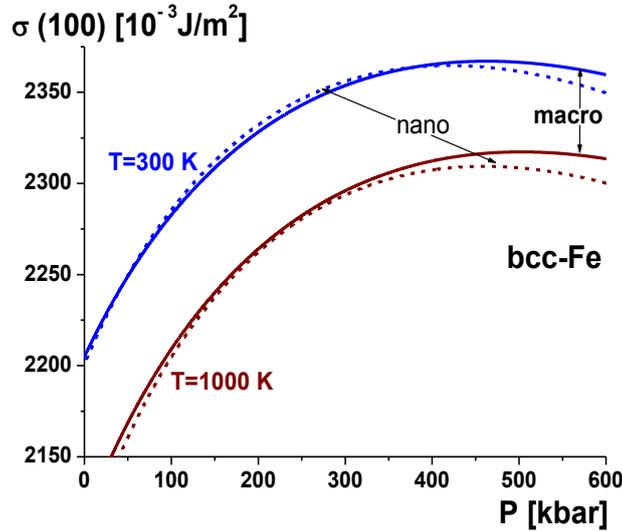


Рис. 2. Барические изоморфно-изомерные зависимости удельной поверхностной энергии грани (100) ОЦК-Fe. Сплошные линии получены для макрокристалла, а пунктирные линии – для нанокристалла кубической формы

Методом, описанным в [3, 6], рассчитана функция  $\sigma(100)$  – удельная (на единицу площади поверхности) поверхностная энергия для грани (100) ОЦК-Fe. На рис. 2 показаны рассчитанные барические изоморфно-изомерные (т.е. для данной формы нанокристалла и при постоянном значении  $N$ ) зависимости функции  $\sigma(100)$  (в  $10^{-3} \text{ J/m}^2$ ) для нанокристалла ОЦК-Fe с кубической формой. Сплошные линии получены для макрокристалла при  $N = 1.3 \times 10^{18}$ , а пунктирные линии – для нанокристалла при  $N = 665$ . Две верхние линии – изотермы при  $T = 300 \text{ K}$ , две нижние линии – изотермы при  $T = 1000 \text{ K}$ .

Из рис. 2 видно, что с уменьшением температуры возникает область давлений, где удельная поверхностная энергия нанокристалла становится больше, чем у макрокристалла:  $\sigma(N) > \sigma(\infty)$ . Видно, что при определенных  $P$ - $T$ -условиях функция  $\sigma$  не зависит от размера нанокристалла (т.е. от  $N$ ). Причем, как видно из рис. 2, если при  $T \geq 1000 \text{ K}$  на изотермах нет таких  $P$ -точек, то при  $T \leq 300 \text{ K}$  на изотермах имеются две  $P$ -точки, где  $\sigma(N) = \sigma(\infty)$ .

На рис. 3 показаны изоморфные изотермо-изобарические зависимости от числа атомов  $N$  в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe для  $P_{ls}$  – давления Лапласа.

$$P_{ls} = \frac{2\Sigma}{3V} \sigma = 4 \left[ \frac{\alpha \cdot (1 - \phi_v)}{N} \right]^{1/3} \frac{Z_s(f)}{c(N, f)} \sigma, \quad (2)$$

а на рис. 4 – для  $P_{sf}$  – поверхностного давления:

$$P_{sf} = \left[ \frac{\partial(\sigma \cdot \Sigma / N)}{\partial v} \right]_{T, N} = P_{ls} \cdot (1 - \Delta_p). \quad (3)$$

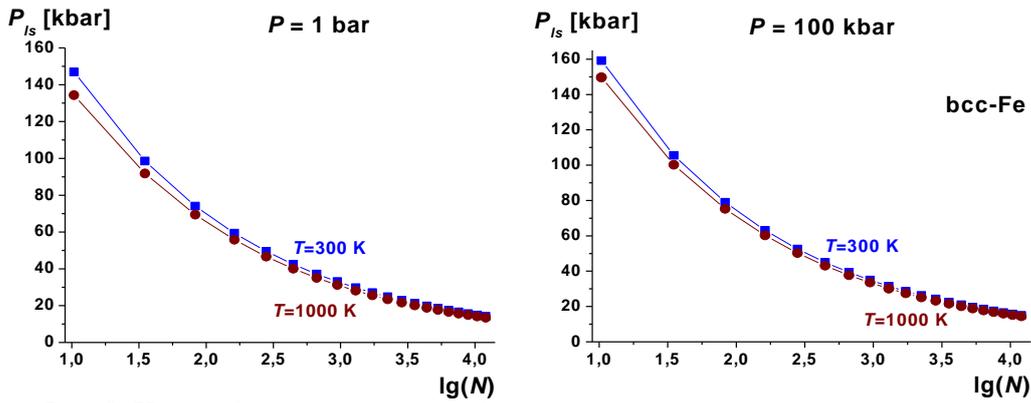


Рис. 3. Изоморфные изотермо-изобарические зависимости от числа атомов в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe для давления Лапласа  $P_{ls}$

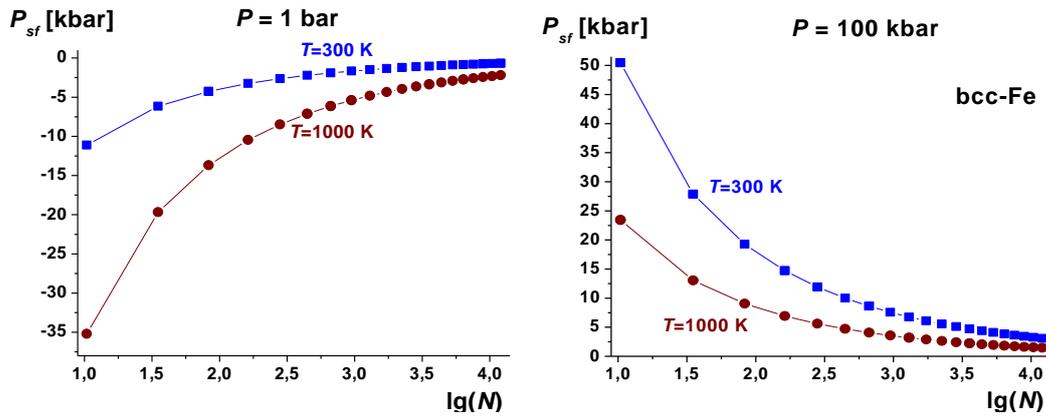


Рис. 4. Изоморфные изотермо-изобарические зависимости от числа атомов в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe для поверхностного давления  $P_{sf}$

Значение  $P_{sf}$  рассчитывалось путем численного дифференцирования функции  $(\sigma \cdot \Sigma / N)$  вдоль изотермы по аргументу  $v = [\pi / (6k_p)]c^3$ .

В формулах (2) и (3) введены обозначения [3, 6, 7]:  $\alpha = \pi / (6k_p)$  – параметр структуры;  $\phi_v = N_v / (N_v + N)$  – вероятность образования вакансии в решетке простого вещества;  $N_v$  – число вакансий, однородно распределенных по объему нанокристалла;  $c(N, \phi_v)$  – расстояние между центрами ближайших ячеек (как занятых атомами, так и вакантных);  $Z_s(f) = (1 + 2f) / (3f^{2/3})$  – функция формы;  $f$  – параметр формы, который определяется отношением числа  $N_{ps}^o$  атомов (или  $N_{ps} N_{ps}^o / (1 - \phi_v)^{1/3}$  ячеек) на боковом ребре к числу  $N_{po}^o$  атомов (или  $N_{po} = N_{po}^o / (1 - \phi_v)^{1/3}$  ячеек) на ребре квадратного основания параллелепипеда:  $f = N_{ps}^o / N_{po}^o$ :

$$\Delta_p = - \left[ \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln (\Sigma / N)} \right]_{T, N}$$

На рис. 3 и 4 слева показаны изобары, полученные при атмосферном давлении  $P = 1$  bar, а справа – при высоком давлении  $P = 100$  kbar. Символы на изоморфе указывают положение разрешенных значений  $N + N_v \cong N$  в нанокристалле кубической формы при равномерном (равновесном) распределении вакансий и мигрирующих атомов по объему и поверхности нанокристалла с поверхностью Гиббса.

Видно, что поверхностное давление  $P_{sf}$  для нанокристалла всегда меньше, чем давление, вычисляемое по формуле Лапласа:  $P_{sf} < P_{ls}$ . При низком внешнем давлении для кубического нанокристалла ОЦК-Fe поверхностное давление становится растягивающим:  $P_{sf} < 0$ , причем с ростом температуры нанокристалл растягивается сильнее, что и делает его неустойчивее, чем макрокристалл при тех же  $P$ - $T$ -условиях.

Физические причины такого поведения функции поверхностного давления  $P_{sf}(T, v/v_o)$  состоят в том, что на поверхности нанокристалла имеются две конкурирующие силы [3, 6, 7, 10].

1. *Результирующая составляющая сил притяжения поверхностного атома со стороны окружающих его соседних атомов.* Эта сила (максимальная для атомов на ребрах, и особенно в вершинах параллелепипеда) стремится втянуть поверхностный атом внутрь нанокристалла. Она сжимает нанокристалл тем сильнее, чем меньше величина «размерного аргумента»  $k_n^* = k_n(N + N_v, f) / k_n(\infty)$  – отношение среднего первого координационного числа в нанокристалле и в макрокристалле:

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N + N_v, f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N + N_v} \right)^{1/3} = 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} (1 - \phi_v) \right)^{1/3},$$

где  $k_n(\infty) = k_n^0(\infty)(1 - \phi_v)$  – первое координационное число для макрокристалла с учетом вакансий, однородно распределенных по объему кристалла.

2. Сила, возникающая из-за колебаний («нулевых» при  $T = 0$  K, либо «тепловых» при  $T > 0$  K) атомов. Эта сила стремится вытолкнуть поверхностный атом из нанокристалла, и именно она растягивает нанокристалл. Причем энергия и давление, обусловленные колебаниями атомов, растут с температурой.

При низких температурах для «неквантовых» кристаллов преобладает первая сила. Но с увеличением температуры растет вторая сила, и при «температуре нулевого поверхностного давления»  $T_0$  величины этих сил уравниваются друг друга, причем функция  $T_0$  – «температура нулевого поверхностного давления» – определяется тремя аргументами [3, 6, 7, 10]:

1) «размерным аргументом»:  $k_n^*$ , т.е. нормированным значением первого координационного числа для нанокристалла;

2) относительной линейной плотностью нанокристалла:  $R = r_o/c$ ;

3) «параметром квантованности» кристалла:  $X_w(1) = A_w(1)\xi/\Theta(1)$  при  $R = 1$ , который представляет собой отношение энергии «нулевых колебаний» атома в решетке к энергии парного межатомного взаимодействия при  $R = 1$ .

Для макрокристалла ОЦК-Fe получено [7, 8]:  $X_w(1) = 4.605 \cdot 10^{-3}$ , что указывает на малую роль квантовых эффектов в размерной зависимости решеточных свойств.

Зная уравнение состояния нанокристалла, можно определить изобарические размерные зависимости различных функций. На рис. 5 показаны изоморфные изотермо-изобарические зависимости от числа атомов  $N$  в кубическом нано-ОЦК-Fe для функции  $\sigma(100)$  – удельная поверхностная энергия (в  $10^{-3}$  J/m<sup>2</sup>), а на рис. 6 – для функции  $c(N, \phi_v)/r_o$  – расстояние между центрами ближайших атомов, нормированное на значение  $r_o$ .

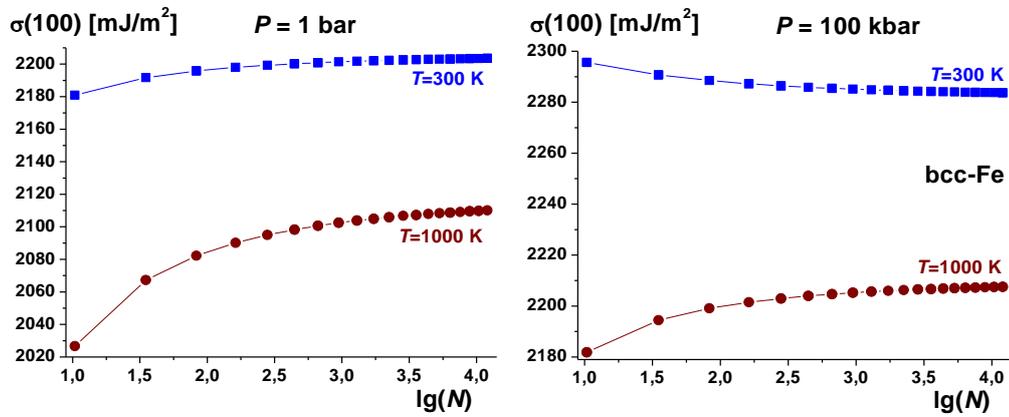


Рис. 5. Изоморфные изотермо-изобарические зависимости от числа атомов в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe для удельной поверхностной энергии  $\sigma(100)$

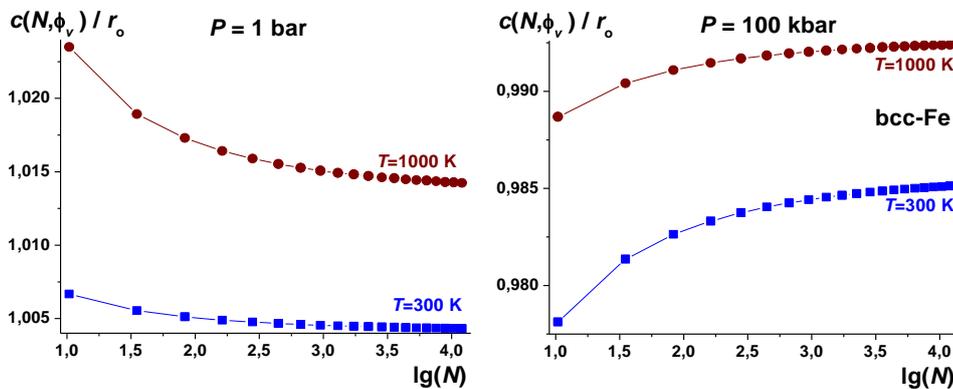


Рис. 6. Изоморфные изотермо-изобарические зависимости от числа атомов в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe для нормированного расстояния между центрами ближайших атомов  $c(N, \phi_v)/r_o$

На рис. 5 и 6 слева показаны изобары, полученные при атмосферном давлении ( $P = 1$  bar), а справа – при высоком давлении ( $P = 100$  kbar). Символы на изоморфе указывают положение разрешенных значений  $N$  в нанокристалле кубической формы при равномерном распределении вакансий и мигрирующих атомов по объему и поверхности нанокристалла с поверхностью Гиббса.

Из рис. 5 видно, что при определенных  $P$ - $T$ -условиях удельная поверхностная энергия не зависит от размера нанокристалла. При  $P = 1$  bar размерная зависимость функции  $\sigma(N)$  с ростом температуры усиливается. При  $P = 100$  kbar имеется температура  $1000 > T > 300$  К, при которой поверхностная энергия не зависит от размера и формы нанокристалла.

Из рис. 6 видно, что при определенных  $P$ - $T$ -условиях параметр решетки не зависит от размера нанокристалла, т.е. при поверхностном давлении, равном нулю:  $P_{sf} = 0$ . Видно, что при  $P = 1$  bar растяжение нанокристалла при уменьшении  $N$  тем выше, чем выше температура. При  $P = 100$  kbar сжатие идет сильнее при низкой температуре – вдоль изотермы  $T = 300$  К.

### Выводы

1. В рамках RP-модели с вакансиями получено уравнение состояния  $P(T, v/v_0)$  для нанокристалла, в котором учтены как вакансии в решетке, так и самодиффузия атомов. Показано, что при определенном значении относительного объема  $(v/v_0)_0$  зависимости  $P(v/v_0)$  для нано- и макрокристалла пересекаются. Т.е. при  $(v/v_0)_0$  поверхностное давление становится равным нулю. При  $v/v_0 < (v/v_0)_0$  поверхностное давление сжимает нанокристалл, а при  $v/v_0 > (v/v_0)_0$  поверхностное давление нанокристалл растягивает. Величина  $(v/v_0)_0$  уменьшается при изоморфно-изомерном росте температуры, а также при изоморфно-изотермическом уменьшении числа атомов или при изомерно-изотермическом отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы.

2. На примере ОЦК-Fe показано, что с уменьшением температуры возникает область давления, где удельная поверхностная энергия нанокристалла становится больше, чем у макрокристалла:  $\sigma(N) > \sigma(\infty)$ . При определенных  $P$ - $T$ -условиях удельная поверхностная энергия не зависит от размера нанокристалла. При низких температурах на изотермах функции  $\sigma(N, P)$  имеются две такие  $P$ -точки, где  $\sigma(N) = \sigma(\infty)$ . С ростом температуры значения  $P$ -точек сближаются, и при высоких температурах таких  $P$ -точек на изотермах функции  $\sigma(N, P)$  уже нет.

3. Изучение вероятности образования вакансии  $\phi_v$  и вероятности делокализации атома  $x_d$  показало, что при изотермо-изобарическом росте нанокристалла при атмосферном давлении и 300 К нанокристалл содержит меньше вакансий на атом, чем макрокристалл. Но при атмосферном давлении и 1000 К диспергирование макрокристалла ведет к росту вероятности образования вакансий. При уменьшении размера вероятность делокализации атома (как и коэффициент самодиффузии  $D_f \sim x_d$ ) возрастает при любых  $P$ - $T$ -условиях. Наиболее совершенные нанокристаллы будут образовываться либо при низких статических давлениях и низких температурах, либо при высоких давлениях и любых температурах.

4. При изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла отношение  $\phi_v/x_d$  уменьшается тем заметнее, чем ниже температура. При некотором размере ( $N_{sd}$ ) наблюдается вневакансионная самодиффузия, при которой число делокализованных атомов больше числа вакантных узлов в решетке нанокристалла. Величина  $N_{sd}$  возрастает с ростом температуры:  $N_{sd} = 19$ – $21$  при 300 К, и  $N_{sd} = 37$ – $49$  при 1000 К. Легко понять, что вневакансионная самодиффузия есть следствие усиления роли поверхностных эффектов над объемными.

5. При отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы (для RP-модели – от формы куба) размерные зависимости решеточных свойств нанокристалла усиливаются, поэтому полученные здесь размерные зависимости для нанокристалла с кубической формой ( $f = 1$ ) являются минимальными: при отклонении (в любую сторону) параметра формы от единицы ( $f \neq 1$ ) размерные зависимости представленных здесь свойств будут усиливаться.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041\_а и Программы Президиума РАН (программа № 1.11П(1)).*

### Библиография

1. Нагаев Э.Л. Малые металлические частицы // Успехи физических наук. 1992. Т. 162, № 9. С. 49–124.
2. Горчаков В.И., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. Сжимает ли давление Лапласа физические тела? // Физика твердого тела. 1988. Т. 30, № 4. С. 1068–1075.
3. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
4. Магомедов М.Н. Об уравнении состояния простого вещества, описывающем трехфазное равновесие // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Естественные науки. 2013. № 2. С. 28–42.
5. Магомедов М.Н. О самодиффузии в железе при сильном сжатии кристалла // Физика металлов и металловедение. 2013. Т. 114, № 3. С. 227–236.
6. Магомедов М.Н. О статистической термодинамике «безопрного» нанокристалла: кремний // Кристаллография. 2017. Т. 62, № 3. С. 487–504.
7. Магомедов М.Н. О зависимости термоупругих свойств от размера и формы нанокристалла железа // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10, № 1-2. С. 76–83.
8. Магомедов М.Н. Изменение теплофизических свойств ОЦК-железа при изотермическом сжатии // Журнал технической физики. 2015. Т. 85, № 11. С. 48–54.
9. Магомедов М.Н. Об изменении модуля упругости при уменьшении размера нанокристалла // Письма в Журнал технической физики. 2013. Т. 39, № 9. С. 9–17.
10. Магомедов М.Н. О поверхностном давлении для нанокристалла // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9, № 5–6. С. 63–72.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОФОРМ УГЛЕРОДА ПРИ КАВИТАЦИИ

Воропаев С.А., Шкинев В.М., Пономарева Е.А., Душенко Н.В.

*Институт геохимии и аналитической химии им В.И.Вернадского (ГЕОХИ) РАН*

[voropaev@geokhi.ru](mailto:voropaev@geokhi.ru)

*Рассмотрены особенности формирования углеродных наночастиц при кавитации. С помощью методов электронной дифракции проведено сравнение кристаллической структуры наноалмазов, синтезированных в бензоле и толуоле. Проанализированы возможные причины отличий скорости роста зародышей в процессе схлопывания парового пузырька в бензоле и толуоле при наложении внешнего давления. Поставлена задача выявления ключевых параметров, влияющих на формирование кристаллической структуры наночастицы в кавитационном пузырьке и рассмотрены приложения результатов в природных и промышленных процессах.*

**Ключевые слова:** алмаз, углерод, наночастицы, кристаллическая структура, углеводороды, синтез.

## SPECIFICS OF CARBON NANOPARTICLE GENERATION AT CAVITATION

Voropaev S.A., Shkinev V.M., Ponomareva E.A., Dushenko N.V.

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences*

*Features of carbon nanoparticles formation during the cavitation have been considered. By using the methods of electron diffraction comparison of the crystalline structure of nanodiamonds synthesized in benzene and toluene have been performed. We analyzed possible causes of growth rate differences of nucleus in the process of vapor bubble collapse in benzene and toluene at external pressure conditions. The key factors affecting the crystalline structure of nanoparticles formed in cavitation bubbles were identified. The results are important in terms of application of these carbon nanostructures at the natural and industrial processes.*

**Keywords:** diamond, carbon, nanoparticles, crystalline structure, hydrocarbons, synthesis.

### Введение

Повышенный интерес к искусственным алмазам связан с такими характеристиками этого материала, как рекордно высокая твердость (до 90 ГПа) и износостойкость, наивысший модуль упругости ( $1,2 \cdot 10^{12}$  Н/м<sup>2</sup>), рекордная среди всех известных материалов теплопроводность, наименьший коэффициент теплового расширения при комнатной температуре ( $10^{-6}$  К<sup>-1</sup>), оптическая прозрачность в широком диапазоне от ультрафиолетового до глубокого инфракрасного диапазона длин волн, химическая стойкость к большинству агрессивных сред, высокая подвижность основных носителей, радиационная стойкость. Благодаря этим свойствам алмаза его использование способствует развитию многих отраслей электроники (силовой и СВЧ электроники), оптики УФ и ИК диапазонов и техники [1]. Природные алмазы, находящиеся в кимберлитовых трубках, часто содержат многочисленные дефекты и включения, что, помимо стоимости, сильно ограничивает их высокотехнологичные применения.

### Экспериментальные результаты

Данная работа выполнена в продолжение экспериментов по кавитационному синтезу наноалмазов в бензоле и толуоле [2–3]. Детальная схема экспериментальной установки для воспроизведения гидродинамической кавитации приведена в [2]. При быстром движении химически чистого толуола (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) по профилированному каналу в виде сопла Вентури, в жидкости формируются кавитационные полости, которые затем сжимаются в рабочей камере, в которой создается резкий скачок давления. Давление в ударной волне, достигающее значений 80–90 МПа, обеспечивает близкий к адиабатическому сжатию коллапс кавитационных пузырьков. В результате ряда быстротекущих физико-химических процессов испарения, нагрева и термической диссоциации паров толуола в полости

синтезируется твердая углеродная фаза, которая затем подвергается специальной химической обработке. Преимуществом толуола перед бензолом является наличие дополнительной метильной группы, которая может выступать в роли затравки  $\text{Sp}^3$ -гибридизации для формирования алмазной кристаллической решетки и тем самым увеличить выход синтезируемых наночастиц.

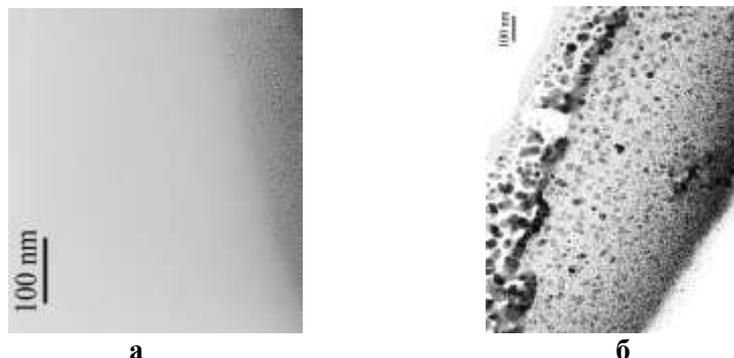


Рисунок. Продукты кавитационного синтеза из толуола (а) и бензола (б). Размер частиц, полученных в толуоле, 5–10 нм; размер частиц, полученных в бензоле, 10–30 нм

Полученный материал исследовался проф. А.С. Арониным на просвечивающем электронном микроскопе JEM100CX11 в ИФТТ РАН. В работе [3] приведены фотографии и спектры образцов кавитационных наноалмазов из чистого толуола. При сравнении видно, что оба вида алмазов представляют собой агломераты частиц размера около 10 нм. Расчеты параметров кристаллической решетки по электронограммам, подтверждающие сходство строения алмазных наночастиц из толуола и бензола, приведены в таблице.

Таблица

Межплоскостные расстояния по результатам обработки электронограмм рисунка 1(б). Нормировка к плоскости

Номер линии и плоскость (hkl)	Кавитационный алмаз, бензол, А	Кавитационный алмаз, толуол, А	ГЦК решетка алмаз, А
1   111	2.06	2.06	2.06
2   200	1.79	1.85	–
3   220	1.26	1.26	1.261
4   311	1.08	1.076	1.0754
5   331	0.821	0.814	0.8182

Заметное различие возникает при сравнении запрещенного для решетки алмаза отражения (200). Это вызвано тем, что кавитационный алмаз имеет внешнюю оболочку из n-diamond (ГЦК, тип  $\text{Fm}\bar{3}m$ ) [4], сформированную при остывании и уменьшении насыщения углеродом пара в полости на заключительном этапе коллапса.

#### Теоретическая модель

Численные расчеты газовой кинетики показали, что при скачке внешнего давления больше 10 атм в кавитационном пузырьке образуется ударная волна (УВ), сначала сходящаяся, а потом отраженная расходящаяся [5]. При сжатии пузырька в бензоле/толуоле начального радиуса  $R_0=100$  мкм его радиус достигает минимальных значений 3–5 мкм в зависимости от приложенного внешнего давления. Скорость фронта сходящейся УВ для  $R_0=100$  мкм зависит от внешнего давления  $P_L$  и растет от 4 км/с при  $P_L=5$  атм до примерно 15 км/с при  $P_L=800$  атм. Скорость фронта расходящейся УВ достигает значений 70 км/с при  $P_L=800$  атм.

Как показали расчеты, фазовый переход пар–жидкость при сжатии не реализуется: из-за быстрого роста температуры вещество из газообразного состояния непосредственно переходит в сверхкритическое. На фронте сходящейся УВ происходит резкий скачок температуры, плотности и давления в закритическую область; для бензола (толуола)  $T_{\text{крит}} = 562$  К (593 К) [6]. После прохождения

фронта сходящейся УВ температура и давление продолжают расти, однако в зону формирования алмаза вещество (на время 2–20 нс в зависимости от начального радиуса пузырька) попадает только после отражения волны от центральной расчетной границы и прохождения расходящейся УВ.

Для получения алмазов при сжатии пузырька в жидкости необходимо достичь определенных значений температур и давлений. В работе [7] обсуждается фазовая диаграмма углерода и приведена формула границы перехода графит–алмаз с учетом размера углеродной наночастицы:

$$P[\text{ГПа}] = \frac{T[\text{К}] + 825}{485} - \frac{4f[\text{Дж/м}^2]}{\Delta[\text{нм}]}, \quad (1)$$

где  $P$  и  $T$  – давление и температура,  $\Delta$  – размер наночастицы,  $f = 3.6 \text{ Дж/м}^2$  – поверхностное натяжение, среднее для графита и алмаза. Эта формула справедлива для температур  $T < 5000\text{К}$ , выше которой реализуется жидкая фаза углерода при любом давлении. Как видно из формулы (1), эффект размера позволяет опустить границу области формирования алмаза по давлению, что происходит за счет влияния поверхностного натяжения в малых частицах. Для кавитационных алмазов, полученных в бензоле (размером 10–30 нм) и в толуоле (размером 5–10 нм), этот эффект согласно (1) будет существенен. В наших расчетах формула (1) определяет границы режима формирования наноалмаза для  $\Delta = 5 \text{ нм}$ .

Скорость роста зародыша определяется по закону Вильсона – Френкеля [8] выражением:

$$V \sim \Delta P \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

где  $\Delta P$  – пересыщение, а  $E_a$  – энергия испарения частицы. Поскольку бензол более устойчив и требует больших затрат энергии на пиролиз и распад молекул, температура в пузырьке оказывается ниже, чем в случае толуола. По экспериментальным данным для размеров полученных наноалмазов, можно сказать, что итоговая величина переохлаждения для бензола (200 °С) оказалась примерно в два раза больше, чем для толуола (100 °С).

#### **Заключение**

Показано, что при коллапсе пузырька в бензоле (толуоле) при величине внешнего давления  $> 5 \text{ атм}$  возникают условия, как при лазерной абляции графита в жидкости с длительностью импульса 5 нс, мощность излучения  $10^{10} \text{ Вт/см}^2$  [9]. Величина алмазного зародыша определяется давлением и температурой в углеродсодержащем газе полости после прохождения отраженной ударной волны (3–5 нм), а скорость роста – величиной переохлаждения. Найденные особенности кавитации позволяют рассмотреть ее как новый перспективный метод синтеза наночастиц и структур, интересных для приложений микро- и наноэлектроники, где используется алмаз и другие формы углерода.

Необходимо отметить, что полученные результаты могут быть применимы и в природных процессах. Например, в зоне субдукции океанических плит под континенты затягивается большое количество органического вещества (илы и др.), что приводит к эксплозивным извержениям вулканов. Под действием высоких температур и давления на глубинах порядка 100–150 км в восстановительных условиях происходит пиролиз биомассы с синтезом углеводородов в ряду метан-алканы-алкены по реакции Фишера – Тропша. При подходящих условиях в продуктах извержения могут оказаться микроалмазы, что было показано находками алмазоносных вулкаников на Камчатке в активных вулканических зонах [10].

*Авторы работы благодарны проф. А.С. Аронину, ИФТТ РАН, за измерение параметров кристаллической решетки наноалмазов. Работа поддержана грантом РФФИ, проект № 17-05-00935.*

#### **Библиография**

1. Мир материалов и технологий: справочник Шпрингера по нанотехнологиям: в 3 т. Т. I. М.: Техносфера, 2010. 864 с.
2. Галимов Э.М., Кудин А.М., Аронин А.С. и др. Экспериментальное подтверждение возможности синтеза алмаза в кавитационном процессе // ДАН. 2004. № 395(2). С. 187–191.
3. Воропаев С.А., Шкинев В.М., Днестровский А.Ю., Пономарева Е.А., Аронин А.С., Бондарев О.Л., Страздовский В.В., Скоробогатский В.Н., Елисеев А.А., Спиваков Б.Я., Галимов Э.М. Особенности синтеза алмазоподобных наночастиц в толуоле при кавитации // ДАН. 2012. № 446(4). С. 388–392.
4. Hirai H., Kondo K. A New Crystalline Form of Carbon under Shock Compression // Proc. Japan Acad. 1991. N 67(Ser. B). P. 22–26.

5. Днестровский А.Ю., Воропаев С.А., Забродина Е.А. Моделирование сжатия кавитационного пузырька в бензоле // ДАН. 2016. № 469(5). С. 557–561.
6. Никольский Б.П. Справочник химика. Т. 1. Л: Химия, 1966. 1068 с.
7. Yang C.C., Li S. Size-Dependent Temperature-Pressure Phase Diagram of Carbon // J. Phys. Chem. (ser. C). 2008. N 112. P. 1423–1426.
8. Френкель Я.И. Собрание трудов. Т. 2. М.-Л.: АН СССР, 1958. 600 с.
9. Wang J.B., Zhang C.Y., Zhong X.L., Yang G.W. Cubic and hexagonal structures of diamond nanocrystals formed upon pulsed laser induced liquid-solid interfacial reaction // Chemical Physics Letters. 2002. N 361. P. 86–90.
10. Силаев В.И., Карпов Г.А., Ракин В.И., Аникин Л.П. и др. Алмазы в продуктах трещинного Толбачинского извержения 2012–2013, Камчатка // Вестник Пермского университета. Сер. Геология. 2015. Вып. 1(26). С. 6–27.

## ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗ ЛАВЕСА В УЛЬТРАТОНКИХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ

Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., \*Сдобняков Н.Ю.

*Тверской государственный университет*

\*nsdobnyakov@mail.ru

*Исследована структура ультратонкой серебряной плёнки, а также трехслойной пленки  $Ag - M - Ag$  ( $M = Cu, Au$ ) в рамках потенциала сильной связи. Получено оптимальное соотношение атомных радиусов, а также внешние условия, необходимые для полного перехода всей поверхности ГПУ-плёнки в новую фазу.*

**Ключевые слова:** фазы Лавеса, металлические пленки, биметалл, молекулярная динамика, потенциал сильной связи.

## INVESTIGATION OF THE CONDITIONS FOR FORMATION LAVES'S PHASES OF BIMETALLIC ULTRATHIN FILMS

Myasnichenko V.S., Kolosov A.Yu., Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu.

*Tver State University*

*The structure of an ultrathin silver film, as well as a three-layer film  $Ag - M - Ag$  ( $M = Cu, Au$ ) has been studied within the framework of the tight binding potential. The optimum ratio of atomic radii was obtained, as well as the external conditions necessary for the complete transition of the entire surface of the hcp film to a new phase.*

**Keywords:** Laves's phases, metal films, bimetal, molecular dynamics, tight-binding potential.

### Введение

Фазы Лавеса стехиометрического состава  $AB_2$  (с возможным отклонением от стехиометрии) представляют собой один из самых многочисленных классов интерметаллических соединений. Эти фазы обычно имеют кубическую или гексагональную структуру. Они могут образовываться компонентами, расположенными в любом месте периодической системы [1–2].

Присутствие фазы Лавеса в интерметаллиде одновременно с повышением его прочности часто сопровождается охрупчиванием материала при комнатной температуре, но менее опасно при повышенных температурах. Таким образом, актуальной задачей является не только изучение условий для формирования фаз Лавеса, но и решение проблемы стабильности соответствующих кристаллических структур.

Являясь тетраэдрически плотно упакованными, фазы Лавеса характеризуются высокой симметрией и большими координационными числами. Объемная плотность упаковки равняется 0,710. Геометрический анализ структуры фаз Лавеса показал, что максимальная плотность упаковки достигается при отношении атомных радиусов  $\gamma = \sqrt{3/2} \approx 1,225$  [3–4]. Существующие интерметаллические соединения, в которых обнаружены фазы Лавеса, имеют соотношение  $\gamma$  между 1,05 и 1,67 [5].

В настоящее время установлено более 1400 бинарных и тройных фаз Лавеса [6–7]. Прототипами трёх структурных типов: C14, C15 и C36 являются химические соединения:  $MnZn_2$ ,  $MgCu_2$  и  $MgNi_2$  соответственно. Также выделяют четвертый (орторомбический) тип структуры в соединении  $CsCu_2$ . Однако условия для формирования фаз Лавеса в наноразмерных структурах с развитой поверхностью: кластерах, нановолокнах и наноплёнках, в том числе требуемое соотношение атомных

радиусов, по прежнему недостаточно изучены. Представляется значительным влияние ориентации свободной поверхности и толщины материала.

При получении фаз Лавеса под высоким давлением одна и та же система может иметь несколько различных кристалло-структурных типов, т.е. наблюдается «искусственный» полиморфизм [8]. Геометрический подход, применяемый в работах [3, 8–9] и настоящем исследовании, позволяет наиболее просто и наглядно выявить и описать общие закономерности в строении различных структур фаз Лавеса в объеме и на поверхности материала.

#### Описание компьютерного эксперимента

Структура ультратонкой серебряной плёнки, а также биметаллической плёнки исследована с помощью метода молекулярной динамики. Межатомное взаимодействие рассчитывалось с использованием потенциала сильной связи [9]. Начальная конфигурация создавалась в виде блока ГПУ-кристалла с периодическими граничными условиями и ориентацией поверхности (111). В случае биметалла задавалась слоистая структура пленки  $Ag - Cu - Ag$ , либо  $Ag - Au - Ag$  с толщиной каждого слоя в один атом.

Компьютерный эксперимент проводился в рамках NPT-ансамбля. Исследовалось соотношение атомных радиусов, отклонение от стехиометрии, а также фиксированная температура, необходимые для перехода всей поверхности такой ГПУ-плёнки в новую фазу.

#### Обсуждение результатов

Обнаружено, что при определенной температуре ГПУ-нанопленка состава  $CuAg_2$  (см. рис. 1а) претерпевает структурный фазовый переход (СФП). Образуется энергетически выгодная периодическая структура 2D-кристалла с осями симметрии шестого порядка и признаками фазы Лавеса (см. рис. 1б). Атомы меди коллективно движутся в одной плоскости. Атомы серебра (каждый третий) попарно смещаются по направлению друг к другу, образуя упорядоченный массив углублений на обеих поверхностях плёнки.

Образование единой тетраэдрически плотноупакованной фазы без фрагментации наблюдалось в диапазоне температур 12–15K для нанопленки состава  $CuAg_2$  с соотношением атомных радиусов  $\gamma = R(Ag) / R(Cu) = 1,13$ .

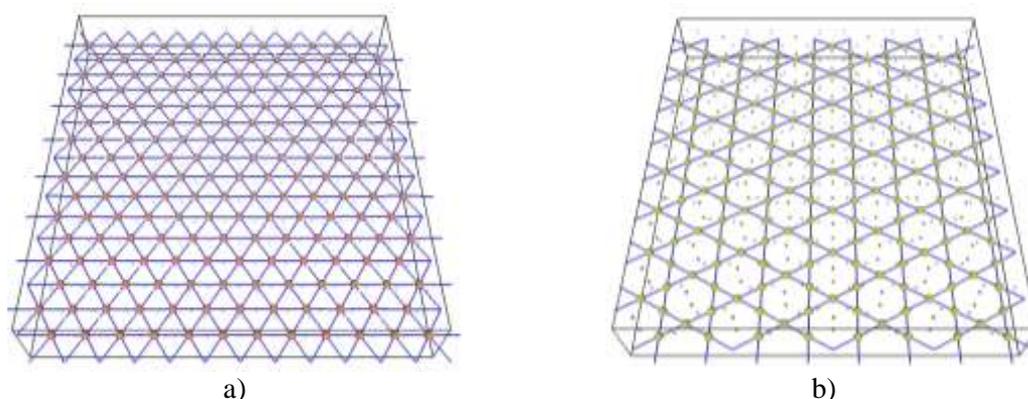


Рис. 1. Подрешетка  $Cu$  в биметаллической плёнке  $Ag - Cu - Ag$  до и после полного структурного перехода между двумя плотноупакованными фазами

При более высокой температуре (около 100K), а также при отклонении от стехиометрии образуется несколько областей тетраэдрически плотно-упакованной фазы (см. рис. 2). Наблюдается наличие сдвиговых границ между ними. При дальнейшем нагревании до комнатной температуры возможно частичное объединение фрагментов. Изотермическая релаксация наноплёнок составов  $Ag$  и  $AuAg_2$  с соотношением  $\gamma$ , близким к 1, показала стабильность начальной ГПУ-фазы в диапазоне температур до 300K.

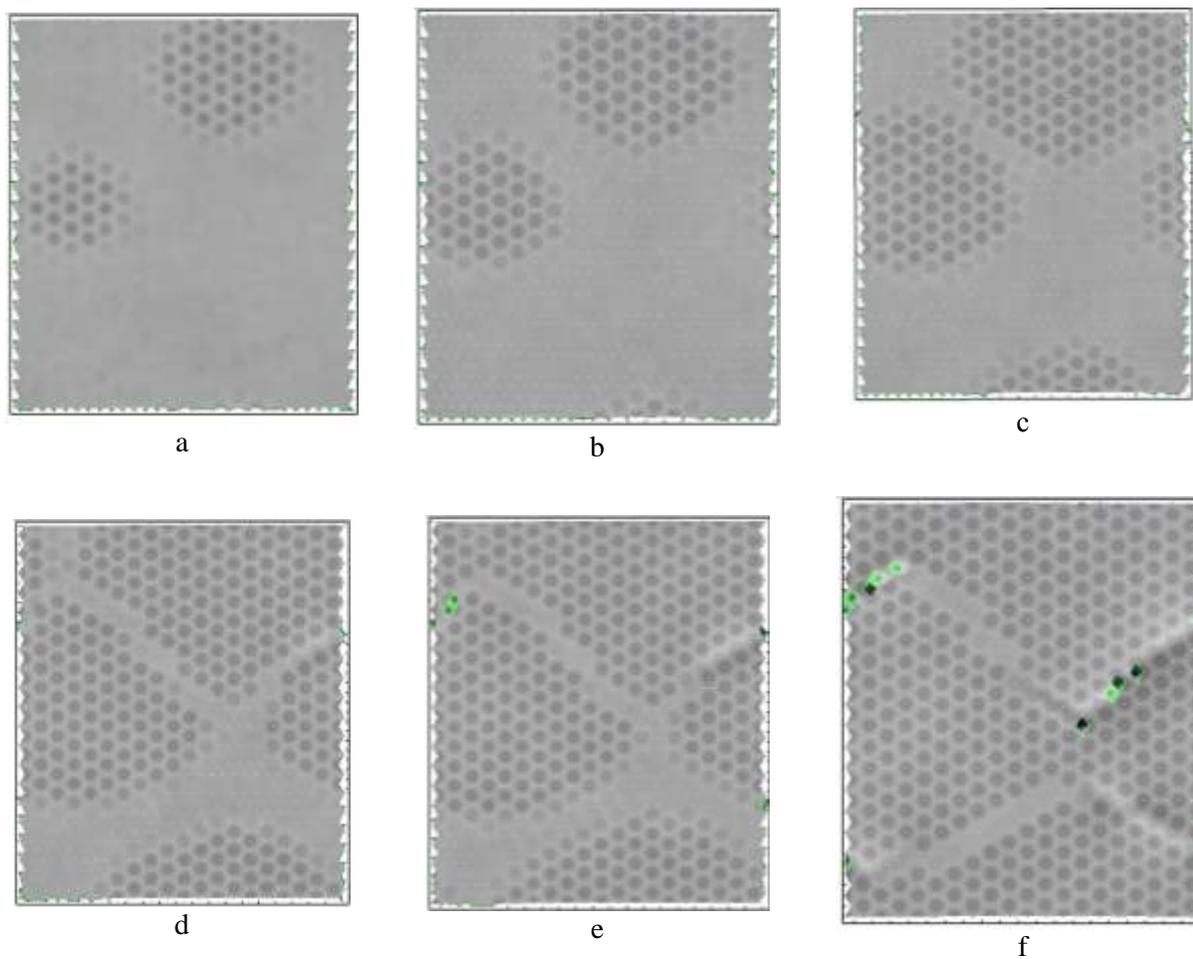


Рис. 2. Внешний вид модельной наноплёнки  $Ag - Cu - Ag$  в процессе СФП: на 3 пс (а), 6 пс (б), 9 пс (с), 13 пс (с), 15 пс (с) и 20 пс (д) при температуре 30K

На рис. 3 изображена зависимость внутренней потенциальной энергии биметаллической плёнки  $Ag_2M$  от соотношения радиусов модельных атомов серебра и второго металла  $M$  (на примере меди) для трёх кристаллических фаз: ГПУ, ГЦК и Лавеса. При размерном соотношении  $\gamma$  от 1,01 до 1,18 фаза Лавеса является энергетически более выгодной. Также следует учитывать наличие меньшего энергетического барьера при структурном фазовом переходе ГПУ–фаза Лавеса по сравнению со структурным переходом в ГЦК-фазу.

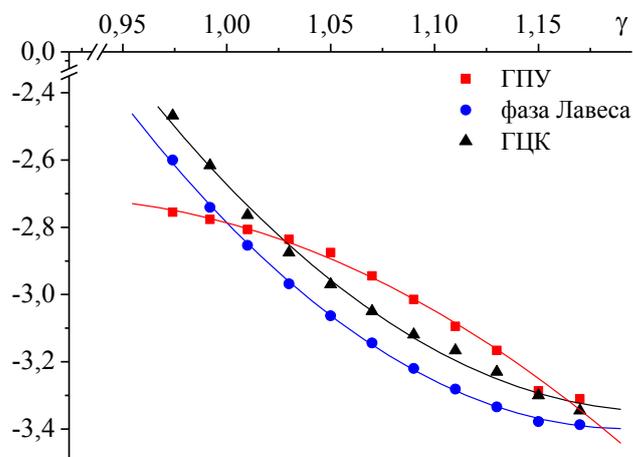


Рис. 3. Зависимость удельной потенциальной энергии трёхслойной наноплёнки  $Ag_2M$  от соотношения атомных радиусов

### Выводы

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что для ультратонкой трёхслойной биметаллической плёнки образуется стабильная фаза, по структуре и плотности упаковки подобная фазам Лавеса. Реализуемость фазового перехода зависит от размерного соотношения атомов и температуры материала. Для наноплёнки состава  $CuAg_2$  определён оптимальный диапазон температур фазового перехода.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-33-00742-мол\_a и № 17-53-04010 Бел\_мол\_a) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X17PM-032).*

### Библиография

1. Laves F. Factors governing the structure of intermetallic phases // *Advances in X-ray Analysis* / ed. by W.M. Mueller and M. Fay. 1963 V. 6. P. 43–61.
2. Лавес Ф. Кристаллическая структура и размеры атомов // *Теория фаз в сплавах*. 1961. С. 111–199.
3. Клопотов А.А., Потекаев А.И., Перепелкин М.А., Солоницина Н.О., Клопотов В.Д., Козлов Э.В. Кристаллогеометрические факторы в фазах Лавеса // *Письма о материалах*. 2011. Т. 1, № 2. С. 117–122.
4. Murray M.J., Sanders J. V. Close-packed structures of spheres of two different sizes II. The packing densities of likely arrangements // *Philosophical Magazine A*. 1980. V. 42, № 6. P. 721–740.
5. Теслюк М.Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса. М.: Наука, 1969. 136 с.
6. Интерметаллические соединения / под ред. И.И. Корнилова. М.: Мир, 1970. 440 с.
7. Villars P. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, 2nd ed. Materials Park, Ohio: ASM, 1997. 2886 p.
8. Илюшин А.С., Умхаева З.С. Фазы высокого давления в квазибинарных системах редкоземельных интерметаллидов // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*. 2011. V. 3, № 1. P. 25–33.
9. Lishi M., Yonghua D., Runyue L. Structural, elastic and electronic properties of C14-type  $Al_2M$  ( $M = Mg, Ca, Sr$ ) and  $Ba$ ) Laves phases // *Physica B: Condensed Matter*. 2017. V. 507. P. 147–155.
10. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Physical Review B*. 1993. V. 48. I. 1. P. 22–33.

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И УСЛОВИЙ КОАЛЕСЦЕНЦИИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ГЕОМЕТРИИ

Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., \*Сдобняков Н.Ю.,  
Мясниченко В.С., Богатов А.А., Богданов С.С.

*Тверской государственный университет*

\*nsdobnyakov@mail.ru

*Проведено моделирование методом Монте-Карло процесса коалесценции металлических наночастиц золота и меди. Взаимодействие в наночастицах описывалось многочастичным потенциалом Гупта. Установлено, что форма наночастиц существенно влияет как на температуру плавления, так и на процесс коалесценции в целом. Установлены оптимальные параметры для образования металлических наноконтактов между дорожками наноразмерной шины. Проанализирована полученная устойчивая структура наноконтактов.*

**Ключевые слова:** коалесценция, наночастицы золота и меди, метод Монте-Карло, потенциал Гупта, манжета, наноконтакт.

## STUDY OF THE MECHANISM AND CONDITIONS OF COALESCENCE OF DIFFERENT SHAPE METAL NANOPARTICLES

Kolosov A.Yu., Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu.,  
Myasnichenko V.S., Bogatov A.A., Bogdanov S.S.

*Tver State University*

*The Monte-Carlo simulation of the coalescence process of gold and copper nanoparticles of different shapes was carried out. The interaction between nanoparticles was described by many-body Gupta potential. It was found that the shape of nanoparticles significantly affects the melting point and the coalescence process. The optimum parameters for creating metal nano-contacts between tracks of nanoscale buses have been determined. The final stable structure of nanoscale contacts has been analyzed.*

**Keywords:** gold nanoparticles, copper nanoparticles, coalescence, Monte-Carlo method, Gupta potential, neck formation.

### Введение

Коалесценция – слияние капель или частиц при соприкосновении внутри подвижной среды (жидкости, газа) или на поверхности какого-либо тела. Слияние сопровождается укрупнением частиц и обусловлено действием сил межмолекулярного притяжения. Это самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением свободной энергии системы. В процессе коалесценции частицы меняют свою структуру, и как следствие – свойства.

Как правило, свойства наноструктур обусловлены преимущественно особенностями межатомного взаимодействия в поверхностных слоях материала и квантово-размерными эффектами. Современный интерес к этой, одной из наиболее быстро развивающихся областей физики, связан как с новыми фундаментальными научными проблемами и физическими явлениями, так и с перспективами создания на основе уже открытых явлений новых квантовых устройств и систем с широкими функциональными возможностями для наноэлектроники, а также новых материалов с перспективными физико-химическими свойствами.

Понимание особенностей формирования структуры наночастиц поможет найти способы контроля их морфологии, а значит и физико-химических свойств. Проблемы, например такие, как поиск и описание наиболее стабильных конфигураций, термическая стабильность, эволюция структуры в зависимости от размера наночастиц, все же остаются малоизученными и нерешенными [1, 2].

### Методика моделирования

Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов является применение метода Монте-Карло (МК) с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, относящимся к массивной фазе. В целях реализации компьютерного эксперимента нами была разработана компьютерная программа, в основу работы которой был положен метод Монте-Карло. Для описания взаимодействия между атомами в кластере использовался многочастичный потенциал Гупта [3], который хорошо зарекомендовал себя для описания металлических систем. Аналитическое выражение задаётся следующей формулой:

$$U = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j \neq i}^N A \exp \left( -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) - \left[ \sum_{j \neq i}^N \zeta^2 \exp \left( -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \right]^{1/2} \right\}. \quad (1)$$

Здесь  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$  в кластере; параметр  $A$  – экспериментальное значение энергии когезии;  $r_0$  – параметр кристаллической решётки;  $p$  и  $q$  – значения упругих постоянных кристаллической структуры при  $T = 0$  К, относящиеся к массивному образцу. Параметры потенциалов взяты из работы [4].

Для построения атомистической модели наночастиц металлов диаметра  $D$  был использован следующий алгоритм: сначала строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с длиной ребра элементарной ячейки и углами между ребрами  $90^\circ$ , затем выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра  $D$ . Такой алгоритм неизбежно приводит к появлению огранки наночастиц. Отметим, что реально наблюдаемые наночастицы также обладают огранкой.

Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [5, 6], построенная на основе алгоритма Метрополиса [7]. Изложим кратко основные детали построения случайных конфигураций наночастиц. В большом каноническом ансамбле случайное смещение выбранного случайным образом  $i$ -го атома металла из некоторого «старого» положения  $\mathbf{O}$  в «новое»  $\mathbf{N}$  определяется вероятностью перехода:

$$\mathcal{P}(\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N}) = \min \{1, \exp(\Delta U / k_B T)\}, \quad (2)$$

где  $\Delta U$  – разность полных энергий, соответствующих двум положениям  $\mathbf{O}$  и  $\mathbf{N}$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись. Для каждого выбранного набора параметров расчета было выполнено как минимум  $10^5$  МК-макрошагов расчетной схемы (отнесенных на каждый силовой центр) для плавления, после того как система перешла в равновесное состояние.

Переход в равновесное состояние определялся по стабилизации полной энергии системы. Фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. по зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии  $U(T)$  системы наночастица–пар. Кроме того, своеобразным аналогом определения температуры плавления и кристаллизации можно считать подход, в рамках которого вместо скачка потенциальной части удельной внутренней энергии исследуется пик на температурной зависимости удельной теплоемкости  $c_v = (\partial U / \partial T)$  [8].

Возрастание теплоемкости происходит в очень узкой температурной области вокруг точки фазового перехода, что позволяет с достаточной точностью определять температуру плавления и кристаллизации кластера. Кроме того, для идентификации фазового перехода возможно изучение такой важной структурной характеристики, как первое координационное число  $Z_1$ , скачок которого непосредственно связан со скачком удельного объема  $\nu$ . Для нанокластеров имеет смысл находить среднее значение данной величины по всем  $N$  атомам, которые содержатся в нанокластере. Для этого вычисляется количество соседей в первой координационной сфере  $a_i$ , а далее из соотношения

$\langle Z_1 \rangle = \sum_{i=1}^N a_i / N$  вычисляется среднее значение первого координационного числа. Очевидно, что

среднее значение координационного числа должно, как и потенциальная часть внутренней энергии, в момент фазового перехода испытывать скачок.

Целью настоящей работы являлось изучение динамики структурных характеристик в процессе коалесценции наночастиц металлов различной геометрии на примере золота, алюминия и меди, а также динамики изменения формы манжеты/контакта в процессе плавления.

### Обсуждение результатов

В данной работе были исследованы системы с различной формой наночастиц: сфера–сфера, сфера–конус, сфера–плоскость, конус–плоскость, а также проведено моделирование наноконтактов между дорожками наноразмерной шины. Для всех исследованных систем были рассчитаны зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии, средние значения первого координационного числа и проанализирована структура.

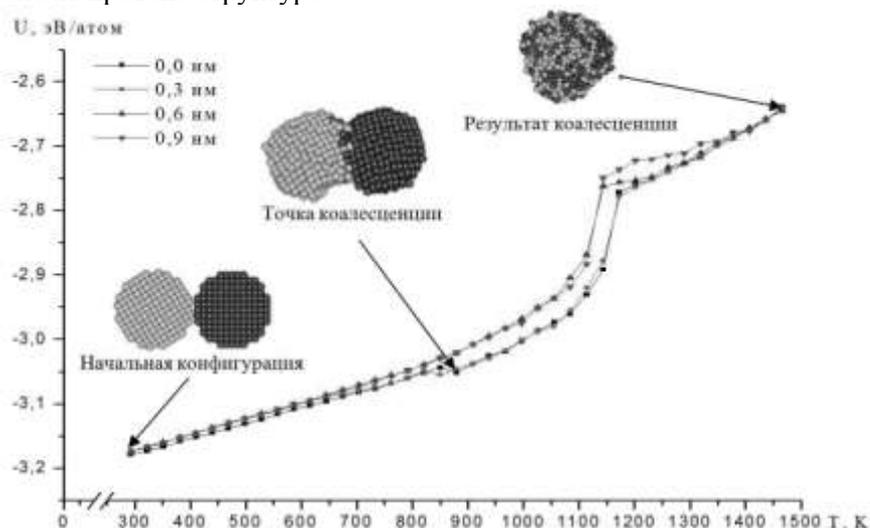


Рис. 1. Зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии для двух наночастиц  $Cu_{627} - Cu_{627}$ , для различных значений первоначального расстояния между частицами; мгновенные конфигурации системы показаны для расстояния 0,0 нм

При анализе полученных данных становится очевидным, что самой энергетически выгодной системой является система сферических наночастиц, которая имеет наименьшую потенциальную энергию на один атом (рис. 1).

Такие системы остаются стабильными практически до самого процесса плавления, сохраняя структуру, в то время как форма конуса обладает наиболее низкой структурной стабильностью, что ведет к перестроению решетки уже при температурах до плавления в самой наночастице. Высокое структурное натяжение внутри нанокластера такой формы делает его наименее выгодным для процесса коалесценции и получения упорядоченной структуры (рис. 2, 3).

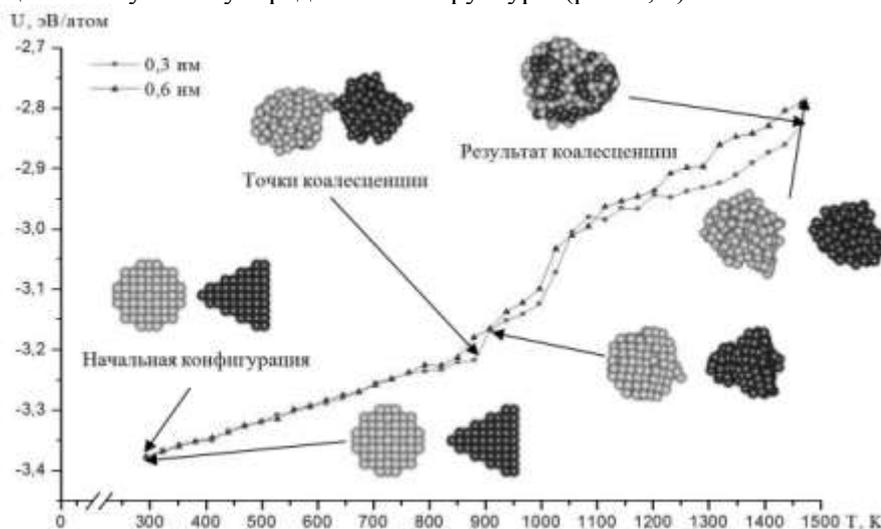


Рис. 2. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы сфера–конус  $Au_{177} - Au_{141}$  для различных значений первоначального расстояния между частицами; мгновенные конфигурации системы показаны для расстояния 0,3 нм

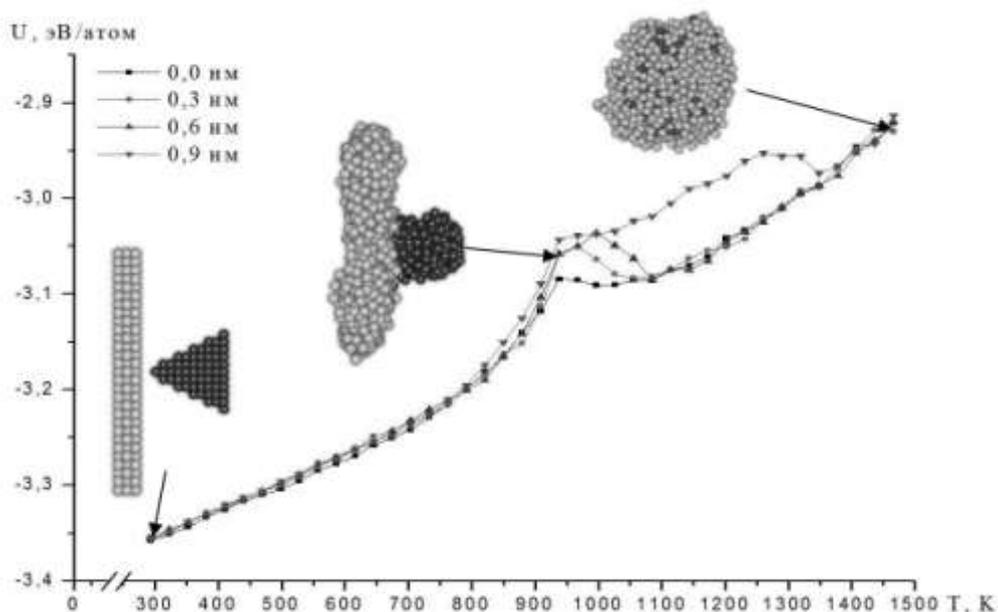


Рис. 3. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы плоскость–конус  $Au_{1237} - Cu_{193}$  для различных значений первоначального расстояния между частицами; мгновенные конфигурации системы показаны для расстояния 0,3 нм

Такой ход калорических зависимостей объясняется тем, что атомы, находящиеся на вершине и в основании конуса, слабее связаны с наночастицей. После разрушения вершины и основания конуса наночастица формируется в цилиндр, затем образуется сфера.

Ориентация решетки также оказывает свое влияние на процесс коалесценции, однако в случае системы конус–плоскость, влияние пренебрежимо мало. В системе сфера–сфера при ориентации решетки (101) температура плавления системы уменьшается в среднем на 30 К, но увеличивается энергия при коалесценции.

У некоторых систем, в частности, с ориентациями решеток одной из наночастиц (001), (110) и (011), наблюдается падение энергии на расстояниях, при которых коалесценция происходит до процесса плавления. Это связано с появлением поверхностных дефектов, и как следствие – с разрушением кристаллической решетки. Чаще всего этот процесс сопровождается вращением одной из наночастиц или системы в целом. В таких случаях образование манжеты происходит намного быстрее, причем значительно увеличивается площадь контакта наночастиц и двухгранный угол.

Авторами проведено моделирование систем наноконтактов, в котором процесс коалесценции использовался как способ нанопайки частиц. Рассматривалось несколько систем наноконтактов с различными параметрами кристаллической решетки и формой, изучалась возможность сохранения их после проведения моделирования. Системы представляют собой две подложки, представляющие собой наноразмерные шины и нанокontakt между ними. При моделировании расстояния между наноконтактом и шинами варьировались от 0,0 нм до 0,3 нм. Частицы нагревались с 293 К до 773 К, а затем охлаждались, после чего проводился анализ структуры.

Первая система (рис. 4) состояла из двух подложек  $Au_{1200}$  и параллелепипеда  $Au_{515}$ , имеющих ГЦК-структуру с ориентацией (100).

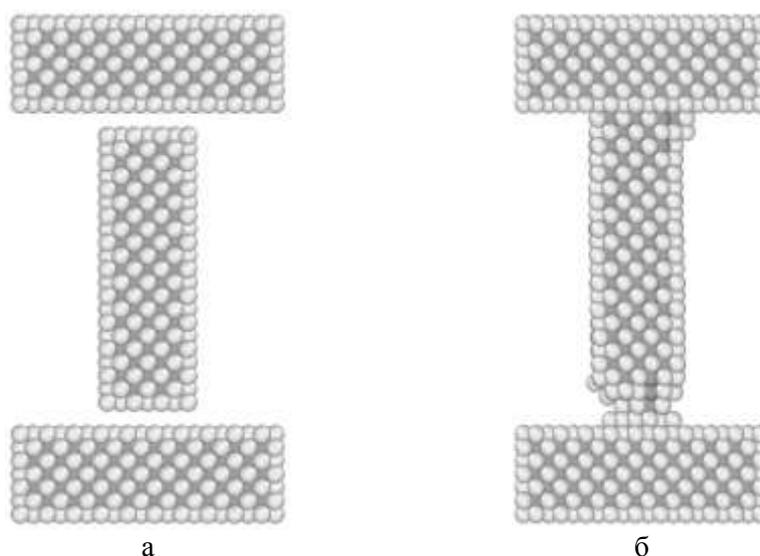


Рис. 4. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации системы наноконтакта  $Au_{515}$  между шинами  $Au_{1200}$  при температуре 293 К, а также результат структурного анализа нанокластера; серые атомы – ГЦК; расстояние от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет 0,2 нм

В данном случае мы получили стабильный наноконтакт, однако в области «спайки» ГЦК решетка полностью разрушена, и тип структуры определить не удастся. В этой области происходит нарушение периодичности потенциала кристаллической решетки, что, в свою очередь, приводит к появлению энергетических состояний, которые значительно изменяют вид энергетического спектра носителей заряда. Эти состояния изменяют электронную структуру, делая ее абсолютно непохожей на электронную структуру объемного вещества. Новая структура может характеризоваться своей плотностью заряда, а также величиной запрещенной зоны, что, в свою очередь, дает возможность получить полупроводниковые и даже изолирующие свойства наноконтакта. При данной конфигурации, уже начиная с расстояния 0,2 нм, не всегда удастся получить наноконтакт с сохранившейся ГЦК-решеткой.

Вторая система (рис. 5) состояла из двух подложек  $Au_{1200}$  и параллелепипеда  $Ag_{495}$ , имеющих ГЦК-структуру с ориентацией (100).

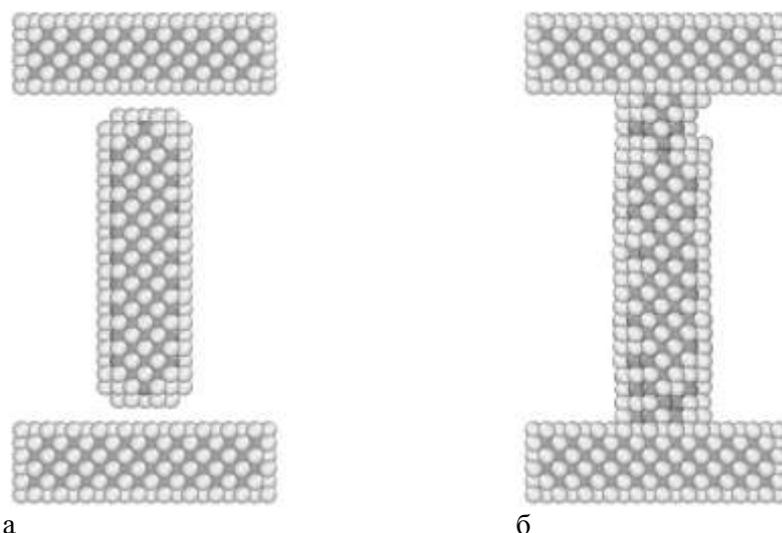


Рис. 5. Начальная (а), конечная (б) конфигурации системы наноконтакта  $Ag_{495}$  между шинами  $Au_{1200}$  при температуре 293 К, а также результат структурного анализа нанокластера; серые атомы – ГЦК; расстояние – 0,2 нм

В данной системе образовался стабильный и упорядоченный наноконтакт, а в области «спайки» ГЦК структура сохранилась. В отличие от первой системы, нарушения периодичности решетки практически не наблюдается. Таким образом, возможно прогнозирование конечного состояния системы.

Конфигурация третьей системы (рис. 6) состояла из двух подложек  $Au_{1200}$  (тип решетки – ГЦК) с ориентацией решетки (100) и параллелепипеда  $Ag_{693}$  с ориентацией (110) (тип решетки – ГПУ).

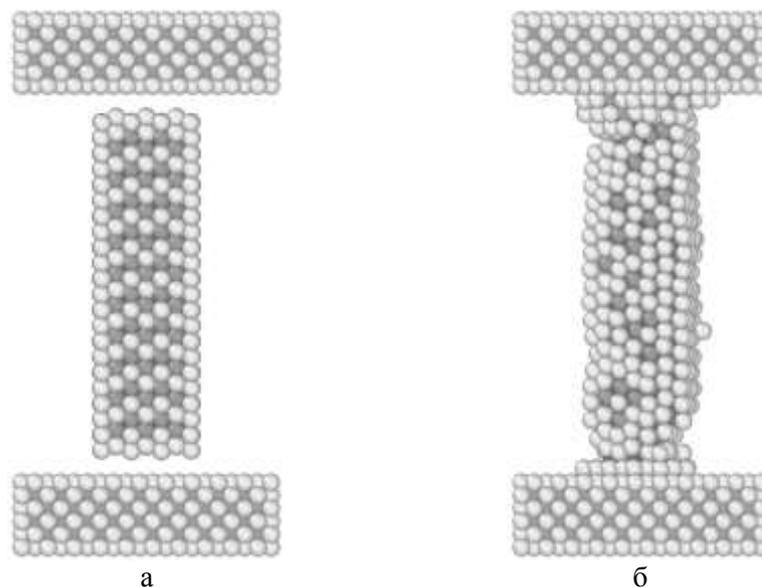


Рис. 6. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации системы наноконтакта  $Ag_{693}$  между шинами  $Au_{1200}$  при температуре 293 К, а также результат структурного анализа нанокластера; расстояние – 0,2 нм

После анализа конфигурации было замечено резкое изменение структуры наноконтакта при взаимодействии с шинами, что хорошо отражает зависимость  $U(T)$  (рис. 7). В данной системе происходит выравнивание плоскостей между наноконтактом и наноразмерными шинами посредством поверхностной диффузии и диффузии решетки. Тип решетки наноконтакта не изменился, однако в области спайки наблюдаются единичные участки наноконтакта с ГЦК и ОЦК. Скорее всего, это вызвано различной ориентацией решетки, нежели отличиями в ее типе. Стоит отметить, что различная ориентация решетки между наноконтактом и шинами даже при ее одинаковом типе делает систему беспорядочной. Предсказать конечную структуру невозможно вследствие таких изменений, а значит, вероятность получить желаемые свойства в этой конфигурации, на наш взгляд, очень мала.

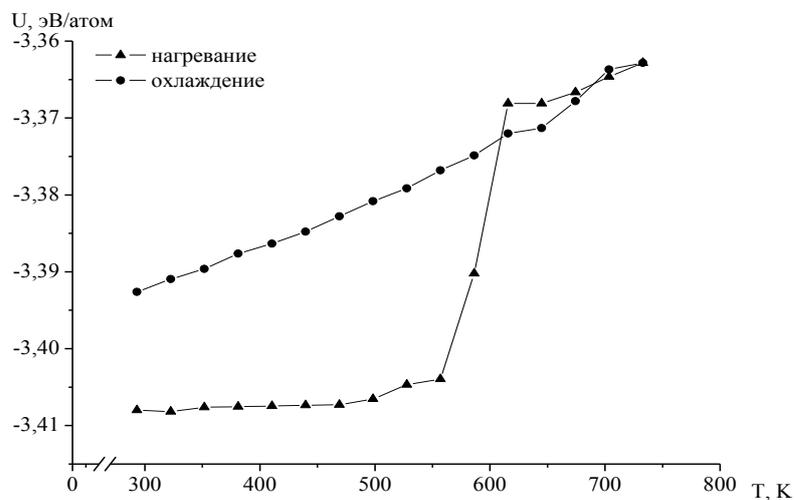


Рис. 7. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии  $U(T)$  нанокластеров в третьей системе с наноконтактом  $Ag_{693}$

Также моделирование проводилось для биметаллических систем  $Au - Al$  с наноконтактами алюминия различной формы, типа и ориентации кристаллической решетки. Системы нагревались до температуры 586 К, а затем охлаждались. Рассматривались расстояния между частицами от 0,0 нм до 0,25 нм.

Анализируя полученные данные, можно сказать, что для системы  $Au - Al$  наиболее выгодным расстоянием является 0,15 нм – чуть больше атомного радиуса элементов системы. Только при таком расстоянии удавалось получить устойчивый нанокontakt и сохранить структуру кристаллической решетки (рис. 8). При других же расстояниях кристаллическая решетка перестраивалась, и структура становилась беспорядочной с областями решетки типов ГПЦ и ОЦК (рис. 9). Более выгодной энергетически и «гибкой» для алюминия оказалась ГЦК-решетка с ориентацией (100) (только с такой ориентацией образовывался стабильный нанокontakt). При ориентации решетки (100) процесс коалесценции при температуре 586 К происходил очень медленно, и наночастица не образовывала нанокontakt между шинами как при 0,0 нм, так и при 0,15 нм (рис. 10). По-видимому, такой температуры недостаточно для перестроения кристаллической решетки, и процесс коалесценции пройдет уже после плавления. Нужно отметить, что при формировании наноконтакта после плавления конечная структура является беспорядочной, что делает невозможным прогнозирование механических и термодинамических свойств такой системы. Поэтому имеет смысл получать наноконтакты до температуры фазового, чтобы избежать полного разрушения кристаллической решетки.

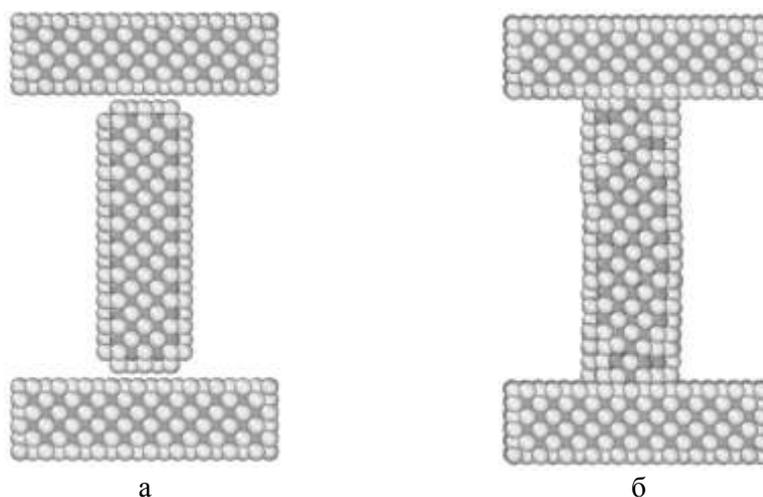


Рис. 8. Результат структурного анализа до (а) и после (б) образования наноконтакта для системы  $Au_{1200} - Al_{455} - Au_{1200}$ ; серые атомы – ГЦК; ориентация решетки наноконтакта (100); расстояние – 0,15 нм

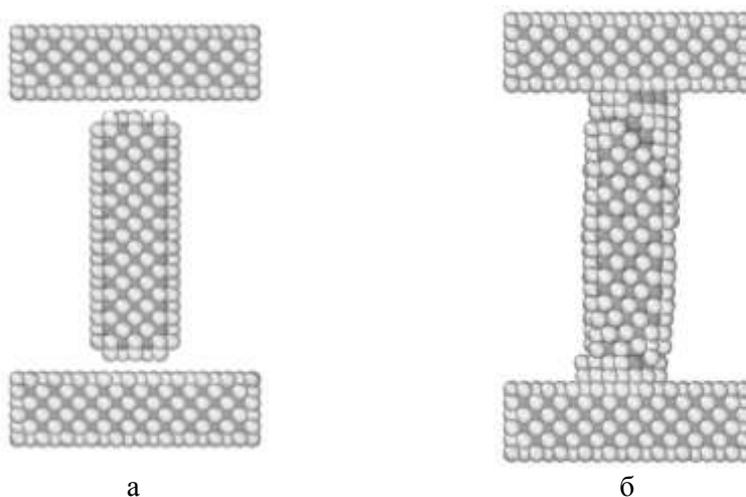


Рис. 9. Результат структурного анализа до (а) и после (б) образования наноконтакта для системы  $Au_{1200} - Al_{455} - Au_{1200}$ ; серые атомы – ГЦК с участками ГПУ; ориентация решетки наноконтакта (100); расстояние – 0,25 нм

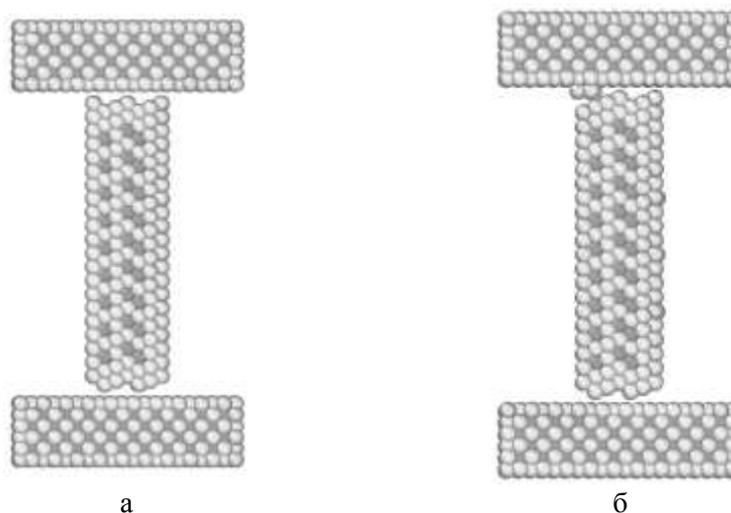


Рис. 10. Результат структурного анализа до (а) и после (б) образования наноконтакта для системы  $Au_{1200} - Al_{1026} - Au_{1200}$ ; серые атомы – ГЦК; ориентация решетки наноконтакта (110); расстояние – 0,15 нм

### Выводы

На основе моделирования процесса коалесценции методом Монте-Карло с использованием потенциала Гупта для систем, состоящих из нанокластеров золота и меди, получены calorические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии процессов плавления и коалесценции, анализ которых позволил получить соответствующие размерные зависимости для температур плавления и коалесценции при различных значениях расстояния между нанокластерами.

Для идентификации фазового перехода также были получены температурные зависимости среднего первого координационного числа. При этом температуры фазового перехода, найденные по calorическим зависимостям потенциальной части удельной внутренней энергии и по температурным зависимостям среднего первого координационного числа, совпадают.

Показана неустойчивость конусной формы нанокластеров различных металлов, а также плохая склонность к коалесценции за счет высокого натяжения в структуре. Установлено влияние формы наночастиц и ориентации кристаллической решетки на процесс формирования наноконтактов. Наиболее оптимальной формой наноконтакта является форма цилиндра, так как деформационные свойства такой системы наночастиц наименее выражены и позволяют сохранить структуру кристаллической решетки.

Проведенный анализ результатов работы также показал, что ориентация решетки и форма наночастиц влияют на процесс последующей коалесценции систем и прочность образуемой манжеты, что является очень важным фактором для создания наноконтактов. Установлено, что после образования манжеты происходит переход от относительно быстрой стадии коалесценции к медленной стадии. Кроме того, процесс коалесценции происходит быстрее с уменьшением размера частиц, а в случае неравного размера в процессе роста по Освальду наименьшая частица поглощается находящейся рядом большей частицей.

Стоит также отметить, что в температурном интервале до плавления можно получить упорядоченные наноконтакты, причем ориентация кристаллических решеток нанокластеров должна быть одинакова, в противном случае же в областях «спайки» будет наблюдаться перестроение решетки, деформации и образование участков с беспорядочной структурой. Также важную роль играют деформационные свойства наноконтакта и его форма. При одинаковых размерах и форме наноконтакты золота образуют упорядоченные структуры гораздо реже, чем наноконтакты серебра. Максимальное начальное расстояние для золота составляет 0,2 нм между наноконтактом и шинами, тогда как серебряные наноконтакты взаимодействуют при расстояниях 0,3 нм.

В заключение отметим, что рассмотренные в настоящей работе системы наноконтактов, а также возможные схемы их взаимодействия с наноразмерными шинами находят свое подтверждение как при использовании методов компьютерного моделирования [1], так и в эксперименте [9]. Например, согласно [1] процессы диффузии являются определяющими для скорости образования наноконтакта и его формы. На наш взгляд, нельзя также не учитывать величину межфазного натяжения и соответствующий размерный эффект [10]. При этом следует помнить, что наличие межфазной границы является еще одним фактором, способствующим устойчивости такого рода наносистем в рамках подхода, описанного нами [11].

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-33-00742-мол\_а и № 17-53-04010 Бел\_мол\_а) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X17PM-032).*

### **Библиография**

1. Колесников С.В., Клавсюк А.Л., Салецкий А.М. Моделирование самоорганизации наноконтактов в тонких пленках золота // *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55. Вып. 9. С. 1834–1838.
2. Андриевский Р.А. Термическая стабильность консолидированных металлических наноматериалов // *Успехи химии*. 2014. Т. 83. Вып. 4. С. 365–375.
3. Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface // *Physical Review B*. 1981. V. 23. I. 12. P. 6265–6270.
4. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Physical Review B*. 1993. V. 48. I. 1. P. 22–33.
5. Колосов А.Ю., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Зыков Т.Ю., Хашин В.А. Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова*. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. Вып. 4. С. 129–142.
6. Колосов А.Ю., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Новожилов Н.В., Базулев А.Н., Соколов Д.Н. Моделирование процесса коалесценции наночастиц металлов различной формы // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова*. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. Вып. 5. С. 134–145.
7. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.N., Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines // *Journal Chemistry Physics*. 1953. V. 21, N 16. P. 1087–1092.
8. Lindemann F.A. The calculation of molecular vibration frequencies // *Physikalische Zeitschrift*. 1910. B. 11. S. 609–612.
9. Rodrigues V., Fuhrer T., Ugarte D. Signature of atomic structure in the quantum conductance of gold nanowires // *Physical Review Letters*. 2000. V. 85. I. 19. P. 4124–4127.
10. Bazulev A.N., Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu. Thermodynamic perturbation theory calculations of interphase tension in small objects // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2002. V. 76, N 11. P. 1872–1876.
11. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. On thermodynamic stability conditions for nanosized particles // *Surface Science*. 2003. V. 532–535. P. 526–530.

**УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ  
И ТЕРМОЭДС-СОЕДИНЕНИЯ PbTe С ПРИМЕСЯМИ CdSe**

**Калмыков Р.М., Кармоков А.М., Лосанов Х.Х.**

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

**kalmykov.rustam@yandex.ru**

*Проведено исследование температурной зависимости коэффициента термоЭДС и удельной электропроводности теллурида свинца, легированного микродисперсным порошком селенида кадмия различных мольных концентраций в диапазоне температур от 300 до 480 К до и после изотермического отжига.*

**Ключевые слова:** удельная электропроводность, коэффициент термо-ЭДС, теллурид свинца.

**ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND THERMOELECTRIC POWER  
OF COMPOUND PbTe WITH IMPURITIES OF CdSe**

**Kalmykov R.M., Karmokov A.M., Losanov Kh.Kh.**

*Kabardino-Balkarian State University*

*The temperature dependence of the thermoelectric power coefficient and the electrical conductivity of lead telluride doped with microdispersed cadmium selenide powder at various molar concentrations in the temperature range from 300 to 480K before and after isothermal annealing was studied.*

**Keywords:** electrical conductivity, thermoelectric power coefficient, lead telluride.

**Введение**

Теллурид свинца и твердые растворы на его основе – эффективные материалы для термоэлектрических преобразователей и приборов ИК-области. Их электрофизические свойства были исследованы достаточно многократно [1–3]. Это связано в первую очередь с высокой термоэлектрической эффективностью данного класса полупроводников в области температур 400÷850 К.

Однако особенности фазовой диаграммы теллурида свинца существенно затрудняют приготовление однородных кристаллов, близких по составу к стехиометрии [1]. При затвердевании теллурида свинца, у которого максимальная температура плавления смещена в сторону халькогена, изменения состава носят следующий характер: в первую очередь выпадают кристаллы *p*-типа (с избытком теллура), затем состав кристалла меняется в сторону увеличения содержания свинца, и проводимость может изменить знак с дырочной на электронную.

И только в одной точке системы, соответствующей максимальной температуре плавления, жидкая фаза при затвердевании сохраняет свой состав, и только для этого состава однородные слитки могут быть получены любым методом кристаллизации из расплава. Во всех остальных точках диаграммы состояния системы наблюдается различие составов расплава и твердой фазы.

В связи с этим в настоящей работе проводилось исследование влияния малых добавок CdSe до 3 мол% [4] в PbTe на температурные зависимости коэффициента термоЭДС и удельной электропроводности в диапазоне температур от 300 до 480 К до и после изотермического отжига.

**Методика эксперимента**

Для исследования были изготовлены образцы PbTe с добавками CdSe различных мольных концентраций (0, 0,5, 1, 3 мол %). В качестве исходных компонентов использовались свинец особой чистоты (99,999 %), теллур особой чистоты (99,999 %) и селенид кадмия особой чистоты в форме дисперсного порошка размером 28–35 мкм. Процесс синтеза проводился под высокотемпературным

плюсом в атмосферной среде при температуре 1183 К. Образовавшийся расплав подвергался постоянному перемешиванию с помощью акустических волн частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт. Далее расплав выдерживался в течение 15 мин при температуре 1203 К. Полученный расплав охлаждался со скоростью 130 град./мин до температуры 823 К, после чего подвергался гомогенизирующему отжигу в течение 8 часов.

В целях стабилизации структуры исследуемые образцы подвергались повторному изотермическому отжигу в течение 10 ч при температуре 750 К. Полученные таким образом образцы исследовались, и строились температурные зависимости электропроводности и термоЭДС в интервале температур от 300 до 480 К.

Исследованные образцы имели форму диска диаметром 14–17 мм и толщиной 3–4 мм, которые были тщательно отполированы алмазной пастой и протравлены в растворе  $\text{CrO}_3$  (3 г) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (25 мл) +  $\text{H}_2\text{O}$  (75 мл) в течение 3 мин.

Измерение удельной электропроводности образцов проводилось четырехзондовым методом.

Измерение температурной зависимости термоЭДС проводилось стандартным дифференциальным методом в вакууме, давление которого составляло  $1 \times 10^{-4}$  мм рт. ст. в диапазоне температур от 300 до 480 К.

### Экспериментальные результаты

Результаты температурной зависимости удельной электропроводности этих образцов до проведения изотермического отжига описаны в работе [5]. Показано, что в диапазоне температур от 300 до 350 К наибольшее значение удельной электропроводности имеет нелегированное соединение  $\text{PbTe}$  (порядка  $\sigma \sim 250$  ( $\text{Ом} \times \text{см})^{-1}$ ). Максимальное значение удельной электропроводности  $\sigma \sim 210$  ( $\text{Ом} \times \text{см})^{-1}$  имеет сплав с содержанием 3 мол %  $\text{CdSe}$  при температуре образца 470 К.

На рис. 1 представлены результаты исследования температурной зависимости удельной электропроводности образцов после изотермического отжига при температуре 750 К в течение 10 ч.

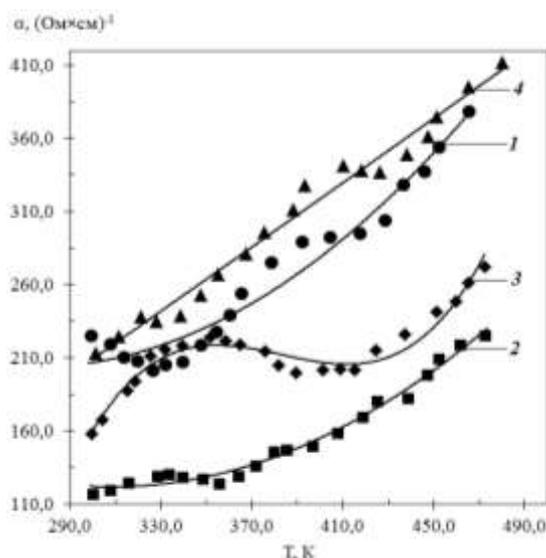


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности  $\text{PbTe}$  с примесями  $\text{CdSe}$  различных концентраций после изотермического отжига: 1 –  $\text{PbTe}$ ; 2 – 0,5 мол %; 3 – 1 мол %; 4 – 3 мол %

После проведения изотермического отжига удельная электропроводность увеличивается для исходного нелегированного соединения  $\text{PbTe}$  и имеет максимальное значение  $\sigma \sim 378$  ( $\text{Ом} \times \text{см})^{-1}$  при  $T = 460$  К (линия 1, рис. 1). Малые добавки  $\text{CdSe}$  после изотермического отжига снижают удельную электропроводность. Образец, содержащий 0,5 мол %  $\text{CdSe}$  (линия 2, рис. 1), имеет максимальное значение  $\sigma \sim 225$  ( $\text{Ом} \times \text{см})^{-1}$  при  $T = 470$  К, а для образца, содержащего 1 мол %  $\text{CdSe}$  (линия 3, рис. 1), максимальное значение электропроводности составляет  $\sigma \sim 270$  ( $\text{Ом} \times \text{см})^{-1}$  при  $T = 470$  К. Наибольшее значение удельной электропроводности после изотермического отжига получено для образца, содержащего 3 мол %  $\text{CdSe}$  (линия 4, рис. 1) при  $T = 480$  К ( $\sigma \sim 412$  ( $\text{Ом} \times \text{см})^{-1}$ ).

Характер изменения температурной зависимости коэффициента термоЭДС после изотермического отжига в интервале температур 300–480 К (рис. 2) существенно не отличается от результатов, полученных в работе [5].

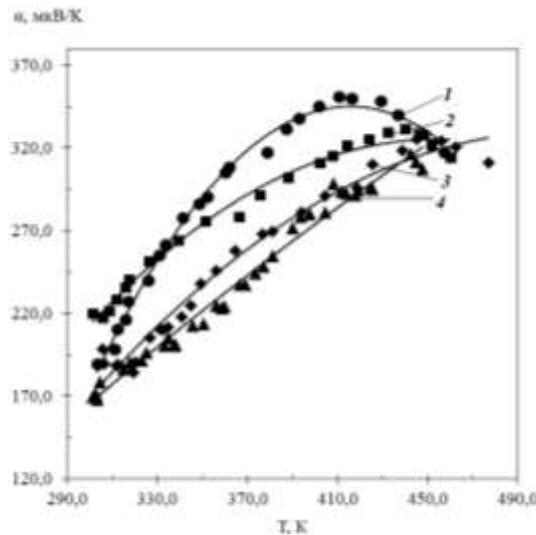


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС PbTe с примесями CdSe различных концентраций после изотермического отжига: 1 – PbTe; 2 – 0,5 мол %; 3 – 1 мол %; 4 – 3 мол %

Однако следует отметить, что по сравнению с результатами работы [5] значение коэффициента термоЭДС для образцов, прошедших изотермический отжиг, с увеличением концентрации легирующей примеси CdSe уменьшается. Для образца, содержащего 3 мол % CdSe, максимальное значение при  $T = 445$  К соответствует  $\alpha = 310$  мкВ/К, а для исходного нелегированного соединения PbTe максимум соответствует  $\alpha = 350$  мкВ/К при  $T = 410$  К.

С учетом концентрационной зависимости удельной электропроводности, значение которой растет с увеличением концентрации примеси, можно отметить, что вклад в проводимость легирующей примеси CdSe является закономерным: увеличение содержания примеси приводит к росту концентрации носителей, возрастанию электропроводности и незначительному уменьшению коэффициента термоЭДС.

На основе полученных экспериментальных результатов температурных зависимостей удельной электропроводности и коэффициента термоЭДС оценены термоэлектрические мощности исследованных материалов согласно формуле [6]:

$$P = \alpha^2 \times \sigma.$$

Результаты расчета термоэлектрической мощности представлены в таблице.

Таблица

Результаты расчета термоэлектрической мощности образцов до ( $P_1$ , мкВт/(К<sup>2</sup>×см)) и после ( $P_2$ , мкВт/(К<sup>2</sup>×см)) изотермического отжига

T, К	PbTe		x=0,5 мол %		x=1 мол %		x=3 мол %	
	$P_1$	$P_2$	$P_1$	$P_2$	$P_1$	$P_2$	$P_1$	$P_2$
300	8,3	8,1	2,1	5,7	2,8	6,2	3,4	3,9
340	14,4	16,1	3,6	9,1	4,8	10,4	4,3	6,3
380	11,8	27,7	5,6	13,1	4,8	14,9	6,7	13,6
420	9,1	36,3	6,2	18,1	4,9	20,7	10,5	19,7
450	6,8	38,1	5,8	21,7	5,6	25,3	14,2	20,6

### Заключение

Из результатов исследований следует, что отжиг существенно увеличивает термоэлектрическую мощность образцов. Значение мощности для исходного нелегированного соединения PbTe до изотермического отжига составляет  $P = 6,8$  мкВт/(К<sup>2</sup>×см) при температуре  $T = 450$  К, а для образца с максимальным содержанием примеси CdSe до 3 мол % значение мощности составляет  $P = 14,2$  мкВт/(К<sup>2</sup>×см) при этой же температуре. После отжига образцов значения термоэлектрической мощности при температуре  $T = 450$  К исходного нелегированного соединения составляет 38,1 мкВт/(К<sup>2</sup>×см), а образца, содержащего 3 мол % – 20,6 мкВт/(К<sup>2</sup>×см).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Грант №0017817*

*Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ за проведенные рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы.*

#### **Библиография**

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968. 382 с.
2. Патли Е.В. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах. М.: Мир, 1968. 97 с.
3. Кармоков А.М., Карамурзов Б.С., Молоканов О.А., Усаев А.А., Калмыков Р.М. Эффективные термоэлектрические материалы // Микро- и нанотехнологии в электронике: материалы V Международной научно-технической конференции. Нальчик: КБГУ, 2012. С. 45.
4. Раевский С.Д., Збигли К.Р., Казак Г.Ф., Прунич М.Д. Диаграмма состояния системы PbTe – CdSe // Неорганические материалы. 1983. Т. 19, № 6. С. 889–892.
5. Karmokov A.M., Kalmykov R.M., Shomakhov Z.V. Electrophysical properties of PbTe doped with CdSe // Journal of Physics: Conf. Series. 2017. V. 816. N 012006.
6. Галушак М.А., Горичок И.В., Криницкий А.С., Фрейк Д.М. Термоэлектричество теллурида свинца, легированного Sb и Bi // Термоэлектричество. 2014. № 2. С. 24.

---

---

# ЭЛЕКТРОНИКА

---

---

УДК 621.382

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПЛОТНОСТИ МОЩНОСТИ ШУМА ПРИ РАЗРАБОТКЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОТОПРИЕМНИКОВ

\*Мирошникова И.Н., Мирошников Б.Н., Баринов А.Д., Попов И.А.

*Национальный исследовательский университет МЭИ*

\*miroshnikovain@mpei.ru

*Представлены типичные спектры плотности мощности шума фотоприемников, изготовленных по различным промышленным технологиям, и технологии, снижающие шум типа  $1/F^\alpha$ . Показана высокая информативность и перспективность метода для проектирования фотоприемников.*

**Ключевые слова:** фотоприемник, СПМШ, InSb, PbS, шум, удельная обнаружительная способность.

## APPLICATION OF SPECTRAL DENSITY OF THE NOISE POWER IN THE DEVELOPMENT OF SEMICONDUCTOR PHOTODETECTORS

Miroshnikova I.N., Miroshnikov B.N., Barinov A.D., Popov I.A.

*National Research University MPEI*

*Typical spectral densities of the noise power of photo detectors manufactured by various industrial technologies are presented. It is shown that these characteristics are highly informative and promising for the design of photo detectors.*

**Keywords:** photodetector, SDNP, InSb, PbS, noise, specific detectivity.

Спектральная плотность мощности шума (СПМШ) как метод неразрушающего контроля полупроводниковых приборов достаточно широко освещена в литературе, но, пожалуй, самой цитируемой книгой является монография Н.Б. Лукьянчиковой [1].

Естественно, любое дополнительное исследование характеристик приборов приводит к увеличению его стоимости, поэтому исследование СПМШ по-прежнему остается некой экзотикой. Однако существует целая область приборов, для которой исследование СПМШ является одной из основных характеристик – фотоприемники инфракрасного (ИК) диапазона, т.к. их основная характеристика – удельная обнаружительная способность ( $D^*$ ,  $(\text{Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см})$ ) – напрямую связана со спектром шума приборов, что отмечалось в работе [2]:

$$D^* = \frac{U_C(U_{cm}, F) \cdot \sqrt{A_{эфф}} \cdot \Delta F}{\Phi \cdot U_{ш}(U_{cm}, F)} = \frac{I_C(U_{cm}, F) \cdot \sqrt{A_{эфф}} \cdot \Delta F}{\Phi \cdot I_{ш}(U_{cm}, F)} = \frac{S_{U(I)}(U_{cm}, F) \cdot \sqrt{A_{эфф}} \cdot \Delta F}{I_{ш}(U_{ш})(U_{cm}, F)}, \quad (1)$$

где  $U_C(I_C)$  – среднеквадратическое значение напряжения (тока) сигнала;  $U_{ш}(I_{ш})$  – среднеквадратическое значение напряжения (тока) шума;  $U_{cm}$  – напряжение смещения;  $S_{U(I)}$  – вольтовая (токовая) чувствительность;  $A_{эфф}$  – эффективная площадь фотоприемника (ФП);  $F$  – частота модуляции;  $\Delta F$  – эквивалентная полоса пропускания усилительного устройства;  $\Phi$  – среднеквадратическое значение потока излучения от абсолютно черного тела (АЧТ).

Очевидно, что частотный диапазон максимальной удельной обнаружительной способности зависит от частотной характеристики спектра плотности мощности шума, который в общем случае определяется четырьмя составляющими (рис. 1).

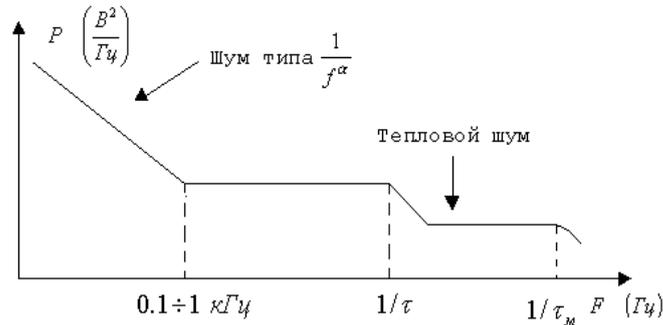


Рис. 1. Структура спектра плотности мощности шума фотоприемника

СПМШ ( $P$ ) имеет несколько составляющих: шум типа  $1/F^\alpha$ , генерационно-рекомбинационный шум (ГРШ), дробовой шум и тепловой, или Джонсона–Найквиста. СПМШ  $1/F^\alpha$  и ГРШ пропорциональны квадрату тока смещения  $I_{см}^2$ ; дробовой шум пропорционален току фотодиода ( $I_{см}$ ); тепловой шум не зависит от тока смещения  $I_{см}$ :

$$P(F) = \frac{\overline{I_{ш}^2}}{\Delta F} = \frac{const \cdot I_{см}^2}{F^\alpha \cdot V} + \frac{4 \cdot I_{см}^2 \cdot \overline{\Delta p^2}}{p^2 \cdot V} \cdot \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + 2 \cdot q \cdot \sum_i I_i + \frac{4 \cdot k \cdot T_d}{R}, \quad (2)$$

где  $q$  – заряд электрона;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T_d$  – рабочая температура фоторезистора (ФР);  $R$  – электрическое сопротивление ФР (или дифференциальное сопротивление фотодиода (ФД));  $p$  – концентрация дырок в ФР;  $\overline{\Delta p}$  – среднее значение концентрации избыточных дырок в ФР;  $\tau$  – время жизни носителей заряда в большинстве случаев эквивалентное постоянной времени релаксации фотопроводимости прибора;  $V$  – объем фоточувствительного элемента (ФЧЭ),  $\omega = 2\pi \cdot F$  – круговая частота модуляции излучения.

«Белый», не зависящий от частоты шум у фоторезисторов обычно определяется ГРШ, а у фотодиодов – дробовым.

В свою очередь, дробовой шум возникает в результате флуктуаций тока, проходящего через  $p$ - $n$ -переход. При этом флуктуируют все составляющие тока ( $I_i$ ). Поскольку эти величины независимы, то квадрат шумового тока может быть представлен формулой Шоттки:

$$\frac{\overline{I_{ш}^2}}{\Delta F} = 2 \cdot q \cdot (I_s + I_G + I_\phi + I_t), \quad (3)$$

где  $I_s$  – ток насыщения, определяемый состоянием фоточувствительного элемента при термодинамическом равновесии;  $I_G$  – ток генерации носителей заряда в области пространственного заряда;  $I_\phi$  – фоновый ток;  $I_t$  – туннельный ток. Мы рассматривали высококачественные фотодиоды, работающие в режиме ограничения флуктуациями фона, т.е. для них выполнялось условие  $\frac{\overline{I_{ш}^2}}{\Delta f} = 2 \cdot q \cdot I_\phi$ .

Шум  $1/F^\alpha$  играет особую роль: во-первых, он, как и ГРШ, обратно пропорционален объему, т.е. должен возрастать при уменьшении размеров объектов, во-вторых, именно он сужает частотную область максимальной обнаружительной способности. Другими словами, согласно теории, при увеличении тока через фоторезистор должен линейно расти шум в средней (за счет «белого» шума) и низкочастотной (шум  $1/F^\alpha$ ) области, причем точка перехода от шума типа  $1/F^\alpha$  к «белому» шуму должна сдвигаться в сторону больших частот.

Исходя из частотной зависимости чувствительности фотоприемников:

$$S_{U_f} = \frac{S_{U_0}}{\sqrt{1 + (\omega \cdot \tau)^2}}, \quad (4)$$

где  $\tau$  – постоянная времени прибора;  $S_{U_0}$  – значение чувствительности при малой частоте модуляции излучения.

Следует отметить, что частотная область максимальной удельной обнаружительной способности определяется именно частотной зависимостью спектральной плотности мощности шума. Особое место занимает шум типа  $1/F^\alpha$ . Дж.Б. Джонсон (Johnson J.B.) открыл его в 1924 г., а ученые всего мира занимаются этим шумом более 90 лет, однако в связи с разнообразием приборов в каждом случае необходимо решать проблему индивидуально, а задача его подавления всегда остается актуальной.

Существует четыре основные модели, объясняющие источники шумов:

- контактная теория;
- теория модуляции проводимости полупроводника;
- теория флуктуации концентрации носителей, связанная в первую очередь с именем Мак-Уортера (McWhorter);
- теория флуктуации подвижности носителей, связанная с именем Хоухе (Hooge).

Модель, предложенная Мак-Уортером, объясняет шум  $1/F^\alpha$  флуктуациями числа носителей заряда в результате захвата части носителей «глубоко лежащими ловушками», которые могут находиться в слое диэлектрика над поверхностью полупроводника.

Альтернативная модель Хоухе не связана с поверхностными явлениями, а определяется только рассеянием носителей на акустических фонах.

Цель данной работы – обобщить и представить результаты экспериментов, проводимых на кафедре Электроники и нанoeлектроники НИУ МЭИ за 25 лет, и показать необходимость использования данной методики при отработке технологии изготовления приборов.

Основной экспериментальной установкой являлась система, описанная в [3], причем аналогичные системы имеются в нескольких организациях, в том числе в Рязанском радиотехническом университете [4].

Разработанная установка [3] и методика исследования, сочетающая исследование СПМШ приборов при различных напряжениях смещения и искусственное «старение» приборов под воздействием повышенных температур [2; 6], позволили нам диагностировать различные полупроводниковые приборы на основе кремния [7], антимонида индия [8–10] и сульфида свинца [11; 12]. Рассмотрим результаты исследований на примере приборов, изготовленных на узкозонных полупроводниках (InSb и PbS).

В ОАО «Московский завод «Сапфир»» для оптико-электронных систем (ОЭС) на диапазон длин волн 1–5 мкм изготавливались фотоприемники как на базе фоторезисторов, так и на базе фотодиодов. Рассмотрим результаты исследования СПМШ при сопоставлении их с технологией изготовления приборов.

### 1. ФР на основе InSb

На рис. 2 представлен спектр шума для типичного ФР на основе InSb. Как следует из рисунка, основной вид шума этих ФР – шум типа  $1/F^\alpha$ .

После анализа технологии и введения обработки в перекисном травителе с последующей промывкой в деионизованной воде существенно изменялись свойства приповерхностной области. Возрастает поверхностный потенциал (энергетические зоны изгибаются вверх), обогащая приповерхностную область основными носителями; сопротивление образцов снижается, при этом возрастает ГРШ с подавлением шума типа  $1/F^\alpha$  (рис. 3).

### 2. ФД на основе InSb

В ОАО «Московский завод «Сапфир»» для изготовления многоэлементных фотодиодных линеек на основе InSb в течение ряда лет разрабатывалась и в настоящее время широко используется базовая планарная имплантационная технология, основанная на внедрении ионов бериллия с последующим отжигом для формирования  $p^+n$ -перехода. На стадии разработки этой технологии большую роль сыграли исследования частотных спектров плотности мощности шума, проводимые в НИУ МЭИ.

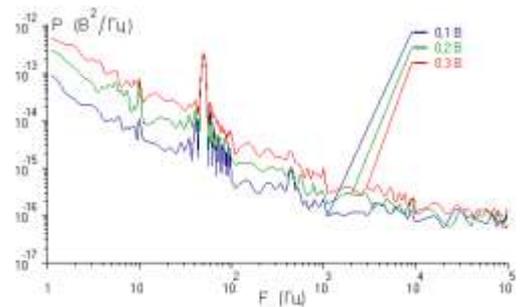


Рис. 2. СПМШ типичного фоторезистора ФРО 132

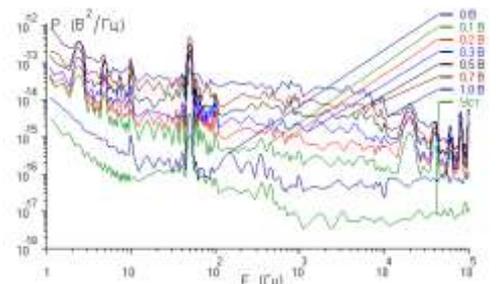


Рис. 3. СПМШ фоторезистора ФРО 166

Наиболее вероятным источником шума ФД являются процессы, происходящие в области выхода  $p$ - $n$ -перехода на поверхность. Наиболее возможной причиной повышения шума было недостаточно высокое качество диэлектрика, пассивирующего область. Проблема пассивации поверхности приборов на основе InSb стала особенно актуальной при переходе к многоэлементным малоразмерным линейным и матричным фотоприемникам. В этих приемниках необходимо не только пассивировать поверхность (с этой целью используются анодные окислы (АО), выращенные в водных и безводных электролитах), но и обеспечить разводку металлических контактов, для чего можно использовать широкий набор дополнительных диэлектриков:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_xN_y$  и т.п.

Поведение шума ФЧ площадок мы связали с составом АО [13] и установили, что граница раздела при окислении в электролите на основе персульфата аммония сурьма не успевает окислиться и оказывается «замурованной» под толщей окисла. Естественно, сурьма образует не сплошной слой, а островковую структуру. Между этими островками возможно туннелирование электронов. Эти микротокки приводят к шуму типа  $1/F^\alpha$ .

Улучшение шумовых свойств ФЧ площадок ярко демонстрируют СПМШ, приведенные на рис. 4 и полученные у двухплощадочных фотодиодов (рис. 5), ФЧ площадки которых имеют форму круга (внутренняя) и кольца (внешняя) при изменении технологии изготовления: при переходе от глубокой мезапланарной технологии к планарной ионноимплантированной и замене АО [14].

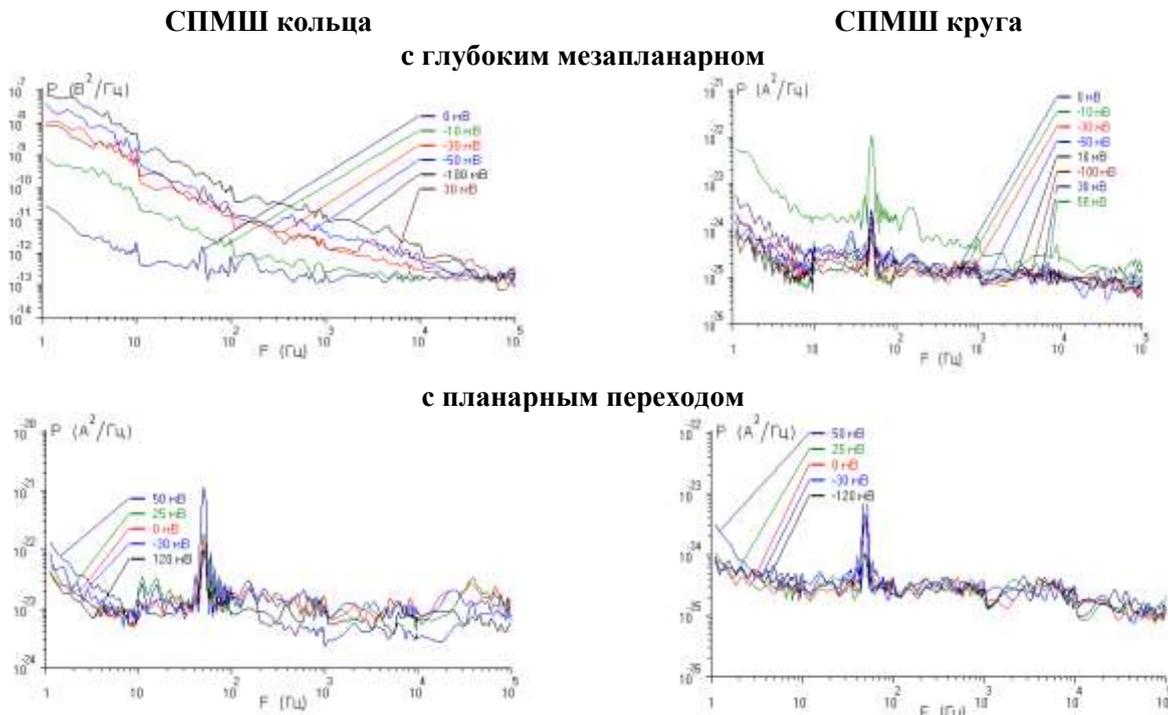


Рис. 4. СПМШ двухплощадочных ФД на основе InSb

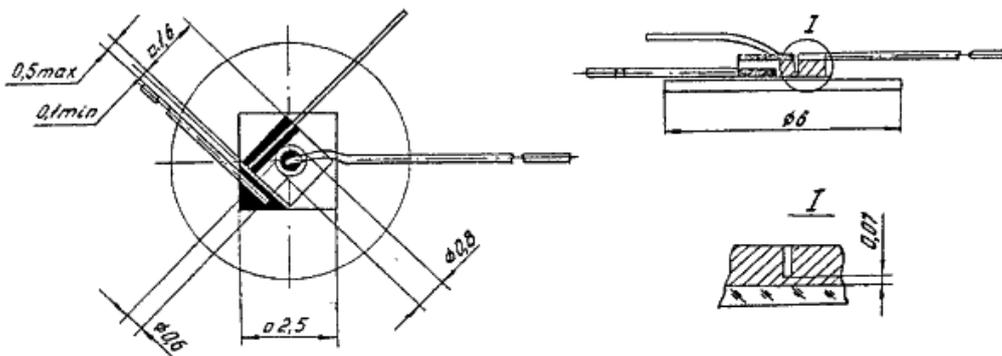


Рис. 5. Двухплощадочный ФД, выполненный по мезапланарной технологии

Как следует из приведенных кривых, переход к ионноимплантированной планарной технологии позволил существенно снизить шум ФД, особенно на большой кольцевой площадке, при этом в первую очередь уменьшились шумы типа  $1/F^\alpha$ .

Развитие нанотехнологий микроэлектроники позволяет перейти к анализу более сложных поликристаллических структур, к которым относятся фоторезисторы на основе халькогенидов свинца, в частности на основе PbS [15].

Для создания таких структур используется десяток методик и технологий. Их можно разделить на четыре группы: (1) физические, (2) вакуумные, (3) химические низкотемпературные и (4) химические высокотемпературные.

Поликристаллические слои PbS имеют мелкодисперсную структуру (рис. 6), а ФЧЭ на их основе – шум типа  $1/F^\alpha$  во всем спектральном диапазоне (рис. 7). Кроме того, время жизни носителей у этих ФЧЭ крайне невелико – до нескольких десятков микросекунд.

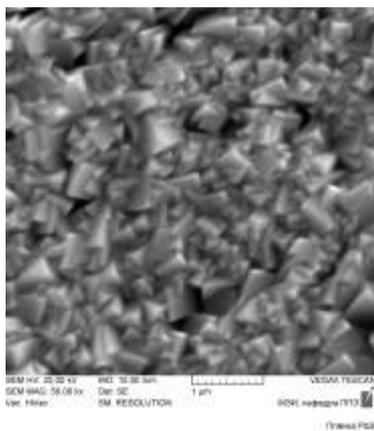


Рис. 6. Поверхность ФЧЭ на основе бескислородного PbS

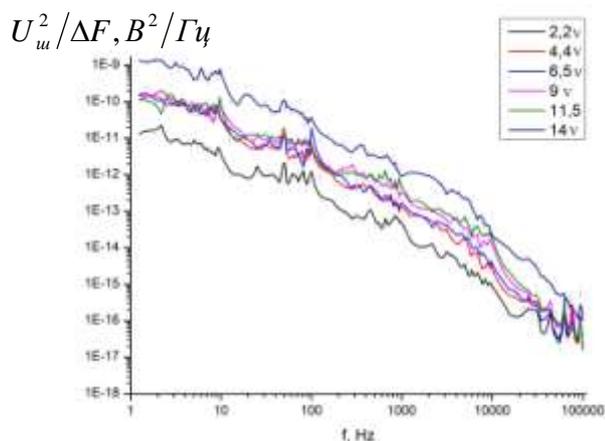


Рис. 7. СПМШ ФЧЭ на основе бескислородного PbS

С целью увеличения чувствительности этих ФЧЭ технологи стремятся увеличить время жизни хотя бы одного типа носителей заряда. С этой целью обычно вводят общую технологическую операцию – «очувствление». В результате этой операции исходная электронная проводимость микрокристалла PbS преобразуется в дырочную. При использовании методов 1, 2 и 4 «очувствление» происходит при 800–900 К на воздухе, при методе (3) – в щелочном растворе за счет воздействия «активатора»: натриевых сульфокислых солей или гидразина гидратного [16]. Сам процесс «очувствления» определяется проникновением (диффузией) кислорода в микрокристаллы, что с точки зрения энергетической структуры материала приводит к формированию акцепторного уровня  $E_c - E_t = 0,23$  эВ, захватывающего электроны из зоны проводимости.

Взаимодействие со средой, имеющей в своем составе кислород, приводит к образованию на поверхности микрокристаллитов различных оксидов, а также химически не связанных кислородосодержащих соединений (обычно радикалов типа  $OH^-$ , а при использовании высокотемпературного отжига – радикала  $O_2^-$ ).

Высокотемпературная обработка приводит к увеличению времени жизни дырок за счет формирования мелких ( $E_c - E_t = 0,1$  эВ) уровней прилипания акцепторного типа, но сильно деформирует кристаллическую структуру [17; 18], что приводит к сохранению шума типа  $1/F^\alpha$  во всем спектральном диапазоне (рис. 8), в то время как при низкотемпературном внедрении кислорода в раствор при химическом осаждении (метод 3) область преобладания ГРШ над шумом типа  $1/F^\alpha$  (а следовательно, расширение частотной области высокой обнаружительной способности) существенно увеличивается (рис. 9).

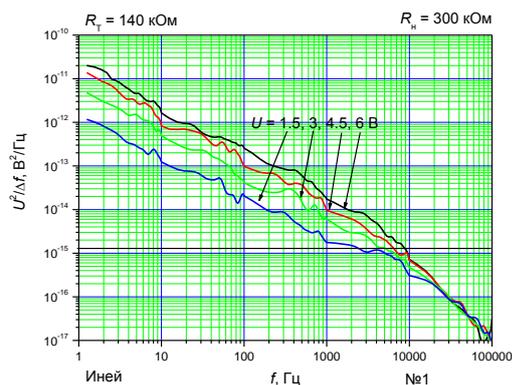


Рис. 8. СПМШ типичных физических ФЧЭ

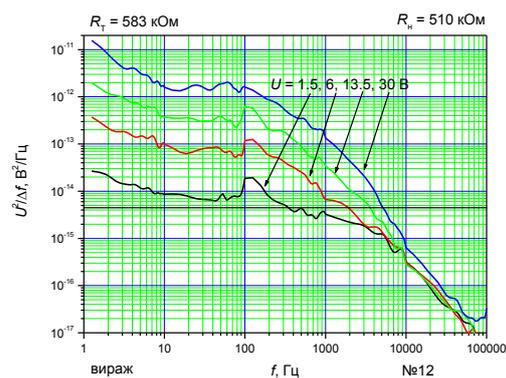


Рис. 9. СПМШ типичных химических ФЧЭ

Подводя итоги, следует подчеркнуть, что спектральная плотность мощности шума полупроводниковых приборов является высокоинформативным методом неразрушающего контроля, роль которого особенно возрастет при переходе к наноструктурированным многоэлементным матрицам, а также другим приборам на основе наноразмерных технологий.

*Работа проводилась при поддержке ГРАНТ РФФИ № 16-07-00417.*

### Библиография

1. Лукьянчикова Н.Б. Флуктуационные явления в полупроводниках и полупроводниковых приборах. М.: Радио и связь, 1990. 296 с.
2. Мирошникова И.Н. Проблемы современных фотодиодов – от вольт-амперных характеристик к спектрам плотности мощности шума // Радиотехника. 2004. № 6. С. 66–69.
3. Соколик С.А., Гуляев А.М., Мирошникова И.Н. Совершенствование установки для исследования низкочастотного шума полупроводниковых приборов и структур // Измерительная техника. 1997. № 1. С. 61–65.
4. Холомина Т.А., Кострюков С.А., Литвинов В.Г., Ермачихин А.В. Спектроскопия низкочастотных шумов полупроводниковых приборов // Датчики и системы. 2013. Т. 168, № 5. С. 15–21.
5. Мирошникова, И.Н. Проблемы современных фотодиодов – от вольт-амперных характеристик к спектрам плотности мощности шума // Радиотехника. 2004. № 6. С. 66–69.
6. Мирошникова И.Н., Зенова Е.В., Тагаченков А.М. и др. Шумовая спектроскопия как метод контроля качества разрабатываемых полупроводниковых приборов // Измерительная техника. 2011. № 6. С. 56–59.
7. Мирошникова И.Н., Кукоев И.Ю., Иванова А.Б., Гуляев А.М. Исследование влияния технологии изготовления кремниевых фоточувствительных элементов на низкочастотные шумы фотодиодов // Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология): материалы докладов науч.-техн. семинара 27–30 ноября 1995 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 1996. – С. 173–179.
8. Лебедев И.В., Мирошникова И.Н., Чупров Д.В. Низкочастотные шумовые и импедансные спектральные характеристики твердотельных структур // Доклады Академии наук. Физика. 2004. Т. 399, № 2. С. 180–184.
9. Мирошникова И.Н., Гуляев А.М., Недоруба Д.А. Применение шумовой спектроскопии для прогнозирования надежности приемников ИК-излучения на основе антимонида индия // Прикладная физика. 2003. № 6. С. 92–97.
10. Мирошникова И.Н., Гуляев А.М. Источники шумов многоэлементных фотодиодов из антимонида индия // Прикладная физика. 2005. № 2. С. 66–72.
11. Комиссаров А.Л., Мирошникова И.Н., Мирошников Б.Н. Шум полупроводниковых фоторезисторов на основе PbS: прошлое, настоящее и будущее // Измерительная техника. 2010. № 6. С. 18–21.
12. Мирошников Б.Н., Мирошникова И.Н., Мохамед Х.С.Х., Попов А.И. Шум типа  $1/F^\alpha$  в фоточувствительных элементах на основе сульфида свинца // Измерительная техника. 2015. № 2. С. 37–41.

13. Мирошникова И.Н. Глубокоохлаждаемые фотоприемники на основе антимонида индия: дисс. ... д-ра техн. наук. М.: МЭИ (ТУ), 2005.
14. Астахов В.П., Гиндин П.Д., Гуляев А.М. и др. Результаты замены радиационно-сплавной технологии изготовления фотодиодов из InSb на планарную имплантационную // Вестник ННГУ. 2009. № 5. С. 48–54.
15. Мирошников Б.Н., Мирошникова И.Н., Мохамед Х.С.Х., Попов А.И. Шум типа  $1/F^\alpha$  в фоточувствительных элементах на основе сульфида свинца // Измерительная техника. 2015. № 2. С. 37–41.
16. Буткевич В.Г., Глобус Е.Р., Залевская Л.Н. Управление характеристиками химически осажденных пленок сернистого свинца // Прикладная физика. 1999. № 2. С. 52–56.
17. Mohamed H.S.H., Abdel-Hafiez M., Miroshnikov B.N., Barinov A.D., Miroshnikova I.N. Spectral characteristics and morphology of nanostructured Pb–S–O thin films synthesized via two different methods // Materials Science in Semiconductor Processing. 2014. V. 27. P. 725–732.
18. Miroshnikov B.N., Miroshnikova I.N., Popov A.I., Zinchenko M.Y. Polycrystalline and Nanocrystalline Photosensitive Layers Based on Lead Sulfide // Nanoelectron and Optoelectron. 2014. № 9. С. 783–786.

**НАНОУПОРЯДОЧЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ:  
ФОРМИРОВАНИЕ И ПРИРОДА ОБЛАСТЕЙ УПОРЯДОЧЕНИЯ**

\***Попов А.И., Баринов А.Д.**

*Национальный исследовательский университет «МЭИ»*

\***popovai2009@gmail.com**

*Рассмотрены основные этапы развития электроники и полупроводникового материаловедения. Предложена классификация полупроводниковых материалов по степени структурной упорядоченности и размерам областей упорядочения. Рассмотрены различные виды наноупорядоченных полупроводниковых материалов.*

**Ключевые слова:** степень упорядочения, некристаллический, нанокompозитный, нанокристаллический.

**NANOSTRUCTURED MATERIALS OF SOLID STATE ELECTRONICS:  
THE FORMATION AND NATURE OF ORDERING AREAS**

**Popov A.I., Barinov A.D.**

*Nation Research University «Moscow Power Engineering Institute»*

*The main stages of the electronics and semiconductor materials science development are considered. Classification of semiconductor materials according to the degree of structural ordering and sizes of the ordering areas is proposed. Various types of nano-ordered semiconductor materials are analyzed.*

**Keywords:** degree of ordering, non-crystalline, nanocomposite, nanocrystalline

**Этапы развития полупроводникового материаловедения**

Диэлектрические и полупроводниковые свойства твердого тела с давних времен вызывают интерес человечества. Одним из первых опытов по электричеству можно считать изучение эффекта электризации стеклообразного диэлектрического вещества – янтаря, проведенное ещё в Древней Греции.

Начало практического применения полупроводниковых материалов относится к первой половине XX века. В 1900–1905 годах изобретатель радио А.С. Попов для демодуляции сигнала в радиотелеграфии использовал точечный контакт металл–полупроводник. В 1927 году были созданы медно-закисные, а затем селеновые выпрямители, а в 1937 году – фотоприемные устройства на основе сульфида свинца. Во всех перечисленных приборах использовались поликристаллические полупроводниковые материалы (рис. 1).

Степень упорядочения	Полностью упорядоченная система (идеальный монокристалл)	Реальный монокристалл	Поликристалл	Наноупорядоченные системы	Неупорядоченные системы
Размер областей упорядочения:	$\infty$	$> 10^{-3}$ м	$(10^{-3} - 10^{-8})$ м	$(10^{-8} - 10^{-9})$ м	0

Рис. 1. Классификация материалов по степени упорядочения и размерам областей упорядочения

Основным препятствием в развитии полупроводникового приборостроения на тот момент являлись слабая воспроизводимость свойств этих материалов и отсутствие активных полупроводниковых приборов, способных генерировать или усиливать электрические сигналы. В связи с этим в указанный период доминирующую роль в электронике играли электровакуумные лампы.

Перечисленные проблемы в первую очередь были связаны с отсутствием понимания физики явлений, происходящих в полупроводниках. Только с развитием квантовой механики стали формироваться основы физики твердого тела и зонная теория полупроводников, представленная А. Вильсоном в 1931 году [1]. Теория базировалась на наличии трансляционной симметрии (на наличии дальнего порядка в расположении атомов) в материале, то есть рассматривался идеальный монокристалл (рис. 1). Она не только объяснила обнаруженные ранее эффекты, но и позволила целенаправленно искать новые, что предопределило бурное развитие полупроводниковой электроники.

Вторая половина XX века характеризуется переходом от поликристаллов к монокристаллам, созданием плоскостного транзистора (1950 год) и других активных полупроводниковых приборов, созданием интегральных схем (1960 год) и увеличением степени их интеграции в соответствии с законом Мура. Твердотельная электроника уверенно вытеснила электровакуумные приборы. Этот период может быть назван эрой микроэлектроники. С точки зрения полупроводникового материаловедения, генеральным направлением развития было увеличение диаметра получаемых монокристаллов и совершенствование их кристаллической решетки (минимизация концентрации структурных дефектов).

Начало нашего века характеризуется переходом от микроэлектроники к наноэлектронике. Размеры активных областей приборов снижаются до 10 нм и менее. В этих условиях поверхность начинает играть роль, сопоставимую с ролью объема (при диаметре области 5 нм количество атомов на её поверхности становится близким к количеству атомов в объеме). Это накладывает определенные ограничения на использование базовых положений современной физики полупроводников, базирующейся на наличии трансляционной симметрии в расположении атомов.

Необходимо отметить, что параллельно описанному развитию твердотельной электроники во второй половине XX века появились и стали развиваться полупроводниковые материалы, являющиеся в определенной степени антиподами материалам, описанным выше. В 1955 году Н.А. Горюнова из Физико-технического института Академии наук СССР (Ленинград) синтезировала стеклообразные халькогенидные материалы, состоящие их халькогенов (сера, селен, теллур) и элементов V и VI групп Периодической системы. А в 1956 году Б.Т. Коломиец из того же института показал, что халькогенидные стекла, несмотря на отсутствие дальнего порядка в расположении атомов, обладают полупроводниковыми свойствами, то есть являются полупроводниками [2]. Таким образом, ими было установлено, что наличие трансляционной симметрии в расположении атомов (на которой основана зонная теория полупроводников) не является обязательным условием для наличия полупроводниковых свойств.

Эти материалы из-за отсутствия дальнего порядка в расположении атомов были названы некристаллическими полупроводниками. Однако отсутствие дальнего порядка, как правило, не предполагает полностью неупорядоченного расположения атомов. Полный беспорядок в их расположении возможен только в случае невзаимодействующих между собой атомов, что в определенной степени реализуется лишь в случае инертных газов. В полупроводниках, обладающих сильными и направленными ковалентными связями (вне зависимости от формы, в которой находится материал), имеется ближний порядок в расположении атомов, обусловленный сильным ковалентным взаимодействием атомов и определяемый строением их внешней электронной оболочки, и средний порядок в расположении атомов, возникающий в результате межатомных взаимодействий второго порядка (взаимодействие электронов неподеленных пар, вандерваальсово взаимодействие). Протяженность упорядоченных областей может быть определена из функции радиального распределения атомов (ФРРА). Типичные ФРРА некристаллических материалов приведены на рис. 2 [3].

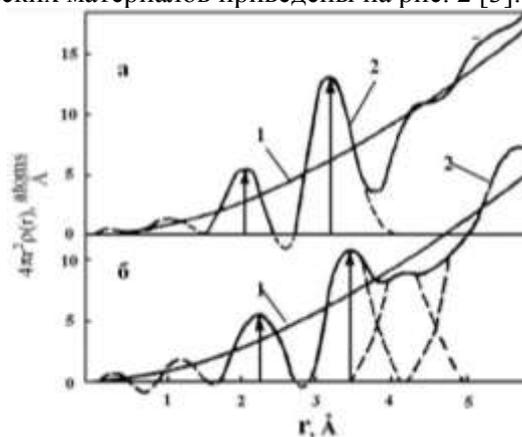


Рис. 2. Функции радиального распределения атомов объемного (а) и тонкопленочного (б) образцов некристаллического триселенида мышьяка [3]

При случайном расположении атомов ФРРА имеет вид параболы (кривые 1). Появление максимумов и минимумов на экспериментальных кривых (кривые 2) свидетельствует о наличии определенного порядка в расположении атомов. Как правило, экспериментальные ФРРА переходят в монотонную кривую при значениях  $r = 1,5-2,0$  нм, что и определяет протяженность упорядоченных областей в некристаллических полупроводниковых материалах. Поэтому некристаллические полупроводники являются одним из видов нанопорядоченных систем (рис. 1).

Интересно отметить, что активные области приборов на монокристаллических полупроводниках в нанoeлектронике достигли размеров областей упорядочения в нанопорядоченных полупроводниках. Это позволяет развивать единые подходы проектирования и расчета приборов в обоих случаях.

### Виды нанопорядоченных материалов

Рассмотрим подробнее класс нанопорядоченных материалов, размер областей упорядочения в которых составляет единицы нанометров (рис. 3).

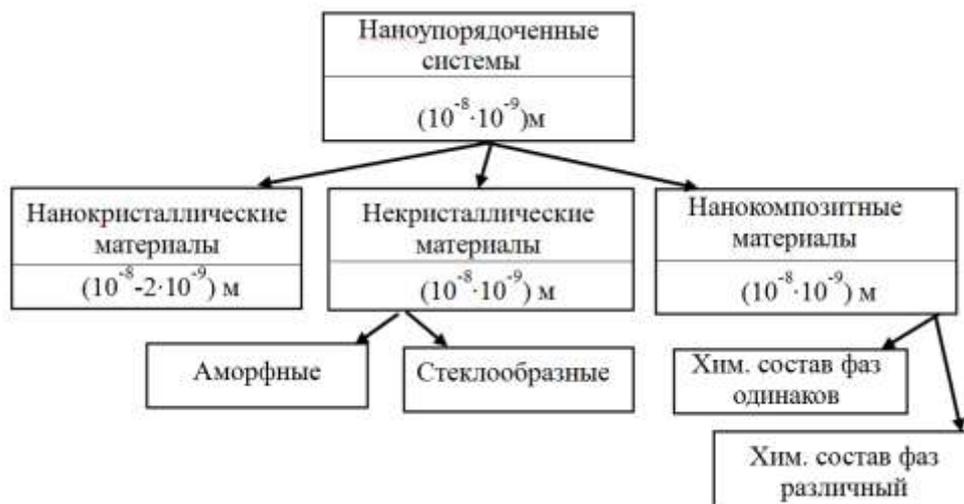


Рис. 3. Виды нанопорядоченных материалов

Входящие в этот класс некристаллические материалы могут быть разделены на аморфные и стеклообразные. Различие между ними определяется жесткостью структурной сетки и, как следствие, различным соединением областей упорядочения друг с другом [2]. В стеклообразных материалах (например, халькогенидных стеклах) упорядоченные области соединяются друг с другом, как правило, без разрывов ковалентных связей структурной сетки. В случае аморфных полупроводников (например, аморфный кремний) между упорядоченными областями существуют границы, на которых структурная сетка имеет разрывы.

Другой группой нанопорядоченных материалов являются наноккомпозиционные материалы (рис. 3). Они представляют собой аморфную матрицу, содержащую нанокристаллы размерами в единицы нанометров. Эти материалы имеют два типа областей упорядочения примерно одинаковых размеров: области среднего порядка аморфной матрицы и нанокристаллы. При этом нанокристаллы могут иметь либо тот же химический состав, что и аморфная матрица, либо химический состав нанокристаллов отличается от химического состава аморфной матрицы.

Примером наноккомпозитного материала с одинаковым химическим составом фаз являются графитизированные пленки аморфного углерода, содержащие нанокристаллы графита [4]. Представителями наноккомпозитных материалов с различным химическим составом аморфной матрицы и нанокристаллов являются металлосодержащие кремний-углеродные пленки [5]. Эти пленки, как правило, изготавливают одновременным плазмохимическим разложением кремнийсодержащего органического вещества и магнетронным распылением металла [6].

В результате формируется аморфная матрица из атомов углерода, кремния, кислорода и водорода, в которой присутствуют нанокристаллы металла (в случае распыления платины), либо карбида металла (в случае переходных металлов) [5]. Свойства таких материалов определяются химическим составом и структурой аморфной матрицы [7], количеством и типом введенного металла, видом нанокристаллов [8] и могут варьироваться в очень широких пределах. Так, значения электропроводности допускают контролируемые изменения в диапазоне от  $10^{-13}$  до  $10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , то есть на 16 порядков величины [9]. Кроме того, свойствами материала можно эффективно управлять, изменяя распре-

деление нанокристаллов в объеме матрицы – так называемое наноструктурирование пленок [10]. На рис. 4 представлена зависимость электропроводности кремний-углеродных пленок от технологических режимов изготовления (влияющих на структуру аморфной матрицы) и содержания металла.

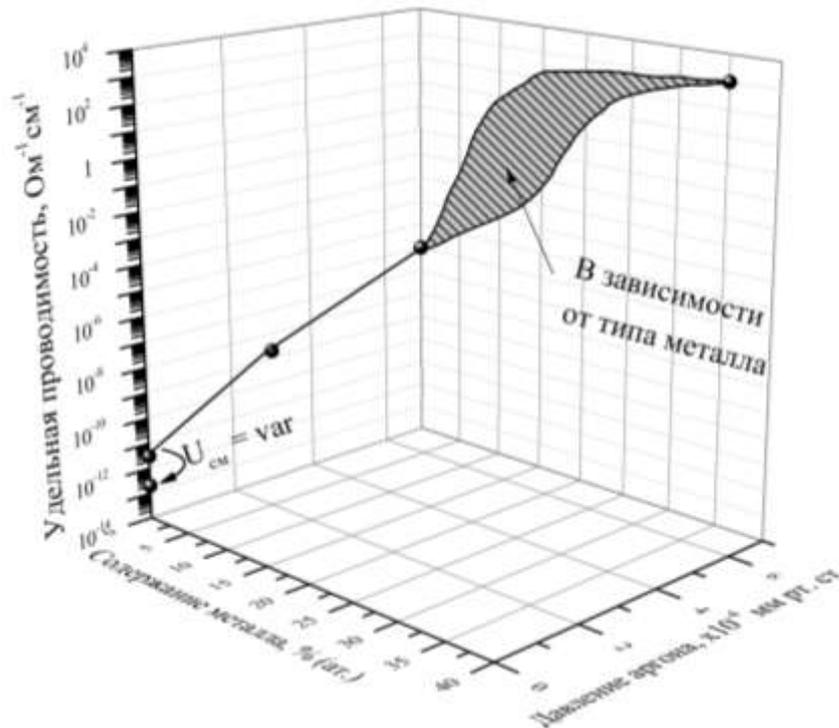


Рис. 4. Зависимость электропроводности кремний-углеродных пленок от технологических режимов (давление аргона в рабочей камере и напряжение смещения на подложке  $U_{см}$ ) при напылении пленки и от содержания металла

Поскольку нанокристаллическая фаза и аморфная матрица, как правило, обладают существенно отличающимися свойствами, концентрационные зависимости последних имеют перколяционный характер. На концентрационных зависимостях электропроводности перколяционный скачок обусловлен переходом от переноса носителей заряда по аморфной матрице к их переносу по кристаллической фазе.

Увеличение концентрации кристаллической фазы в предельном случае приводит к переходу нанокompозитного материала в нанокристаллический (рис. 3). Так, в [11] методом разложения силана в плазме тлеющего разряда при условиях, близких к равновесным, получены пленки нанокристаллического гидрогенизированного кремния с размерами нанокристаллов 5–8 нм и содержанием кристаллической фазы до 97 %.

#### Выводы

1. Предложена классификация полупроводниковых материалов по степени упорядочения атомной структуры.
2. Показано, что нанопорядоченные системы имеют области упорядочения единицы нанометров и включают в себя три взаимосвязанные группы материалов: некристаллические, нанокompозитные и нанокристаллические.
3. Отмечено, что в настоящее время активные области приборов на основе монокристаллических полупроводников в нанoeлектронике достигли размеров областей упорядочения в нанопорядоченных полупроводниках, что позволяет развивать единые подходы проектирования и расчета приборов в обоих случаях.

#### Библиография

1. Носов Ю.Р. Электроника и мир. М.: Микротех, 2001. 312 с.
2. Попов А. Disordered semiconductors: physics and applications. Pan Stanford Publishing. 2011. 201 p.
3. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / под ред. К.Д. Цендина. СПб.: Наука, 1996. 486 с.

4. Won Jae Yang, Yong Ho Choab, Tohru Sekinos, Kwang Bo Shima, Koichi Niiharac, Keun Ho Auha. Thermal stability evaluation of diamondlike nanocomposite coatings // *Thin Solid Films*. 2003. V. 434. Pp. 49–54.

5. Пресняков М.Ю., Попов А.И., Усольцева Д.С., Шупегин М.Л., Васильев А.Л. Термостабильность металлосодержащих кремний-углеродных нанокмполитов // *Российские нанотехнологии*. 2014. Т. 9. С. 59–70.

6. Шупегин М.Л. Осаждение пленок металлосодержащих нанокмполитов с кремний-углеродной матрицей // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. № 2 (79). С. 28–32.

7. Popov A.I., Barinov A.D., Presniakov M.Y. Modification of properties of silicon-carbon nanocomposites // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2014. V. 9. Pp. 787–791.

8. Баринов А.Д., Попов А.И., Пресняков М.Ю. Зависимость свойств металлосодержащих кремний-углеродных нанокмполитов от концентрации нанофазы // *Неорганические материалы*. 2017. Т. 53, № 7. С. 706–711.

9. Баринов А.Д., Попов А.И., Пресняков М.Ю., Шупегин М.Л. Структурная и химическая модификация аморфных алмазоподобных кремний-углеродных пленок // *Микро- и нанотехнологии в электронике: материалы IX междуна. научно-техн. конференции*. Нальчик, Каб.-Балк. ун-т, 2017. С. 162–170.

10. Попов А.И., Пресняков М.Ю., Шупегин М.Л., Васильев А.Л. Наноструктурирование пленок металлосодержащих кремний-углеродных композитов // *Российские нанотехнологии*. 2014. Т. 9. С. 48–51.

11. Spear W.E., Le Comber P.G. (1984) Fundamental and applied work on glow discharge material // *Topics in Applied Physics*. 55. The physics of hydrogenated amorphous silicon I. Springer. 1984. Pp. 63–118.

## НАНОСЕКУНДНЫЙ ПЕРЕДАТЧИК НА ЛАЗЕРНЫХ ДИОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАВИННЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

Земляков В.Е.<sup>1</sup>, Егоркин В.И.<sup>1</sup>, Вайнштейн С.Н.<sup>2</sup>, Маслевцов А.В.<sup>3</sup>,  
Вахрушев С.Б.<sup>3,4</sup>, Фотиади А.Э.<sup>3</sup>, Wurz М.С.<sup>5</sup>, \*Филимонов А.В.<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»*

<sup>2</sup>*Department of Electrical Engineering, University of Oulu, Finland*

<sup>3</sup>*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*

<sup>4</sup>*Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе*

<sup>5</sup>*IMPT, Leibniz University of Hanover, Germany*

\*finalex@inbox.ru

*В статье показано, что в решении проблемы дальнедействующих радаров дециметрового разрешения играют важную роль не только переключатели, но и паразитная индуктивность в миниатюрной компоновке, а также тип конденсатора.*

**Ключевые слова:** оптические радары, переключение на высокой скорости, лавинные переключатели, миниатюрная компоновка, пиковая мощность.

## NANOSECOND LASER DIOD TRANSMITTERS UTILISING AVALANS DRIVERS

Zemlyakov V.E.<sup>1</sup>, Egorkin V.I.<sup>1</sup>, Vainshtein S.N.<sup>2</sup>, Maslevtsov A.V.<sup>3</sup>,  
Vakhrushev S.B.<sup>3,4</sup>, Fotiadi A.E.<sup>3</sup>, Wurz M.C.<sup>5</sup>, Filimonov A.V.<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>*National Research University of Electronic Technology – MIET,  
Bld. 1, Shokin Square, Zelenograd*

<sup>2</sup>*Electronics Laboratory, Department of Electrical Engineering, University of Oulu,  
P.O. Box 4500, FIN-90014 Oulu, Finland University of Oulu*

<sup>3</sup>*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*

<sup>4</sup>*Ioffe Institute*

<sup>5</sup>*Institute for Microproduction Technology, Leibniz University of Hanover, Germany*

*The state of the art in long distance near infrared optical radars is utilizing the laser diode based pulsed transmitters producing optical pulses of 3–10 ns in duration and peak power typically below 40W. Here we show that not only the switch, but also parasitic inductance in the miniature assembly and type of the capacitor play very important role in solving the problem of long distance decimeter precision radar.*

**Keywords:** optical radars, high-speed switching, avalanche drivers, miniature assembly, peak power.

### Введение

Для накачки широкополосных лазерных диодов высокой мощности, используемых в лазерных лидарах и прочих системах, есть необходимость генерировать импульсы тока продолжительностью в несколько наносекунд и амплитудой ~10–100 А [1, 2]. Наилучшее, на наш взгляд, из доступных решений этой проблемы связано с использованием высоковольтных (~300 В) лавинных транзисторов [3, 4] для оптических импульсов продолжительностью 3–10 нс из лазерных диодов мощностью 10–100 Вт. Такая продолжительность оптического импульса становится ограничением для лидаров высокой (дециметровой) точности, если задачей является максимальное увеличение расстояния дальнометрии (до нескольких километров и более).

Действительно, диапазон частот принимающих каналов на основе лавинных детекторов на сегодняшний день выходит за пределы 300 МГц, что позволяет обнаруживать оптические импульсы

продолжительностью в 1 нс без заметного уменьшения чувствительности детектора и выхода за критический предел уровня шума.

Таким образом, разработка передатчика на лазерных диодах, способного испускать оптические импульсы продолжительностью около 1 нс с как можно более высокой пиковой мощностью (несколько десятков Вт), становится одной из первостепенных задач для дальнедействующих радаров высокой точности, и главная проблема заключается в наносекундных сильноточных драйверах. Сильноточные (10–100 А) драйверы наносекундного, субнаносекундного и даже пикосекундного диапазона представлены на рынке (например, см. <http://www.fidtechnology.com>), однако высокая цена и большой размер имеющихся конструктивных решений делает их использование в реальных условиях весьма затруднительным. Стоит также отметить, что уменьшение длительности оптического импульса до значений 1 нс и менее становится возможным в том случае, если импульс тока накачки сравним с задержкой генерации лазерного излучения. К тому же, можно реализовать различные режимы усиления и Q-переключения [5, 6].

Эти режимы широко используются в лабораторных условиях и для лазерных передатчиков низкой мощности, однако при серийном производстве появляется проблема нестабильности и невозможности воспроизводства лазерных передатчиков, что связано с внутренней неоднородностью структуры чипов широкополосных лазерных диодов.

Итак, главную задачу по оптимизации лазерных передатчиков для высокоточных оптических радаров дальнего действия можно сформулировать следующим образом: продолжительность оптического импульса около 1 нс и как можно более высокая пиковая мощность, что для переключателя тока означает длительность импульса тока около 1 нс и силу тока в несколько десятков ампер. Необходимым условием является миниатюрность компоновки, простота конструкции и низкая стоимость компонентов.

Приведенная на рис. 1 простейшая схема позволяет достичь минимальной продолжительности и максимальной амплитуды импульса тока для данного электрического переключателя. Эту схему можно использовать в передатчиках, заменив нагрузочный резистор лазерным диодом.

Следующие простые, но достаточно информативные формулы отражают отношения между пиковой амплитудой тока  $I_m$  и полной шириной на половине высоты (FWHM) импульса  $t_w$ , рассчитанные для «идеального» переключателя с бесконечно малым временем переключения между уровнями  $U_0$  (максимальное напряжение на переключателе) и  $U_R$  (остаточное напряжение на переключателе):

$$t_w = 2.2 \times \sqrt{L_p \times C_0} \quad (1)$$

$$I_m = \frac{U_0 - U_R}{\sqrt{\frac{L_p}{C_0} + R_L}} \quad (2)$$

При условии, что переключатель идеален ( $U_R=0$ , бесконечно малое время переключения), а нагрузочный резистор заменен лазерным диодом с нулевым импедансом, можно вывести следующий «критерий качества» передатчика:

$$I_m / t_w = \frac{U_0}{2.2 \times L_p} \quad (3)$$

Очевидно, что для дальнедействующих высокоточных радаров необходим как можно более высокий критерий качества  $I_m/t_w$ , и следовательно, предпочтительным является наибольшее возможное смещение  $U_0$  и наименьшая возможная индуктивность.

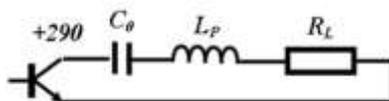


Рис. 1. Простейший и эффективный драйвер тока наименьших размеров, который можно реализовать в миниатюрной компоновке

На рис. 1 переключатель представлен биполярным транзистором, работающим в режиме лавинного пробоя; конденсатор  $C_0$  аккумулирует энергию между импульсами (заряжается) и разряжается через нагрузочный резистор  $R_L$  и полную паразитную индуктивность контура схемы  $L_p$ ;  $L_p$  ограничивает нарастание тока. Этот контур можно сократить вместе с  $R_L$ , необходимым только для изменения формы кривой тока (в данном случае  $R_L=1\Omega$ ). В оптическом передатчике нагрузочный резистор заменяется лазерным диодом.

Напряжение смещения определяется на основе компромисса между упомянутым критерием, скоростью переключения конкретного транзистора и максимального напряжения, которое допускает для своей системы конкретный пользователь. Паразитную индуктивность  $L_p$  во всех случаях следует сокращать, а ее базовый лимит определяется размером компонентов контура, показанного на рис. 1. Естественно, компоновка должна быть реализована в виде трехмерной конструкции минимальных размеров, состоящей из полупроводниковых чипов [7].

**Эксперимент и анализ результатов**

Для решения стоящей перед нами задачи в данном случае лучшим выбором из имеющихся на рынке лавинных транзисторов является модель FMMT415 (пр-во ZETEX Semiconductors Inc.), сочетающая в себе весьма высокое смещение ( $U_0 \sim 300$  В) с достаточно малым временем переключения ( $\sim 2$  нс). График результатов экспериментов, приведенный на рис. 2, позволяет проанализировать возможности уменьшения продолжительности импульса тока и увеличения амплитуды импульса. Сравнение результатов экспериментов с предполагаемыми значениями, полученными с помощью простых формул (1) и (2), дает возможность сделать значимые практические выводы. Представленные графики отражают результаты вычислений, полученные с использованием формул (1) и (2). Черный график сравнивается с результатами экспериментов, полученными при измерениях транзистора FMMT415, серый же отражает ожидаемые значения для переключателя с бесконечно малым временем переключения, остаточным напряжением 70 В и индуктивностью в 2.5 нГн.

Эти достаточно приблизительные, но наглядные подсчеты показывают основные ограничения при попытке генерации более коротких импульсов с увеличенной амплитудой. Конечно, в первую очередь требуется уменьшить паразитную индуктивность, внося изменения в компоновку. Далее главным ограничением становится скорость переключения лавинного транзистора [8].

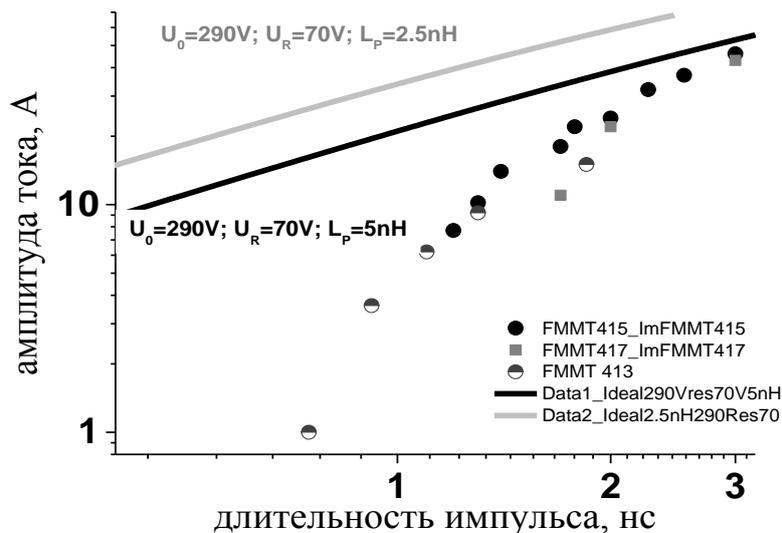


Рис. 2. Зависимость пикового тока от продолжительности импульса, измеренная с помощью многослойных керамических конденсаторов NP0 различной емкости, контура с суммарной паразитной индуктивностью в 5 нГн и различных промышленных лавинных транзисторов моделей FMMT 415, 413 и 417 (пр-во Zetex Semiconductors)

Из рис. 2 понятно, что лучшим транзистором с точки зрения увеличения критерия качества  $I_m/t_w$ , доступным от компании Zetex, является модель FMMT415. Кривая вычислений для идеального переключателя (с бесконечно малым временем переключения) при  $L_p=5$ нГн отражена черной непрерывной линией. Она дает несколько большие значения  $I_m/t_w$ , но все еще сравнимые с данными эксперимента с FMMT415, а также высокие значения  $C_0$  (с продолжительностью импульса  $t_w$ , превышающей 2–3 нс). Это значит, что при времени переключения транзистора, близком к 2 нс, амплитуда и продолжительность импульса тока, приблизительно подсчитанные по формулам (1) и (2), не слишком сильно отличаются от результатов эксперимента, тогда как при более коротких импульсах различия заметно возрастают.

Из рис. 2 можно сделать следующие выводы:

1) промышленный транзистор модели FMMT415 подходит для тех случаев, когда необходимо генерировать импульсы тока продолжительностью более 2 нс, а амплитуду тока можно существенно увеличить путем уменьшения паразитной индуктивности: например, при изменении индуктивности с 5 нГ до 2.5 нГ амплитуда тока увеличивается в 1.5–2 раза (см. серый график на рис. 2);

2) когда необходимо генерировать импульсы тока продолжительностью менее 2 нс, уменьшение индуктивности не влечет за собой существенных положительных изменений. Необходимо разработать особый лавинный переключатель с меньшим временем переключения, чтобы уменьшение значения индуктивности начало давать значительный эффект в отношении тока.

Работа в этом направлении уже ведется, и имеется четкое представление о том, как именно можно реализовать более быстрые лавинные транзисторы на основе обычных кремниевых технологий. Если необходим оптический импульс или импульс тока продолжительностью менее 1 нс, можно использовать даже модели FMMT415 или 413, однако сила импульса тока не будет превышать значений 4–5 А, а мощность оптического излучения даже при использовании самых современных лазерных диодов не будет превышать 10 Вт.

#### **Заключение**

Таким образом, для того чтобы добиться значительного увеличения оптической мощности для импульсов длительностью 1 нс, потребуется разработать более быстрый лавинный транзистор и низкоиндуктивную сборку из специально оптимизированных компонентов. При наилучшем стечении обстоятельств можно добиться увеличения пиковой силы тока до ~20 А, что позволит увеличить пиковую мощность соответствующего лазерного диода до ~40 Вт.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы повышения конкурентоспособности «5-100-2020» (СПбПУ) и гранта DAAD «Strategic Partnership with St. Petersburg State Polytechnical University and Leibniz Universität Hannover».*

#### **Библиография**

1. Biernat A. and Kompa G. Powerful picosecond laser pulses enabling high-resolution pulsed laser radar // J. Optics. 1998. V. 29. Pp. 225–228.
2. Kilpela A. and Kostamovaara J. Laser pulser for a time-of-flight laser radar. Rev. Sci. Instr. 1997. V. 68. Pp. 2253–2258.
3. Herden W.B. Application of avalanche transistors to circuits with a long mean time to failure // IEEE Trans. Instrum. Meas. 1976. V. IM-25. Pp. 152–160.
4. Streetman B.Q. Solid State Electronic Devices. Englewood Cliffs, Inc. // N.J. 1972. Pp. 344–346.
5. Vainshtein S.N. and Kostamovaara J.T. Spectral filtering for time isolation of intensive picosecond optical pulses from a Q-switched laser diode. Journal of Applied Physics. 1998. V. 84, N 4. Pp. 1843–1847.
6. Vainshtein S.N., Duan G., Filimonov A.V., Kostamovaara J.T. Switching mechanisms triggered by a collector voltage ramp in avalanche transistors with short-connected base and emitter // IEEE Transactions on Electron Devices. 2016. V. 63, Iss. 8. P. 3044–3048.
7. Zemlyakov V.E., Egorкин V.I., Vainshtein S.N., Maslevtsov A.V., Filimonov A. Investigation of electro-physical and transient parameters of energy accumulating capacitors applied in nanosecond and sub-nanosecond high-current avalanche switches // Lecture Notes in Computer Science. 2016. V. 9870. P. 731–737.
8. Filimonov A.V., Zemlyakov V.E., Egorкин V.I., Maslevtsov A.V., Wurz M.C., Vainshtein S.N. Nanosecond miniature transmitters for pulsed optical radars // Lecture Notes in Computer Science. 2017. V. 10531. P. 535–544.

## АНАЛИЗ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ КОМПОНЕНТ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА PbHfO<sub>3</sub> В РАМКАХ ОБОЛОЧЕЧНОЙ МОДЕЛИ

Бурковский Р.Г.<sup>1,2</sup>, Андроникова Д.А.<sup>1,2</sup>, Бронвальд Ю.А.<sup>1,2</sup>,  
Князева М.А.<sup>1</sup>, \*Филимонов А.В.<sup>1</sup>, Вахрушев С.Б.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.И. Иоффе РАН

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

\*filalex@inbox.ru

В статье представлены результаты анализа фононных спектров антисегнетоэлектрического свинецсодержащего перовскита гафната свинца в рамках оболочечной модели. Полученные результаты указывают на высокую анизотропию поляризуемости ионов кислорода, причем компонент поляризуемости в плоскости Pb–O намного больше, чем компонент вдоль направления Hf–O.

**Ключевые слова:** антисегнетоэлектричество, PbHfO<sub>3</sub>, гафнат свинца, динамика решётки, оболочечная модель.

## SHELL MODEL ANALYSIS OF THE LOW-ENERGY LATTICE DYNAMICS IN PbHfO<sub>3</sub>

Burkovsky R.G.<sup>1,2</sup>, Andronikova D.A.<sup>1,2</sup>, Bronwald Yu.A.<sup>1,2</sup>,  
Kniazeva M.A.<sup>1</sup>, Filimonov A.V.<sup>1</sup>, Vakhrushev S.B.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Saint Petersburg Polytechnic University of Peter the Great

<sup>2</sup>Physico-Technical Institute. A.I. Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences

<sup>3</sup>St. Petersburg State University

*We present here the results of the analysis of the phonon spectra of the antiferroelectric perovskite lead hafnate in the frames of the shell model. Oxygen electronic polarizability component along the fourth-order symmetry axis of the relevant lattice site is considerably smaller than the component describing the polarizability in Pb-O planes. This is likely to be linked with the tendency towards nanoscale modulations in the form of anti-polar ordering and incommensurate structures.*

**Keywords:** antiferroelectric, PbHfO<sub>3</sub>, lead hafnate, lattice dynamics, shell model.

### Введение

Антисегнетоэлектрические материалы привлекают внимание ввиду их важности в практических применениях. Они являются ключевыми компонентами современных твердых растворов пьезоэлектриков [1], электрооптических материалов [2] и энергонезависимой памяти произвольного доступа [3]. В настоящее время антисегнетоэлектрические кристаллы интересны также с точки зрения фундаментальной физики. В частности, остается не совсем ясным, как известная тенденция к сегнетоэлектричеству, о которой свидетельствует критическое увеличение диэлектрической проницаемости при приближении к температуре фазового перехода в кубической фазе [4], сменяется тенденцией к антиполярному порядку, в конечном итоге устанавливаемому в антисегнетоэлектрической фазе при низких температурах [5].

Кроме того, известно, что при малом допировании, а также при гидростатическом давлении классический антисегнетоэлектрический кристалл  $\text{PbZrO}_3$  подвергается фазовым переходам в несо-размерные фазы [6,7], которые являются еще более сложной формой структурной модуляции, чем антисегнетоэлектричество. До недавнего времени не было информации о фоновой дисперсии сви-нецсодержащих антисегнетоэлектриков. В 2013 году было показано, что монокристаллы  $\text{PbZrO}_3$  имеют поперечную акустическую (ТА) фоновую ветвь, которая при конечных волновых векторах является плоской на конечных волновых векторах в псевдокубическом направлении  $[110]$  [8]. В дальнейшем было показано, что в  $\text{PbHfO}_3$  имеет место антикроссинг между поперечными акустиче-скими и низкоэнергетическими оптическими ветвями [9]. В работе [9] была использована простейшая модель жестких ионов для описания дисперсионных кривых. В данной работе рассмотрена более сложная и широко используемая оболочечная модель [10], которая учитывает электронную поляри-зуемость ионов.

### Результаты

Для перовскитов оболочечная модель (SM) была впервые использована Коули [10] для  $\text{SrTiO}_3$ . В настоящей работе была использована SM, модифицированная для учета анизотропии поляризуемо-сти кислорода, как это было сделано Fontana et al. [11] для  $\text{KNbO}_3$ . Были взяты экспериментальные данные (волновые векторы, энергии и погрешности определения энергии), соответствующие  $T = 773\text{K}$  из работы [9]. Использовались все доступные экспериментальные точки для поперечных и продольных фононов в направлениях  $[100]$  и  $[110]$  одновременно.

В дополнение к экспериментальным данным, определяемым неупругим рассеянием рентгенов-ских лучей, мы использовали дополнительную экспериментальную точку, которая представляет со-бой значение диэлектрической проницаемости материала ( $\epsilon$  около  $575 \pm 50$  [4]). Модельная диэлек-трическая проницаемость была рассчитана по методу, рассмотренному Коули [10]. Чтобы улучшить обусловленность задачи аппроксимации, электронные поляризуемости Pb и Hf зафиксировали в со-ответствии с их ожидаемыми значениями. Для Pb использовали  $\alpha = 4,9 \text{ \AA}^3$  [12], а для Hf использовали значение, известное для химически аналогичного Zr ( $\alpha = 0,37 \text{ \AA}^3$  [12]). Константа решетки принималась равной  $a = 4,15 \text{ \AA}$ .

На рисунке показан результат аппроксимации, а в таблице приведены соответствующие пара-метры. Модель имеет 14 независимых параметров. Параметры  $A_i$  и  $B_i$  описывают ближние межион-ные взаимодействия и соответствуют второй производной функции потенциала вдоль векторов, со-

единяющих пары атомов и вдоль их перпендикуляров соответственно:  $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_{\parallel} = \frac{e^2 A_i}{2v}$ ;

$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_{\perp} = \frac{e^2 B_i}{2v}$ . Здесь:  $i$  равно единице для пары свинец – кислород, двум для пары гафний – кисло-

род и трём для пары кислород – кислород;  $e$  – заряд электрона;  $v$  – объем элементарной ячейки. Ион-ные заряды ( $Z_j$ ) разделены на заряды ядра и заряды оболочки ( $Y_j$ ), где  $j = 1$  для Pb, 2 для Hf и 3 для кислорода. Заряды оболочки не рассматриваются явно как независимые параметры, а закодированы, как и в статье [10], в величины электрических поляризуемостей  $\alpha_j$  и короткодействующих поляри-

зуемостей  $d_j$ , как  $\alpha_i = \frac{Y_j^2}{k_j + (T_{jj})_0}$ ;  $d_j = -\frac{Y_j (T_{jj})_0}{k_j + (T_{jj})_0}$ . Силовые константы  $k_j$  представляют собой гар-

моническую связь между ядрами и соответствующими оболочками.  $(T_{jj})_0$  представляет собой  $j$ -й эле-мент матрицы силовых констант, построенный только на основе короткодействующих силовых по-стоянных (без членов, представляющих электростатическое взаимодействие). Определенные выше поляризуемости используются в качестве независимых параметров подгонки для Pb и Hf, тогда как для атомов кислорода силовые константы  $k_j$  заданы в явном виде:  $k_{31}$  представляет собой постоянную силы в плоскости Pb–O, а  $k_{32}$  – в направлении к ионам Hf.

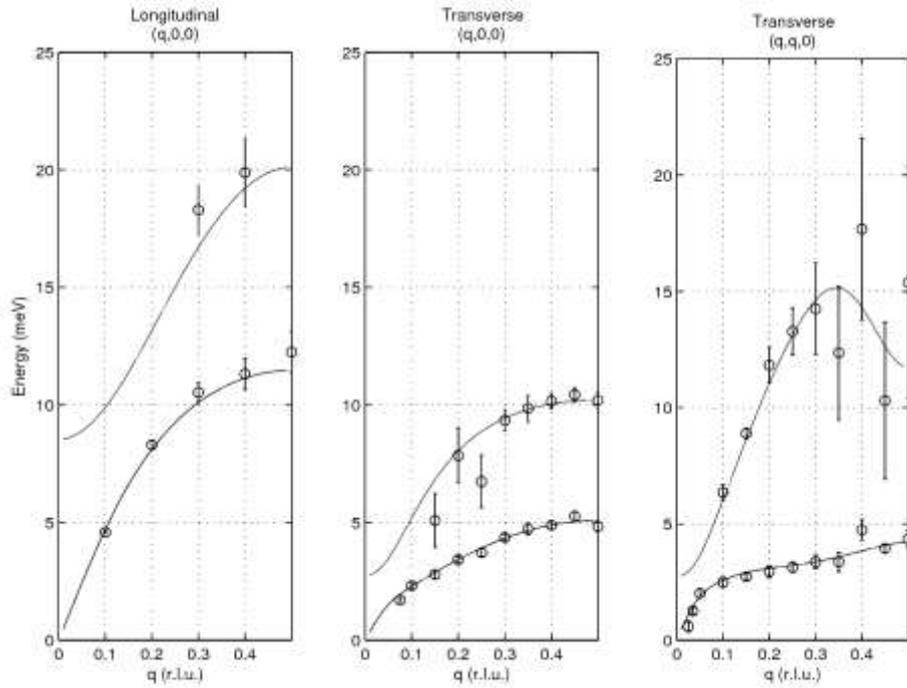


Рисунок. Экспериментально определенные дисперсионные кривые, соответствующие высокосимметричным направлениям (символам), и результаты аппроксимации оболочечной моделью (сплошные линии)

Диэлектрическая постоянная, соответствующая этим параметрам, составляет 527. Модель адекватно воспроизводит пологую ветвь ТА в направлении  $(q, q, 0)$  и расталкивание акустической и оптической ветвей. Собственный вектор динамической матрицы, соответствующий пологой части ветви ТА ( $q > 0,1$ ), представляет собой в основном смещения Pb. В этой области высокочастотная ТО-ветвь характеризуется главным образом смещениями Hf и кислорода. При приближении к границе зоны, после изменения групповой скорости от положительной к отрицательной, при  $q = 0,35$ , эта ветвь начинает в основном соответствовать движению кислорода.

Таблица

Параметры модели оболочки, описывающей кривые фононной дисперсии, представленные на рисунке

Значения констант близкодействующих сил						Заряд иона	
$e^2/2v_a$						$E$	
$A_1$	$B_1$	$A_2$	$B_2$	$A_3$	$B_3$	$Z_1$	$Z_2$
19.25	0.1643	208.1	-24.07	5.237	0.8605	2.275	3
Электронная поляризуемость			Близкодействующая поляризуемость			Значения констант взаимодействий ядро – оболочка	
$v_a$			$E$			$e^2/v_a$	
$\alpha_1$	$\alpha_2$		$d_1$	$d_2$		$k_{31}$	$k_{32}$
0.06856	0.006576		-0.741	-0.25		117	70

### Обсуждение результатов

Подобно другим перовскитам, для PbHfO<sub>3</sub> аппроксимция оболочечной моделью даёт сильно отрицательный заряд оболочки кислорода: около  $-2,7e$ . По аналогии с работой Коули для SrTiO<sub>3</sub> [10], авторы проанализировали анизотропию поляризуемости кислорода. В направлениях, параллельных соответствующим плоскостям Pb–O, она составляет  $4,4 \text{ \AA}^3$ , а в направлении к гафнию – всего  $1,8 \text{ \AA}^3$ . Эта анизотропия поляризуемости кислорода может быть важна для дальнейшего понимания микроскопической причины уплощённой ветви ТА, которая, в свою очередь, обуславливает восприимчивость кристалла к образованию наноразмерных фаз. Настоящие результаты позволяют связать описание динамики решетки в перовскитоподобных антисегнетоэлектриках, полученных расчетами из первых принципов, с описанием, полученным с использованием феноменологических атомистических моде-

лей. В частности, следует отметить недавние результаты исследования молекулярной динамики аналогичного кристалла  $\text{PbZrO}_3$  [13], в котором также использовалась оболочечная модель. Однако оболочечная модель, используемая в работе [13], соответствует температуре 0 К, где кубическая кристаллическая структура неустойчива. Настоящая оболочечная модель, напротив, соответствует устойчивой кубической структуре. Ожидается, что в будущем моделирование молекулярной динамики будет позволять описывать кривые фононной дисперсии при конечных температурах, которые можно будет сопоставить с настоящими результатами.

*Р. Бурковский выражает благодарность за поддержку Гранта Президента Российской Федерации, утвержденного в рамках программы по поддержке молодых ученых России (грант МК-5685.2016.2). Д. Андроникова и Ю. Бронвальд выражают благодарность за поддержку РФФИ (гранты 16-02-01162, 16-32-00591, 16-29-14018, 16-52-48016, 17-02-00774). Работа Ю. Бронвальда и А. Филимонова была выполнена при поддержке госзадания Министерства образования и науки РФ, проект № 11.5861.2017/БЧ.*

### Библиография

1. Scott J.F. Applications of modern ferroelectrics // Science. 2007. Vol. 315. Iss. 5814. Pp. 954–959.
2. Haertling G.H. Ferroelectric ceramics: history and technology // J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82, N 4. Pp. 797–818.
3. Wei X., Tagantsev A., Kvasov A. et al. Ferroelectric translational antiphase boundaries in nonpolar materials // Nature communications. 2014. Vol. 5. Art. N 3031.
4. Samara G. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties and phase transitions of the antiferroelectric perovskites:  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbHfO}_3$  // Phys. Rev. B1. 1970. Vol. 1, N 9. 3777–3785.
5. Corker D., Glazer A., Kaminsky W. et al. Investigation into the crystal structure of the perovskite lead hafnate,  $\text{PbHfO}_3$  // Acta Crystallographica. Sec. B: Structural Science. 1998. Vol. B54. Part 1. Pp. 18–28.
6. MacLaren I., Villaurrutia R., Schaffer B. et al. Atomic-scale imaging and quantification of electrical polarisation in incommensurate antiferroelectric lanthanum-doped lead zirconate titanate // Advanced Functional Materials. 2012. Vol. 22, N 2. Pp. 261–266.
7. Burkovsky R., Bronwald Yu., Andronikova D., Wehinger B., Krisch M., Jacobs J., Gambetti D., Roleder K., Majchrowski A., Filimonov A., Rudskoy A., Vakhrushev S., Tagantsev A. Critical scattering and incommensurate phase transition in antiferroelectric  $\text{PbZrO}_3$  under pressure // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. P. 41512.
8. Tagantsev A.K., Vaideswaran K., Vakhrushev S.B. et al. The origin of antiferroelectricity in  $\text{PbZrO}_3$  // Nature Communications. 2013. Vol. 4. Art. N 3229.
9. Burkovsky R., Andronikova D., Bronwald Yu., et al. Lattice dynamics in the paraelectric phase of  $\text{PbHfO}_3$  studied by inelastic X-ray scattering // J. Phys. Cond. Matt. 2015. Vol. 27, N 33. Pp. 335901–336000.
10. Cowley R.A. Lattice dynamics and phase transitions of strontium titanate // Phys. Rev. A. 1964. Vol. 134, N 4A. Pp. A981–A997.
11. Fontana M. Lattice dynamics of the cubic-tetragonal phase transition in  $\text{KNbO}_3$  // Journal de Physique. 1981. Vol. 42, N C6. Pp. 749–751.
12. Tessman J.R., Kahn A., Shockley W. Electronic polarizabilities of ions in crystals // Phys. Rev. 1953. Vol. 92, N 4. Pp. 890–895.
13. Pasciak M., Welberry T.R., Heerdegen A.P., Laguta V., Ostapchuk T., Leoni S., Hlinka J. // Phase Transitions. 2015. N 88 (3). Pp. 273–282.

## АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ МЕХАНИЗМОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ КАЧЕСТВО ЖИДКОСТНОГО ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

\*Родионов Ю.А., Смирнов А.Г., Степанов А.А.

*Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники (БГУИР)*

\*youri\_rodionov@tut.by

*Проведен анализ и систематизация физико-химических принципов травления применительно к монокристаллическому, поликристаллическому и механически нарушенному кремнию, позволяющие выбрать компоненты и их соотношение для полирующего и селективного травления кремния с целью обеспечения оптимальных технологических результатов процесса.*

**Ключевые слова:** кремний, жидкостное травление, нанoeлектронные компоненты.

## ANALYSIS OF THE BASIC MECHANISMS DETERMINING THE QUALITY OF LIQUID DRILLING OF SILICON

Rodionov Yu.A., Smirnov A.G., Stepanov A.A.

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (BSUIR)*

*The analysis and systematization of physicochemical principles of etching with reference to single-crystal, polycrystalline and mechanically broken silicon have been carried out, allowing to select components and their ratio for polishing and selective etching of silicon in order to ensure optimal technological results of the process.*

**Keywords:** silikon, liquid etching, nanoelektronic components.

Целью работы является анализ и систематизация принципов травления кремния микро- нанoeлектронных компонентов (дискретных силовых приборов, ИС, датчиков, МЭМС и др.), что особенно важно для технологов-практиков, имеющих разный уровень теоретической подготовки.

Химическое травление (жидкостное) чаще всего является изотропным процессом, причем травление кремния бывает полирующим или селективным.

Для полирующего травления можно использовать самые различные физические и химические процессы, причем должно соблюдаться единственное условие: в результате процесса должно происходить равномерное удаление материала по всей поверхности без ее повреждения.

При селективном травлении на разных участках поверхности реакция растворения кремния протекает с различными скоростями. Эти участки могут различаться между собой плотностью дефектов, типом проводимости и т. д.

Полирующее травление проводят с целью:

- а) удаления нарушенного поверхностного слоя полупроводника, возникающего в результате механической обработки;
- б) получения полупроводникового материала определенной толщины;
- в) контролируемого изменения поверхностных свойств (поверхностной проводимости и скорости поверхностной рекомбинации);
- г) получения меза-структур.

Селективное травление необходимо для:

а) выявления дефектов кристаллической структуры (границ зерен, дислокаций, дефектов упаковки и др.);

б) выявления р-п-переходов и неравномерностей в распределении легирующей примеси.

Известны два основных процесса травления кремния:

– химическое травление, при котором поверхность кремния претерпевает химическое изменение;

– электрохимическое травление, при котором для растворения кремния в электролите необходимо, чтобы через систему анод–электролит–катод протекал электрический ток, обуславливающий протекание анодной и катодной реакций.

Кремний растворяется с заметной скоростью в растворах, содержащих щелочь, и в смесях, содержащих фториды в присутствии окислителя. Растворение кремния, так же как и металлов, включает в себя ряд последовательных стадий и сопровождается значительными химическими изменениями состояния как кремния, так и компонентов раствора. При растворении кремний переходит в раствор в виде сложных анионов, в которых валентность кремния, как правило, равна 4. Одновременно происходит выделение молекулярного водорода из воды (щелочные растворы) или восстановление окислителя при травлении фторсодержащими смесями.

Процесс растворения кремния при контакте с травителем без приложения электрического поля (саморастворение) может протекать по двум принципиально разным механизмам: химическому и электрохимическому.

При химическом механизме травления поверхностные атомы кремния непосредственно взаимодействуют с компонентами раствора, и окислительно-восстановительные реакции протекают в одном акте с образованием растворимых в травителе химических соединений кремния. Процесс травления кремния по такому механизму подчиняется закономерностям чисто химической кинетики гетерогенных реакций. Примером химического механизма является травление кремния в щелочи.

При электрохимическом механизме травления на поверхности кремния протекают две сопряженные реакции – анодная (окисление кремния) и катодная (восстановление окислителя). На однородной поверхности эти реакции локализуются на одних и тех же участках, а в случае химической или структурной неоднородности они пространственно разделяются. Пространственное разделение анодной и катодной реакций оказывается энергетически более выгодным, так как локализация этих реакций происходит там, где облегчается их протекание [1]. Например, анодная реакция окисления протекает легче в областях, имеющих кристаллографические дефекты, скопление дислокаций и т.д.

В металлах сопряженные реакции рассматриваются как независимые друг от друга. При травлении полупроводника основное отличие от травления металла состоит в том, что в обмене зарядами между полупроводником и раствором участвуют два типа носителей – электроны и дырки.

Суммарная скорость травления по электрохимическому механизму определяется скоростью самой медленной стадии сопряженных реакций. В зависимости от того, анодная или катодная сопряженная реакция ограничивает весь процесс в целом, травление протекает с анодным или катодным контролем.

Анодный процесс связан с разрывом связей кристаллической решетки, а катодный – с выделением дырок, необходимых для протекания анодного процесса. Поэтому травление с анодным контролем на разных участках происходит с различной скоростью. Там, где имеются дислокации и другие нарушения кристаллической структуры, ослабляющие связи решетки, скорость травления больше. Поэтому травители с анодным контролем применяются для выявления дислокаций на поверхности полупроводника (селективное или анизотропное травление).

Травление с анодным контролем, очевидно, непригодно там, где требуется получить ровную зеркально-гладкую поверхность. Для этой цели необходимо подобрать травитель с катодным контролем и полностью подавить способность к селективному травлению.

При электрохимическом механизме травления, как правило, выполняется соотношение:

$$v > \frac{1}{\xi}, \quad (1)$$

где  $v$  – доля валентных электронов в катодной реакции;

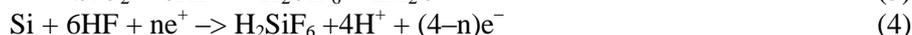
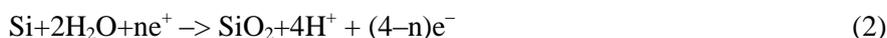
$\xi$  – коэффициент умножения тока при анодном растворении.

Выполнение соотношения (1) означает, что поток дырок, образующихся в катодной реакции восстановления окислителя с участием электронов валентной зоны, больше, чем их расход в реакции анодного растворения. В этих условиях от поверхности кремния в его объем течет ток избыточных дырок и равный ему ток свободных электронов. Эти неравновесные носители заряда рекомбинируют

в квазинейтральной области на расстоянии порядка диффузной длины от поверхности. Следовательно, при травлении кремния образуются пары электрон-дырка.

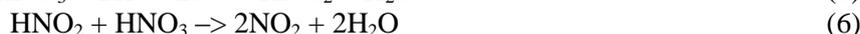
### **Травление кремния в смеси азотной и плавиковой кислот**

Травление кремния в смеси HF–HNO<sub>3</sub> протекает по электрохимическому механизму. Анодную реакцию окисления кремния с образованием промежуточного поверхностного оксида (SiO<sub>2</sub>) и последующим его растворением плавиковой кислотой можно представить как:



Дырки e<sup>+</sup>, необходимые для протекания анодной реакции с разрывом ковалентной связи решетки кремния, генерируются сопряженной катодной реакцией восстановления HNO<sub>3</sub>, имеющей автокаталитическую природу, т.е. продукты восстановления ускоряют весь процесс в целом. До настоящего времени нет единой точки зрения на промежуточный продукт – катализатор. Скорее всего, природа катализатора зависит от состава травителя и скорости травления[2].

В концентрированных растворах HNO<sub>3</sub> восстановление идет преимущественно до HNO<sub>2</sub>. Основываясь на этом, катодную реакцию можно представить в виде:



В основе автокаталитичности процесса восстановления лежит стадия (6), являющаяся замедленной химической реакцией регенерации NO<sub>2</sub> – более сильного окислителя, чем HNO<sub>3</sub>. Стадия (7) и есть электрохимическое восстановление окислителя с потреблением электронов валентной зоны и генерацией дырок, расходуемых в анодном окислении кремния по стадии (4). С учетом генерации дырок суммарный процесс травления кремния по электрохимическому механизму, используя стадии (4) и (5), можно представить в виде:



Скорость травления V<sub>ТР</sub> кремния в травящей смеси на основе HF–HNO<sub>3</sub> зависит от типа проводимости кремния. При преимущественном содержании азотной кислоты V<sub>ТР</sub> возрастает с увеличением концентрации HF (C<sub>HF</sub>) в интервале 2÷65 % и зависит от условий перемешивания раствора.

В смеси HF–HNO<sub>3</sub> максимальная скорость травления 26÷28 мкм/с наблюдается при объемном соотношении HNO<sub>3</sub>:HF=1:2,5. В интервале C<sub>HF</sub> от 20 до 50 % скорость травления слабо растет по логарифмическому закону с увеличением C<sub>HF</sub>. Это увеличение скорости можно описать зависимостью:

$$V_{\text{ТР}} = a + K \cdot \lg(C_{\text{HF}}). \quad (10)$$

Нарушение зависимости (10) в интервале C<sub>HF</sub> до 20 % связано со снижением эффективной концентрации HF в результате образования ассоциатов типа [HF·HNO<sub>3</sub>]. Энергия активации ξ процесса травления в смесях с высоким содержанием HNO<sub>3</sub> равна 16,3÷17,2 кДж/моль и возрастает до 41,9÷54,5 кДж/моль при сравнимых концентрациях HF и HNO<sub>3</sub>.

В смеси на основе HF и HNO<sub>3</sub> в области пониженных концентраций HF максимальные величины скоростей травления достигаются через определенный индукционный период t<sub>ИН.</sub>, который зависит от температуры, скорости перемешивания, условий и длительности хранения смеси.

На практике, как правило, выполняется линейная зависимость t<sub>ИН.</sub><sup>-2</sup> от концентрации NO<sub>2</sub> (C<sub>NO<sub>2</sub></sub>) в исходной смеси:

$$t_{\text{ИН.}}^{-2} = K C_{\text{NO}_2}. \quad (11)$$

Это свидетельствует о том, что t<sub>ИН.</sub> задается главным образом стадией (6) – гомогенной химической реакцией в объеме травителя [3]. В смеси с преобладающим содержанием HNO<sub>3</sub> время индукционного периода составляет от 2 до 30 секунд в зависимости от интенсивности перемешивания,

температуры и исходной концентрации  $\text{NO}_2$ . Так, в смесях с малой скоростью травления кремния ( $V_{\text{ТР}} = 0,5 - 1$  мкм/мин)  $t_{\text{ИН}} = 8 \div 10$  с.

В промышленной технологии часто используется кратковременное травление в течение  $10 \div 30$  с в смеси с избытком  $\text{HNO}_3$ . Очевидно, воспроизводимые результаты на таких операциях будут получаться только при условии обеспечения равномерного травления с одинаковыми скоростями. Кроме того, обеспечение постоянства скорости травления в течение всего времени травления очень важно для контролируемого удаления кремния на нужную глубину. Поэтому при малых временах травления необходимо свести к минимуму  $t_{\text{ИН}}$ , чтобы сократить время достижения максимальной скорости травления для данного состава травителя. Известно, что изменение  $t_{\text{ИН}}$  в пределах 3–10 сек при общем времени травления 10–30 с приводит к разбросу по скорости травления и, соответственно, толщине стравливаемого слоя на 30 %. В связи с этим травление необходимо проводить при постоянной температуре и при достаточно интенсивном и контролируемом перемешивании травителя. При этом травитель после его приготовления следует использовать спустя строго фиксированное время (не менее нескольких часов), в течение которого устанавливается стационарная концентрация ассоциатов  $[\text{HF} \cdot \text{HNO}_3]$  и продуктов восстановления  $\text{HNO}_3$  ( $\text{NO}_2$  и  $\text{HNO}_2$ ), образующихся благодаря разложению  $\text{HNO}_3$  под действием рассеянного света. Иногда для уменьшения индукционного периода травления кремния и создания в травителе требуемой концентрации  $\text{NO}_2$  используется технологический прием, заключающийся в травлении в свежеприготовленном травителе определенного количества балластных пластин, а затем – рабочей партии.

Наиболее приемлемым для травления кремния при изготовлении интегральных микросхем является травитель состава  $\text{HF}$  (48 %) –  $\text{HNO}_3$  (67–70 %) –  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ледяная) с объемным соотношением 1 : 5 : 1. Уксусную кислоту вводят для ограничения скорости процесса травления на локальных участках благодаря частичному связыванию  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HF}$  путем образования водородных связей.

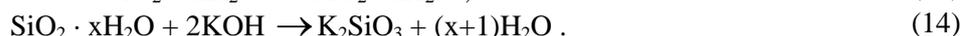
Как было сказано выше, скорость травления в смеси  $\text{HF} - \text{HNO}_3$  зависит от типа проводимости. Это связано с тем, что в смеси  $\text{HF} - \text{HNO}_3$  устанавливаются различные электродные потенциалы  $\phi$  на р- и n-кремнии. Это различие тем больше, чем выше содержание  $\text{HF}$  в области повышенной концентрации  $\text{HNO}_3$ . На n-кремнии значения  $\phi$  более отрицательны, чем на р-кремнии, потенциал которого для низкоомных образцов практически не зависит от концентрации  $\text{HF}$  в широком интервале.

При использовании в техпроцессе травления кремния травителя  $\text{HF} - \text{HNO}_3 - \text{CH}_3\text{COOH}$  следует учитывать, что при локальном травлении кремния маской для данного травителя может быть только нитрид кремния. Фоторезист не выдерживает воздействия травителя из-за высокого содержания  $\text{HNO}_3$ , а термический слой  $\text{SiO}_2$  имеет достаточно большую скорость травления (1500–2000 Å/мин).

### **Травление кремния в щелочных растворах**

Травление кремния в растворе щелочей носит ярко выраженный анизотропный характер, т. е. скорость процесса зависит от кристаллографической ориентации поверхности раздела полупроводник–травитель.

Процесс травления кремния в щелочи включает реакции окисления кремния до  $\text{SiO}_2$  и восстановления воды до молекулярного водорода. Кроме этих основных реакций, имеются стадии гидратации  $\text{SiO}_2$  и химического взаимодействия гидратированного  $\text{SiO}_2$  со щелочью с образованием растворимых силикатов (в простейшем случае – метасиликат калия). Процесс травления кремния в растворе щелочей проводят при повышенной температуре:



Травление кремния в щелочи протекает в основном по химическому механизму, и скорость этого процесса не зависит от типа проводимости. В этих условиях на р- и n-кремнии устанавливаются одинаковые величины электродного потенциала. Зависимость скорости травления от концентрации щелочи  $C_{\text{кон}}$  в интервале 0,1–20 моль/л проходит при  $T = 100^\circ\text{C}$  через четкий максимум, приходящийся на концентрацию 1 моль/л.

В области до максимума скорость травления линейно возрастает с увеличением концентрации:

$$V_{\text{ТР}} = a \cdot C_{\text{кон}} \quad (15)$$

Дальнейшее увеличение концентрации КОН сопровождается снижением  $V_{\text{ТР}}$  по логарифмической зависимости:

$$V_{\text{ТР}} = V_{\text{ТР max}} - b \lg C_{\text{КОН}}, \quad (16)$$

где  $V_{\text{ТР max}}$  – максимальная скорость травления;

$b$  – коэффициент пропорциональности.

Рост скорости травления до максимума обусловлен увеличением степени гидратации и диссоциации диоксида кремния. [Стадия, описываемая реакцией (13)], что в конечном счете способствует повышению растворимости  $\text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  [стадия, описываемая реакцией (14)].

Снижение скорости травления в более концентрированных растворах ( $C_{\text{КОН}} > 1$  моль/л) связано с уменьшением растворимости продуктов растворения кремния – силикатов, образующихся по реакции (14).

Эллипсометрические измерения показывают, что после травления кремния в разбавленных растворах щелочи ( $C_{\text{КОН}} \leq 0,5$  моль/л) на его поверхности образуется пленка продуктов окисления толщиной 10–20 нм, состоящая в основном из гидратированного  $\text{SiO}_2$ , поэтому показатель преломления пленки находится в пределах 1,6–1,76 и несколько превышает показатель преломления  $\text{SiO}_2$ .

В растворах КОН с концентрацией больше 6 моль/л толщина этой пленки после травления не превышает 1–3 нм. Кроме того, эта пленка более плотная и менее гидратированная.

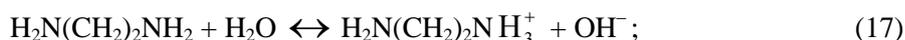
Наличие на поверхности кремния аморфной гидратированной оксидной пленки в условиях травления в щелочи способствует загрязнению поверхности катионами щелочных металлов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). Это происходит в результате частичного захвата (окклюзии) продуктов растворения (силикатов калия или натрия) благодаря их высокой концентрации в тонком слое раствора вблизи травящей поверхности. Поверхность кремния загрязняется также путем обычной адсорбции примесей металлов, чему в значительной мере способствует отрицательная величина электродного потенциала в щелочи.

Следует подчеркнуть, что обычная промывка кремниевых пластин деионизованной водой для очистки поверхности пластин после травления в щелочи малоэффективна из-за низкой растворимости продуктов окисления кремния в воде. На тщательно промытой поверхности кремния может адсорбироваться до  $10^{16}$  атомов/см<sup>2</sup> металлических примесей, причем адсорбция таких примесей из КОН и NaOH на 1÷2 порядка больше, чем из кислых растворов. Кроме того, преобладающая часть катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  концентрируется в зоне р-п-перехода. Хемосорбированные и окклюдируемые (механически захваченные) катионы и продукты растворения со связями типа кремний–кислород–калий (натрий) практически можно удалять с поверхности только специальными способами очистки.

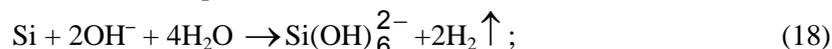
Другим существенным недостатком травления в щелочи является то, что этот процесс не позволяет получить гладкую поверхность кремния (с минимальными размерами микронеровностей).

Для анизотропного травления кремния используется также травитель, состоящий из воды, этилендиамина и пирокатехина. Травление кремния в данной системе протекает по следующим стадиям:

1-я стадия – ионизация:



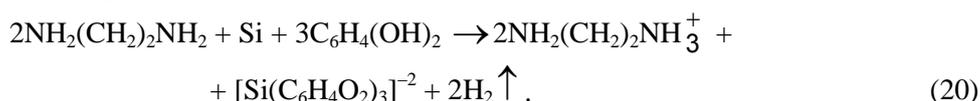
2-я стадия – окислительно-восстановительная реакция:



3-я стадия – образование хелата:



Суммарная реакция растворения кремния в этом случае имеет вид:



Наиболее медленной стадией данного процесса является окисление при условии, что содержание пирокатехина превышает определенную величину [4 % (моль)], в противном случае недостаток комплексообразователя снижает скорость травления.

Отличительной особенностью системы вода–диамин–комплексообразователь является малая скорость травления  $\text{SiO}_2$  и многих металлов, что позволяет использовать диоксид кремния, а также некоторые металлы (серебро, золото, медь, тантал) в качестве масок при анизотропном травлении.

В качестве анизотропного травителя может быть использован травитель, состоящий из гидразина, изопропилового спирта и воды. Травитель содержит окислитель (гидразин), окисляющий кремний до гидратированного диоксида кремния, комплексообразующий агент (изопропиловый спирт) для образования комплексного иона и воды. Травитель выгодно отличается от других тем, что не воздействует ни на пленку диоксида кремния, ни на пленку алюминия, которые могут быть использованы в качестве защитных масок.

### **Использование травления для выявления дефектов кремниевых пластин**

Электрические характеристики компонентов микро- и нанoeлектроники существенно зависят от степени совершенства поверхности пластин после механической обработки. несовершенства кристаллической структуры поверхности пластин снижают время жизни носителей заряда, неблагоприятно сказываются на процессах диффузии и эпитаксии и значительно повышают токи утечки.

Несовершенства кристаллической решетки полупроводника после резки, шлифовки и полировки обнаруживаются в тонком поверхностном слое, называемом поврежденным или нарушенным. Толщина этого слоя является одним из критериев качества обработанной поверхности полупроводника, т.к. имеет хаотически расположенные выступы, микротрещины и скопление дислокаций. Кроме этого, в приповерхностном слое и в глубине объема полупроводниковой пластины могут присутствовать дефекты упаковки, зарождающиеся в процессе выращивания.

В процессе технологического изготовления (при движении полупроводниковых пластин по технологическому маршруту) количество дефектов может увеличиваться. При некачественной подготовке поверхности значительное увеличение дефектов наблюдается особенно сильно после операций эпитаксиального наращивания. К этим дефектам можно отнести: дислокации, дефекты упаковки, дефекты роста, ямки, холмики и т.д.

Химическое травление кремния в селективных травителях позволяет определить значительную часть дефектов, присутствующих в полупроводниковой пластине на той или иной стадии ее изготовления.

При медленном растворении монокристаллического кремния в селективном травителе на поверхности пластины появляются углубления определенной формы. Такие углубления называются фигурами травления. Они легко наблюдаются в оптический микроскоп. Установлено, что различным кристаллографическим направлениям или плоскостям соответствуют определенного вида фигуры травления. Механизм образования фигур травления пока еще недостаточно изучен. Возможно, их появление связано с неодинаковой скоростью растворения плоскости кристалла по различным направлениям.

Изучая геометрию фигур травления, можно сделать выводы об ориентации монокристалла, о его монокристаллической или поликристаллической структуре. Если образец не представляет собой монокристалл, то на поверхности пластин будут наблюдаться различные фигуры травления. Кроме того, у поликристаллов после травления будут четко обнаруживаться границы зерен, так как границы зерен более интенсивно растворяются в травителе, чем середины зерен. Это объясняется тем, что поверхностные частицы обладают более отрицательным электродным потенциалом, чем частицы в середине зерна.

По внешнему виду протравленной поверхности можно сделать заключение о наличии и плотности таких дефектов структуры, как дислокация. Для полупроводников с хорошей структурой допустимым считается плотность не более  $10^3/\text{см}^2$ .

Возможность выявления дислокации методом травления основана на том, что образование зародыша растворения происходит особенно легко в местах выхода дислокаций на поверхность. Здесь значительно снижается энергия удаления атома с поверхности твердого тела. Понижение энергии обусловлено искажениями решетки в зоне дислокации и присутствием примесей, снижающих поверхностное натяжение. Скорость травления в местах выхода дислокаций на поверхность гораздо больше, чем в других точках пластины. Поэтому здесь после травления образуются ямки. Форма основания ямки зависит от ориентации плоскости, где идет травление. Сама ямка представляет собой пирамиду с вершиной, уходящей в глубину пластин. В отличие от фигур травления, ямки травления не покрывают всю поверхность пластины, а располагаются только в местах выхода дислокации. Количество ямок травления не должно зависеть от времени травления. Однако при большой продолжительности травления основания ямок расплываются и могут перекрывать друг друга.

Иногда дислокации вызывают образование не ямок, а бугорков травления. Это происходит в случаях, если вдоль дислокационной линии осаждаются примеси, замедляющие травление.

Форма дефектов упаковки зависит от кристаллографической ориентации. В подложках, которые ориентированы в плоскости  $\langle 111 \rangle$ , дефекты упаковки имеют вид равносторонних треугольников. На подложках с ориентацией  $\langle 110 \rangle$  возникают равнобедренные треугольники, а на плоскостях  $\langle 100 \rangle$  – квадраты.

Свойства травителей, применяемых для выявления дефектов приведены в таблице.

Таблица

Травители, используемые для выявления дефектов на кремниевых пластинах

Наименование травителя	Состав травителя	Скорость травления мкм/мин	Примечания
Травитель Дэша	HF – 100 см <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> – 30 см <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH – 120 см <sup>3</sup>	~0,1	Пригоден для всех кристаллов; пригоден для выявления микродефектов
Травитель Сиртла	HF – 100 см <sup>3</sup> CrO <sub>3</sub> – 50 г H <sub>2</sub> O – 100 см <sup>3</sup>	~1	Пригоден для обработки кристаллографических поверхностей (111), (110); глубина травления для кристаллографической поверхности (100) недостаточна
Травитель Секко	HF (0,15M раствор) – 100 см <sup>3</sup> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 50 см <sup>3</sup>	~1,5	Травление равномерно в УЗ поле; углубления имеют яйцеобразную форму
Травитель Райта	HF – 60 см <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> – 30 см <sup>3</sup> CrO <sub>3</sub> (5M раствор) – 30 см <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH – 60 см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O – 60 см <sup>3</sup>	~1	Пригоден для травления любых кристаллографических поверхностей; четкий рисунок травления
Травитель Шиммеля	HF – 100 см <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> (1M раствор) – 50 см <sup>3</sup>	~2	Скорость травления высока; потребность в УЗ поле отсутствует; углубления яйцеобразной формы
Травитель Сейлора	HF – 60 см <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> – 30 см <sup>3</sup> Br <sub>2</sub> – 0,2 см <sup>3</sup> Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 2,3 г Перед употреблением разбавляется водой в 10 раз	~0,4	На кристаллографической поверхности (112) наблюдается углубление при травлении дислокаций

### Электрохимическое травление кремния

Электрохимическое травление – травление, осуществляемое при воздействии реагентов в электрическом поле.

Этот вид травления сравнительно с другими видами отличается рядом преимуществ. Он характеризуется простотой применяемых средств, дешевизной, доступностью оборудования, быстротой и может быть применен для массового использования. Качество поверхностей, получаемых электрохимическим способом, хорошее, а в ряде случаев более высокое, чем при химическом травлении.

Методика проведения электрохимического травления проста. Образец, подвергающийся травлению, служит анодом. Катодом может быть какой-либо малоактивный элемент – платина, германий, никель и др. В качестве электролита используются водные или неводные растворы, содержащие окислители, комплексообразователи и другие добавки. Основные требования, предъявляемые к электролиту, можно разделить на три группы.

1. Электролит в отсутствие тока не должен быть агрессивным к материалу, подвергающемуся травлению.

2. Электропроводность электролита должна быть меньше, чем электропроводность объекта травления. Травлению часто подвергаются высокоомные материалы, поэтому токи, проходящие через эти системы, малы, и скорость травления, пропорциональная силе тока, оказывается весьма низкой.

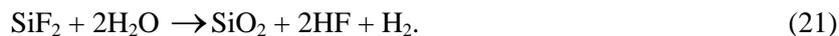
3. Электролит должен обеспечивать требуемое качество поверхности.

Для травления используется как постоянный ток, так и переменный.

Характер реакции электрохимического травления и скорость ее протекания зависят от состава электролита, температуры, плотности тока, перемешивания. Полирование и травление могут идти в одном и том же растворе. Травление идет при меньших напряжениях, меньших плотностях тока (порядка 10<sup>-2</sup> А/см<sup>2</sup>) и характеризуется меньшей продолжительностью, чем процесс электрополировки. При высоких плотностях тока (свыше 1 А/см<sup>2</sup>) идет полирование.

Метод электрохимического травления кремния основан на закономерностях анодного растворения кремния в растворах, содержащих HF.

Необычное выделение водорода на низких плотностях тока обусловлено окислением двухвалентного кремния в поверхностной пленке, состоящей преимущественно из субфторида типа  $\text{SiF}_2$ , и восстановлением воды до водорода:



В области значений плотности тока до первого критического интервала имеет место окисление кремния до двухвалентного состояния с образованием субфторидов по реакции:



Наряду с субфторидами вследствие реакции диспропорционирования образуется, причем в ощутимых количествах, и аморфный кремний:



По достижении критической плотности тока, когда поверхностная концентрация HF недостаточна для продолжения реакции (22), кремний окисляется до четырехвалентного с формированием пленки  $\text{SiO}_2$  толщиной 5–10 нм, которая растворяется в HF.

При наиболее высоких плотностях тока и относительно низких концентрациях HF (порядка 1–3 %) на поверхности анода формируются плотные оксидные пленки, и окисленные поверхности становятся похожие на полированные.

### **Библиография**

1. Родионов Ю.А. Литография в производстве интегральных микросхем. Минск: Дизайн ПРО, 1998.
2. Кисель А.М., Родионов Ю.А. Химическая обработка в технологии ИМС. Полоцк: Полоцкий государственный университет, 2001.
3. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978.

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ С МАСКОЙ ФОТОРЕЗИСТА

\*Родионов Ю.А., Смирнов А.Г., Степанов А.А.

*Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники (БГУИР)*

\*your\_i\_rodionov@tut.by

*Рассмотрено влияние основных технологических параметров фоторезистивной маски на топологию и аспектное отношение травления технологического слоя, позволяющее выбрать оптимальные режимы обработки маски для получения требуемой адгезии, степени задубливания фоторезиста и смачивания поверхности кремния.*

**Ключевые слова:** кремний, химическое травление, адгезия, задубливание.

## SPECIAL FEATURES OF CHEMICAL DRYING OF SILICON WITH PHOTORESIST MASK

Rodionov Yu.A., Smirnov A.G., Stepanov A.A.

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (BSUIR), Minsk*

*The influence of the main technological parameters of the photoresist mask on the topology and the aspect ratio of the etching of the technological layer is considered, which allows choosing the optimal mask treatment regimes for obtaining the required adhesion, the degree of forcing the photoresist and wetting the silicon surface.*

**Keywords:** silikon, chemical etching, adhesion, forsing.

Травление с маской фоторезиста является основным способом переноса на кремниевую пластину изображения (рисунка), сформированного фотолитографическими операциями на пленке фоторезиста.

Качество жидкостного травления технологических слоев с маской фоторезиста определяется полнотой вытравливания технологического слоя во вскрытых областях, четкостью линий рисунка после травления, обеспечением требуемого линейного размера фотолитографического рисунка после травления, минимальным боковым уходом и зависит в основном от следующих факторов: тип фоторезиста, качество адгезии пленки фоторезиста к поверхности технологического слоя, степень задубливания фоторезиста, смачиваемость поверхности слоя травления, состав травителя, время травления [1].

Проведем анализ наиболее существенных из них.

**1. Адгезия фоторезиста** определяет степень сцепления пленки фоторезиста с поверхностью технологического слоя. Хорошая адгезия фоторезиста препятствует проникновению травителя по границе раздела «фоторезист – технологический слой» и снижает величину бокового подтравливания при формировании рисунка. Адгезия фоторезиста зависит, в первую очередь, от качества поверхности технологического слоя. Наличие механических и органических загрязнений на поверхности снижает адгезию фоторезиста. Для снижения уровня загрязнений пластин перед нанесением фоторезиста обычно проводят химическую обработку в перекисно-аммиачных растворах (ПАР) и гидромеханическую отмывку на кистевых мойках. Другим серьезным фактором, влияющим на качество адгезии фоторезиста, является наличие на поверхности технологического слоя тончайшей пленки воды, т.е. поверхность перед нанесением фоторезиста является гидрофильной. Для превращения гидрофильной поверхности технологического слоя в

гидрофобную, используют обработку пластин в парах специальных веществ – адгезивов (изопропиловый спирт, ацетон, гексаметилдисилазан и др.). В настоящее время из-за простоты обработки в качестве адгезива часто используется гексаметилдисилазан (ГМДС).

**2. Степень задубливания фоторезиста** определяется температурными и временными режимами сушки пленки фоторезиста до и после проявления фотолитографического рисунка. В процессе задубливания из пленки фоторезиста испаряются остатки растворителя и происходит дальнейшая полимеризация пленки. Благодаря этому увеличивается адгезия фоторезиста к поверхности подложки. Однако превышение технологической температуры задубливания после проявления фоторезиста может привести к ухудшению адгезии из-за того, что высокая температура может вызвать образование на поверхности фоторезиста «корки», препятствующей испарению растворителя. Кроме того, превышение температуры может привести:

а) к потере эластичности пленки фоторезиста и отрыву ее от поверхности технологического слоя по периметру фотолитографического рисунка, в результате чего при травлении возникает значительный боковой подтрав и дополнительный контур рисунка;

б) к искажению фотолитографического рисунка из-за растекания фоторезистивной маски по периметру рисунка и уменьшению размера активного элемента схемы после травления.

**3. Смачиваемость поверхности** открытых для доступа травителя (вытравливаемых) областей технологического слоя оказывает большое влияние на полноту вытравливания требуемого линейного размера активного или пассивного элемента схемы, на разброс значений линейного размера в разных точках пластины, на величину бокового подтрав под пленку фоторезиста.

Явления смачивания определяются интенсивностью взаимодействия между молекулами веществ. Если молекулы жидкости взаимодействуют с молекулами твердого тела сильнее, чем между собою, то жидкость растекается по поверхности или, как говорят, смачивает ее. Растекание происходит до тех пор, пока жидкость не покроет всю поверхность твердого тела или пока слой жидкости не станет мономолекулярным. Это наблюдается, например, при нанесении капли воды на поверхность пленки чистого диоксида кремния.

Если молекулы жидкости взаимодействуют друг с другом значительно сильнее, чем с молекулами твердого тела, растекания не произойдет. Наоборот, жидкость соберется на поверхности в каплю, которая, если бы не действовала сила тяжести, имела бы почти сферическую форму. Случай, близкий к этому, наблюдается при нанесении капли воды на чистую поверхность кремния.

Между этими двумя крайними случаями в зависимости от соотношения интенсивности молекулярных сил, действующих, с одной стороны, между молекулами жидкости и, с другой – между молекулами жидкости и твердого тела, возможны переходные случаи неполного смачивания, когда капля образует с поверхностью твердого тела определенный равновесный угол, называемый краевым углом или углом смачивания и обозначаемый буквой  $\Theta$ .

Смачивание жидкостью твердого тела можно объяснить как результат действия сил поверхностного натяжения.

Величину  $\cos(\Theta)$ , характеризующую способность жидкости смачивать поверхность, принято называть смачиванием и обозначать через  $W$ . Очевидно, что при полном смачивании ( $\Theta = 0$ )  $W = +1$ , а гипотетическому случаю полного не смачивания ( $\Theta = 180^\circ$ ) отвечает  $W = -1$ .

Явление смачивания можно наблюдать и тогда, когда вместо воздуха взята вторая жидкость, не смешивающаяся с первой и имеющая меньшую плотность. Если каждая из двух жидкостей может смачивать поверхность, то, очевидно, между ними будет происходить конкуренция [2]. Исходя из того, что смачивание определяется соотношением молекулярных сил, действующих между молекулами каждой отдельной жидкости, с одной стороны, и между молекулами жидкостей и молекулами твердого тела, с другой, нетрудно видеть, что из двух жидкостей смачивать поверхность будет та, значение полярности которой ближе к полярности твердого тела

Величина краевого угла  $\Theta$  зависит от многих факторов.

1. На краевой угол могут влиять следы веществ, загрязняющих поверхность. Резкое изменение смачивания происходит уже при образовании на поверхности мономолекулярного слоя загрязняющего вещества. При химическом травлении технологических слоев этими загрязнениями могут быть остатки фоторезиста, остатки проявителя и т.д. По данным некоторых исследователей на смачивание поверхности может влиять даже контакт поверхности в течение некоторого времени с воздухом промышленных городов, всегда содержащим следы углеводородов.

2. Многие вещества, например кремний и ряд металлов, при контакте с воздухом хорошо окисляются, и на их поверхности образуется тончайшая, трудно обнаруживаемая пленка оксидов. Наличие оксидной пленки может сильно влиять на смачиваемость поверхности.

3. Поверхности обычно хорошо адсорбируют воздух и другие газы, которые могут быть растворены в смачивающей жидкости. Естественно, что адсорбированный на поверхности газ замедляет процесс растекания жидкости по твердому телу, так как для вытеснения пузырька газа с поверхности и установление равновесного краевого угла требуется определенное время. В связи с этим при проведении процесса травления необходимо очень осторожно обращаться с барботажем азота или иного газа через травитель и при возможности барботаж не использовать. Кроме этого, обязательным условием при подборе травителя является минимальное газовыделение при химическом растворении того или иного технологического слоя.

4. На смачивание твердого тела может влиять шероховатость поверхности, причем, чем больше шероховатость, тем резче проявляются свойства поверхности, обуславливающие притяжение или отталкивание водного технологического раствора. Подобное влияние можно объяснить тем, что при  $\Theta < 90^\circ$  (для гладкой поверхности) жидкость проникает в углубления поверхности подобно тому, как она всасывается в капилляры, смачиваемые ею. Понятно, что это улучшает смачивание шероховатой поверхности. Если  $\Theta > 90^\circ$ , то жидкость не проникает в углубления, что ухудшает смачивание шероховатой поверхности. Иными словами, гидрофильной поверхности шероховатость придает как бы еще большую гидрофильность, а шероховатость гидрофобной поверхности делает ее еще более гидрофобной [3].

При проведении травления технологических слоев смачивающей жидкостью чаще всего являются водные растворы кислот. Известно, что водой плохо смачиваются неполярные вещества, например, поверхности, покрытые слоем углеводов, к которым относятся фоторезисты. Для улучшения смачивания водой обычно применяют смачиватели в виде растворимых, хорошо адсорбирующихся веществ, понижающих поверхностное натяжение на границе раздела поверхность пластины – жидкость, т.е. поверхностно-активные вещества.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают поверхностным натяжением, меньшим поверхностного натяжения растворителя (иначе накопление вещества в поверхностном слое термодинамически невыгодно) и сравнительно малой растворимостью (при хорошей растворимости поверхностно-активные вещества стремились бы уйти с поверхности вглубь жидкости). Иначе говоря, взаимодействие между молекулами поверхностно-активного вещества и молекулами растворителя всегда меньше взаимодействия между молекулами растворителя. Поэтому поверхностно-активные вещества преимущественно выталкиваются из объема раствора на поверхность. В результате накопления на поверхности раствора молекул этих веществ, слабо взаимодействующих друг с другом, межмолекулярное взаимодействие в поверхностном слое ослабляется и поверхностное натяжение уменьшается.

Поверхностно-активными веществами относительно воды являются многие органические соединения, а именно жирные кислоты с достаточно большим углеводородным радикалом, соли этих кислот (мыла), сульфокислоты и их соли, спирты, амины. Характерной особенностью строения молекулы большинства поверхностно-активных веществ является их дефильность, т.е. строение молекулы из двух частей – полярной группы и неполярного углеводородного радикала. Обладающая значительным дипольным моментом и хорошо гидратирующаяся полярная группа обуславливает сродство поверхностно-активного вещества к воде. Гидрофобный углеводородный радикал является причиной пониженной растворимости этих соединений.

В технологии изготовления интегральных микросхем при химическом травлении использование поверхностно-активных веществ может осуществляться двумя способами:

- 1) поверхностно-активное вещество добавляется непосредственно в травитель;
- 2) раствор поверхностно-активного вещества используется отдельно от травителя, и техпроцесс травления предполагает последовательную обработку пластин в растворе данного вещества, далее – деионизованной воде (двух-трех-кратное окунание), затем в травящем растворе.

При использовании первого способа травления обязательным условием является отсутствие взаимодействия между поверхностно-активным веществом и компонентами травителя.

При использовании второго способа травления необходимо учитывать следующие моменты.

1. При вертикальном погружении кремниевой пластины с нанесенным на нее гидрофильным слоем ( $\text{SiO}_2$ , ФСС, БФСС и т.д.) в раствор поверхностно-активного вещества гидрофильная поверхность покрывается мономолекулярным слоем поверхностно-активного вещества, причем из-за того, что полярная часть молекулы ПАВ обращена к полярной поверхности пластины, поверхность технологического слоя станет гидрофобной. Это явление приведет к тому, что для разрушения слоя адсорбированного на поверхности поверхностно-активного вещества и обеспечения контакта травителя

с технологическим слоем потребуется дополнительное время, что может увеличить время травления и ухудшить равномерность травления.

Для обеспечения гидрофильной поверхности в этом случае на поверхности технологического слоя необходимо сформировать бимолекулярный слой молекул, обращенных друг к другу неполярными радикалами.

2. Данный способ не позволяет полностью удалять с поверхности вскрытых областей остатков фоторезиста и нерастворимых в воде продуктов проявления фоторезиста и не обеспечивает требуемой равномерности травления.

3. Предварительная обработка в растворе поверхностно-активного вещества приводит к нестабильности процесса травления из-за постоянного изменения состава травителя, т.к. мокрые пластины попадают в травитель и разбавляют его.

4. Раствор смачивателя (поверхностно-активного вещества) является источником загрязнения поверхности пластин микрочастицами, т.к. отечественные смачиватели в своем большинстве являются техническими продуктами и мало пригодны для изготовления интегральных микросхем. При этом количество точечных дефектов на поверхности пластин после обработки в растворах поверхностно-активных веществ сильно зависит от концентрации смачивателя в растворе и от времени, прошедшего от момента приготовления раствора. Чем выше концентрация и чем длительнее период от момента приготовления до момента использования, тем выше дефектность обработанных в данном растворе пластин (таблица).

Таблица

Изменение точечной дефектности на поверхности пластин, прошедших обработку в растворах смачивателя СВ-104П различных концентраций в зависимости от срока использования

Время, прошедшее от момента приготовления до момента использования (сутки)	Прирост точечных дефектов после обработки (деф/пл)	
	0,3 % раствор	0,1 % раствор
0	11230	450
1	14440	700
2	17113	2110
4	26384	8450
6	33600	30320

Увеличение дефектности с увеличением срока использования объясняется тем, что все растворы высокомолекулярных веществ, к которым относятся поверхностно-активные вещества, склонны к старению за счет образования межмолекулярных конгломератов (явление коагуляции), которые адсорбируются на поверхности пластин и плохо растворяются водой в процессе отмычки.

В последнее время для улучшения смачивания поверхности пластин травителем все чаще и чаще перед процессом травления производят плазмохимическую обработку пластин в среде кислорода. Этот процесс называется ПХ-допроявление.

Операция ПХ-допроявления лишена вышеперечисленных недостатков, характерных для растворов поверхностно-активных веществ, обеспечивает хорошую степень удаления углеводородов с поверхности пластин без ухудшения дефектности. Благодаря этому ПХ-допроявление обеспечивает хорошую смачиваемость поверхности и равномерность травления [4].

**4. Состав травителя** также оказывает серьезное влияние на качество травления. Правильный выбор травителя на 80 % обеспечит выполнение требований технологической документации на определенном этапе изготовления ИС.

При выборе состава травителя в обязательном порядке должны быть соблюдены следующие требования:

- 1) оптимальная скорость травления;
- 2) минимальный индукционный период;
- 3) обеспечение гладкой поверхности при травлении (исключением является травление для выявления дефектов кристаллической решетки кремния) и высокая равномерность травления;
- 4) высокая селективность травления по отношению к другим технологическим слоям и фоторезистивной маске;
- 5) отсутствие образования осадка на поверхности пластины и в объеме травителя;
- 6) отсутствие кристаллизации травителя;
- 7) хорошая смачиваемость поверхности, подвергающейся травлению;

- 8) отсутствие интенсивного газовыделения;
- 9) низкое содержание микрочастиц в травителе;
- 10) низкое содержание примесей металлов в травителе;
- 11) низкая адгезия частиц к поверхности, подвергающейся травлению.

Наиболее важной характеристикой травителя является скорость травления. Скорость травления при химическом травлении – это уменьшение толщины технологического слоя, помещенного в травитель, за единицу времени.

Скорость травления сильно зависит от состава травителя. Каждому травителю соответствует своя скорость травления. Выход значения скорости травления за установленные пределы требует активных действий, заключающихся в анализе состава травителя и температуры проведения процесса.

Об оптимальном подборе состава травителя для травления того или иного технологического слоя свидетельствует и высокая равномерность травления. Равномерность травления характеризуется различием скоростей травления по всей поверхности пластины. Идеальным вариантом равномерного травления является вариант, когда скорость травления в каждой точке на пластине одинакова. Однако в реальных ситуациях все же существует разброс по скоростям травления на пластине. Это может быть объяснено различием физических и химических свойств технологического слоя по поверхности пластины, не одинаковой смачиваемостью поверхности, различной степенью газовыделения по поверхности пластины, неоптимальными условиями подвода травителя к поверхности и отвода продуктов реакции (наличие застойных зон), а также точностью проведенных измерений толщины слоя в разных точках.

Приемлемое значение равномерности травления – не более 10 %. При такой равномерности обеспечивается допустимый техпроцессом разброс по линейным размерам элементов и остаточным толщинам технологических слоев. Оценка равномерности травления требует определения скорости травления не менее чем в 5-ти точках на пластине.

При жидкостном химическом травлении скорость и время травления должны быть оптимальными. Высокая скорость травления технологического слоя, и следовательно, малое время травления затрудняют контроль за выполнением операции, не позволяют обеспечить требуемый уровень перетрава без значительного бокового подтравливания под фоторезист [5]. Результаты выполнения операции в данном случае сильно зависят от индивидуальных особенностей исполнителя: его внимательности и реакции. С другой стороны, малые скорости травления и длительное время выполнения операции приводят к разрушению фоторезистивной маски, ухудшению адгезии фоторезиста к технологическому слою. Максимально допустимое время нахождения пластин с маской фоторезиста в травителе не должно превышать 10 минут. Момент окончания процесса жидкостного химического травления можно оценить визуально по второстепенным признакам: появление вафельного рисунка, потемнение дорожек скрайбирования, скатывание травителя с непланарной стороны пластины, прекращение интенсивного газовыделения и т.д.

Однако при химическом травлении из-за разброса толщины технологического слоя по пластине и неравномерности травления к основному времени травления необходимо добавлять время перетрава. Оно не должно превышать 10 % от величины основного времени травления. Увеличение времени перетрава выше 10 % приводит к значительному боковому подтраву под фоторезист и изменению профиля элемента схемы. На рисунке показано влияние перетрава и недотрава на качество фотолитографического рисунка.

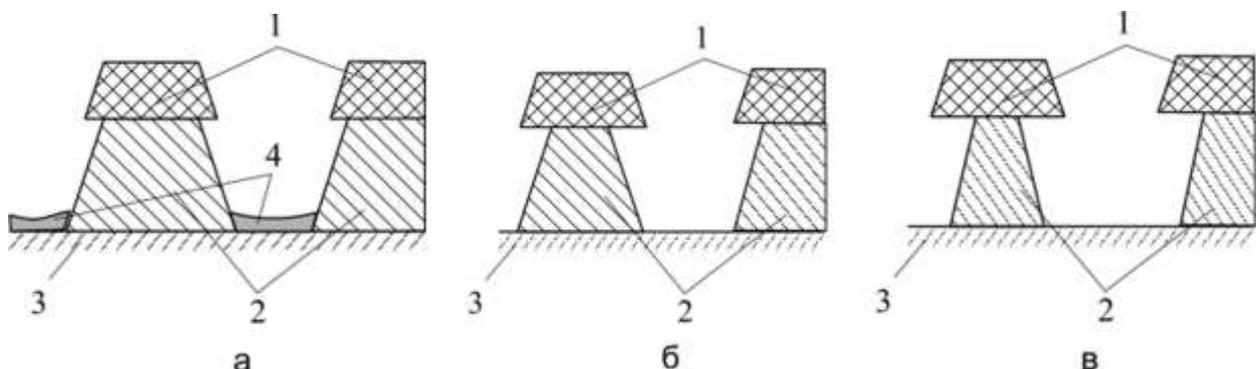


Рисунок. Профиль элемента при различном времени жидкостного химического травления: 1 – маска фоторезиста; 2 – технологический слой; 3 – подложка; 4 – недотравленный технологический слой; а – травление слоя выполнено с недотравом; б – травление слоя выполнено с соблюдением технологических режимов; в – травление технологического слоя выполнено с перетравом

Наличие индукционного периода процесса травления оказывает негативное влияние на равномерность травления. Так как в данном случае процесс травления начинается не в момент погружения пластин в травитель, то время начала химической реакции в разных точках пластины может быть разным [6]. Для процессов травления с индукционным периодом также очень трудно правильно рассчитать скорость и время травления. Это связано с тем, что факторы, влияющие на продолжительность индукционного периода, могут изменяться от загрузки к загрузке. Например, образование оксидов азота влияет на индукционный период реакции растворения кремния в смеси HF и HNO<sub>3</sub>, и с увеличением количества обработанных пластин индукционный период уменьшается.

### **Библиография**

1. Родионов Ю.А. Литография в производстве интегральных микросхем. Минск: Дизайн ПРО, 1998.
2. Кисель А.М., Родионов Ю.А. Химическая обработка в технологии ИМС. Полоцк: Полоцкий государственный университет, 2001.
3. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978.
4. Моро У. Микролитография. М.: Мир, 1990.
5. Родионов Ю.А., Котов Д.А. Базовые технологические операции и оборудование для их реализации: учеб.-метод. пособие. Минск: Бгуир, 2017.
6. Родионов Ю.А., Черных А.Г. Электронно-методический комплекс: технология изготовления интегральных микросхем. Минск: БГУИР, 2011.

## **Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»**

Для публикации в журнале «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» принимаются статьи на русском или английском языках, содержащие результаты актуальных фундаментальных и прикладных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ.

### **1. Основные документы, необходимые для публикации**

1.1. Один экземпляр статьи в бумажном виде и на электронном носителе отдельным файлом (на диске); на наклейке диска (дискеты) (обязательно!) указываются фамилия автора (авторов) и название статьи.

1.2. Полные сведения об авторе (авторах) на русском и английском языках в бумажном виде и в электронном варианте, оформленном отдельным от статьи файлом, который включает в себя следующие данные:

- фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;
- место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;
- контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

1.3. Сопроводительное письмо на бланке учреждения, где выполнена работа.

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

1.5. Акт экспертизы о возможности опубликования в открытой печати – для физико-математических, химических, биологических, технических, экономических наук и науки о земле.

1.6. Справка об учебе в аспирантуре или докторантуре для аспирантов и докторантов.

1.7. «Лицензионный договор» (один на авторский коллектив) в 2-х экз. Без Договора статья не будет опубликована. Текст Договора размещен на сайте журнала «Известия КБГУ».

### **2. Правила оформления статьи**

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Суг 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц.

2.2. Статья должна включать:

- индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;
- название статьи (на русском и английском языках);
- фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);
- реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);
- ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);
- текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;

• Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);

- подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение \*.jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа А4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подрисуночных подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

### **Образцы оформления литературы:**

*книга*

Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. 210 с.

Интегральные схемы: Принципы конструирования и производства / под ред. А.А. Колосова. М.: Сов. радио, 1989. 280 с.

*статья из книги, сборника, журнала*

Петренко В.И., Доготь А.Я. Пневмогидравлический кавитационный процесс // Геодинамические основы прогнозирования нефтегазоносности недр: тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции. М., 1988. Ч. 3. С. 616–617.

Хлынов В.А. Общегосударственное планирование рыночной экономики: Опыт Японии // Экономист. 1994. № 4. С. 89–94.

Базаров А.Ж. О некоторых нелокальных краевых задачах для модельных уравнений второго порядка // Известия вузов. Математика. 1990. Т. 2, № 3. С. 11–15.

*диссертации и авторефераты диссертаций*

Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: дисс. ... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дисс. ... канд. психол. наук. М., 2003. 30 с.

*При несоблюдении указанных правил редакция оставляет за собой право не публиковать статью.*

### **3. Порядок рецензирования**

3.1. Рукопись направляется на рецензирование ведущим специалистам в данной области (внешнее и внутреннее рецензирование).

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

3.2. По результатам рецензирования редколлегия принимает решение о целесообразности опубликования материала, о чем дополнительно сообщается автору.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

Адрес ИПЦ КБГУ: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: rio@kbsu.ru, izvestia\_kbsu@mail.ru. E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – **Шогенова Марина Чашифовна.**

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 350 руб. (в т.ч. НДС) за страницу рукописи.

Назначение платежа: редакционно-издательские услуги («Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1. В стоимость входят расходы по доставке журнала по территории России. Автор (или авторы) статьи получает 2 экземпляра журнала бесплатно.

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письменную заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 250 руб. (в т.ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

#### **Реквизиты КБГУ для платежей:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (КБГУ)

Почтовый и юридический адрес:

360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: bsk@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046X17540)

Банк получателя:

ГРКЦ НБ Кабардино-Балкарск. Респ. Банка России г. Нальчика

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**PROCEEDINGS OF THE  
KABARDINO-BALKARIAN  
STATE UNIVERSITY**

**ТОМ VII, № 3, 2017**

Редактор *Т.П. Ханиева*  
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*  
Корректор *Т.П. Ханиева*

В печать 20.09.2017. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Печать трафаретная. Бумага офсетная.  
9,30 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л.  
Тираж 1000 экз. Заказ № 7912.  
Кабардино-Балкарский государственный университет.  
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Издательство КБГУ.  
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.