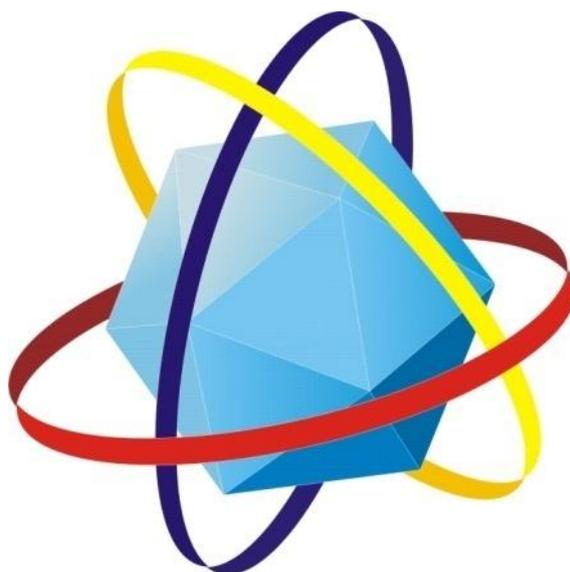


**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ОАО «РОСНАНО»
НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО РОССИИ
ЮЖНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК ОТДЕЛЕНИЕ
ПРОБЛЕМ РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ, НАНОФИЗИКИ И
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ФГБОУ ВПО «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**XI МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА: НАНОМАТЕРИАЛЫ,
НАНОТЕХНОЛОГИИ»**

22 – 27 апреля 2012 г.



**г. Ставрополь,
Россия**

УДК 644.2

Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии XI международная научная конференция. г. Ставрополь – Ставрополь: ФГБОУ ВПО СевКавГТУ, 2012 – 330 с.

Главный редактор
Синельников Борис Михайлович

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатели:

Синельников Б.М. – проф., д-р хим. наук, действительный член АТН РФ, Лауреат премии Правительства РФ, ректор ФГБОУ ВПО СевКавГТУ, г. Ставрополь, Россия.

Сопредседатели:

Третьяков Ю.Д. – проф., д-р хим. наук, академик РАН, МГУ, г. Москва, Россия; **Быков В.А.** – проф., д-р техн. наук, генеральный директор компании НТ-МДТ, г. Зеленоград, Россия;

Члены оргкомитета:

Ягудаев В.М. – Министр экономического развития Ставропольского края, канд. экон. наук, г. Ставрополь, Россия; **Губин С.П.** – проф., д-р хим. наук, ИОНХ, г. Москва, Россия; **Бамбуров В.Г.** – проф., д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, советник РАН, ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; **Рахманов А.А.** – проф., д-р техн. наук, генерал-лейтенант, вице-президент Российской академии ракетных и артиллерийских наук, Россия; **Благин А.В.** – проф., д-р физ.-мат. наук, ЮНЦ РАН, зав. лаб. «Кристаллы и структуры для твердотельной электроники», г. Ростов-на-Дону, Россия; **Тешев Р.Ш.** – проф., д-р техн. наук, Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик, Россия; **Рембеза С.И.** – проф., д-р физ.-мат. наук, ВГТУ, г. Воронеж, Россия; **Голосной С.В.** – начальник сектора метрологического обеспечения нанотехнологий ФГУ "Ростовский ЦСМ", г. Ростов-на-Дону, Россия; **Shashi Paul** – проф., Научно-исследовательский центр критических технологий, университет Де Монфорт, Великобритания; **Lutz J.** – проф., доктор, Кемницкий технический университет, Германия; **Yasunori Furukawa** – President of corporation "Oxide", Japan; **Won-Gun Lee** – Заместитель директора центра нанотехнологий, президент corporation TPS, г. Дэгу, Южная Корея.

ISBN 5-9296-0157-7

© Северо-Кавказский государственный технический университет, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

<i>Лунин Л.С., Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Лунина М.Л.</i> Методы получения оптоэлектронных наноструктур	14
<i>ИБыков В.А.</i> Развитие аналитических и технологических комплексов для дизайн-центров микро- и наноэлектроники	26
<i>Голосной С.В.</i> Эффективность комплексного подхода к метрологическому обеспечению и оценке соответствия нанотехнологий	28
<i>Na Yong Han</i> Nano carbon under in-situ synthesis in carbon containing materials	30
<i>Won Guen Lee, Myoung-Bok Lee</i> Introduction of nano convergence practical application center (NCPAC)	30
<i>Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В.</i> Перспективные металлоуглеродные нанокompозиты и углеродный нанокристаллический материал, полученные при ИК нагреве полимеров	31
<i>Yoshikawa A., Yanagida T., Yokota Y., Kurosawa S., Kamada K., Kawaguchi N., Fukuda K. and Nikl M.</i> Novel scintillator development; solid state chemistry, optical property, radiation response and practical application	48
<i>Yasunori Furukawa</i> Introduction of oxide's crystal business for variety of optical applications	50
<i>Tsyganov E.N., Dabagov S.B., Bavizhev M.D.</i> Cold fusion continues	51

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРЫ

<i>Благин А.В., Ефремова Н.П., Попов В.П., Середин Б.М.</i> Субструктуры, сформированные в арсениде галлия в условиях градиентной жидкофазной эпитаксии	58
<i>Подщипков Д.Г., Попов А.И., Гончарова Л.М., Лунина М.Л.</i> Структурное совершенство эпитаксиальных слоев узкозонных твердых растворов, полученных в поле температурного градиента	60
<i>Благина Л.В., Гончарова Л.М., Баранник А.А.</i> Зарождение островковых структур в твердых растворах на дислокационных каналах	62
<i>Лунин Л.С., Лунина М.Л., Кодин В.В., Ващенко С.Н.</i> Электрофизические свойства эпитаксиальных пленок, выращенных в поле температурного градиента	64

- Анохин А.С., Головки Ю.И., Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Исследование многослойных гетероструктур на основе тинаната бария-стронция и феррита висмута методом спектроскопии комбинационного рассеяния света 67
- Гуртуева И.А. Анализ методов расчета отражательной способности многослойных рентгеновских зеркал 68
- Благин А.В., Архипова Н.Ю., Баранник А.А. Термомиграция жидкой зоны в матрице $Al-Ga-As$ в комбинированном процессе жидкостной эпитаксии и зонной плавки 70
- Барбин Н.М., Терентьев Д.И. Термодинамическое моделирование образования оксидной пленки на поверхности сплава $Pb-Vi$ 73
- Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Кузубов С.В., Титов С.А., Панин Г.А. Физико-химические основы формирования наногетероструктур $A^{III}B^V-A_2^{III}B_3^{VI}$ 74
- Тарала В.А., Белаишов И.В. Исследование влияния условий синтеза пленок DLC на величину внутренних напряжений в структурах $a-C:H/Si$ 77
- Березин В.М., Соловьев А.А., Троицкий А.А. Особенности эффекта холла в тонких металлических пленках 79
- Богданов С.А., Захаров А.Г. Вариация газовой чувствительности сенсора на основе неоднородного полупроводника, обусловленная эффектом поля 80
- Девяцкий О.В., Залозный А.Н. Теоритическое исследование особенностей атомного и электронного строения оксида индия и ИТО 82
- Богданов С.А., Захаров А.Г. Массоперенос в чувствительном слое сенсора газа под влиянием поверхностного заряда при хемосорбции 84
- Девяцкий О.В., Залозный А.Н. Исследование влияния энергии лазера на процесс получения тонких пленок ИТО методом лазерной абляции 86
- Зольников К.П., Абдрашитов А.В., Псахье С.Г. Моделирование синтеза наночастиц при синхронном электрическом взрыве металлических проволок 87
- Зольников К.П., Коноваленко Ив.С., Псахье С.Г. Моделирование особенностей формирования и поведения тонкопленочных наноструктур при нагреве 89

- Иванова А.А., Сурменова М.А., Пичугин В.Ф., Эппле М., Сурменев Р.А. Структура биосовместимых кальций-фосфатных покрытий, осажденных методом ВЧ-магнетронного осаждения 92
- Какурина Н.А., Какурин Ю.Б. Моделирование влияния монохроматического света на величину чувствительности сенсора газа на основе неоднородного полупроводника 94
- Какурина Н.А., Какурин Ю.Б. Размерные эффекты в неоднородных полупроводниковых нанокompозитных слоях и их влияние на чувствительность сенсора газа 96
- Кирдянкин Д.И., Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В. Магнитные нанокластеры в твердых растворах на основе $Si_{0.5}Fe_{0.5}Cr_2S_4$. 98
- Асташенкова О.Н., Корляков А.В. Исследование внутренних механических напряжений в наноразмерных плёнках 100
- Кострюков В.Ф., Миттова И.Я. Синтез наноразмерных пленок на GaAs под воздействием композиций оксидов-хемостимуляторов 102
- Евсеев В.А., Харламов Н.А., Кузнецов Г.Д., Сафаралиев Г.К., Султанов А.О., Делян В.И. Расчет физико-химических параметров смешения в квазибинарной системе $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ 105
- Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., Горбачев А.С., Филиппов И.А. Модификация поверхности металлов наноразмерными слоями органических соединений для повышения их коррозионной стойкости 107
- Сенокосова И.А., Кузнецова С.А. Синтез пленок Fe_2O_3 из пленкообразующих растворов комплексных соединений железа(III) 109
- Латин В.А. Исследование спектров рамановского рассеяния на островках Ge на Si (100) разных типов 111
- Латин В.А. Оптимизация установки МЛЭ «ЦНА» для выращивания микро- и наноструктур Ge/Si и GeSi/Si 113
- Козырев Е.Н., Стратейчук Д.М., Юхно К.Н., Кцоев К.Ю., Латария М.М., Перепелицина А.С., Пицхелаури Г.З., Аскеров Р.О. Морфологические особенности роста пористого оксида алюминия полученного в импульсном режиме анодирования 115
- Лисицын С.В., Пигулев Р.В., Сидоров К.И., Валухов Д.П. Теоретическое представление процесса кристаллизации пятикомпонентного твердого раствора $InGaSbBiAs$ 116

- Майорова Т.Л., Ключев В.Г., Михалевский А.А. Влияние примеси *Li* и *Na* на кинетические свойства фотопроводимости пиролитических пленок *CdS* 120
- Мальшикина О.В., Мовчинова А.А., Калугина О.Н., Сегеда С.О. Распространение температурных волн в слоистых структурах с различными термодинамическими характеристиками 122
- Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Кузнецов М.В. Исследование состояния поверхности пленки селенида свинца после выдержки в комплексном растворе соли олова(II) 124
- Никольская Л.В., Парамонов А.В., Ермолов А.В. Моделирование гетероструктур на основе ферромагнитного полупроводника *EuS* 127
- Овечкина Н.М., Семенов В.Н. Получение и свойства пиролитических пленок сульфидов олова и свинца 129
- Акчурин Р.Х., Егорова Е.В., Мармалюк А.А., Ладугин М.А., Сурнина М.А. Анализ условий создания массивов квантовых точек в системе *InAs/GaAs* капельным методом 130
- Тарала В.А., Титаренко А.А. Синтез плёнок ультрананокристаллического алмаза на кремнии 132
- Троцкий А.А., Березин В.М. Графеноподобные углеродные пленки, получаемые электронным распылением в вакууме 135
- Харламов Н.А., Сушков В.П., Сафаралиев Г.К., Султанов А.О., Кузнецов Г.Д. Параметры наногетероструктуры ультрафиолетового светодиода на основе твердых растворов $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ 137
- Лунин Л.С., Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Болобанова Л.Н., Дудников С.А. Моделирование зарождения германиевых квантовых точек на кремнии при градиентной ионно-лучевой кристаллизации 139
- Цветкова Е.А., Николайчук Г.А., Иванов В.П. Сверхширокополосные радиопоглощающие покрытия на основе наноструктурированных пленок 141
- Козырев Е.Н., Стратейчук Д.М., Юхно К.Н., Кцоев К.Ю., Латария М.М., Перепелицина А.С., Пицхелаури Г.З., Аскеров Р.О. Наноструктурированные пленки оксида алюминия: синтез, исследования и возможные применения 143
- Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Якушко Е.В., Пушкарев М.А. Особенности морфологии пленок вертикально ориентированных УНТ, полученных методом MPCVD 144

- Андрюшечкин С.Е. Инструментальное изучение структуры полупроводниковых пленок полисульфида меди 146
- Арзуманян Г.В., Колпачёв А.Б., Колпачёва О.В. Моделирование распределения потенциала в нанометрических гетероструктурах кремний – переходной металл – кремний с различной толщиной металлического слоя 149
- Томина Е.В., Сладкопевцев Б.В., Миттова И.Я., Ермаков И.Н. Влияние композиции оксидов $V_2O_5 + Al_2O_3$, вводимых через газовую фазу, на термическое окисление InP 151
- Багнюков К.Н., Буслов В.А., Ассесоров А.В. Мультисенсорный микроэлектронный датчик газов 153
- Рембеза С.И., Рембеза Е.С., Плотникова Е.Ю., Воронов П.Е., Оношко М.В., Михайлов С.Н. Тонкопленочные металлооксидные транзисторы для прозрачной электроники и газовой сенсорики 155
- Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Кошелева Н.Н. Синтез и свойства нанокompозита SnO_2 с многостенными углеродными нанотрубками 157
- Саныгин В.П., Изотов А.Д. Обменное взаимодействие $Mn-Mn$ на дислокациях $InSb$ 160
- Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Янгиева Н.С. Область передперехода в кристаллических перхлоратах 161
- Воробьев А.Ю. Рост углеродных нанотрубок при разбиении и инкапсулировании каталитических наночастиц 163
- Небольсин В.А., Завалишин М.А. Синтез нитевидных кристаллов твердого раствора Si/Ge 165
- Монокристаллические материалы для наноэлектроники**
- Беленков Е.А., Грешняков В.А. SiC , Si и C фазы с алмазоподобной структурой 167
- Колесников А.И., Гавалян О.Ю., Караваикина К.А., Павлушов М.С., Каплунов И.А. Влияние наноструктуры поверхности на оптическое пропускание монокристаллов парателлуриата и германия 169
- Каплунова Е.И., Мамкина Н.О., Каплунов И.А. Магнитоэлектрические гетероструктуры на основе пьезокерамики и наноструктурированных магнитострикционных материалов 171

Малышкина О.В., Колесников А.И., Айдинян Н.В., Гавалян М.Ю. 172
Анизотропия диэлектрических свойств монокристаллов парателлурита.

Семенов Н.Ф., Кочурихин В.В., Синельников Б.М. 174
Выращивание крупных монокристаллов $Y_3Al_5O_{12}$ методом Киропулоса

НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОКОМПОЗИТЫ

Магомедов М.Н. 177
Поверхностная энергия ГЦК фуллерита из C_{60}

Магомедов М.Н. 179
Зависимость модуля упругости от размера и формы нанокристалла

Koutzarova T., Kolev S., Subov P., Kovacheva D., Ghelev Ch., Bliznakova I.,
Krezhov K., Nedkov I. 181
Structural and magnetic properties of multiferroic y-type hexaferrites

Slavov D., Krasteva A., Subov P., Cartaleva S. 183
Dark and bright velocity selective optical pumping resonances in nanometric cells filled with Cs vapor

Абачараев М.М., Абачараев И.М. 186
Восстановление шеек коленчатых валов судовых быстроходных дизелей нанесением износостойких плазменных покрытий

Банников В.В., Шеин И.Р., Ивановский А.Л., Бамбуров В.Г. 188
Компьютерный дизайн новых материалов для спинтроники на основе слоистых «1111» фаз

Еняшин А.Н., Ивановский А.Л., Бамбуров В.Г. 191
DF-TB моделирование структуры и электронных свойств новых графеноподобных нанокарбидов титана: Ti_2C и Ti_3C_2

Арчаков И.Ю., Конаков В.Г., Соловьева Е.Н. 192
Исследование структуры нанокерамического лазерноспекаемого материала для турбостроения

Красильников В.Н., Бакланова И.В., Переляева Л.А., Бамбуров В.Г. 194
Синтез и люминесценция наноразмерных твердых растворов $Sc_{1-x}Ln_x(CH_3COO)_3$

Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Ефимов Н.Н., Аминов Т.Г. 196
Магнитные нанокластеры в Cu_3AsS_4 , легированном Mn

Власов А.В., Чернецкий И.В., Карташов В.В. 198
Технологические особенности получения наномодифицированной оксидной керамики

Миргород Ю.А., Борщ Н.А., Бородин В.Г., Юрков Г.Ю., Тимаков Д.И. 200
Получение и исследование наночастиц золота из скрапа

- Чиганова Г.А., Высотин А.В., Лямкина Н.Э., Мордвинова Л.Е.* Получение высокодисперсного $Al_2O_3-Cr_2O_3$ лазерной обработкой гидроксидов 203
- Гальченко Т.Г.* Исследование ФСЛ $(Zn_{0,999-x}Pb_{0,001}Cu_x)S$ 204
- Гончаренко А.А., Воробьев В.А., Манаширов О.Я.* Исследование влияния температуры синтеза на интенсивность ИК-люминесценции $Y_2WO_6:Yb^{3+}$ 206
- Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М.* Синтез и люминесцентные свойства прозрачной оксифторборатной стеклокерамики, содержащей легированные европием нанокристаллы CaF_2 207
- Efimov N.N., Aminov T.G., Shabunina G.G., Busheva E.V., Novotortsev V.M.* Magnetic properties of nanostructured iron impurities in $CuInSe_2$ 210
- Зуев М.Г., Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г.* Силикатные нанолуминофоры со структурой оксиапатита 211
- Зуев М.Г., Викторов Л.В., Заболоцкая Е.В., Васин А.А.* Рентгенолуминофоры $Ca(Sr)_2Gd(Y)_8Si_6O_{26}:Eu$ со структурой оксиапатита 213
- Изотов А.Д., Изотова В.О., Маврикиди Ф.И.* Геометрия как параметр в процессах создания материалов 215
- Карпович Н.Ф., Макаревич К.С., Пугачевский М.А.* Получение нанокристаллического TiO_2 . 217
- Коваленко Л.Ю., Меженникова О.А., Бурмистров В.А.* Изменение структуры мелкодисперсной полисульфамидной кислоты при ионном обмене 218
- Кожитов Л.В., Козлов А.В., Козлов В.В.* Свойства термообработанного полиакрилонитрила и его композита с наночастицами Ag 220
- Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В.* Синтез нанокompозита из системы $FeCl_3 \cdot 6H_2O/NiCl_2 \cdot 6H_2O$ /полиакрилонитрил при помощи ИК-нагрева 222
- Попкова А.В., Кожитов Л.В., Козлов В.В.* Синтез и свойства кобальтутглеродных нанокompозитов при ИК-нагреве 224
- Колосов В.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н.* Прочностные и электрические характеристики анодов конденсаторов из наноразмерных танталовых порошков 226

- Костюков С.В., Манаширов О.Я., Воробьев В.А. Изучение зависимости интенсивности люминесценции $Y_{0.9-x}Nd_{0.1}Tm_xAl_3(BO_3)_4$ от концентрации ионов тулия 228
- Kuzharov A.S., Lomachenko K.A., Soldatov A.V., Konoplev B.G., Ageev O.A., Ryzhkin A.A., Kuzharov A.A. Titanium nitride coating on hard VK8 alloy: investigation of the nanostructure by means of atomic force microscopy and xanes spectroscopy 230
- Конаков В.Г. Нанокерамика на основе диоксида циркония для создания высокотемпературных кислородных сенсоров 232
- Kuzharov A.S., Lukyanov B.S., Khalanski K.N., Pugachev A.D. Photochromism of cationactive spiropyran on the nanosize silver clusters 234
- Курапова О.Ю., Голубев С.Н., Ушаков В.М. Криохимические методы обработки гелей для получения наноразмерных прекурсоров оксидной керамики на основе диоксида циркония 236
- Лянгузов Н.В., Жилин Д.А., Несветаев Д.Г., Николаев А.Л., Кайдашев Е.М. Получение и исследование фотоприемника $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ с наночастицами металлов 239
- Лойко П.А., Юмашев К.В. Оптические свойства алюмо-щелочесиликатных стекол с наночастицами сульфида свинца PbS 242
- Лянгузов Н.В., Жилин Д.А., Николаев А.Л., Кайдашев Е.М. Получение методом магнетронного распыления и исследование плазмонных резонансов в наночастицах серебра 244
- Меженина О.А., Бирюкова А.А., Бурмистров В.А. Получение и ионообменные свойства мелкогазмерных частиц вольфрамсурьмяной кислоты 246
- Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П., Земцов Л.М., Дзидзигури Э.Л., Якушко Е.В. Особенности формирования металлоуглеродных нанокмполитов на основе полиакрилонитрила и ацетатов цинка и меди 248
- Новик Н.Н., Голубев С.Н., Пивоваров М.М., Ушаков В.М. Мембраны из нанокерамики состава $92ZrO_2\text{-}8Y_2O_3$ (МОЛ.%) для высокотемпературных топливных элементов 250
- Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н. Нанокмполитный магнитный материал на основе полидифениламина и наночастиц кобальта 252
- Перевислов С.Н. Получение и свойства материалов на основе карбида кремния с использованием наноразмерных порошков 255

- Озкан С.Ж., Еремеев И.С., Карпачева Г.П. Наноастицы Fe_3O_4 /полидифениламин-2-карбоновой кислоты: синтез, структура, свойства 256
- Поздняков Е.И., Манаширов О.Я., Воробьев В.А. Изучение зависимости интенсивности и спектров люминесценции $(Y_{1-x}Yb_{0,2}Tm_x)_3Al_5O_{12}$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм 259
- Рустамова Е.Г., Запорожец М.А., Губин С.П. Сравнительное изучение структурных, морфологических и магнитных характеристик магнетита в жидкофазной дисперсии и в матрице полиэтилена 261
- Селезнев Р.В., Сабашный Д.В., Степанов С.А., Макаров А.И., Данилов Д.Н. Получение наночастиц на основе диоксида германия и исследование их оптических свойств 263
- Селюнина Л.А., Наливайко Т.М., Мишенина Л.Н. Влияние параметров золь-гель процесса на формирование структуры при синтезе алюмината кальция 264
- Тимченко В.П., Серов А.В. Строение наночастиц селена стабилизированных поливинилпирролидоном 267
- Амосов А.П., Новиков В.А. Получение биосовместимых наноматериалов с применением метода растворного СВС 269
- Соловей Н.П., Гуин В.С. Исследование процессов зарождения и роста нанокристаллической фазы $CuInX_2$ ($X - Se, Te$) в матрице стекла 270
- Фреик Д.М., Лоп'яно М.А., Межиловская Л.И., Лысюк Ю.В. Наноматериалы и проблемы термоэлектричества (обзор) 273
- Чернецкий И.В., Власов А.В. Упрочнение керамики на основе оксида циркония добавками нанопорошков 275
- Хорошилова С.Э., Ясная М.А., Блинов А.В., Кравцов А.А. Выбор оптимального прекурсора для синтеза наноразмерного ZnO золь-гель методом 276
- Юзюк Ю.И., Анохин А.С., Лянгузов Н.В., Мальцев Ю.Ф. Динамика решетки при фазовом переходе в нанотрубках титаната висмута 278
- Шалыпина А.Я., Соловьева А.Ю., Запорожец М.А., Хохлов Э.М., Фатюшина Е.В., Буслаева Е.Ю., Губин С.П. Композиционные материалы на основе графена с наночастицами оксида цинка 280
- Вакалов Д.С., Крандиевский С.О., Семенов А.С., Любителев Д.А., Марьин А.П., Михнев Л.В. Исследование механизмов фотовозбуждения центров свечения кристаллофосфора $SrTiO_3:Pr^{3+}, Al$ 283

Кожитов Л.В., Костишин В.Г., Морченко А.Т., Нуриев А.В., Юданов Н.А., Королев Ю.М., Похолок К.В., Филимонов Д.С. Приготовление, структурные и магнитометрические исследования металлополимерных и металлоуглеродных нанокомпозитов на основе 3d-элементов и их соединений 285

Еськин С.В., Кособудский И.Д., Жималов А.Б., Ушаков Н.М. Широкополосные просветляющие нанопокртия на основе аморфного диоксида кремния 288

Хорошилова С.Э., Ясная М.А., Кравцов А.А., Блинов А.В. Синтез стабильных золь наночастиц меди 289

Нестеров А.А., Панич А.Е., Панич А.А. Процессы формирования нано- и мезоуровня пьезокерамики, изготавливаемой из нано- и ультрадисперсных порошков пьезофаз» 291

Крандиевский С.О., Вакалов Д.С., Остапенко Е.А., Скоморохов А.А., Новрузов Н.Н., Яровой А.В., Ильясов А.Ш., Михнев Л.В. Модуляция фотолюминесценции дисперсного $SrTiO_3:Pr^{3+}$, Al импульсным электрическим полем 293

Левин А.Д., Андрюшечкин С.Е., Шмыткова Е.А. Возможности метода динамического рассеяния света для характеристики наночастиц, используемых в композитных материалах 295

Нестеров А.А., Панич А.А., Панич А.Е. Исследование особенностей технологии изготовления пьезокерамики на основе наноразмерных порошков слоистых фаз типа титанатов висмута 296

Нестеров А.А., Панич А.Е., Панич А.А. Влияние размеров частиц порошков на кристаллографическое строение фаз систем $BaTiO_3 - SrTiO_3$ и $CaTiO_3 - PbTiO_3$ 299

ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНИКА ДЛЯ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР

Захvaeв С.Г. Современный рентгеновский анализ в материаловедении 303

Елагин А.А., Бекетов А.Р., Баранов М.В., Шишкин Р.А. Способ и установка для промышленного получения наноразмерного нитрида алюминия 304

Сабаиный Д.В., Резник Е.Н., Данилов Д.Н. Применение высокочастотной звуковой кавитации для синтеза наноразмерных материалов 306

<i>Эльмурзаев М.Б., Межидов В.Х., Муртазаев С-А.Ю.</i> Особенности микроанализа химического состава наноструктурных многокомпонентных систем дисперсионно-энергетическим спектрометром (ДЭС) растрового электронного микроскопа	307
<i>Шафоростов А.А., Неудачина В.С.</i> Современные подходы к исследованию наноматериалов и поверхности: решения thermo fisher scientific	310
<i>Белов А.В.</i> Разработка и аттестация стандартных образцов состава и свойств наноматериалов	311
<i>Белый В.И.</i> Роль проблемно-ориентированных методик измерений в метрологическом обеспечении нанотехнологий	312
<i>Булугин Ф.В., Драчева О.Е., Лясковский В.Л., Федоренко В.С.</i> Метрологическое обеспечение измерений в субнанометровом диапазоне с применением природных констант	313
<i>Тихомиров А.А.</i> Основные направления развития методов зондовой микроскопии и интегрированные решения на их основе	315
<i>Мезенева И.А.</i> Проектирование и комплексное оснащение лабораторий и производственных участков «под ключ»	317
<i>Куваев К.Ю.</i> Современные методы формирования функциональных слоев и структур в микро- и нанoeлектронике. технологическое оборудование: oxford instruments plasma technology	318
<i>Поletaев А.А.</i> Современные методы и технологий для изучения структуры и поверхности твердых тел	320
<i>Шуравин А.С.</i> Анализ тонкопленочных структур методами рентгеновской дифракции, рентгеновской рефлектометрии и рентгеновской топографии: системы jordan valley semiconductors	322
<i>Теребкова Т.В., Зубенко А.В.</i> Современные решения термо техно для анализа наноматериалов	323
<i>Рахимов А.Т., Синельников Б.М., Скворцов В.Э., Воробьев В.А., Бавижев М.Д.</i> Катодно-люминесцентные осветительные лампы с высоким ускоряющим полем	324
Алфавитный указатель	326

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ НАНОСТРУКТУР

Лунин Л.С., Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Лунина М.Л.

Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: Lunin_LS@mail.ru

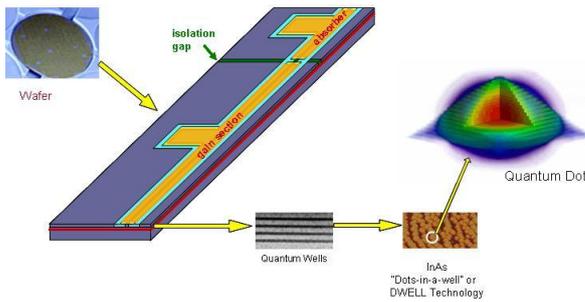
Использование квантоворазмерных эффектов в оптоэлектронных устройствах улучшает их рабочие характеристики [1]. Принцип функционирования оптоэлектронных устройств на основе наноструктур заключается в возможности локализации носителей заряда в одном, двух или трех направлениях. Оптоэлектронные устройства на наноструктурах разделяются на два класса: генераторы и приемники излучения. К важнейшим оптоэлектронным материалам относятся наногетероструктуры $SiGe$ и $A^{III}B^V$. На их основе реализованы инжекционные лазеры на квантовых ямах и квантовых точках, каскадные лазеры дальнего и среднего ИК-диапазонов, сверхъяркие светодиоды на квантовых точках и квантовых ямах, ИК-фотодетекторы с квантовыми ямами и точками, а также фотоэлектрические преобразователи с квантовыми точками (рис. 1).

Оптоэлектроника отличается от вакуумной и полупроводниковой электроники наличием в цепи сигнала оптического звена или оптической связи. Достоинства оптоэлектроники связаны, в первую очередь, с преимуществами оптической связи по сравнению с электрической, а также с теми возможностями, которые открываются в результате использования разнообразных физических явлений, обусловленных взаимодействием световых полей с гетероструктурами и наногетероструктурами. Высокая частота оптических колебаний обуславливает большой объем передаваемой информации и быстродействие. Соответствующая оптической частоте малая длина волны открывает пути для микроминиатюризации передающих и приемных устройств оптоэлектроники, а также линий связи. Информационная емкость такого канала вследствие его большой широкополосности чрезвычайно высока.

Для получения оптоэлектронных наноструктур разработаны и используются молекулярно-лучевая эпитаксия, газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений, методы распыления, жидкофазная эпитаксия. Настоящий доклад посвящен краткому анализу современных методов получения оптоэлектронных наноструктур.

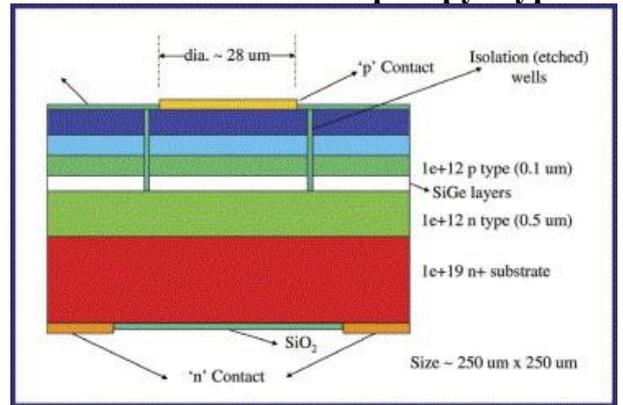
Метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) предназначен для выращивания микро- и наноструктур в сверхвысоком вакууме. Этот метод основан на процессе взаимодействия нескольких молекулярных пучков различного состава с нагретой монокристаллической подложкой и последующего выращивания на ней эпитаксиального слоя. Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии приведена на рисунке 2.

Генераторы излучения на основе наногетероструктур

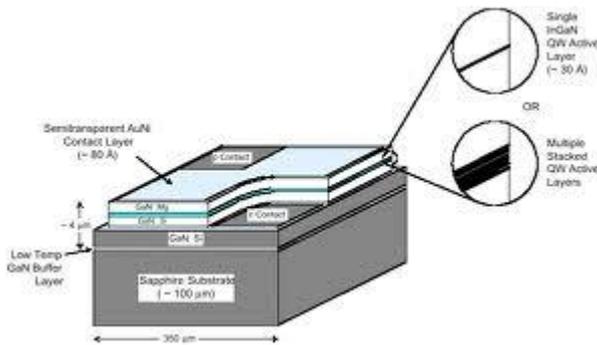


Y. C. Xin, Y. Li, V. Kovanis et al.
University of New Mexico, USA
Лазер на квантовых точках

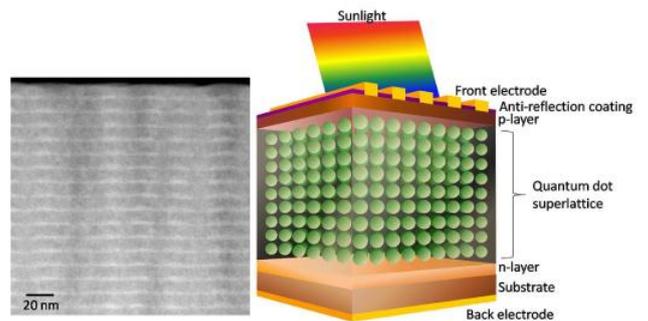
Приемники оптического излучения на основе наногетероструктур



J. Badding, N. Baril, and V. Gopalan,
Arizona State University, USA
Инфракрасный фотодетектор на квантовых точках

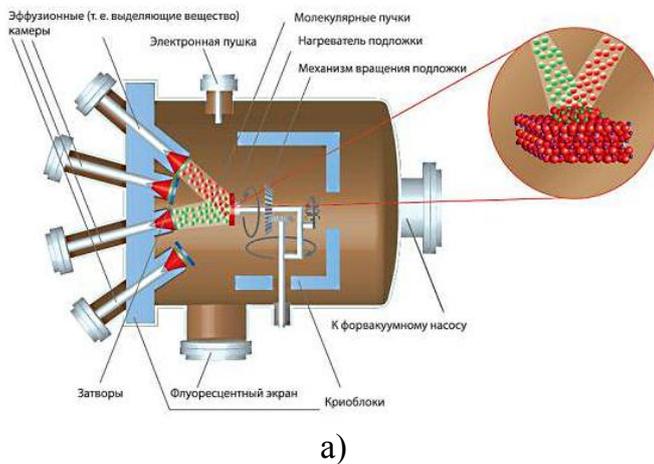


John F., University of Colorado, USA
Сверхъяркий светодиод на квантовых ямах

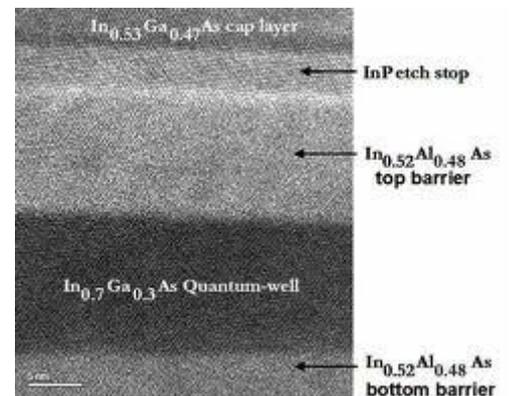


Yoshitaka Okada, Research Center for Advanced Science and Technology, Japan
ФЭП на квантовых точках

Рисунок 1. – Примеры оптоэлектронных устройств на наноструктурах



а)



б)

Рисунок 2. – Молекулярно-лучевая эпитаксия: а) схема процесса, б) СЭМ-изображение наногетероструктуры InGaAs/InP, полученных МЛЭ [2]

В установках МЛЭ могут использоваться три соединенные между собой камеры. Рабочая камера, в которой осуществляется рост структуры. Загрузочная камера, выполняющая роль шлюза между рабочей камерой и атмосферой. Исследовательская камера с приборами. В рабочей камере создается безмаслянный сверхвысокий вакуум ($<10^{-8}$ Па). Для этого используется трёхступенчатая система откачки. Форвакуумный насос производит начальное откачивание газа из установки ($\sim 0,5$ Па). Абсорбционный насос использует материалы с развитой поверхностью (например, порошок цеолита), которые при сильном охлаждении жидким азотом поглощают часть газа из установки. Магниторазрядный насос обеспечивает сверхвысокий вакуум за счёт распыления титана и осаждения титановой плёнки на рабочих узлах камеры. Плёнка «прикрывает» находящийся в порах поверхности газ. В рабочей камере осуществляется формирование наноструктур, которое происходит в процессе управляемого испарения вещества из одного или нескольких источников, создающих молекулярные пучки, в условиях сверхвысокого вакуума. Атомные или молекулярные пучки создаются в испарительных ячейках при достаточно высокой температуре и направляются к нагретой до необходимой температуры монокристаллической подложке. Испарительные ячейки представляют собой эффузионные ячейки Кнудсена, которые осуществляют медленное истечение испаряемых молекул через малое отверстие. Основным достоинством эффузионных ячеек Кнудсена является постоянство скорости истечения из неё пара испаряемого вещества во время процесса напыления. Интенсивность молекулярного пучка у подложки может резко возрасти или падать благодаря использованию индивидуальных заслонок, помещённых между каждой из испарительных ячеек и подложкой, которые позволяют очень быстро перекрывать пучки. Это дает возможность изменять состав или тип легирующей примеси на межатомном расстоянии.

Благодаря сверхвысокому вакууму молекулы вещества распространяются, практически по прямой, не испытывая соударения с чужеродными молекулами. С целью уменьшения теплового взаимодействия и предотвращения взаимозагрязнения источников испарительные ячейки разделяют экранами, охлаждаемыми жидким азотом. В каждой испарительной ячейке содержится один из элементов, входящих в состав растущего слоя. Количество ячеек обычно не превышает 6-ти. Температура каждой испарительной ячейки выбирается так, чтобы обеспечить выход из нее молекулярного пучка низкой интенсивности. Рост эпитаксиальных слоёв происходит на нагретой подложке при реакции между несколькими молекулярными пучками различной интенсивности и состава. Держатель подложки используется для крепления подложки, ее вращения и нагрева. Встроенный в держатель нагреватель обеспечивает предварительный прогрев образца, а затем поддерживает постоянную температуру подложки. Для устранения эффектов неоднородности структур из-за несимметричности молекулярных пучков держатели подложек делаются вращающимися.

Скорость осаждения вещества на подложку по порядку величины обычно составляет один моноатомный слой в секунду. При этом обеспечивается и легко воспроизводится предельно высокое качество слоёв с заданным химическим составом и предельно высокой стехиометрией, с моноатомно гладкими гетерограницами. Наличие сверхвысокого вакуума в рабочей камере исключает

недопустимо высокий уровень загрязнения подложки и растущих слоёв, низкие температуры роста снижают автолегирование и диффузию в твердой фазе. Получение качественных структур возможно при использовании высокочистых источников напыляемых компонентов и при условии точного контроля температур подложки и температуры нагрева каждой из эффузионных ячеек.

Загрузочная камера предназначена для загрузки, выгрузки и транспортировки полупроводниковых подложек в сверхвысоковакуумную установку. В ней так же производится первичное обезгаживание подложек. Чаще всего она состоит из вакуумной камеры, вакуумных насосов, двух манипуляторов с кассетами для подложек, натекателя и датчиков давления.

Поскольку процесс МЛЭ происходит в сверхвысоком вакууме, его можно контролировать с помощью различных диагностических методов, поместив в установку соответствующую аппаратуру. В частности, масс-спектрометр для анализа как атомных, так и молекулярных пучков и фоновой атмосферы; дифрактометр на быстрых электронах; электронный оже-спектрометр с целью контроля состава слоя, резкости границ и взаимной диффузии; ионный вакуумметр, контролирующий нейтральные атомные пучки; квадрупольный масс-анализатор для контроля интенсивности пучков и ионную пушку для очистки поверхности подложки. В установках МЛЭ также имеется возможность исследовать качество наноструктур и их состав «*in situ*» и на основании результатов исследования производить корректировку технологических параметров процесса. Несмотря на достаточно простую идею, реализация технологии МЛЭ требует решения многих технических задач. К их числу относятся: необходимость поддерживать сверхвысокий вакуум в рабочей камере; чистота испаряемых материалов должна быть не ниже 99,999999 % , а чем чище материал, тем он дороже; для осуществления контролируемого роста необходимо сложное технологическое оборудование и исследовательские приборы; для обслуживания установки МЛЭ требуется специально подготовленный персонал; стоимость оборудования очень высока.

Технология МЛЭ дает возможность формирования атомарно-гладких границ слоёв, получения резких скачков концентрации компонентов в слоях; создания структур со сложным распределением концентрации основных и примесных элементов, выращивания квантово-размерных структур. Наличие сверхвысокого вакуума в рабочей камере, исключает недопустимо высокий уровень загрязнения подложки и растущих слоёв и позволяет контролировать и корректировать рост наноструктур непосредственно в ходе процесса. Низкие температуры роста, снижают автолегирование и диффузию в твердой фазе. Благодаря своим возможностям, МЛЭ в настоящее время играет важную роль в развитии нанотехнологий.

Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (ГФЭ МОС) – это ориентированное выращивание кристаллической пленки на подложке из компонент, доставляемых к подложке в виде металлоорганических соединений в газовой фазе. Кристаллизация газовой смеси осуществляется на нагретой подложке в специальном реакторе. Особенность метода ГФЭ МОС состоит в том, что в реакторе создается высокотемпературная зона, в которую поступает газовая смесь, содержащая разлагаемое соединение. В этой зоне протекает реакция и происходит выделение и осаждение вещества на подложке, а газообразные продукты реакции уносятся потоком газа-носителя. Для

получения соединений $A^{III}B^V$ в качестве источника элемента III группы используют металлоорганические соединения (например, триметилгаллий (ТМГ) для синтеза $GaAs$ и триметилиндий (ТМИ) для InP или $InGaP$). В качестве источников элементов V группы служат газы арсин и фосфин. Упрощенная схема установки для ГФЭ МОС приведена на рисунке 3. Реактор представляет собой кварцевую горизонтально расположенную трубу. Нагрев подложки, размещенной внутри реактора на графитовом наклонном пьедестале, осуществляется резистивным нагревателем. При таком способе нагрева создаются изотермические условия для нагрева газовой смеси в зоне осаждения. Чтобы обеспечить однородность растущего слоя по всей поверхности, в процессе роста подложка вращается вокруг оси, перпендикулярной к ней.

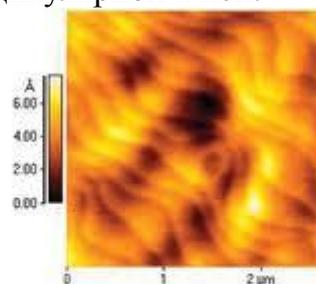
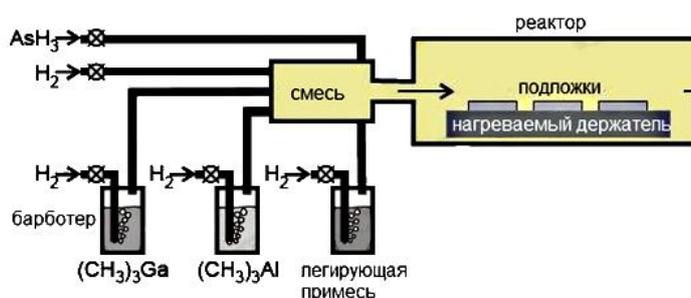


FIG. 5: AFM image for sample 1 (deposition time of 90 s) showing pinning effect. Image size is $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$.

Рисунок 3. – Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений:
а) схема процесса, б) АСМ-изображение наногетероструктуры $GaInAsSb/GaSb$ полученных ГФЭ МОС [3]

Система напуска реагентов включает в себя баллоны с водородом, арсином, фосфином, термостатируемые барботеры с триметилгаллием, триметилиндием, блок диффузионной очистки водорода, стабилизаторы давления газов (редукторы), регуляторы расхода газов, а также запорные краны и краны тонкой регулировки потока газов. Основные детали системы напуска реагентов изготовлены из нержавеющей стали. Изменение концентрации ТМИ и ТМГ в реакторе осуществляется путем изменения потока водорода через соответствующий барботер. Парциальное давление этих соединений внутри барботера определяется температурой термостатирования барботера.

Для вакуумирования реактора применяется форвакуумный насос, обеспечивающий остаточное давление атмосферных газов порядка 10^{-2} мм.рт.ст. Скорость роста при ГФЭ МОС обычно составляет $\sim 0,1$ мкм/мин. Обычная ГФЭ МОС, в отличие от МЛЭ, не может обеспечить резких гетерограниц. В этой связи был разработан метод ГФЭ МОС с пониженным давлением газа в реакторе. Расплывание профиля легирования на гетерогранице обычно является результатом диффузии примеси в твердой фазе или «автолегирования», но чаще всего причина состоит в том, что для замены газовой смеси в реакторе требуется конечное время. Снижение давления газовой смеси позволяет эффективно управлять как градиентом концентрации примесей, так и градиентом изменения химического состава основных компонентов. Расплывание профиля изменения состава при низком давлении в реакторе можно ограничить либо путем полной остановки процесса роста на время установления потока новой газовой смеси,

необходимой для выращивания следующего слоя, либо за счет увеличения скорости потока, что позволяет быстрее заменять газовую смесь.

Другая особенность метода ГФЭ МОС с пониженным давлением состоит в том, что по сравнению с обычным вариантом технологии процесс выращивания ведется при значительно больших скоростях газового потока. Увеличение скорости газового потока в принципе позволяет получать более однородные слои, однако при этом лучше понизить давление в реакторе, чем просто увеличивать скорость потока при атмосферном давлении. Действительно, в последнем случае увеличение потока массы холодного газа привело бы к охлаждению подложки, в то время как при пониженном давлении имеется возможность увеличить скорость движения газа, не меняя потока его массы и температуры подложки. Все это приводит к улучшению однородности растущих слоев. Технология ГФЭ МОС с низким давлением газа в реакторе первоначально разрабатывалась для выращивания кремния и *GaAs*. Затем этот метод стал применяться для выращивания *InP*, $Al_xGa_{1-x}AsP$, *GaInAsP* и др. При этом значительно уменьшается влияние автолегирования, так как температура процесса не превышает $(500-800)^\circ C$ в зависимости от системы.

ГФЭ МОС с пониженным давлением в реакторе, являясь по сравнению с молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ) более простой и более производительной, в последнее время успешно с ней конкурирует. О возможностях технологии ГФЭ МОС с пониженным давлением в реакторе в изготовлении сложных гетероструктур с резкими гетерограницами говорят созданные этим методом 1) гетероструктуры *GaAs/GaAlAs* и полевые транзисторы на их основе с селективным легированием и высокой подвижностью электронов в двумерном электронном газе, 2) инжекционные лазеры на основе гетероструктур *GaAl/GaAlAs* с квантовыми ямами; 3) инжекционные лазеры, работающие на длине волны 1,3 мкм с очень низким пороговым током; 4) структуры $(GaIn)As/InP$ с набором квантовых ям и др. Эти результаты говорят о том, что метод ГФЭ МОС с пониженным давлением в реакторе наряду с методом МЛЭ позволяет получать очень резкие гетеропереходы. Однако следует отметить, что в гетероструктурах *GaAs/GaAlAs* полученная подвижность носителей была ниже, чем в таких же структурах, выращенных методом МЛЭ.

Достоинствами МОС ГФЭ являются необратимость химических реакций, лежащих в его основе, и отсутствие в парогазовой смеси химически активных с растущим слоем компонент. Это позволяет проводить процесс эпитаксии при сравнительно низких температурах роста и осуществлять прецизионную подачу исходных веществ, что позволяет обеспечить контролируемое легирование слоев и получение структур в широком диапазоне составов твердых растворов с резкими концентрационными переходами.

К недостаткам МОС-гидридного метода можно отнести высокую токсичность используемых исходных соединений, в первую очередь арсина, а также сложность химических процессов, приводящих к образованию слоя *GaAs*, что затрудняет моделирование условий образования эпитаксиальных слоев с нужными свойствами. К недостаткам также относится загрязнение растущего слоя углеродом, источником которого являются металлоорганические соединения. Тем не менее, качество получаемых слоев сравнимо с качеством слоев, получаемых при использовании других видов ростовой технологии.

Магнетронное распыление относится к методам распыления материалов ионной бомбардировкой. Основными элементами являются плоский катод, изготовленный из напыляемого материала, анод, устанавливаемый по периметру катода, магнитная система, обычно на основе постоянных магнитов, и система водоохлаждения. Силовые линии магнитного поля, замыкаясь между полюсами, пересекаются с линиями электрического поля. Принцип действия установки основан на торможении электронов в скрещенных электрических и магнитных полях. Схема магнетронной распылительной системы приведена на рисунке 4.

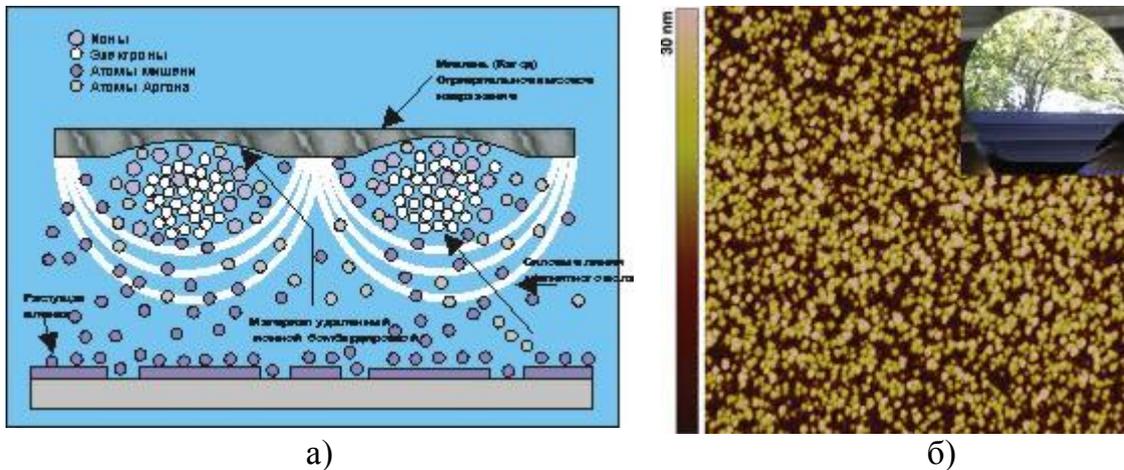


Рисунок 4. – Магнетронное распыление: а) схема процесса, б) АСМ-изображение КТ *InAs/GaAs* полученных магнетронным распылением [4]

Известно, что на заряд, движущийся в электромагнитном поле, действует сила Лоренца, направление которой, по правилу сложения сил, зависит от направления ее составляющих. При этом, часть силы Лоренца, обусловленная действием магнитного поля, не совершает работы, а лишь искривляет траекторию движения частицы, заставляя ее двигаться по окружности в плоскости, перпендикулярной \vec{v} и \vec{B} . При подаче постоянного напряжения между мишенью (отрицательный потенциал) и анодом (положительный потенциал) возникает неоднородное электрическое поле и возбуждается тлеющий разряд. Наличие замкнутого магнитного поля к распыляемой поверхности мишени позволяет локализовать плазму разряда непосредственно у мишени. Электрон циркулирует в электромагнитной ловушке до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых он потеряет полученную от электрического поля энергию. Большая часть энергии электрона, прежде чем он попадает на анод, используется на ионизацию и возбуждение, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности мишени. Это, в свою очередь, приводит к увеличению интенсивности ионной бомбардировки мишени и значительный рост скорости осаждения покрытия. В магнетронных устройствах при одновременном действии электрических и магнитных полей изменяется траектория движения электрона. Электроны, эмитированные катодом, и образующиеся в результате ионизации, под действием замкнутого магнитного поля локализуются непосредственно над поверхностью распыляемого материала. Они попадают в

ловушку, образуемую, с одной стороны, действием магнитного поля, заставляющего двигаться электроны по циклоидальной траектории вблизи поверхности, с другой – отталкиванием их электрическим полем катода по направлению к аноду. Из-за неоднородности действия электрических и магнитных полей в прикатодной зоне интенсивность ионизации в различных участках различна. Максимальное значение наблюдается в области, где линии индукции магнитного поля перпендикулярны вектору напряженности электрического поля, минимальное – где их направление совпадает.

Поверхность мишени, расположенная между системами входа и выхода силовых линий магнитного поля, интенсивно распыляется и имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы. Локализация плазмы в прикатодном пространстве позволяет получить значительно большую плотность ионного тока при меньших рабочих давлениях, и, соответственно, обеспечить высокие скорости распыления. Магнетронные устройства относятся к низковольтным системам ионного распыления. Напряжение источника питания постоянного тока не превышает 1000-1500 В. При подаче отрицательного потенциала на катод, между электродами возбуждается аномальный тлеющий разряд в среде аргона. Наличие магнитной ловушки обеспечивает при одних и тех же давлениях газа возникновение разряда при более низких напряжениях по сравнению с диодными системами. Напряжение разряда составляет 300-700 В. Магнетрон может работать в диапазонах давления рабочего газа от 10^{-2} до 1 Па и выше. Давление газа и индукция магнитного поля оказывают значительные влияния на характеристики разряда. Понижение давления обуславливает повышение рабочих напряжений.

Преимуществами этого метода являются: высокая скорость распыления при низких рабочих напряжениях (600-800 В) и при небольших давлениях рабочего газа ($5 \cdot 10^{-1}$ -10 Па), отсутствие перегрева подложки, малая степень загрязнения, возможность получения микро- и наноструктур на большой площади подложек.

В методе ионно-лучевого распыления наноструктуры различных материалов выращиваются на подложке при распылении материала мишени пучком ионов инертных газов. Для создания таких потоков частиц с контролируемой энергией разработаны системы ионных пушек.

Технология ионно-лучевого распыления заключается в бомбардировке мишени заданного состава пучком ионов с энергией до 600 эВ с последующим осаждением распыленного материала на подложку. При этом стехиометрия формируемого покрытия идентична мишени.

В большинстве случаев ионно-лучевое распыление проводится при энергии ионов 100-1000 эВ, что обеспечивает поддержание низкой температуры подложки и ограничивает ее радиационное повреждение. При энергии свыше 1000 кэВ ионы проникают так глубоко, что лишь небольшое количество поверхностных атомов распыляется, коэффициент распыления уменьшается. Распыление, таким образом, является процессом, в котором увеличение энергии ионов неэффективно. Коэффициент распыления материала зависит от типа бомбардирующих его ионов. Атомная масса падающего иона является одним из факторов, определяющих величину импульса, которая может быть передана атомам подложки. Инертный газ аргон наиболее широко используется в ионно-

лучевом распылении, поскольку обеспечивает высокий коэффициент распыления, дешев и легко доступен. Коэффициент распыления зависит не только от природы бомбардирующих ионов, но и от природы материала мишени, причем определяется положением распыляемого элемента в периодической системе и обратно пропорционален теплоте сублимации. Схема установки ионно-лучевого распыления приведена на рисунке 5.

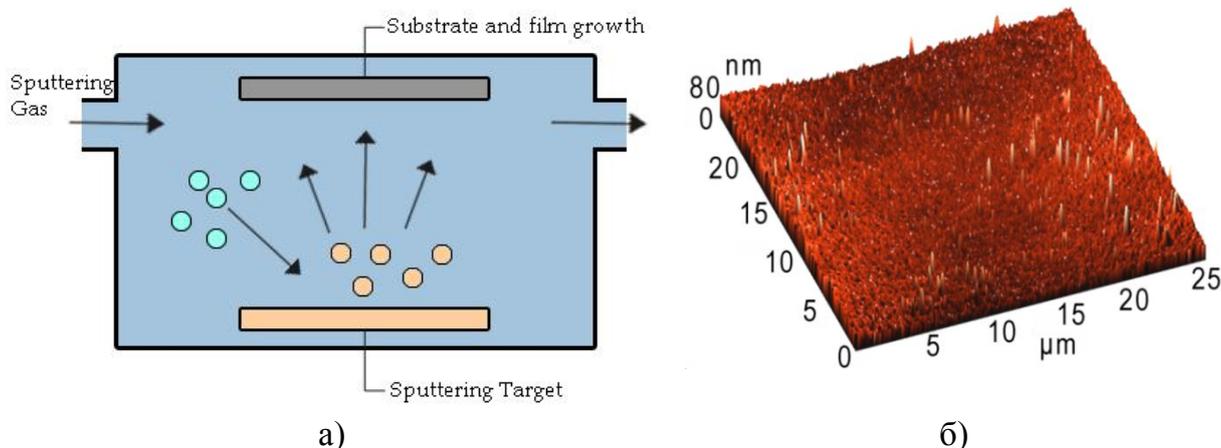


Рисунок 5. – Ионно-лучевое распыление: а) схема процесса ИЛО, б) АСМ-изображение КТ *InAs/GaAs* полученных методом ИЛО [5]

Установка содержит источник ионов на основе двухкаскадного самостоятельного разряда с холодным полым катодом на основе самостоятельного двухкаскадного разряда низкого давления для распыления мишеней и модифицированный вариант источника ионов Кауфмана с открытым торцом для создания ассистирующего потока низкоэнергетических ионов. Источник ионов служит для распыления пучком ионов аргона мишени. По направлению потока распыляемого материала установлены подложки, закрепленные на четырех позициях вращающегося держателя. Поток ионов аргона со средней энергией 80 эВ и плотностью тока $0,45 \text{ mA/cm}^2$ из источника ионов 2 служит для очистки и активации поверхности рабочей подложки в течение 2 минут перед нанесением пленки. Источник ионов Кауфмана во время нанесения пленки отключается, подача аргона через него прекращается, а термокотод используется для нагрева поверхности рабочей подложки.

Основными достоинствами этого метода являются: низкая себестоимость, универсальность, позволяющая, используя одну унифицированную установку, распылять металлы, диэлектрики, полупроводники, сплавы и соединения; лучшая за счет большей кинетической энергии распыленных атомов и молекул по сравнению с вакуумным осаждением адгезия пленок к подложкам; возможность формирования различного состава пленок (в том числе пленок такого состава, который нельзя получить другими методами) вследствие равномерного удаления атомов и молекул с поверхности мишени сложного химического соединения в процессе его распыления; хорошая контролируемость и управляемость процесса. К недостаткам этого метода следует отнести присутствие в камере ионов распыляющего газа (обычно аргона), которые могут внедряться в подложку или структуру, а также перемешивать материал подложки и структуры.

Метод жидкофазной эпитаксии при импульсном охлаждении подложки. В этом методе выращивание наногетероструктур с квантовыми точками осуществляется в процессе жидкофазной эпитаксии путем импульсного охлаждения и нагревания подложки (рис. 6). Суть данного метода состоит в том, что на тыльную поверхность подложки, которая находится лицевой поверхностью в контакте с насыщенным раствором-расплавом при данной температуре T , помещается теплопоглотитель, температура которого T_n меньше температуры подложки на величину $\Delta T = T - T_n$. Через некоторое время $\tau \approx 10^{-3} \div 10^{-1}$ сек, определяющее длительность импульса охлаждения подложки, теплопоглотитель принимает температуру подложки. За время τ на лицевой поверхности подложки происходит кристаллизация нанослоя или массива КТ.

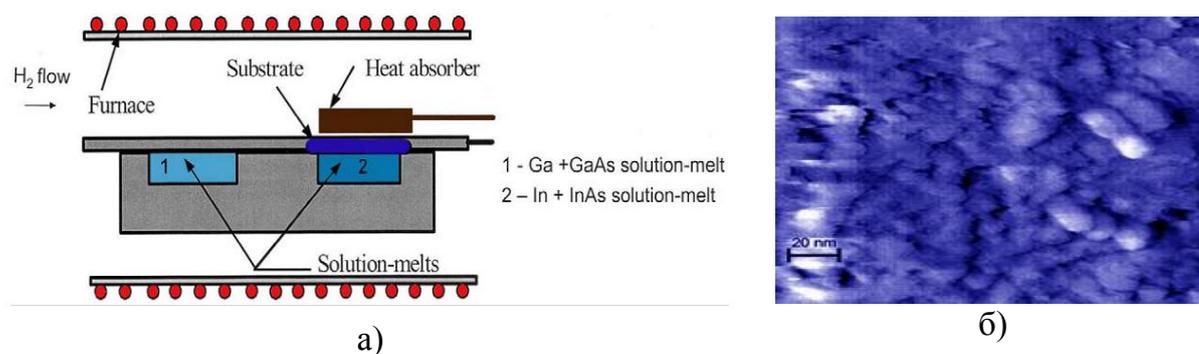


Рисунок 6. – Жидкофазная эпитаксия при импульсном охлаждении подложки: а) схема процесса ЖФЭ, б) СТМ-изображение КТ *InAs/GaAs* полученных методом ЖФЭ с импульсным охлаждением [6]

В связи с различием постоянных решеток материала КТ и материала, на поверхности которого наращиваются массивы КТ, в начальной стадии формируется сплошной «смачивающий» слой по механизму Странского-Крастанова, с ростом толщины которого в нем возникают периодически механические напряжения. В процессе дальнейшего роста осуществляется формирование КТ в местах минимальных механических напряжений.

Движущей силой процесса кристаллизации является разность химических потенциалов атомов кристаллизующего вещества в жидкой (μ_L) и твердой (μ_S) фазах. Так как постоянная решетки материала квантовой точки существенно отличается от постоянной решетки материала подложки, то на гетерогранице с подложкой при формировании КТ возникают сдвиговые механические напряжения. Эти механические напряжения, могут быть выражены через упругую энергию $U(x)$, приходящуюся на один атом квантовой точки. При $U > \Delta\mu$ процесс кристаллизации сменяется на процесс растворения, так как $\Delta\mu_{ST}$ становится отрицательной величиной. Равенство $U = \Delta\mu$ определяет максимально допустимые механические напряжения в квантовой точке.

В ходе процесса роста зародыша квантовой точки происходит увеличение механических напряжений в слое материала КТ, прилегающего к гетерогранице, до значений, соответствующих гетероструктуре *GaAs-InAs* с упругими постоянными контактирующих материалов на гетерогранице. Из-за того, что напряжения в КТ имеют градиент, направленный по нормали к плоскости подложки, у основания КТ при $\mu_{ST} < 0$ образуется криволинейный

фронт травления боковой поверхности КТ, что в свою очередь изменяет условие локального равновесия фаз вблизи гетерограницы по сравнению с плоским фронтом травления. Таким образом, если в начальной стадии процесса формирования массивов квантовых точек происходит образование механически напряженного «смачивающего» слоя, то при релаксации импульса охлаждения «смачивающий» слой в промежутке между КТ частично растворяется. Последующее «дорастивание» зародыша осуществляется путем его нормального роста в течение длительности импульса охлаждения τ . Многократное последовательное повторение стадий выращивания массивов КТ, зарощенных спейсерными слоями различного типа проводимости, позволяет сформировать многослойную *p-n* наногетероструктуру с квантовыми точками. В качестве матричного материала используются широкозонные полупроводники III-V (*GaAs*, *GaP*), а для получения квантовых точек - узкозонные полупроводники (*InAs* и *Ge*).

Таблица 1 отражает основные преимущества и недостатки методов получения наноструктур для оптоэлектронных устройств.

Таблица 1

№ п.п	Метод	Преимущества	Недостатки
1	Молекулярно-лучевая эпитаксия	Позволяет выращивать наногетероструктуры заданного состава и геометрии с моноатомно гладкими гетерограницами	Высокая стоимость оборудования и исходных материалов; малая скорость роста; сложность поддержания высокого вакуума
2	Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений	Позволяет создавать высококачественные оптоэлектронные приборы на основе наноструктур	Сложное технологическое оборудование. Требуется точное задание скорости газового потока, сверхвысокого вакуума; высокая температура подложки; большой расход рабочего газа; токсичные источники материалов
3	Магнетронное распыление	Высокая скорость распыления при низких рабочих напряжениях (600-800 В) и при небольших давлениях рабочего газа, отсутствие перегрева подложки, малая степень загрязнения, возможность получения микро- и наноструктур на большой площади подложек	Недостаточно высокое качество получаемых наноструктур с присутствием радиационных дефектов.

4	Ионно-лучевое осаждение	По сравнению с другими методами имеет более простое аппаратурное оформление. Возможность получать квантоворазмерные гетероструктуры.	Для получения наноструктур высокого качества необходимо использовать вакуум не менее 10^{-5} Па.
5	Жидкофазная эпитаксия при импульсном охлаждении подложки	По сравнению с конкурирующим методом газофазной эпитаксии простое аппаратурное оформление, отсутствие токсичных реагентов; высокая производительность; возможность регулирования в определенных пределах стехиометрический состав	Неизбежное присутствие компонентов растворителя и материала кристаллизатора. Большой расход материалов.

Проведенный анализ показал, что для получения оптоэлектронных наноструктур могут использоваться методы молекулярно-лучевой эпитаксии, газофазной эпитаксии из металлорганических соединений, магнетронного распыления, ионно-лучевого осаждения, жидкофазной эпитаксии. Рассмотрены особенности, преимущества и недостатки указанных методов.

Литература

1. Chuang S.L. Physics of optoelectronic devices/ John Wiley & Sons Inc., NY, 1995, 715 pages.
2. Malyshev S.A., Chizh A.L., Vasileuski Y.G., Alfimova D.L. InGaAs/InP p-i-n photodiodes as efficient microwave generators// Journal of European Microwave Association. 2007. V. 3. P. 235-240.
3. Карандашев С.А., Матвеев Б.А., Ременный М.А., Шленский А.А., Лунин Л.С., Ратушный В.И., Корюк А.В., Тараканова Н.Г. Свойства "иммерсионных" фотодиодов ($\lambda=1.8-2.3$ мкм) на основе GaInAsSb/GaSb в интервале температур 20-1400С// Физика и техника полупроводников, 2007, том 41, вып. 11, С. 1389 – 1396.
4. Alfimova D.L., Lunina M.L. Electrophysical and photo-electric characteristics of new optoelectronic heterostructures on the basis of InAs// Microelectronic Engineering 81-82, 2010, p.621-624.
5. Л.С. Лунин, И.А. Сысоев, Д.Л. Алфимова, С.Н. Чеботарев, А.С. Пашенко. Фотолюминесценция гетероструктур $i-Ga_xIn_{1-x}As/n-GaAs$ со стохастическим массивом квантовых точек InAs// Неорганические материалы.- 2011.Т 47. №8. С.907-910.

6. Лунин Л.С., Благин А.А., Баранник А.А., Лунина М.Л., Марончук И.Е., Кулюткина Т.Ф. Получение структур с квантовыми точками InAs/GaAs методом импульсного охлаждения раствора-расплава// Неорганические материалы. - 2009. - т. 45, № 12. - С. 1418-1421.

OPTOELECTRONIC NANOSTRUCTURES FABRICATION METHODS

Lunin L.S., Chebotarev S.N., Pashchenko A.S., Lunina M.L.

Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia

E-mail: Lunin_LS@mail.ru

The current optoelectronic nanostructures fabrication methods: molecular beam epitaxy, metalorganic chemical vapour deposition, magnetron sputtering, ion beam sputtering, liquid phase epitaxy are reviewed. Features, merits and demerits these methods have been considered.

РАЗВИТИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ ДИЗАЙН-ЦЕНТРОВ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Быков В.А.

Научно-производственная группа предприятий «НТ-МДТ»

ФГУП «НИИ Физических проблем им. Ф.В. Лукина»

E-mail: vbykov@ntmdt.ru

Начиная с уровня 130 нм, развитие микроэлектроники потребовало создания кластерных комплексов и в настоящее время именно такие комплексы используются в стандартных технологических линиях.

Отличительной особенностью нанотехнологических модулей НТ-МДТ является то, что они предназначены не только для исследования технологических процессов, но и для создания нанотехнологических функциональных элементов. В ходе их создания была решена задача прецизионного репозиционирования. Разработаны специальные двухкоординатные системы, оснащенные высокоточными датчиками линейного перемещения, позволяющие с точностью до нескольких десятков нанометров быстро находить заданный участок поверхности пластины при переносе образца из одного модуля в другой. Кроме того, конструкция держателя пластины и позиционера обеспечивают возможность репозиционирования образца исходно с точностью 2-3 мкм, что существенно меньше площади сканирования.

В зависимости от конкретного типа изделий, на разработку которых ориентируется комплекс, требования к точности реализации тех или иных элементов, квазипланарных или трехмерных функциональных структур могут составлять от десятков нанометров до долей нанометра с атомарным дискретом. Модули комплексов НАНОФАБ 100 и НАНОФАБ 25 можно разделить на два типа. Первый тип — модули формирования пленочных структур — напыление, молекулярно-лучевая эпитаксия, лазерная абляция, химическое осаждение из газовой фазы, модуль атомно-слоевого осаждения, модули плазменных

технологий, химической модификации, — для которых прецизионное позиционирование в плоскости не требуется и необходим интегральный контроль процессов и контроль качества пленочных структур. Модули «групповых» технологий, и модули, требующие взаимосовмещения, обеспечивающие возможность быстрого репозиционирования с возможностью обращения к тому или иному элементу или участку поверхности. Модули «локальных» технологий — модули сканирующей зондовой микроскопии и литографии, электронной микроскопии и литографии, модули с использованием фокусированных ионных пучков, модули для измерения свойств и характеристик элементов, модули рентгеновской микроскопии, модули проекционного инициированного роста и т.п.

В особенности интересна многолучевая электронная литография, позволяющая реализовать до 5 экспозиций в час на пластинах диаметром 300 мм, что придает комплексам новое качество, превращая их из чисто исследовательских в промышленные.

Транспортная система комплексов базируется на шестипозиционных сверхвысоковакуумных радиальных модулях с встроенными манипуляторами, обеспечивающими захват и перемещение образца из модуля в модуль. В модули встроены системы для вращения и линейного перемещения образцов, обеспечивающие точность репозиционирования образца, закрепленного на специализированном держателе – носителе с точностью до 10 мкм при выносе 1280 мм у НАНОФАБ 100 и 780 мм у НАНОФАБ 25.

DEVELOPMENT OF ANALYTICAL AND TECHNOLOGICAL FACILITIES FOR MICRO- AND NANOELECTRONICS DESIGN-CENTERES

Victor Bykov

NT-MDT Co., e-mail: vbykov@ntmdt.ru

Over a number of years NT-MDT Co has developed the concept of creating the multifunctional scientific-technological complex with the integration of the state-of-the art scientific and technological equipment from the world-famous producers.

At the present time this concept is realized in NANOFAB modular platform. NANOFAB is developed to assemble nanotechnology facilities with the cluster arrangement of their modules.

The historical aspects of creating the cluster technological equipment in USSR and Russia were considered in this article. Moreover, the advantages of cluster configuration of technological modules over the linear scheme were analyzed and the development prospects of experimental technological equipment for macro- and nanosystems creating were specified.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА К МЕТРОЛОГИЧЕСКОМУ ОБЕСПЕЧЕНИЮ И ОЦЕНКЕ СООТВЕТСТВИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Голосной С.В.

ФБУ «Ростовский ЦСМ», Региональное отделение Центра метрологического обеспечения и оценки соответствия нанотехнологий и продукции nanoиндустрии в Южном и Северо-Кавказском федеральных округах

The report is devoted the analysis of problems of measurement assurance in sphere of nanotechnologies, and also to search of possible ways of their decision.

Измерения лежат в основе любой деятельности и их справедливо называют техническим зрением человека. Современные научные достижения неразрывно связаны с появлением возможности в процессе измерений увидеть ранее недоступное взгляду исследователя. О связи науки с метрологией можно судить по количеству нобелевских лауреатов, получивших премии за открытия в области измерений. В то же время, фундаментальной наукой дело не ограничивается. С каждым днем в обществе растет понимание того, насколько инновационное развитие экономики обусловлено уровнем имеющихся измерительных возможностей.

С уменьшением технологических размеров объектов практическая значимость высокоточных измерений многократно возрастает. Они становятся основой для оценки соответствия качества и безопасности продукции нанотехнологий, характеристики наноструктур и наноматериалов, подтверждения полученных за счет их применения новых свойств. Проведение измерений на наноуровне собственными силами зачастую является непосильной задачей для развивающихся инновационных предприятий. Этот процесс требует значительных материальных затрат на приобретение оборудования и обеспечение надлежащих лабораторных условий, содержание высококвалифицированных специалистов, контроль качества измерений. Учитывая это обстоятельство, целесообразным представляется использовать уникальный измерительный потенциал, сконцентрированный в научных организациях, в частности в центрах коллективного пользования и научно-образовательных центрах, созданных при государственных университетах.

К сожалению, существующие измерительные возможности сегодня реализуются недостаточно эффективно. Одной из главных причин отсутствия устойчивого спроса на метрологический аутсорсинг является дефицит доверия к результатам измерений со стороны потенциального заказчика. Для того, чтобы промышленность стала заказывать и оплачивать услуги по измерениям и испытаниям, лабораториям необходимо сначала подтвердить свою компетентность в этой сфере деятельности. Препятствием служит ряд организационных и технических причин, основной из которых является неспособность большинства лабораторий гарантировать прослеживаемость результатов своих измерений к национальным и международным эталонам. Обусловлено это недостаточным методическим оснащением, отсутствием

эталонов и соответствующих поверочных схем, аттестованных стандартных образцов и методик измерений. Решение этих проблем стало первоочередной задачей для Центра метрологического обеспечения и оценки соответствия нанотехнологий и продукции nanoиндустрии, региональное отделение которого функционирует на базе ФБУ «Ростовский ЦСМ» с 2009 года. Важнейшим результатом проведенной работы можно считать создание и аккредитацию испытательного центра, объединяющего измерительные возможности четырех государственных университетов Юга России, в числе которых и Северо-Кавказский государственный технический университет. Компетентность данного центра признана на высшем в стране уровне, в том числе для проведения испытаний в системе «Наносертифика».

Получению аттестата аккредитации предшествовала долгая предварительная работа по реализации ряда комплексных мероприятий. Опыт показывает, что нецелесообразно рассматривать решение вопросов метрологического обеспечения как последовательность отдельных самостоятельных работ, поскольку все мероприятия тесно взаимосвязаны и обусловлены между собой. Так, поверка и калибровка как основной способ обеспечения прослеживаемости измерений невозможна в отсутствие соответствующей методики и эталонов, в качестве которых выступают меры и стандартные образцы. Разработка стандартных образцов и тест-объектов в свою очередь необходима для аттестации методик измерений и оценки качества измерений в лабораториях посредством межлабораторных сравнительных испытаний.

Стандартные образцы, меры и тест-объекты выступают базисом для обеспечения прослеживаемости результатов измерений на наноуровне. Обычно цепочка передачи единицы физической величины от государственного эталона к рабочему средству измерений многоступенчатая, через рабочие эталоны с постепенным снижением точности. Специфика измерений в нанотехнологиях такова, что точность рабочих средств измерений приближается к существующим эталонам, что требует максимального сокращения количества ступеней в поверочной схеме. В то же время, сличить рабочее средство измерений непосредственно с эталоном в большинстве случаев технически невозможно. Следствием этого является повышение практической значимости стандартных образцов состава и свойств веществ, представляющих собой высокочистый образец с известным (аттестованным) значением содержания определенного химического элемента (вещества) или параметра, характеризующего определенное свойство. Сегодня остро ощущается дефицит разнообразных стандартных образцов, близких по составу к исследуемому объекту, т.е. специфичных для каждой измерительной задачи. Одним из перспективных направлений для разработки стандартных образцов и тест-объектов является использование значений физических констант, определенных с высокой степенью точности.

Системный подход в планировании и проведении комплекса работ, а также взаимодействие большого количества участников позволяет добиться синергетического эффекта в деятельности по метрологическому обеспечению. В докладе на конкретных примерах проиллюстрирована возможность значительного прироста результатов за счет комплексного проведения типовых мероприятий.

NANO CARBON UNDER IN-SITU SYNTHESIS IN CARBON CONTAINING MATERIALS

Na Yong Han

(Chosun Refractories Co., Ltd.)
260-2, Ho Dong Nam-Ku, Pohang City, Kyeong-Buk, South KOREA
E-mail: yongna@chosunref.co.kr

Introduction

As using the nano carbon material, we will expect excellent performance low expansion, high strength, low elastic modulus, low carbon content. Dispersion of nano carbon is a challenging task for their utilization in any application. For many industrial applications a uniform and stable dispersion of particular matter plays an important role. Currently two approaches are widely used in nano carbon dispersion, the mechanical approaches and chemical approaches.

INTRODUCTION OF NANO CONVERGENCE PRACTICAL APPLICATION CENTER (NCPAC)

Won Guen Lee^{1,2}, Myoung-Bok Lee²

¹TPS Corporation, 193, Galsan dong, Dalseo gu, Daegu, 704-900, South Korea

E-mail: wglee@wafertech.co.kr

²NCPAC, Daegu, South Korea

In this report, we have intended to cordially introduce Nano Convergence Practical Application Center (NCPAC) in Daegu, South Korea to the foreign participants which was set up for creating new business of nano convergence. Considering the various industrial spectra of Daegu province such as green energy, machine/car/IT parts, environmental and bio-medical small/medium-size enterprises, central and local government recently decided to develop a nano-technology-based convergence center to support the technical innovation of local economy. Further details including the relation between the NCPAC and TPS Corp. will be presented in this introduction to open a co-work chance with some decent foreign partners.

Experimental Procedure

The three methods, i.e., 1) Al_2O_3 +nano carbon composite, 2) Al_2O_3 +Graphite+nano carbon composite, and 3) Liquefied nano carbon, are selected to apply nano carbon materials. ¹⁾

1) Al_2O_3 +nano carbon composite: Al_2O_3 and nano carbon composite are produced, and the composite shown in Fig. 1 can be obtained by means of the mechanical dispersion method.

2) Al_2O_3 +Graphite+nano carbon composite: Al_2O_3 +graphite+nano carbon composite is produced and the composite shown in Fig.2

3) Liquefied nano carbon: Nano carbon materials are dispersed to a liquid phase in order to maximize the dispersion effect. Functionalization is provided to the surface of nano carbon materials. (Fig3.) ²⁾

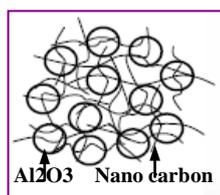


Fig. 1

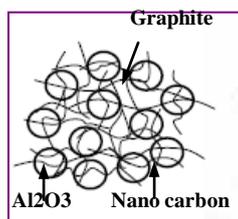


Fig. 2



Fig. 3

Results and discussions

It is determined that nano carbon materials are applied to enhance the thermal shock resistance of refractories, and their properties are effectively revealed due to the optimized dispersion.

A method for dispersing nano carbon materials provides a nano carbon composite by means of a mechanical dispersion and surface functionalization by means of a chemical dispersion.

1) In the samples where Al_2O_3 +graphite+nano carbon composite and liquefied nano carbon materials are applied, mechanical properties are improved due to the effect of the enhanced coupling for matrix of nano carbon materials.

2) After the thermal shock resistance test, samples of Al_2O_3 +graphite +nano carbon composite and liquefied nano carbon materials are also reported to show the highest thermal shock resistance, because the value of dynamic elasticity has a small difference between the before and after induction furnace tests.

3) Nano carbon materials are applied in carbon containing refractories in order to enhance the properties of carbon materials, and their effect depends upon the development of optimized dispersion and effective addition methods.

Reference

- 1) Yan Qui Zhu and Andrew Kennedy: J. Eur. Ceram. Soc., 30, 865~873(2010)
- 2) Linda Vaisman, H.Daniel Wagner, Gad Marom,
"The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes": Advances in Colloid and Interfaces science 128-130 (2006) 37-46

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ И УГЛЕРОДНЫЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ИК НАГРЕВЕ ПОЛИМЕРОВ

Кожитов Л.В.¹, Костикова А.В.¹, Козлов В.В.²

¹Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 117936, г. Москва, Ленинский пр., 4, Россия, e-mail: kozitov@misis.ru

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН 119912, г. Москва, Ленинский пр., 29, Россия

Аннотация

Разработаны теоретические и экспериментальные основы технологии получения под действием ИК нагрева нанокompозитов Cu/C , Fe/C , Co/C , Ni/C ,

Ag/C , Si_3N_4/C , BN/C , CdS/C , Al_4C_3/C , AlN/C , $FeNi_3/C$ и углеродного нанокристаллического материала на основе полиакрилонитрила, поливинилового спирта, полиэтилентерефталата; исследованы их физические и химические свойства; предложено применение наноматериалов для изготовления электродов pH -метров, сенсоров, светодиодов, катализаторов, электромагнитных экранов, материалов для спинтроники и соединения элементов электронных устройств.

Актуальность развития наноматериалов

Стратегия развития науки и инноваций в Российской Федерации на период до 2015 г. направлена на развитие исследований в области нанотехнологий и наноматериалов и внедрение их результатов в промышленное производство.

Современная электроника характеризуется быстрым технологическим прогрессом, который приводит к уменьшению размеров объектов по экспоненциальному закону и развитию нанотехнологии, имеющей дело с объектами нанометровых размеров (параметр которых хотя бы в одном измерении составляет не более 100 нм), и способами их получения. Для развития электроники на основе нанотехнологии находят применение новые материалы, представляющие углеродные нанокристаллические материалы и металлоуглеродные нанокомпозиты, которые в наномасштабе являются дисперсиями неорганических веществ (размер частиц приблизительно от 1 до 100 нм) в углеродной матрице, раскрывающими широкие возможности для контролируемого получения выгодных физико-химических свойств для различных применений [1-3].

Влияние квантово-размерного эффекта наноструктуры на свойства вещества, развитие органических полупроводников и открытие новых форм углерода (фуллерен, углеродные нанотрубки, углеродная пена, графен) стимулировали интерес к синтезу новых углеродных нанокомпозитов с модифицированными химическими свойствами на основе полимеров, которые содержат искривленные углеродные плоскости (сферические, кольцеподобные и тубуленоподобные образования). Типы гибридизации sp^1 , sp^2 и sp^3 химических связей атомов углерода и присутствие гетероатомов предполагает возникновение новых углеродных наноструктур, которые изменяют физические и химические свойства (электрическую проводимость, оптоэлектронные свойства, плотность, адсорбцию, работу выхода электронов, электромагнитное поглощение, каталитические и сенсорные свойства), что обеспечивает возможность изготовления электронных устройств, сопряженных с биологическими субстанциями [4-6].

Синтез функциональных углеродных нанокристаллических материалов и металлоуглеродных нанокомпозитов с помощью термообработки является экономически эффективным методом, так как он основан на принципе самоорганизации, что позволяет введением малого количества наночастиц с высокой удельной поверхностью обеспечивать получение требуемых свойств материалов [7-10].

Получение углеродных наноматериалов с помощью ИК нагрева полимеров решает важную экологическую проблему их утилизации, так как

полимеры обладают высокой стойкостью к воздействию окружающей среды и сохраняются в естественных условиях в течение длительного времени.

Целью работы является разработка теоретических и экспериментальных основ технологии получения под действием ИК нагрева нанокмозитов Cu/C , Fe/C , Co/C , Ni/C , Ag/C , Si_3N_4/C , BN/C , CdS/C , Al_4C_3/C , AlN/C , $FeNi_3/C$ и углеродного нанокристаллического материала (УНМ) на основе полиакрилонитрила, поливинилового спирта, полиэтилентерефталата, исследование их физических и химических свойств и применение материалов для изготовления электродов pH -метров, сенсоров, светодиодов, катализаторов, материалов для спинтроники и соединения элементов электронных устройств.

Синтез металлополимерных нанокмозитов и углеродного нанокристаллического материала под действием ИК нагрева полимеров и исследование их физических и химических свойств

Разработаны основы технологии получения с помощью ИК нагрева углеродного нанокристаллического материала на основе полиакрилонитрила, поливинилового спирта и полиэтилентерефталата, моделированию особенностей структурных превращений под действием ИК нагрева в углеродном материале и влияния структуры и химического состава углеродного материала на механизм протонной проводимости [11]. В работе использовали полиакрилонитрил (ПАН), полученный по окислительно-восстановительной методике ($M=(100\div 150)\cdot 10^3$ а.е.); сополимер акрилонитрила ($C=93$ мас.%), метилакрилата ($C=5,7$ мас.%) и 2-акриламид-2-метилпропансульфонат натрия ($C=1,3$ мас.%), произведенный ОАО "Полимер", г. Новополцк, Витебская обл., Белоруссия ($M=60\div 90$) $\cdot 10^3$ а.е.; поливиниловый спирт (ПВС) (*Alfa Aesar* 41241), полученный у фирмы *Aldrich* ($M=(8\div 10)\cdot 10^3$ а.е.); полиэтилентерефталат (ПЭТФ), произведенный ОАО "Полиэф", г. Благовещенск ($M=(20\div 50)\cdot 10^3$ а.е.). Полимеры позволяют получать пленки углеродного нанокристаллического материала, для получения которых ПАН, ПВС, ПЭТФ растворяли в диметилформамиде (ДМФА), воде, диметилсульфоксиде (ДМСО), соответственно. С помощью центрифугирования наносили раствор на подложку. Порошки полимеров получали из растворов, приготовленных в фарфоровых чашках при удалении растворителя с помощью сушки пленок в термошкафу. Из пленок и порошков полимеров получали углеродный нанокристаллический материал (УНМ) с помощью нагрева некогерентным ИК излучением, который проводился двумя способами. Первый способ включает ИК нагрев полимеров в вакууме ($P=10^{-2}$ мм.рт.ст). Второй способ ИК нагрева содержит две стадии (предварительную и финишную), которые проводили на воздухе при $200^\circ C$ в течение 30 мин и в вакууме ($P=10^{-2}$ мм.рт.ст) соответственно. При этом варьировалась продолжительность и температура ИК нагрева.

Химические и структурные превращения в полимерах и металлополимерных нанокмозитах при ИК нагреве в вакууме ($P=10^{-2}$ мм.рт.ст), на воздухе и в атмосфере NH_3 исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), масс-спектрометрии, спектроскопии видимого и УФ излучения, рентгеновского фазового анализа (РФА), Рамановской, ИК-, Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей (СЭМ) и

просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Ускоряющий эффект ИК нагрева на превращения в ПАН по сравнению с конвективным нагревом связан с увеличением реакционной способности колебательно-возбужденных молекул благодаря уменьшению энергии активации реакции разрыва связи *C-H* и переноса протона к атому *N* с образованием межмолекулярной связи в ПАН при повышении исходного уровня молекул на величину энергии колебательного перехода. Этот эффект позволяет повысить скорость химических превращений и сократить время обработки [12-17].

Поливиниловый спирт (ПВС) исследован с помощью метода ДСК, и установлено, что кристаллическая фаза в ПВС составляет около 65 %. Содержание аморфной и кристаллической фаз в ПВС подтверждено с помощью метода РФА, тогда как ПЭТФ представляет аморфную фазу.

При ИК нагреве полимеров до 200 °С происходят химические и структурные превращения. Подвижность атома *H* у третичного атома *C* в ПАН облегчает химические превращения. При увеличении длительности облучения при 200 °С исчезают кристаллическая и аморфная фазы структуры ПАН, и одновременно образуется углеродный нанокристаллический материал, содержащий аморфные углеродные фазы (таблица 1): промежуточная фаза (П); графитоподобная фаза (Г) с малым размером областей когерентного рассеяния кристаллитов (L_c); полинафтеновая фаза (Н); фазы неизвестного строения ($Y_1 - d \approx 6 \text{ \AA}$; $Y_2 - d \approx 8 \text{ \AA}$) (рис. 1) [17].

По мере того, как L_c и степень графитизации (C_r) графитоподобной фазы в УНМ и композите увеличиваются при 600 °С, значение d_{002} (таблица 1) уменьшается. Однако при 700 °С C_r , L_c уменьшаются, а межплоскостное расстояние графитоподобной фазы (d_{002}) увеличивается для УНМ (таблица 1).

По данным элементного анализа содержание азота в термообработанном ПАН резко уменьшается от 15 до 7 мас.% при увеличении температуры ИК нагрева от 600 до 700 °С.

Таблица 1

Рентгенографические характеристики УНМ при $T \geq 200 \text{ } ^\circ\text{C}$

№ п/п	T , °С	τ , мин	Фазовый состав УНМ, %					Характеристики Г		
			П	Г	Н	Y_1	Y_2	d_{002} , Å	L_c , Å	C_r
1	200	30	11	41	41	7	-	3,71	21	0,58
2	200	100	14	42	35	9	-	3,71	22	0,60
3	600	1/60	-	63	14	11	12	3,43	27	3,38
4	700	1/60	-	66	13	11	10	3,45	25	2,63

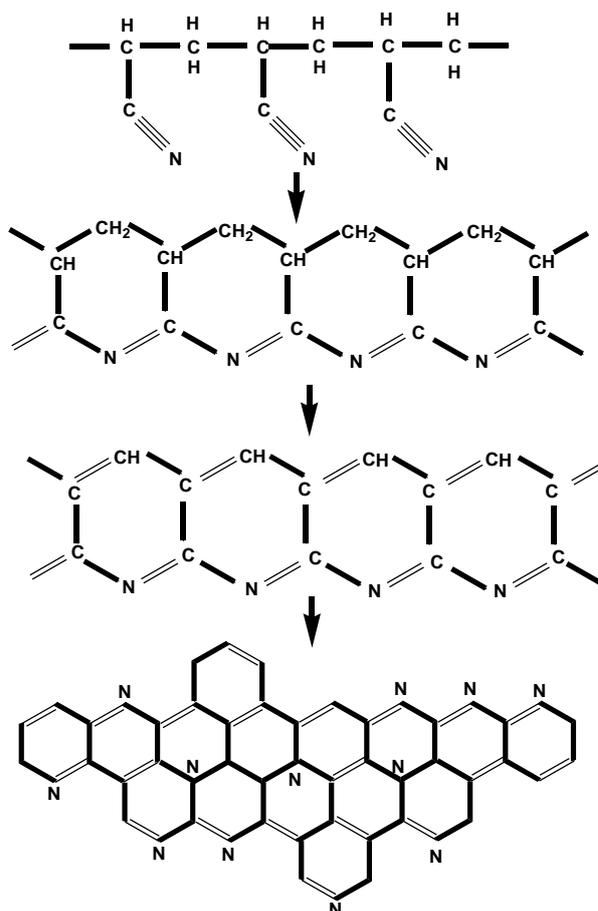


Рисунок 1. – Схема структурных превращений в ПАН при ИК нагреве

Результаты исследования кинетики и механизма химических превращений в полиакрилонитриле, поливиниловом спирте и полиэтилентерефталате при ИК нагреве позволили обосновать механизм процесса, для изучения которого проанализированы кинетические данные термических превращений, рассчитанные из зависимости степени превращения α полимеров от температуры выдерживания образца, рассчитанной по формуле: $\alpha = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_{\max}}$, где Δm_i и Δm_{\max} – текущее и максимальное значения изменения массы, соответственно.

В области 140÷340 °С химические превращения в ПАН, ПВС и ПЭТФ при линейном подъеме температуры описываются уравнением реакции первого порядка $\ln\left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT}$, где $\frac{dT}{dt} = q = const$ – скорость нагрева. Из уравнения реакции первого порядка определены значения E_a и k_0 (таблица 2). В диапазоне от 200 до 300 °С происходит образование полисопряженной системы в полимерах с одновременной деструкцией макромолекул. Согласно значениям температур и энергий активации превращений термостойкость полимеров возрастает в ряду ПАН-ПВС-ПЭТФ. Из анализа данных таблицы 2 следует, что процессы превращений в полимерах лимитирует кинетическая стадия образования полисопряженной системы, которая характеризуется высокой подвижностью сегментов макромолекул [14].

Кинетические параметры процессов образования УНМ
на основе ПАН, ПВС и ПЭТФ

№ п/п	Полимер	Температура превращения, °С	E_a , кДж/моль	k_0 , мин ⁻¹
1	ПАН	240	120,93	$5,01 \cdot 10^{12}$
2	ПВС	250	144,6	$3,15 \cdot 10^{12}$
3	ПЭТФ	270	200	$7,02 \cdot 10^{13}$

В результате изучения зависимости удельной электропроводности углеродного нанокристаллического материала от температуры и продолжительности ИК нагрева установлено, что при ИК нагреве в ПАН, ПВС и ПЭТФ происходят химические и структурные превращения, приводящие к образованию углеродного нанокристаллического материала (УНМ).

При этом полимеры изменяют удельную электропроводность согласно ряду диэлектрик-полупроводник-полуметалл. Уровень удельной электропроводности (σ) определяется образованием и протяженностью системы сопряженных π -связей с делокализованными электронами и возникновением графитоподобной структуры. С ростом температуры и продолжительности ИК нагрева удельная электропроводность УНМ на основе ПАН возрастает (рис. 2) [12].

В интервале температур получения $600 \div 1000$ °С удельная электропроводность увеличилась от $2 \cdot 10^{-2}$ до $1,8 \cdot 10^3$ См/см (рис. 2, а) в результате процесса карбонизации, роста размеров кристаллитов графитоподобной фазы и уменьшения энергетического барьера для перехода электрона между электропроводными областями.

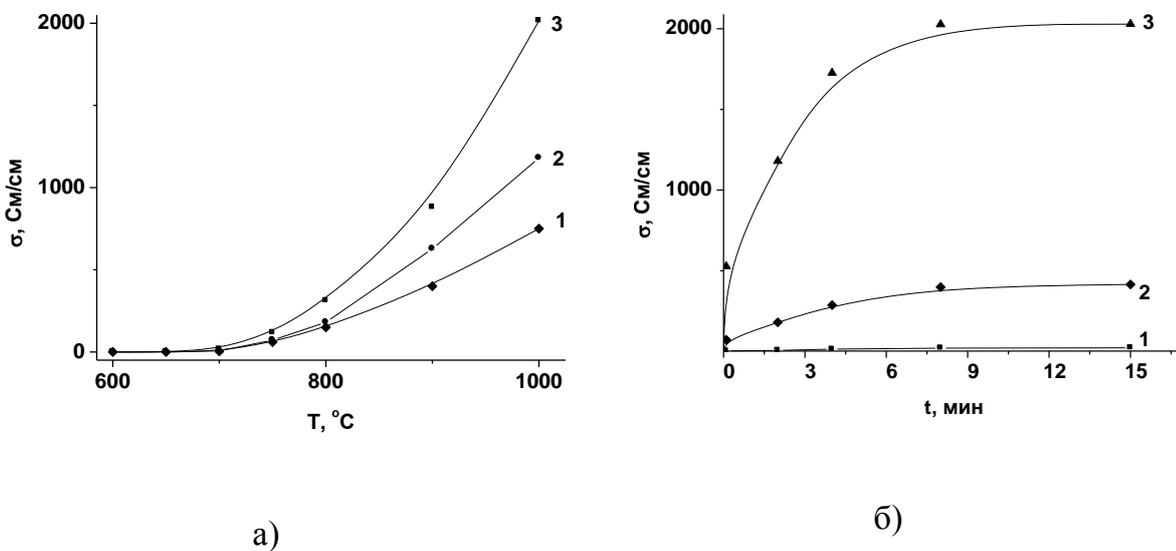


Рисунок 2. – Зависимости σ УНМ: а) от температуры получения при продолжительности нагрева, мин: 1-1; 2-2; 3-5; б) от продолжительности ИК нагрева при разной температуре, °С: 1-700; 2-800; 3-1000

Исследованием температурных зависимостей электропроводности образцов УНМ, полученных при различных температурах, установлена линейная зависимость электропроводности УНМ от температуры в логарифмической системе координат (рис. 3), которая подтверждает активационный механизм электропроводности. При увеличении температуры получения УНМ от 650 (УНМ 650) до 850 °С (УНМ 850) значение энергии активации ($E_{акт.}$) уменьшается (таблица 3) в результате роста кристаллитов графитоподобной фазы, подтверждая полупроводниковый характер проводимости [17].

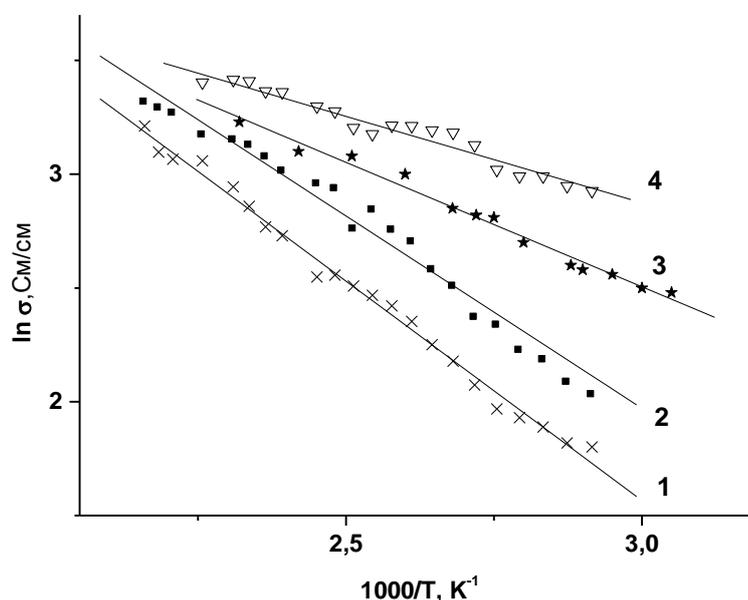


Рисунок 3. – Температурная зависимость удельной электропроводности (σ) УНМ, полученных при разных температурах, °С: 1-650; 2-700; 3-800; 4-850

Таблица 3

Энергия активации ($E_{акт.}$) для УНМ, полученных при разных температурах

Образец	УНМ 650	УНМ 700	УНМ 800	УНМ 850
$E_{акт.}$, эВ	1,67	1,07	0,66	0,54

Исследовали зависимость протонной проводимости монослоя углеродного материала, полученного на основе полиакрилонитрила, от структуры и химического состава. Для выполнения расчетов основных электронно-энергетических характеристик монослоя термообработанного полиакрилонитрила (ПАН), процессов его гидрогенизации и протонной проводимости использована модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК) в рамках квантово-химической полуэмпирической схемы модифицированного пренебрежения двухатомным перекрытием (MNDO). Анализ величины потенциальных барьеров, которые необходимо преодолеть H^+ при движении вдоль поверхности, позволяет сделать следующие выводы: протонная проводимость возможна, так как

величины барьеров малы и равны приблизительно 0,8 эВ; уменьшение содержание N может повысить эффективность протонной проводимости [18].

Проведенный в работе термодинамический расчет реакций восстановления солей Cu , Co , Ni , Fe , Ag в композите на основе полиакрилонитрила (ПАН) и поливиниливого спирта (ПВС), основанный на минимизации энергии Гиббса реакций восстановления металлов с помощью водорода, выделяющегося при карбонизации полимеров, доказывает возможность образования металла в термообработанных полимерах в интервале 150÷700 °С [19-22].

Изучена кинетика гетерогенных химических реакций под действием ИК нагрева в нанокompозитах Cu/C . Кинетические данные рассчитывались из зависимости степени превращения α от температуры ИК нагрева для смеси $CuCl_2$ /ПАН, полученной из раствора $CuCl_2$ и ПАН в HNO_3 ($C_{HNO_3}=30$ мас.%). Кинетические кривые первого пика в области температур 330÷550 К описываются уравнением реакции первого порядка. На основании этого уравнения рассчитаны $E_a=40,04$ кДж/моль и $k_0=5,27 \cdot 10^8$ мин⁻¹. Для композита Cu/C превращения около 403 К связаны с дегидратацией $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ [14].

Установлено, что при ИК нагреве происходит образование углеродного материала с графитоподобной структурой и восстановление металла с участием водорода, выделяющегося из полимера при ИК нагреве. В композитах Cu/C на основе $CuCl_2$ или $Cu(CH_3COO)_2$ и полимера при ИК нагреве образуется углеродная матрица, а ионы металла восстанавливаются до атома Cu с образованием наночастиц Cu , подтвержденный методом РФА (рис. 4) [20].

В результате ИК нагрева композитов на основе ПАН и хлоридов Fe , Co , Cu , Ni образуются металлоуглеродные нанокompозиты, в которых наночастицы Fe_2O_3 ($5 < d < 25$ нм), Co ($10 < d < 100$ нм), Cu ($5 < d < 30$ нм) однородно распределены в структуре углеродной матрицы. Исследования с помощью методов РФА и ПЭМ показали, что в структуре композитов на основе $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и ПАН, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и ПАН после ИК нагрева при 600 и 500 °С соответственно регистрируются гало углеродной фазы и образующие наночастицы Co и Fe_2O_3 [23].

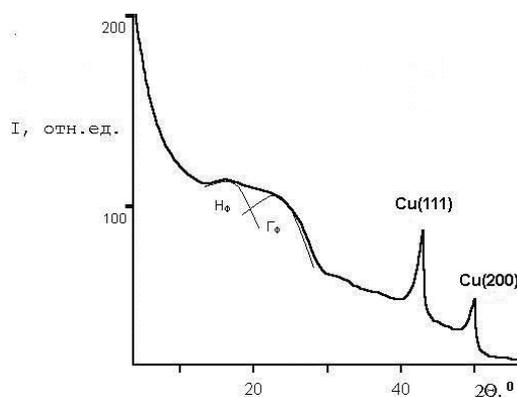
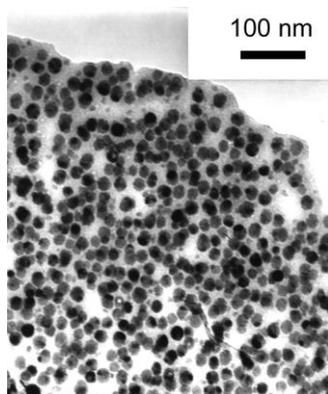


Рисунок 4. – Микрофотография, полученная с помощью метода ПЭМ (а) и спектр РФА (б) нанокompозита Cu/C , полученного при 200°С

Введение соли $NiCl_2$ в пленки ПАН приводит к снижению температуры фазовых превращений в полимере до 140 °С, связанного или с каталитическим

действием металла, или с возможностью комплексообразования металла с нитрильными группами полимера, и образованию аморфного углеродного материала [21].

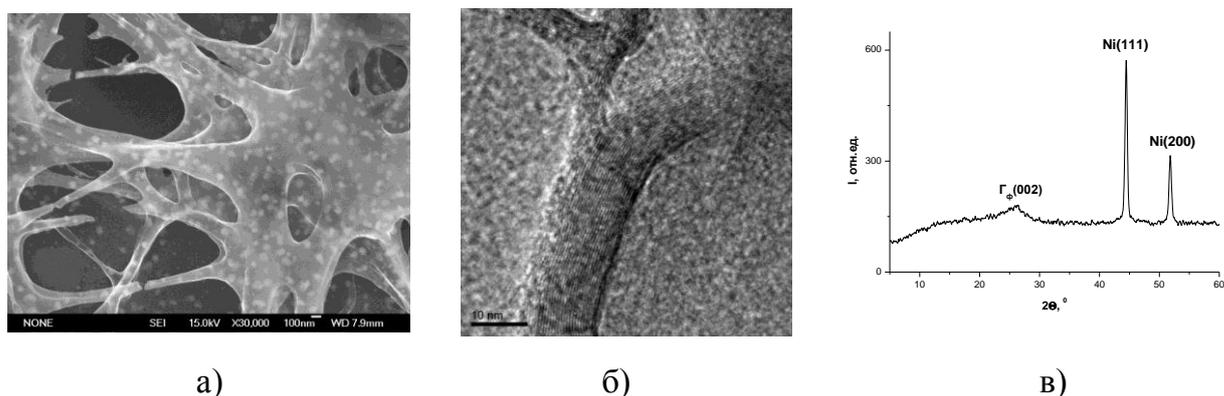


Рисунок 5. – Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) и спектр РФА (в) нанокompозита Ni/C , полученного при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

При $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ наночастицы Ni способствуют каталитической графитизации аморфного C . В результате образуется графитоподобная фаза (Γ_{ϕ}), содержащая графитовые нановолокна и нанотрубки с $d=10\div 20$ нм, модифицированные наночастицами Ni ($d=10\div 20$ нм) (рис. 5). ИК нагрев полимера сопровождается выделением газообразных углеводородов CH_4 , C_2H_4 и C_3H_6 и CO , образующихся при деструкции полимерных цепей ПАН, пиролиз которых приводит к образованию углеродных нанотрубок и нановолокон (рис. 5).

Таблица 4

Химический состав поверхности нанокompозита Cu/C

№ п/п	Состояние поверхности	Химический состав поверхности						
		C , ат. %	N , ат. %	O , ат. %	Cu , ат. %	Cl , ат. %	O/C	N/C
1	Поверхность исходная	73,1	5,1	19,2	2,1	0,5	0,26	0,07
2	после травления 2 мин	80,0	5,0	10,7	3,7	0,6	0,13	0,06
3	после травления 5 мин	82,7	4,2	7,8	4,6	0,7	0,09	0,05

ИК нагрев до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ композита Cu/C , полученного из раствора $CuCl_2$ и ПАН в HNO_3 ($C=30$ мас.%), приводит к химическим превращениям (таблица 4) и возникновению термодинамически выгодной полисопряженной системы, установленную методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

(РФЭС). В химическом составе поверхности нанокompозита Cu/C преобладают атомы C , которые образуют структуру аморфного C . Часть атомов C образует полиароматические химические структуры, имеющие меньшую длину сопряжения. По данным РФЭС в композите присутствует доля атомов углерода, принадлежащих нитрильной группе $-C\equiv N$, характерной для исходного композита. ИК-спектр подтверждает наличие нитрильной группы с полосой поглощения $\nu=2420\text{ см}^{-1}$. На поверхности часть атомов углерода связана с кислородом. Согласно энергии связи этот пик можно отнести к карбонильной группе $-C=O$, которую можно обнаружить по полосе абсорбции ($\nu=1675\text{ см}^{-1}$) на ИК-спектре.

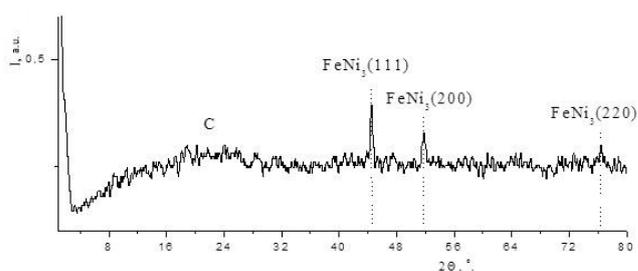
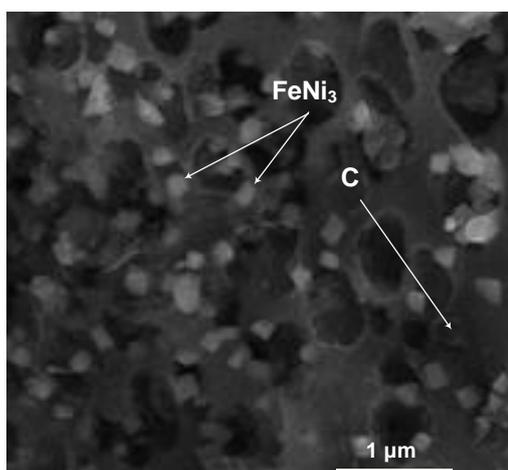
При химических превращениях активно происходят процессы окисления, выраженные в присутствии повышенного содержания кислорода (19,2 ат.%) на поверхности (таблица 4). В спектре $O1s$ выделено три пика: пик 1 – 530,6 эВ, пик 2 – 531,8 эВ и пик 3 – 533,4 эВ. Из значений энергии связи атома кислорода, связанного с углеродом одинарной и двойной связью, следует, что пик 2, вероятно, обусловлен связью $C=O$, а пик 3 – связью $C-O$ [24].

В спектре $N1s$ на поверхности выделен пик с $E_{cb}=398,7$ эВ, который соответствует N в полиафтаиридиновой структуре. Композит содержит аминогруппы ($E_{cb}=399,2$ эВ), наличие которых подтверждено полосами абсорбции (1020 см^{-1} , 1412 см^{-1} , 1682 см^{-1} , 3360 см^{-1}) на ИК-спектре. Составляющую можно отнести к атому N в нитрильной группе, которая обнаружена на ИК-спектре, как описано выше. Пик с $E_{cb}=400,2$ эВ относится к группе NO . На ИК-спектре интенсивная полоса ($\nu=1386\text{ см}^{-1}$) характерна для функциональной группы NO , которая входит в состав неорганического соединения.

ИК нагрев смесей $AlCl_3/ПАН$ и $H_3BO_3/ПАН$ до 920 и 1000 °С, соответственно, приводит к образованию нанокompозитов $Al_4C_3/AlN/C$ и BN/C . Структурные превращения происходят из-за активности функциональной группы $-C\equiv N$, которая образует комплексную химическую связь с $AlCl_3$ и H_3BO_3 . Структурирование полимера в диапазоне температур 900÷1000 °С приводит к образованию нанокompозитов $Al_4C_3/AlN/C$ и BN/C [12].

Анализ отдельных стадий механизма гетерогенных химических реакций под действием ИК нагрева в нанокompозитах Cu/C выявил, что начальная стадия связана с подвижностью водородного атома у третичного углерода, которая облегчает миграцию водорода к нитрильной группе с образованием метилениминной группы, образующей водородную связь с нитрильной группой. Возникающая водородная связь способствует образованию цикла, сопровождающемуся миграцией атома водорода вдоль образующейся системы сопряженных связей $C=N$. При увеличении длительности облучения при 200 °С происходит выделение H_2 в результате реакции дегидрирования основной цепи с образованием сопряженных связей $C=C$. Наблюдаются значительные изменения в структуре полимера, уменьшаются и исчезают кристаллическая и аморфная фазы структуры ПАН, и одновременно образуется аморфный углеродный материал (УМ). Введение $Cu(OOCCN_3)_2 \cdot H_2O$ в ПАН приводит к снижению температуры фазовых превращений в полимере и образованию аморфного углеродного материала, которое связано как с каталитическим действием металла, так и с возможностью комплексообразования металла с нитрильными

группами полимера, так как образование комплекса уменьшает и внутри- и межмолекулярные дипольные взаимодействия нитрильных групп полимера, таким образом, обеспечивая возрастание подвижности макромолекул в течение ИК нагрева. При нагревании $Cu(OH)_2$ разлагается на CuO и H_2O . В результате реакции гидролиза и термической обработки раствор $Cu(OOCCCH_3)_2 \cdot H_2O$ /ПАН/ДМФА превращается в гетерогенную твердофазную систему $Cu(OOCCCH_3)_2 \cdot H_2O/CuO/УМ$. Согласно термодинамическим расчетам и экспериментальным данным рентгенофазового анализа, масс-спектрометрии при термической обработке рассматриваемой гетерогенной системы $Cu(OOCCCH_3)_2 \cdot H_2O/CuO/УМ$ происходит образование наночастиц Cu [16, 19, 26].



(а)

(б)

Рисунок 6. – Наноккомпозит $FeNi_3/C$, синтезированный при $500\text{ }^\circ\text{C}$ с помощью ИК-нагрева: а) фотография СЭМ; б) спектр РФА

Разработан способ получения композита на основе наночастиц $FeNi_3$ в углеродном материале из системы $FeCl_3 \cdot 6H_2O/NiCl_2 \cdot 6H_2O$ /полиакрилонитрил (ПАН) при ИК-нагреве. С помощью термодинамического расчета подтверждена возможность восстановления Fe и Ni из их хлоридов с помощью H_2 , выделяющегося из полимера, при температуре выше $300\text{ }^\circ\text{C}$. Методами рентгенофазового анализа (РФА) и фотографий сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено образование наночастиц $FeNi_3$ с размером приблизительно от 10 до 60 нм (рис. 6) [26, 27].

Физико-химические свойства металлоуглеродных наноккомпозитов и углеродного нанокристаллического материала на основе полиакрилонитрила, поливинилового спирта и соединений Fe , Co , Cu , Ni , Ag , Cd , Si , B , Al

Исследованы электрофизические свойства углеродного нанокристаллического материала (УНМ) на основе полиакрилонитрила (ПАН). При повышении температуры ИК нагрева от 600 до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ удельная электропроводность углеродного УНМ на основе ПАН возрастает от 10^{-2} до $2 \cdot 10^2$ См/см. Ускоряющий эффект ИК-излучения на превращения в ПАН по

сравнению с конвективным нагревом, связанный с воздействием ИК-излучения на колебательную энергию связей макромолекулы полимера, позволяет повысить скорость химических превращений и сократить время обработки. С увеличением продолжительности ИК нагрева происходит увеличение удельной электропроводности УНМ [28].

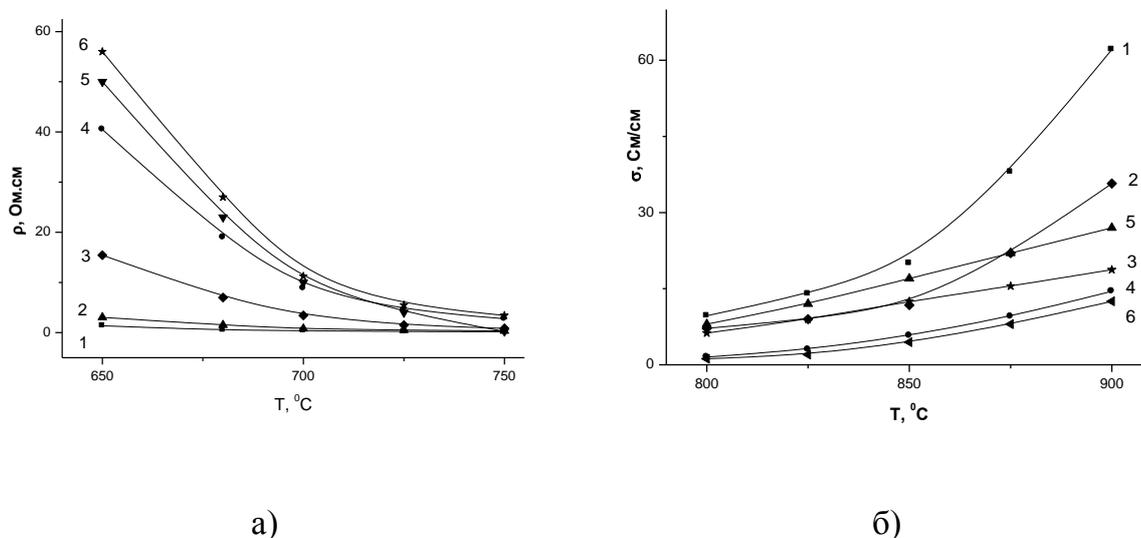


Рисунок 7. – Зависимость удельных сопротивления (а) и электропроводности нанокompозитов Ag/C (1), Cu/C (2), Co/C (3), Fe/C (4), Ni/C (5) и УНМ (6) от температуры получения при $C_{Me}=10$ мас.%

Исследование электрофизических свойств нанокompозитов Cu/C , Fe/C , Co/C , Ni/C , Ag/C показало, что введение Ag , Cu , Co , Ni , Fe в углеродный материал уменьшает удельное сопротивление нанокompозита (рис. 7), так как наночастицы металла, располагаясь между электропроводящими областями полисопряженных систем углеродного материала, содержащими делокализованные π -электроны, понижают энергетические барьеры для передачи электронов. Возрастание электропроводности металлоуглеродных нанокompозитов в ряду $Fe/C \rightarrow Co/C \rightarrow Cu/C \rightarrow Ag/C$ при $650^\circ C$ объясняется тем, что наночастицы металлов восстанавливаются продуктами деструкции полимеров согласно их значениям химического сродства к электрону (рис. 7). Существенный вклад в электропроводность нанокompозита вносит проводимость углеродной матрицы, которая подвергается активной каталитической графитизации в присутствии наночастиц Ni , Co и Fe (рис. 7) [29].

Удельная электропроводность металлоуглеродных нанокompозитов увеличивается с ростом температуры ИК нагрева, которая связана с процессами карбонизации, способствующими совершенствованию структуры углеродной матрицы и росту кристаллитов графитоподобной фазы.

Таким образом, сочетанием разных параметров процесса (температура, продолжительность процесса, газовая атмосфера в реакторе и исходная концентрация металла) можно создавать металлоуглеродные нанокompозиты с необходимыми электрофизическими свойствами.

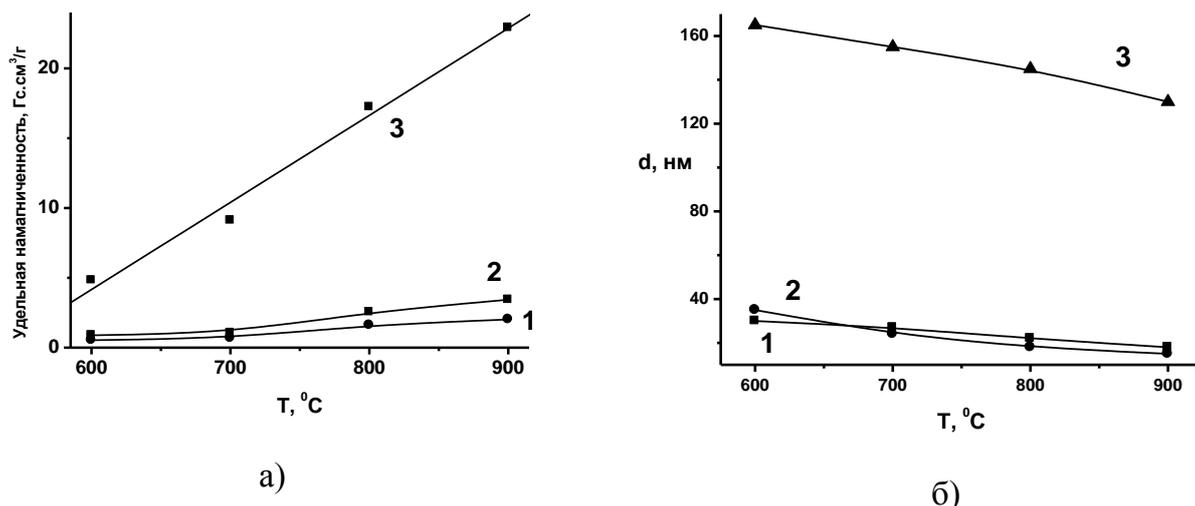


Рисунок 8. – Зависимость удельной намагниченности нанокompозитов *Ni* (20 мас.%)/*C* (1), (3); *Co*(20 мас.%)/*C* (2) от температуры получения при разной времени выдержки при конечной температуре ИК нагрева, мин: 1 и 2 – 1; 3 – 60 (а); зависимость размера наночастиц (*d*) *Ni* и *Co* в нанокompозитах *Ni*(20 мас.%)/*C* (1), (3); *Co*(20 мас.%)/*C* (2) от температуры получения при разной времени выдержки при конечной температуре ИК нагрева, мин: 1 и 2 – 1; 3 – 60 (б)

Магнитные свойства нанокompозитов *Fe/C*, *Co/C*, *Ni/C* измеряли в магнитном поле напряженностью 5,6 кЭ с использованием микровеберметра Ф-191. Установлено, что удельная намагниченность нанокompозитов *Fe/C*, *Co/C*, *Ni/C* возрастает с ростом температуры получения, удлинением времени выдержки при конечной температуре ИК нагрева и ростом концентрации металла (рис. 8, а) [30].

Исследованы оптические свойства пленок нанокompозита *CdS*/полиакрилонитрил на кварцевых пластинах в качестве подложек. Установлено, что спектр в УФ и видимой областях нанокompозита *CdS*/ПАН имеет максимальное поглощение при $\lambda=391,85$ нм, которое обусловлено электронно-дырочной рекомбинацией в *CdS*. В спектре фотолюминесценции композита с наночастицами *CdS* и порошка *CdS* ($d=100$ мкм) при возбуждающем излучении с $\lambda=382$ нм присутствуют полосы вторичного излучения с λ , равными 568,34 и 575,77 нм.

Для оценки биологической совместимости углеродных наноматериалов с клетками млекопитающих были взяты фибробласты китайского хомячка линии V-79, предоставленных ЛРБ ОИЯИ г. Дубна. В результате проведенных экспериментов не было обнаружено выраженного токсического воздействия УНМ на фибробласты китайского хомячка [22].

Применение новых металлоуглеродных нанокompозитов и углеродного нанокристаллического материала

Для изготовления электродов на основе углеродного нанокристаллического материала для измерения *pH* раствора в качестве исходного полимера был выбран полиакрилонитрил (ПАН). Впервые

обнаружена зависимость электрохимического потенциала УНМ от pH среды. Тангенс угла наклона зависимости электрохимического потенциала от pH в кислой и щелочной областях составляет 58 и 20 мВ/ pH , соответственно. Следует отметить, что аппроксимационные прямые зависимости электродного потенциала УНМ от pH пересекаются приблизительно при pH 7, и электродный потенциал не изменяется в течение времени выдержки электрода в электролите. Для графита и стеклоуглерода зависимость от pH не наблюдается из-за их индифферентных свойств к электролиту [28].

Применен нанокompозит Ag/полиакрилонитрил для низкотемпературного соединения диодных, триодных структур с молибденовыми термокомпенсаторами при изготовлении силовых полупроводниковых приборов. Для пайки обычно используют серебро, которое не окисляется, существенно дешевле золота или палладия и имеет лучшую тепло- и электропроводность. Стойкость серебра к термоциклированию намного выше, чем у стандартных припоев. Основным препятствием для широкого применения серебряных припоев является высокая температура перехода в жидкое состояние (>600 °C), не позволяющая использовать обычные технологии соединения. Получен композит полиакрилонитрила (ПАН) с наночастицами Ag для осуществления процесса низкотемпературного соединения при изготовлении электронных устройств.

Соединение производилось при 100 °C под давлением 1 кг/мм², и были получены структуры *Mo*-(Ag/Полимер)-*Mo*, *Si*-(Ag/Полимер)-*Mo*. Для сравнения изготовлены при 500 °C структуры *Mo*-(Ag-фольга)-*Mo*, *Si*-(Ag-фольга)-*Mo* с использованием фольги Ag толщиной 50 мкм. Полученные образцы были исследованы с помощью рентгеновского микротомографа ВТ-50. Установлено, что пленка Ag/ПАН приводит к получению сплошной однородной пленки Ag. Во Всероссийском электротехническом институте пленки нанокompозита Ag/ПАН были использованы в многочисленных экспериментах по соединению чипов диодных, триодных структур с молибденовыми термокомпенсаторами. Результаты показали перспективность промышленного применения разработанного нанокompозита для изготовления силовых полупроводниковых приборов и модулей на их основе [31].

При нагревании нанокompозита *Cu*/*C* с размером наночастиц *Cu* около 30 нм в масс-спектре его летучих продуктов обнаружены пики ионов с m/z 91 и 93, которые соответствуют пикам молекулярного иона *CuCO*. Синтезированный летучий карбонил меди можно использовать для низкотемпературного получения чистой меди.

Изготовлены сенсоры на основе углеродного нанокристаллического материала (УНМ). Были проведены исследования газочувствительности пленки УНМ на присутствие *CO*₂ в газовой атмосфере, используя эффект допирования полимеров с полупроводниковыми свойствами. В присутствии *CO*₂ сопротивление УНМ увеличивается.

Актуальной проблемой в настоящее время является разработка нанокompозита *FeNi*₃/*C*, свойства которого могут варьироваться в широких пределах, представляющего эффективную гетерогенную радиопоглощающую среду, перспективную в результате постоянного увеличения интенсивности техногенных электромагнитных излучений. Эти излучения приводят к повышению требований экологической защиты человека и информации, а также

электромагнитной совместимости радиоэлектронных средств в широком диапазоне частот. Для создания эффективных электромагнитных (ЭМ) экранов (эффективность экранирования более 20 дБ) разработаны материалы нового поколения на основе нанокompозита $FeNi_3/C$, которые обладают высокоэффективным экранированием электромагнитных (ЭМ) излучений в широком диапазоне частот, малым удельным весом, высокими прочностью, термостойкостью и устойчивостью к климатическим воздействиям и агрессивным средам [27].

Выводы

На основе математического моделирования кинетики гетерогенных реакций и анализа экспериментальных данных разработаны научно обоснованные основы технологии получения углеродного нанокристаллического материала и металло- и полупроводниковоуглеродных нанокompозитов Cu/C , Fe/C , Co/C , Ni/C , Ag/C , Si_3N_4/C , BN/C , CdS/C , Al_4C_3/C , AlN/C , $FeNi_3/C$ на основе полиакрилонитрила, поливинилового спирта, полиэтилентерефталата и соединений Fe , Co , Cu , Ag , Si , Ni , Cd , B , Al .

Анализ исследованных зависимостей электрофизических свойств углеродного нанокристаллического материала и нанокompозитов Cu/C , Fe/C , Co/C , Ni/C , Ag/C от условий ИК нагрева позволил установить, что с повышением температуры ИК нагрева от 600 до 900 °С увеличивается удельная электропроводность углеродного нанокристаллического материала от 0,1 до 100 См/см из-за увеличения содержания графитоподобной фазы. Введение наночастиц металлов в углеродный материал уменьшает удельное сопротивление нанокompозита по сравнению с углеродным нанокристаллическим материалом, так как наночастицы металла понижают барьеры для передачи электронов между электропроводящими областями углеродного материала. Выявленные закономерности позволяют контролировать удельную электропроводность углеродного нанокристаллического материала, проявляющие сенсорные свойства на присутствие CO_2 , а также оптимизировать технологические параметры процесса получения металлоуглеродных нанокompозитов и углеродного нанокристаллического материала.

Литература

1. Л.В. Кожитов, В.Г. Косушкин, В.В. Крапухин, Ю.Н. Пархоменко. "Технология материалов микро- и нанoeлектроники". М.: МИСиС. 2006 г. 544 с.
2. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М. Бином. 2006. 293 с.
3. Губин С.П. Химия кластеров. М., 1987. 262 с.
4. А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. Наночастицы металлов в полимерах. М.. 2000. 356 с.
5. Ю.Д. Третьяков. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. 2003. Т.72. С.731.
6. Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2009. Т.78. С.867.

7. Б.Г. Киселев, Л.В. Кожитов, В.В. Козлов, М.В. Пономарев. Технико-экономическое обоснование рыночной стоимости технологии производства металлоуглеродных нанокompозитов. // Цветные металлы. 2010. №3. С.15-20.

8. Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костишин В.Г., Морченко А.Т., Муратов Д.Г., Корсаков А.А., Нуриев А.В., Посканный С.П., Федин А.А. Металлополимерные нанокompозиты на основе ПВХ и ПАН, полученные восстановлением солей 3d-металлов в гидразине // VII Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ – НБИК 2009. Тезисы докладов. – М.: ИК РАН-РНЦ КИ, 2009. – С.198.

9. Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костишин В.Г., Морченко А.Т., Муратов Д.Г., Корсаков А.А. О синтезе и свойствах композитов на основе полимера (полиакрилонитрил и поливиниловый спирт) и наночастиц Fe // Труды IX Международной научной конференции «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии». – Кисловодск-Ставрополь: СевКавГТУ, 2009. – С. 263-265.

10. Kozhitov L.V., Kozlov V.V., Kostishyn V.G., Morchenko A.T., Muratov D.G. The effective method based on IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multifunctional metal-polymer nanocomposites // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2009. V. 5. 012021 (9 pp.) doi: 10.1088/1757-899X/5/1/012021012021.

11. Земцов Л.М., Карпачева Г.П. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения // ВМС. А. 1994. № 36. С. 919.

12. Козлов В.В., Кожитов Л.В. // Труды VII Межд. российско-казахстанско-японской науч. конф. «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – Волгоград, 2009. – С. 293-302.

13. Багдасарова К.А., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. и др. // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 4. С. 718-722.

14. В.В. Козлов, И.Г. Горичев, В.С. Петров, Ю.А. Лайнер. // Химическая технология. 2008. Т.9. №11. С. 556.

15. В.М. Новоторцев, В.В. Козлов, Ю.М. Королев, Л.В. Кожитов, Г.П. Карпачева. Новый функциональный материал на основе углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами меди // Координационная химия. 2010. Т.36. №5. С.366-369.

16. В.М. Новоторцев, В.В. Козлов, Р.С. Борисов, Ю.М. Королев, Г.П. Карпачева, Л.В. Кожитов. Образование летучего карбонила меди при получении медных наночастиц в гетерогенной системе гидрат ацетата меди – полиакрилонитрил под действием ИК-излучения // Журнал неорганической химии. 2010. Т.55. №5. С.808-811.

17. Л.В. Кожитов, В.В. Крапухин, Г.П. Карпачева, С.А. Павлов, В.В. Козлов. Нанотехнология на основе металлоуглеродных нанокompозитов и углеродных нанокристаллических материалов – шаг в будущее электроники // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2005. №3. С.64-67.

18. В.В. Козлов, Л.В. Кожитов, В.В. Крапухин, И.В. Запороцкова, О.А. Давлетова, Д.Г. Муратов. Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2008. №1. С.59-64.

19. В.М. Новоторцев, В.В. Козлов, Ю.М. Королев, Г.П. Карпачева, Л.В. Кожитов. Образование наночастиц нового метастабильного соединения меди в гетерогенной системе гидрат ацетата меди/полиакрилонитрил. // Журнал неорганической химии. 2008. Т.53. №7. С.1087-1089.

20. Кожитов Л.В., Крапухин В.В., Козлов В.В., Карпачева Г.П. Способ получения термостабильного нанокompозита Cu/Полиакрилонитрил. Патент на изобретение №2330864. Приоритет изобретения 28.02.2007. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 10 августа 2008 г.

21. Козлов В.В., Кожитов Л.В., Кожина Е.В. // Труды VII Межд. российско-казахстанско-японской науч. конф. «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – Волгоград, 2009. – С. 312-318.

22. Островский Н.В., Рзянина А.В., Скрипаль А.В., Усанов Д.А., Козлов В.В. Оценка биологической совместимости углеродных наноструктур с клетками фибробластов китайского хомячка линии V-79 // Нано- и микросистемная техника. 2008. №6. С.57 – 59.

23. В.В. Козлов. Разработка основ технологии новых металлоуглеродных нанокompозитов и углеродного нанокристаллического материала под действием ИК нагрева полимеров. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. М.: НИТУ “МИСиС”. 2009. 308 с.

24. В.В. Козлов, Л.В. Кожитов, В.В. Крапухин, Г.П. Карпачева, Е.А. Скрылева. Перспективные свойства нанокompозита Cu/C, полученного с помощью технологии ИК-отжига. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2006. №4. С.43-46.

25. В.М. Новоторцев, В.В. Козлов, Ю.М. Королев, Л.В. Кожитов, Г.П. Карпачева. Новый функциональный материал на основе углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами меди // Координационная химия. 2010. Т.36. №5. С.366-369.

26. Л.В. Кожитов, А.В. Костикова, В.В. Козлов, В.И. Хурса. Синтез нанокompозита $FeNi_3/C$ из системы $FeCl_3 \cdot 6H_2O/NiCl_2 \cdot 6H_2O$ /полиакрилонитрил при помощи ИК-нагрева // Материалы электронной техники. 2011. №3. С.25.

27. Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В. Способ получения нанокompозита $FeNi_3$ /пиролизованный полиакрилонитрил. Патентная заявка №2011123750. 14.06.2011.

28. Козлов В.В., Кожитов Л.В., Крапухин В.В. Способ получения углеродного нанокристаллического материала, чувствительного к pH среды. Патент на изобретение №2353572. Приоритет изобретения 28.12.2007. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 27 апреля 2009 г.

29. Л.В. Кожитов, А.В. Попкова, В.В. Козлов. Синтез и свойства многофункциональных металлополимерных нанокompозитов и углеродного нанокристаллического материала. / Труды VIII Международной конференции “Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для

материаловедения и наноматериалов”. Алматы. 9-10 июня 2011 г.; Курск, 2011. С.116-133.

30. В.В. Козлов, Л.В. Кожитов. О синтезе металлоуглеродных нанокomпозитов под действием ИК нагрева полимеров. / “Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии”. X Юбилейная Международная научная конференция. 17-22 октября 2010 г. г. Ставрополь. Ставрополь: СевКавГТУ. 2010. С.314-316.

31. Л.В. Кожитов, А.В. Козлов, В.В. Козлов. Свойства термообработанного полиакрилонитрила и его композита с наночастицами Ag // Материалы электронной техники. 2011. №1. С.37.

PERSPECTIVE METAL-CARBON NANOCOMPOSITES AND CARBON NANOCRYSTALLINE MATERIAL OBTAINED UNDER THE IR-HEATING OF POLYMERS

Kozhitov L.V.¹, Kostikova A.V.¹, Kozlov V.V.²

¹National University of Science and Technology "MISIS"
4, Leninskii pr., Moscow, 117936, Russia, e-mail: kozitov@misis.ru

²A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS
29, Leninskii pr., Moscow, 119912, Russia

The theoretical and experimental basis of technology for obtaining nanocomposites *Cu/C*, *Fe/C*, *Co/C*, *Ni/C*, *Ag/C*, *Si₃N₄/C*, *BN/C*, *CdS/C*, *Al₄C₃/C*, *AlN/C*, and *FeNi₃/C* and carbon nanocrystalline material based on polyacrylonitrile, polyvinyl alcohol, and polyethylene terephthalate are developed; their physical and chemical properties are studied; nanomaterial applications for pH electrodes, sensors, light diodes, catalysts, absorbing screens, spintronics materials and for connecting electronic device elements are suggested.

NOVEL SCINTILLATOR DEVELOPMENT; SOLID STATE CHEMISTRY, OPTICAL PROPERTY, RADIATION RESPONSE AND PRACTICAL APPLICATION

Yoshikawa A.^{1,5}, Yanagida T.⁵, Yokota Y.¹, Kurosawa S.¹, Kamada K.², Kawaguchi N.^{1,3}, Fukuda K.^{1,3} and Nikl M.⁴*

¹IMR, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

²Materials Research Laboratory, Furukawa Co. Ltd., 1-25-13, Tsukuba, 305-0856, Japan

³R&D center, Tokuyama Corporation Shibuya 3-chome, Shibuya-ku, Tokyo 150-8383 Japan

⁴Institute of Physics AS CR, Cukrovarnicka 10, 162 53 Prague, Czech Republic

⁵NICHe, Tohoku University 6-6-10 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan

* corresponding author: yoshikawa@imr.tohoku.ac.jp

Single crystal scintillator materials are widely used for detection of high-energy photons and particles. There is continuous demand for new scintillator materials with

higher performance because of increasing number of medical, industrial, security and other applications.

In the case of modern scintillators for gamma-ray or X-ray, the high light output, good energy resolution, high effective atomic number, fast scintillation response, chemical stability and capability of bulk crystal growth are very important parameters. Up to now, NaI , CsI , $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO), $Ce:Lu_2SiO_5$ ($Ce:LSO$), $Ce:Gd_2SiO_5$ ($Ce:GSO$) are widely used. Recently, Ce^{3+} is recognized as most promising emission center for scintillator, as it gives intense emission and fast decay time. $Ce:LaBr_3$ is proposed and interested in its high light yield, fast response and high energy resolution. Scintillator development for gamma-ray or X-ray, even though it contains Lu (high Zeff), $Lu_3Al_5O_{12}$ ($LuAG$) is not used as host lattice. The Ce -doped $Lu_3Al_5O_{12}$ ($LuAG:Ce$) single crystal is the high density analogue of the well known $YAG:Ce$ scintillator. However, $LuAG:Ce$ was evaluated as a non-prospective scintillation material in the comparison with the high density aluminum perovskite ($LuAP:Ce$) in 1995 and has not been further studied in the 90's of last century. This situation is pity from our point of view. Therefore, we have carried out systematical study of $LuAG$ host as scintillator for gamma-ray or X-ray. Recently, we got interesting result on this study.

Neutron detection is an essential aspect of interdiction of radiological threats for national security purposes, since plutonium, a material used for nuclear weapons, is a significant source of fission neutrons. The current demand for 3He in commonly deployed neutron detectors and other systems has created an imminent shortage of 3He due to its limited natural resources. Therefore, an alternative technological solution for neutron detection is required in the very near future [6]. Neutron detector is used not only for security purposes but also in scientific research, e.g. neutron diffraction to investigate the positioning of light elements in the crystal structure. This is also nowadays topic, as the Li based fuel cell becomes highly important. So far, five technologies; boron trifluoride (BF_3) filled proportional detectors, boron-lined proportional detectors, scintillating glass fiber detectors, scintillator coated wavelength-shifting fiber detectors; and 6Li based or ^{10}B based bulk neutron scintillators, are proposed as the alternative candidates. In order to realize the simple system for neutron detection, BF_3 and bulk neutron scintillators are the most promising candidates. Taking into the toxicity of BF_3 gas, highly efficient neutron scintillators as well as the bulk crystal growth technologies have to be developed.

Based on the above mentioned background and our recent results, I will review three topics: (i) $Pr^{3+}: Lu_3Al_5O_{12}$ ($LuAG$) for gamma-ray scintillator and Positron Emission Mammography system, which employ $Pr:LuAG$, (ii) $Ce^{3+}: Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$ ($GAGG$) for gamma-ray scintillator and survey meter, which employ $Ce:GAGG$, (iii) $Ce^{3+}: ^6LiCaAlF_6$ ($Ce: ^6LiCAF$) and $Eu^{2+}: ^6LiCaAlF_6$ ($Eu: ^6LiCAF$) for neutron scintillator.

$Pr^{3+}:LuAG$ is interested as Pr^{3+} $5d-4f$ transition gives faster decay time than that of Ce^{3+} $5d-4f$ transition. Among several candidate

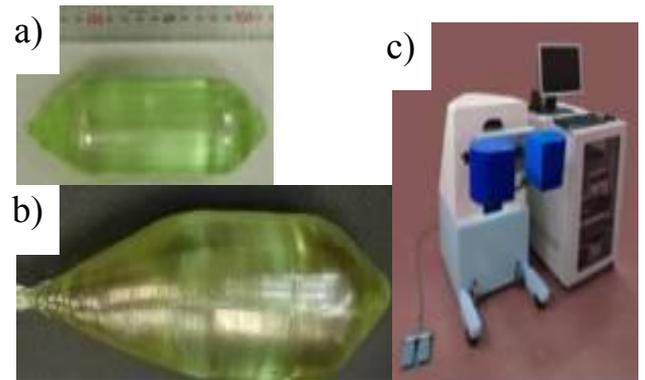


Fig.1 (a) 2inch and (b) 4inch $Pr: LuAG$.single crystal (c) PEM system using $Pr:LuAG$

hosts, *Pr:LuAG* is found to be the best performance (Fig.1). Bulk crystal growth, basic scintillation properties, 2 dimensional gamma-ray imaging and Positron Emission Mammography (PEM) will be demonstrated.

Ce:GAGG is originally studied as transparent ceramics form. Many attempts have been done to grow single crystal from the melt. However, no one succeeded before we have tried with solid state chemistry point of view. When we see the pseudo-binary phase diagram between Gd_2O_3 and Al_2O_3 , perovskite phase is initial phase. Therefore, without enough amount of *Ga* in the host lattice, garnet phase can not be grown from the melt. After the solid state chemistry consideration, *Ce:GAGG* single crystal is grown from the melt. This is newly proposed scintillator, which has light yield of 50,000 ph/MeV. This value is twice higher than that of *Pr:LuAG* and much higher than that of *Ce:LYSO* (35,000 MeV) or *Ce:LaBr₃* (40,000 MeV). 2inch bulk crystal growth technology is now established and survey meter using *Ce:GAGG* is now on the market (Fig.2).

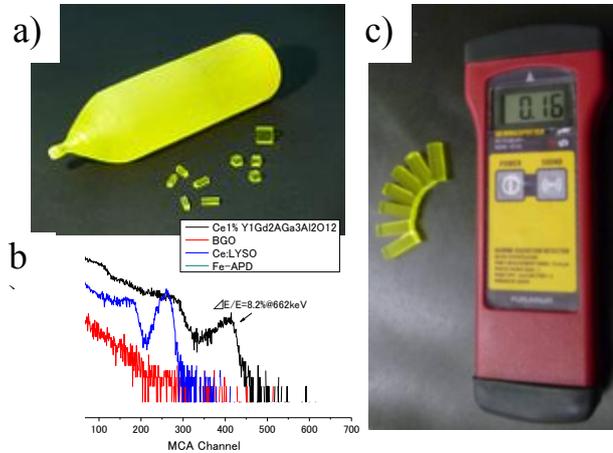


Fig.2 (a) 2inch *Ce:GAGG*.single crystal (b) Pulse height spectra of BGO, LYSO and GAGG (c) Survey meter using GAGG.

Due to the international situation, homeland security, such as illicit traffic of explosives, drugs, nuclear materials, etc., becomes one of the important R&D topics. Therefore, *Ce* and *Eu* doped *LiCAF* are interested (Fig.3). Especially, when substitution of ^3He is seriously considered, discrimination ability of gamma-ray from alpha-ray is important. Bulk crystal growth, basic scintillation properties and 2 dimensional neutron imaging will be demonstrated.

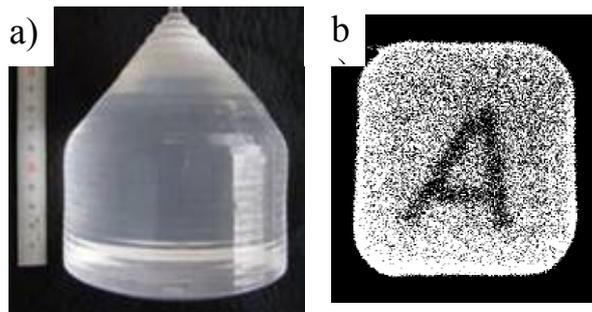


Fig.3 (a) *Ce:LiCAF* 4inch. (b) Neutron image.

INTRODUCTION OF OXIDE'S CRYSTAL BUSINESS FOR VARIETY OF OPTICAL APPLICATIONS

Yasunori Furukawa

OXIDE Corporation, 1747-1 Mukawa, Hokuto, Yamanashi, Japan
Tel: +81-551-26-0022, Fax: +81-551-26-0033, e-mail: furukawa@opt-oxide.com

Oxide Corporation was established in 2000 as the first spinoff venture company from National Institute for Material Science to introduce stoichiometric $LiNbO_3/LiTaO_3$ crystals and Double Crucible Czochralski (DCCZ) technology to the industrial market. Oxide has succeeded to commercialize stoichiometric $LiNbO_3/LiTaO_3$ crystals as the substrate for QPM nonlinear devices which enable

high power infrared lasers, green lasers, and UV lasers. Those are used for laser sensing, display, material processing and biomedical applications. Oxide developed DCCZ technology as a unique commercial growth method which enable precise control of composition of non-congruent materials, and applied this technology for *Nd:YVO₄*, *Nd:YAG*, and *Ce:LSO* crystals. In the past ten years after establishment, Oxide introduced crystal growth technology FZ, Vertical BZ, CZ, EFG, TSSG, KY as well as DCCZ, and grew more than 10 different types of oxide single crystals such as *LN*, *LT*, *YVO₄*, *TiO₂*, *LBO*, *YAG*, *LGT*, *STO*, *LSO*, *LYSO*, *BGO*, *BSO*, *KT*, *KTN*, *CLBO*, *BBO*, Sapphire, etc.

In this report, we will discuss Oxide growth activity and business of oxide single crystals.

COLD FUSION CONTINUES

Tsyganov E.N.¹, Dabagov S.B.², Bavizhev M.D.³

¹University of Texas Southwestern Medical Center at Dallas, Texas, USA

²Lebedev Physical Institute, Russia

³North–Caucasus State Technical University, Russia

Abstract

Accelerator experiments on fusion show a significant increase in the probability of interaction when target nuclei are imbedded in a conducting crystal. These experiments open a good perspective on the problem of so-called cold DD nuclear fusion. Here this approach is applied to another fusion processes, and some possible drawbacks are discussed.

1. Introduction

Experiments of M. Fleischmann and S. Pons [1], performed more than 20 years ago and initially claimed by the authors as discovery of a “cold nuclear fusion” process, opened quite an era of follow-on studies. Most of the immediate followers were not able to confirm the results of [1], and the scientific community quickly came to the conclusion that these results were erroneous. However, several groups continued their research in this direction, gradually improving their experimental technique and measurement precision. The most impressive results described for DD fusion were in [2] and [3]. Despite definite progress in these experiments, due to the absence of a clear theoretical explanation of the phenomenon and its obvious contradiction with standard nuclear physics, the common opinion in the physics community that these results were erroneous did not change.

The situation has changed now that an understanding has developed that the curious behavior of fusion processes which take place if the target nucleus is imbedded in a conducting crystal [4, 5] is able to explain almost everything in cold fusion physics. This was shown in papers [6, 7]. The only hypothesis remaining in these explanations is that the decay time of an excited compound nucleus is dependent upon the energy of the excitation, which does not contradict any fundamental principles. In fact, this hypothesis could be considered to be proven by the experimental evidence

that nuclear products are essential absence in cold DD fusion, with the exception of stable ^4He nuclei.

We claim that the nuclear physics of very low energy nuclear excitation has certain peculiarities and must be treated with special precaution. The dependence of the decay time of a compound nucleus on the energy of the excitation should definitely be taken into account. But this may not be the only peculiarity of very low energy excitation processes. In this connection it is important to consider the situation with the so-called Andrea Rossi *E-cat* set-up.

2. Andrea Rossi power plant demonstrations

Over the past several months, there has been an active discussion in the media and on the Internet about the so-called cold fusion plant of Italian engineer Andrea Rossi [8]. Some parameters of the installation, or the equivalent parameters, are available on the DEFKALION website [9].

Andrea Rossi and his colleague Sergio Focardi demonstrated at the University of Bologna (Italy) on October 28, 2011 the capability of the power plant to continuously produce heat for about 5 hours. Fig. 1 is a graph of water temperature measured at the inlet and outlet of the installation at this demonstration. Based on this graph and the water flow rate the estimated thermal power of the plant was found to be about 0.5 MW.

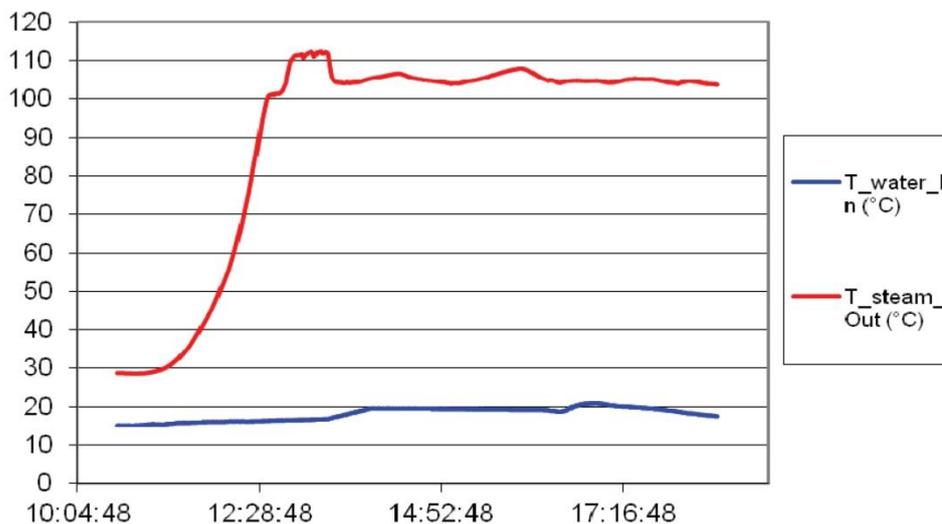


Fig. 1. Temperature chart of the Rossi set-up test in October 2011 [8]

After the demonstration of October 2011, this plant was sold to an unidentified customer, presumably a representative of the U.S. Department of Defense. The plant was assembled from 50 separate modules, each of which can be used in stand-alone mode. At present, Rossi has concentrated his work in the United States, where he owns the Leonardo Corporation.

Andrea Rossi secured a patent for his installation in Italy, although it is not very clear what legally indicates the presence of such a patent. Rossi has not been successful yet in securing a pan-European patent or a U.S. patent for his invention, because he refuses to disclose some of the technical details of his installation. This is

particularly true for the description of the so-called catalyst which is used in the reactor chamber.

Rossi's plant is a significantly modified set-up of the Bologna University and the University of Siena installation. Results of studies conducted with that installation were published in 1998 in *Il Nuovo Cimento* [10]. The authors of that article believed that hydrogen gas interacted with a nickel rod resulting in the release of heat in excess of what could be explained by chemical reactions in the setting. This work was largely ignored by the scientific community because of the rather small amount of heat produced.

Andrea Rossi improved the installation of Bologna and Siena universities, by replacing the nickel rod with microcrystalline nickel powder and by mixing the powder with an unnamed catalyst. In our opinion, this catalyst could be platinum micro-crystals [6, 7]. Rossi has done a great job of optimizing the methods for implantation of nickel atoms in the micro crystals of the catalyst using high-temperature diffusion and microwave radiation.

Theoretically, it is very difficult to quantify the heat release in the Rossi "reactor", as many parameters of the process remains unknown. In the framework of the cold fusion process described in [6, 7], we believe that the Rossi's work is of great interest and deserves close attention. We are quite convinced that the results of heat release measurements are correct, though, some additional problems of this very low energy nuclear physics, probably, need to be resolved.

From the representation in Fig. 2, you can get an idea of processes similar to those which are at work in the Rossi installation. We see a sharp increase in the probability of $H+{}^7\text{Li}$ fusion in the case when ${}^7\text{Li}$ is implanted in a palladium crystal.

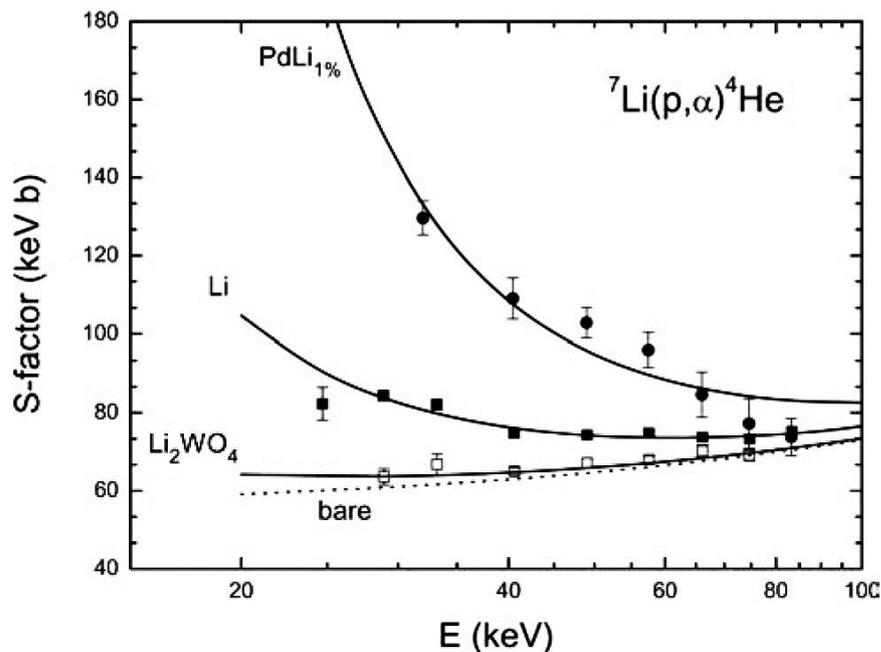


Fig. 2. The dependence of the astrophysical factor for $H+{}^7\text{Li}$ fusion reaction for different placement of the target – insulator, lithium metal, and lithium embedded in a crystal of palladium. The data are taken from [11]

We believe that the same effect is at work in Rossi's case, where he has implanted nickel and hydrogen atoms in the crystalline cell of his catalyst. Hydrogen diffuses into the crystalline cell of the catalyst under a pressure of about 20 to 40 bars.

Fig. 3 shows schematically the possible cold fusion processes for the cases of D+D (a), H+Li (b), H+Ni (c) when fusion partners meet in the same cell of the host crystal. It is seen that the basic processes of penetration through the Coulomb barrier and the formation of the compound nucleus in all these cases are identical. Process (a) was carried out in experiments by McKubre et al. [2] and Arata et al. [3], and process (c) was carried out in the installation of Rossi [8]. The physical nature of the increase in cross-section of the elements' fusion in the case when this process occurs in the crystal lattice of a conductor has not yet been elucidated fully. This phenomenon is caused by the anisotropy of the electric fields in the crystal lattice and by the excess of free conduction electrons. Under these circumstances, the process of excitation and deformation of the electron shells of the impurity atoms becomes possible, resulting in the convergence of these atoms at a distance considerably smaller than the free atom sizes. This process is chemical in nature (catalytic) with little expenditure of energy. When two nuclei of deuterium (or other contamination nuclei) occupy the same crystalline cell, the thickness of the Coulomb barrier between them decreases, and the probability of penetration through the barrier rises dramatically.

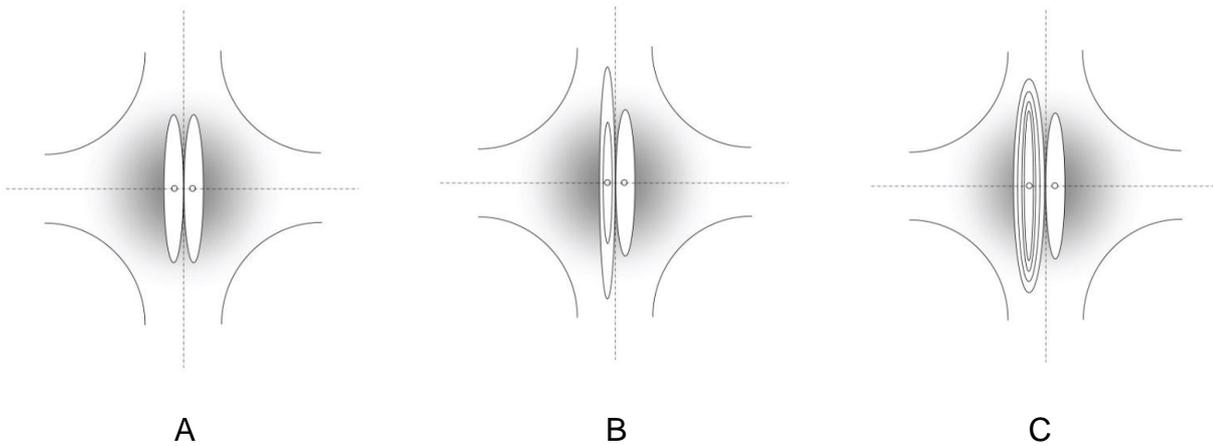


Fig. 3. Schemes of the cold fusion process for the cases of D+D (a), H+Li (b) and H+Ni (c). The shaded region is a zone of free conduction electrons

3. Nuclear physics in a compound nucleus at low excitation energy

Considering the experiments (or rather practice) of Rossi, it should be noted that in the explanation of the results there is (possibly) some additional conflict with the traditional nuclear physics.

The following are the processes that would have to happen in the case of natural isotopic composition of nickel.

68.27%	$^{58}\text{Ni} + ^1\text{H} \rightarrow ^{59}\text{Cu}^* \rightarrow ^{59}\text{Ni} + \beta^+ + \gamma + \nu_e$	1.3 min
26.10%	$^{60}\text{Ni} + ^1\text{H} \rightarrow ^{61}\text{Cu}^* \rightarrow ^{61}\text{Ni} + \beta^+ + \gamma + \nu_e$	3.3 min
1.13%	$^{61}\text{Ni} + ^1\text{H} \rightarrow ^{62}\text{Cu}^* \rightarrow ^{62}\text{Ni} + \beta^+ + \gamma + \nu_e$	9.7 min
3.59%	$^{62}\text{Ni} + ^1\text{H} \rightarrow ^{63}\text{Cu}^* \rightarrow ^{63}\text{Cu} + \gamma$	^{63}Cu stable
0.91%	$^{64}\text{Ni} + ^1\text{H} \rightarrow ^{65}\text{Cu}^* \rightarrow ^{65}\text{Cu} + \gamma$	^{65}Cu stable

Given the natural isotopic composition of nickel, approximately 95 % of the fusion reactions in Rossi's case would have to be accompanied by the emission of $e^+ - e^-$ annihilation gamma rays with energies of 511 keV. According to participants in the repeated demonstrations of the installation, this gamma radiation does not take place.

It was shown in [6, 7] that the absence of nuclear decay channels in the cold DD fusion can be explained by the decreased nuclear decay rate of compound nucleus when the compound nucleus has very low excitation energy, thereby not contradicting of any fundamental laws. The isotopes of nickel, ^{63}Ni and ^{64}Ni do not give products with positron decay, and we can assume that in this case the de-excitation of excess energy could also occur through the mechanism of virtual photons.

According to participants in the demonstration, the shielding of the reactor flask was equivalent to about 3 mm of lead, which is clearly not enough to absorb annihilation gamma rays. There could be some explanation of why positrons are absent in all these reactions.

As was mentioned in [6, 7], the deformation of the electron orbits of contaminants in conductive crystalline cells and the very orderly positioning of these atoms in the cells provide a reasonably high probability of a fusion process resulting in the formation of a compound nucleus. The very low excitation energy of this intermediate compound nucleus assures a low probability of the immediate nuclear "jump" of one component of the compound nucleus toward the other component through the residual Coulomb barrier, and the process continues with release of the energy through the virtual photons. Fig. 4. illustrates the process.

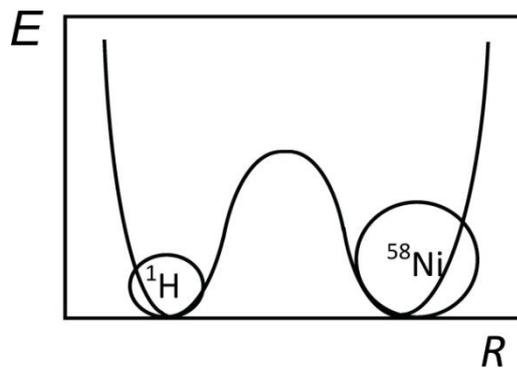


Fig. 4. This frame depicts an intermediate state of the compound nucleus (say, $^1\text{H}+^{58}\text{Ni}$) in the potential well in the middle of the transition period. We believe this could stimulate (agitate) the α -decay of the ^{58}Ni cluster merging with ^1H . Here E denotes potential, R -distance, on an arbitrary scale.

We believe, as presented in Fig. 4, pushing ^{58}Ni cluster to the boundary of strong interaction well could stimulate (agitate) the α -decay of ^{58}Ni . With this kind of process the fusion energy will be released by low energy electrons and low energy α -decay.

The situation is in some sense similar to the experiments of McKubre et al [2], who did not observe any appreciable yield of neutrons or other nuclear products for cold fusion of two deuterium nuclei into ^4He . In the end, this problem in experiments with cold DD fusion becomes somewhat irrelevant, because the neutrons and other nuclear problems are simply absent, and the increase of the screening potential in

conductive crystals simply corresponds to the detected cold fusion rate in these experiments. In the case of the of H+Ni fusion, as in Rossi's case, it may be that the physics of the decay of the softly excited compound nuclei $^{59}\text{Cu}^*$, $^{61}\text{Cu}^*$ and $^{62}\text{Cu}^*$ could be additionally modified with a preferred α -decay channel, or in some another way. The problem remains to be clarified experimentally.

In any case, using separated nickel ^{63}Ni and ^{64}Ni isotopes could solve the problem.

4. Conclusion

In our opinion, Andrea Rossi's experiences deserve urgent attention of the professional physics community. It seems to us that Rossi's method is far from optimal, although it looks relatively cheap.

In connection to our approach to physics of cold fusion processes [6, 7], many other pairs of fusing nuclei could be considered as possible promising candidates. For example, the advantage of the very efficient fusion reaction H+Li (using separated isotope of ^7Li) over the reaction with nickel is that lithium could be used in a liquid form which would allow it to penetrate better into the micro-crystals of platinum or other catalyst. $^8\text{Be}^*$ is the intermediate compound nucleus of this reaction and will not produce any harmful decay radiation except two low energy α -particles, which is easy to deal with. Cold fusion process $\text{H}+^{11}\text{B} \rightarrow ^{12}\text{C}$ with 15 MeV energy release also looks very promising. Depleted ^{11}B is readily available and used in semiconductor industry. Chemical aspects of these processes have to be taken into careful consideration.

Acknowledgements

The authors thank Dr. M. McKubre for useful discussions on the matter. The authors express apologies to Mr. A. Rossi for a possible inaccurate citation of his results.

References

1. M. Fleischmann, S. Pons, M. W. Anderson, L. J. Li, and M. Hawkins, J. Electroanal. Chem. **287**, 293 (1990).
2. Michael C. H. McKubre and Francis L. Tanzella, "Cold Fusion, LENR, CMNS, FPE: One Perspective on the State of the Science Based on Measurements Made at SRI", Journal of Condensed Matter Nuclear Science 4 (2011) 32-44.
3. Y. Arata, and Y. Zhang, J. High Temp. Soc. (1) (2008).
4. A. Huke, K. Czerski, P. Heide, G. Ruprecht, et al., Phys. Rev. C **78**, 015803 (2008).
5. F. Raiola, B. Burchard, Z. Fulop, et al., J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. **31**, 1141 (2005); Eur. Phys. J. A **27**, s01, 79 (2006).
6. E.N. Tsyganov, "Cold Nuclear Fusion", Preprint Laboratori Nazionali di Frascati LNF-11/03 (P) April 6, 2011.
7. E.N. Tsyganov, "Cold Nuclear Fusion", in Physics of Atomic Nuclei, 2012, Vol. 75, No. 2, pp. 153- 159, E.N. Tsyganov, "Cold Nuclear Fusion", Nuclear Physics (in Russian), 2012, Volume 75, № 2, p. 174-180.
8. See web page http://pesn.com/2011/10/28/9501940_1_MW_E-Cat_Test_Successful/.
9. See web page <http://www.defkalion-energy.com/files/HyperionSpecsSheetNovember2011.pdf>.

10. S. Focardi, V. Gabbani, V. Montalbano, F. Piantelli and S. Veronesi, "Large excess heat production in Ni-H systems". IL NUOVO CIMENTO, Vol. 111 A, N. 11, November 1998, pp 1233-1242.
11. Rolfs, Nucl Phys News **16** (2) (2006).