

**В. П. ШЕЛОХВОСТОВ, В. Н. ЧЕРНЫШОВ**

**МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ ДИАГНОСТИКИ  
НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**



**Москва, 2013**

УДК 621.3.049.

ББК 22.379

М54

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор Военного учебно-научного центра  
военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия  
имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»

*П. А. Федюнин*

Доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВПО «ТГТУ»

*А. А. Чуриков*

**Шелохвостов В. П., Чернышов В. Н.**

М54 Методы и системы диагностики наномодифицированных  
конденсированных сред. – М.: Издательский дом «Спектр»,  
2013. – 144 с. – 400 экз. – ISBN 978-5-4442-0054-4.

Рассмотрены методы и средства контроля состояния конденсированных сред с наноструктурными компонентами, дана их классификация, показаны особенности контроля сред, содержащих наноструктурные объекты. Приведены физико-математические модели конденсированных сред, использующих описание структурных состояний, энергетических потоков и резонансных взаимодействий. Разработан комплекс оригинальных методик проведения экспериментов по контролю параметров конденсированных сред с наноструктурными компонентами. Предложены метод оптического резонансного определения примесей сверхмалых концентраций в чистых средах, резонансный кондуктометрический метод обнаружения и идентификации углеродных нанообъектов. Приведены экспериментальные результаты, подтверждающие адекватность используемых моделей и работоспособность предложенных методов и средств контроля состояния конденсированных сред, содержащих нанообъекты.

Предложен новый принцип разработки методов диагностики наномодифицированных материалов и сред, учитывающий процессы их взаимодействия с измерительными системами.

Для научных сотрудников, аспирантов, магистрантов и студентов физико-химических направлений, обеспечивающих технологию современных измерительных устройств, технологию микро- и нанoeлектроники.

УДК 621.3.049.

ББК 22.379

ISBN 978-5-4442-0054-4

© В. П. Шелохвостов, В. Н. Чернышов, 2013

## ВВЕДЕНИЕ

---

Развитие науки в течение предыдущих столетий позволило последовательно создать физические представления о материи как о макро- и микросостояниях. В соответствии с этим достигался определенный уровень технологий, определенное благосостояние и качество жизни.

Рассмотрение научно-технического прогресса в историческом плане показывает стремление применять в производстве материального обеспечения общества научные разработки все более глубоких структурных уровней материи. Первоначальное использование в большинстве областей макросвойств материалов (механика, гидравлика и др.) дополняется включением в промышленное производство материалов и сред со свойствами, характерными для их микроразмерных масштабов. Современное научно-техническое развитие характеризуется освоением материи, в которой определяющими ее конечные свойства оказываются компоненты наномасштабного диапазона (молекулярные ассоциации, кластеры и др.). Каждый из этих витков характеризуется научной проработкой и последующим распространением результатов на большую часть промышленного производства. Если при этом для первого витка требовались десятилетия, то в последующем для этого требовалось несколько лет (смена парка промышленных машин в течение 5 – 7 лет), а в настоящее время исследование и промышленное освоение наномасштабного диапазона осуществляются параллельно, обеспечивая непрерывную смену производственной базы. Основа нынешнего прогресса была подготовлена предыдущим периодом.

Уже ранее был создан спектр материалов для энергетики (кавитационностойкие стали), авиационной и космической техники (жаростойкие и жаропрочные сплавы) и других отраслей. Вместе с тем получены материалы, в которых достигаемые свойства трудно объясняются с позиций микросостояний. Например, достаточно давно существ-

вуют такие материалы как бериллиевая бронза, в которой многократно увеличивается прочность с выделением второй дисперсной фазы; высокопрочные чугуны с шаровидным графитом; в некоторых материалах проявляется высокотемпературная проводимость; в микроэлектронике наблюдается ряд нелинейных эффектов, связанных с переходом к субмикроскопическим размерам транзисторов и ряд других проявлений.

Появилась настоятельная необходимость изучения более глубокого уровня строения материи – наноструктурных состояний. Практически это достигается развитием нанотехнологий, в реализации которых участвуют наноструктурные компоненты с размерами 1...100 нм. Получены компактные материалы, в которых индивидуальность компонентов (наночастиц) не теряется и это можно назвать наноструктурным состоянием. При этом материал приобретает существенно более высокие характеристики в сравнении с материалом традиционного производства (изменяются модуль упругости, удельная теплоемкость и др.). Частицы такого масштаба не только имеют новые особенные характеристики, но и меняют свойства систем (сред), в которых они могут находиться. Например, уже созданные материалы – наностекла, оптические наноматериалы, сверхпроводники, «синергетические» керамические материалы, новые сорта стали – обладают уникальными свойствами.

Ряд приведенных материалов позволяет разрабатывать совершенно новые изделия, например, дисплеи из органики, устройства со сверхплотной компоновкой, фотоэлектронные преобразователи, волокна из углеродных трубок, нанокристаллические оптические устройства и т.д. В области экологии и энергетики нанотехнология позволит создать аккумуляторы водорода, топливные батареи, солнечные батареи с высоким КПД, наноробототехнику, биосовместимые материалы и биодатчики, искусственный фотосинтез и др.

Вместе с тем, развитие в этом направлении требует многократного увеличения объема исследовательских работ на грани современных возможностей в области физики, химии, вычислительной техники и др. В свою очередь должны развиваться аналитические (вейвлет-анализ, фрактальный анализ и др.) и экспериментальные (электронная микроскопия высокого разрешения, методы спектрального анализа и т.п.) методы исследования.

На этапах разработки и практической реализации технологий такого уровня возникают новые задачи для измерительной техники. Тонкие прецизионные методы исследования должны заменяться более простыми оперативными бесконтактными методами и средствами контроля параметров реальных технологических процессов.

В частности, сейчас чрезвычайно быстро возрастают объемы производства нанопродуктов, расширяется сфера их обращения. Влияние таких веществ на организм человека и степень их опасности для окружающей среды не может оцениваться без осуществления постоянного контроля их видов и концентрации. Однако, компонентный анализ нанопродуктов крайне сложен, дорогостоящ и не однозначен, поскольку в этом случае идентификация нанообъектов может не достигаться.

В этой связи возникает необходимость исследования процессов взаимодействия наноконпонентов с атомной структурой среды для выявления физических закономерностей, эффектов и аномалий. На этой основе будут созданы нелинейные (квантовые) модели, разработаны оперативные методы и средства обнаружения наноконпонентов для мониторинга предприятий и окружающей среды (контроль всей сферы обращения). Во вновь создаваемых методах необходимой и важной частью измерительного процесса должны быть процедуры, связанные с физическими явлениями, относящимися к контролируемым параметрам технологического процесса или среды (экология). При этом измерительная система должна реализовывать такие методы и такие измерительные средства, которые будут оказывать минимальное влияние на техпроцесс и будут обладать новым качеством, которое можно определить как квантовая диагностическая система.

Разработка квантовых диагностических систем должна базироваться на глубоком понимании физических процессов в среде измерения и измерительном устройстве, в их взаимовлиянии. Реализация таких систем, как минимум, осуществляется в области двух фазовых состояний. В этой связи анализ, построение моделей, эксперименты и создание новых методов и средств измерения лучше рассматривать в рамках конденсированного состояния.

Следует отметить, что разработка измерительной техники такого уровня представляется актуальной, должна опережать общий темп развития нанотехнологий и тем самым способствовать успешному их внедрению в промышленное производство.

Целью настоящей книги является попытка анализа существующих методов, а также средств реализации, для исследования, контроля наноматериалов и мониторинга окружающей среды в отношении нанообъектов.

В первом разделе приведен анализ и предложена классификация наноструктурных материалов, наноструктурированных сред, методов и средств контроля их параметров.

Во втором разделе приведены результаты анализа существующих, а также в настоящее время разрабатываемых моделей конденсированных сред с нанобъектами на основе описания квантовых свойств наноструктурных объектов, материалов и наноструктурированных сред. При этом используется новый концептуальный подход с позиций структурных состояний сред, циркуляции энергетических потоков внутреннего и внешнего происхождения (относительно рассматриваемой среды), а также резонансных взаимодействий между ними (СПР). Главный объект исследования – водная среда.

Раздел включает также результаты экспериментальных исследований различных сторон конденсированных сред с наноразмерными компонентами. Это относится к формированию топологии, влиянию внешних энергетических воздействий на их электрофизические свойства, к исследованию влияния концентрации нанобъектов (тяжелые металлы, углеродные нанобъекты) на спектральные характеристики водных растворов и твердых тел (монокристаллы).

Приведены результаты исследований электрофизических параметров наносuspензий различных концентраций с использованием разработанных методик электронной микроскопии и кондуктометрии, электронно-оптического муара. Показаны результаты исследования свойств структурных состояний в транзисторных структурах с многослойным нанокомпозитом над каналом.

Полученные результаты позволили оценить адекватность предложенных моделей, произвести их коррекцию.

Третий раздел включает результаты разработки методов диагностики технологических сред с нанобъектами на основе предложенного нового подхода с позиций структурных состояний, энергетических потоков и резонансных взаимодействий.

Приведены результаты разработки и предложены новые методы определения или идентификации (характеризации) нанобъектов в водных средах:

- устройство (сенсор) ион-селективного определения концентрации тяжелых металлов в сточных водах и окружающей среде;
- резонансный метод лазерной спектроскопии обнаружения и идентификации ионов и нанобъектов сверхмалых концентраций в водной среде;
- резонансный кондуктометрический метод определения и идентификации нанобъектов;
- туннельно-резонансный метод идентификации и количественной оценки содержания наноструктурных объектов в продуктах плазмохимического синтеза.

– в рамках предложенной модели, единой концепции СПР и экспериментальных данных описан созданный метод электронно-оптического муара для определения, визуализации и идентификации структурных состояний в слоистых нанокompозитах (гетерорешетках).

Четвертый раздел содержит описание устройств, диагностических систем, обеспечивающих реализацию разработанных с учетом СПР подходов методов диагностики конденсированных сред, содержащих наноструктурные компоненты. Приведены методики создания, исследования и контроля универсальных баз данных для рассматриваемой группы методов.

Приведены общие рекомендации по разработке методов измерений в области нелинейных изменений свойств материалов и сред, определяющихся присутствием наноструктурных компонентов. Показаны особенности проектирования средств измерений для работы в наноразмерном диапазоне.

В заключении показана необходимость и перспективность развития квантовых измерений, прогноз на ближайшие годы.

# 1. МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ ДИАГНОСТИКИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД С НАНОКОМПОНЕНТАМИ

---

Быстроразвивающаяся область нанотехнологий в настоящее время оказывается междисциплинарным направлением, объединяющим в себе достижения физики, химии и других наук. При формировании основ или задела в каждой из них сложились определенные традиции (специфичные методики исследований, аппаратные средства, терминология и др.). Объединение столь разнотемных школ требует совместного рассмотрения основных результатов, касающихся этой широчайшей области, с целью выработки единых подходов.

Анализ методов синтеза наноструктурных материалов и опыта создания сред с участием наноконпонентов (наномодифицированных сред), методов исследования и контроля будут способствовать созданию единой терминологии, классификации, создадут предпосылки к взаимопониманию специалистов различных областей, будут способствовать успешной интеграции их в едином направлении – нанотехнологии.

Понятие «наноструктурные материалы» охватывает сейчас довольно широкий круг материалов. Сюда относятся материалы, объединенные общностью размерного признака: хотя бы один размер, фаза или структурная составляющая должны иметь размер менее 100 нм. Если для наноразмерных порошков это определение однозначно, то для объемных материалов следует привлекать дополнительные уточнения – в каких отношениях друг к другу должны находиться наноразмерные конпоненты или какую составляющую (фазу или структурную единицу) следует считать ответственной за термин «наноструктурный материал».

В первом приближении рассматриваемое направление можно разграничить на три отличающиеся области:

– наноструктурные конпоненты (НСК), под которыми следует понимать устойчивые и закономерные (типа кристаллических) атомные образования с размерами менее 100 нм по одному из измерений со связями, отличающимися от связей в традиционных объемных материалах из тех же химических элементов; сюда можно отнести большинство известных на настоящее время нанобъектов независимо от способа получения: молекулярные лигандные кластеры (металлические, оксидметаллические, оксометаллические), углеродные кластеры (фуллерены, графены и др.), коллоидные кластеры (золи, мицеллы

и др.), матричные и супрамолекулярные нанокластеры (металлы, оксиды, белки и др.);

- наноструктурные материалы, представляющие собой объемную конструкцию из наноструктурных компонентов со специфическими связями между ними, обеспечивающими сохранение (в той или иной степени) индивидуальности этих компонентов (кластеров);

- наномодифицированные материалы или среды, получаемые по большей части воздействиями малых добавок наноконструктивных компонентов на широкоизвестные материалы и среды (металлические сплавы, бетоны, полимерные материалы, продукты нефтепереработки и др.); при этом роль НСК заключается в стимулировании структурных изменений среды или материала, в конечном же продукте они могут не обнаруживаться или вообще отсутствовать.

В процессе развития этих групп материалов и сред естественным образом или целенаправленно были отобраны и используются определенные методы исследования, касающиеся характеристики наноконструктивных компонентов (геометрические параметры, структура на атомном уровне и др.), сред с их участием, определения структуры и свойств объемных наноструктурных материалов (микро- и наноструктура, прочностные и электрофизические характеристики и др.) с тенденцией расширения этого перечня.

Задачей исследований чаще ставится оценка физической достоверности структуры нового материала, выявление определенного свойства, параметра и др. В этой связи всегда используется несколько различных (известных ранее и вновь разработанных) методов, анализируются сравнительные результаты, на основании этого и определяется существующая на данный момент физическая достоверность.

Задачи контроля – определения свойств материала, геометрических характеристик и различных параметров – существенно отличаются. В этом случае определяется какая-то известная величина или параметр. Эти характеристики по сути в определенных условиях уже многосторонне исследовались и количественно определены набором различных методов исследований с достижимой этими методами точностью (установлена наиболее вероятная величина).

Одна из задач контроля – определение или измерение уже исследованного параметра или величины, относящихся к выбранному материалу, с целесообразной точностью в аналогичных или других определенных условиях.

Другой наиболее часто требующейся задачей является идентификация или характеристика материала, компонента, кластера или другого объекта минимальным количеством разносторонних (разнородных) методов с определенной достоверностью.

Для исследований материалов и сред в каждой из групп создаются новые, адаптируются в той или иной степени известные традиционные методы (рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, спектроскопия и др.), в рамках каждого из них разрабатываются методики контроля определенных свойств, производятся аппаратурные доработки.

## **1.1. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ С НАНОКОМПОНЕНТАМИ И ИХ ОСОБЕННОСТИ**

Конденсированные состояния (жидко- и твердофазные) являются наиболее представленными и распространенными. Это большая часть объектов окружающего мира (природы), основа средств производства, промышленных технологических сред, продуктов производства общепотребительского и специального назначений, воспринимаемых в рамках установившейся классификации по структурному признаку. Однако, в последние годы стали быстро развиваться области производства таких материалов, в которых проявляют себя компоненты размерного диапазона в пределах 1...100 нм.

Такие материалы называют ультрадисперсными материалами (УДМ) или ультрадисперсными системами (УДС), а в иностранной литературе – наноструктурными материалами (НСМ). Общепринято относить к ним также материалы (среды), содержащие один или более компонентов с величиной наноразмерного диапазона. Под таким компонентом подразумевают атомную, закономерно построенную, ассоциацию, называемую кластером.

Большое разнообразие употребляемых терминов относится к УДС, состоящим из множества наночастиц (кластеров), или средам, содержащим наночастицы в небольшом количестве (нанокристалл, нанофаза, наноструктура, нанокомпозит и др.). Употребление различной терминологии для определения по некоторым признакам одинаковых объектов связано с еще не установившейся терминологией по общей причине высокой динамики развития этой области. В этой связи появляется необходимость в такой классификации, которая будет в меньшей степени менять уже сложившиеся представления (состав, структура, параметры и др.) и предусматривать возможность ее адаптации при возрастающем объеме исследований в этом направлении. В данном случае основой классификации было принято фазовое состояние с набором параметров, включающих описание структур, структурных состояний, энергетических взаимодействий, резонансных явлений. С учетом этого рассматривалась и на основе этого предложена классификация наноструктурных материалов, наноструктурированных сред, классификация методов и средств контроля их параметров, которые в графическом виде представлены на рис. 1.1.

# КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

ИЗМЕРЯЕМЫЕ  
ПАРАМЕТРЫ

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА  
ИЗМЕРЕНИЯ

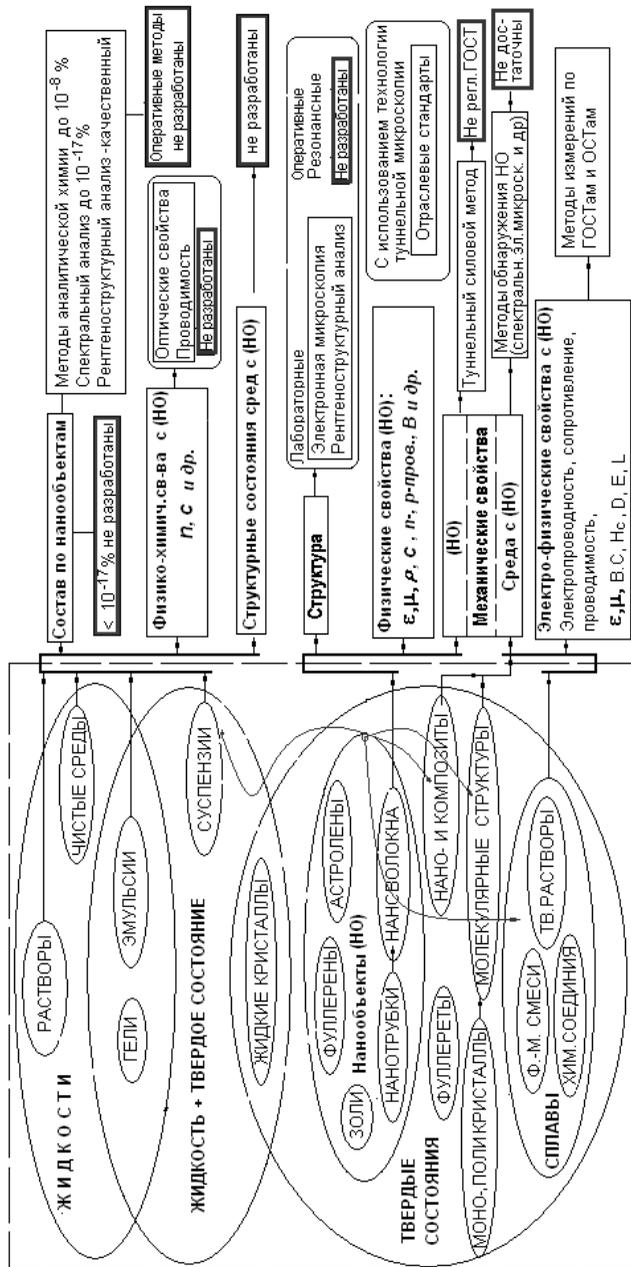


Рис. 1.1. Конденсированные среды с нанобъектами, измеряемые параметрами, методы и средства измерения

Определяющим классификацию признаком является атомная ассоциация (элемент, компонент), в которой в той или иной степени сохраняется индивидуальность атомов. Такие ассоциации чаще называют кластерами (в других случаях ультрадисперсной или наночастицей). В кластере значительная доля атомов находится на поверхности (> 50%). По этой причине существенно возрастает активность, стремление к компенсации или реализации поверхностной энергии. Несмотря на это, уже получен целый ряд достаточно устойчивых наночастиц или кластеров: коллоидные, молекулярные, металлические, углеродные и др.

В работе [1] описаны основные типы кластеров как компонентов УДС (НСМ), а в [2] описана классификация наночастиц в представлении различных авторов. По Крейбигу в зависимости от отношения поверхность/объем различают молекулярные кластеры, кластеры твердого тела, микрокристаллы и частицы компактного вещества. В классификации К. Клабунде, Н. Такео и Г. Б. Сергеева–В. Е. Боченкова учитывается в той или иной степени число атомов в частице.

Наиболее распространенные наноразмерные объекты относятся к области твердофазного состояния, например группа углеродных образований – фуллерены, астролены, нанотрубки и нановолокна. Они оказываются наиболее устойчивыми, потому синтезируются и чаще поставляются в виде порошков как конечный (катализаторы) или промежуточный продукт. Сюда же можно отнести и оксидные нанопорошки. В химическом синтезе их называют твердотельными нанокластерами. В других случаях приходится решать вопросы уменьшения агрегирования и агломерирования путем нанесения на поверхность какого-либо покрытия (капсулирование).

Второй группой наноразмерных объектов следует считать коллоидные кластеры. Сюда можно включить кластеры слабозаимодействующие (собственно коллоидные – леофобные и леофильные) и изолированные (дополнительное поверхностное покрытие).

В литературе освещаются компактные материалы, состоящие полностью из наночастиц, их считают объемными наноструктурными материалами (НСМ) [3]. Структура их характеризуется наноразмерным зерненным строением, определяющимся размером их морфологических единиц. Различия в основном определяются способом получения конкретных НСМ [4]. В случае вандерваальсовых или водородных связей между наночастицами формируется объемный материал, называемый молекулярными или кластерными кристаллами. При компактировании и спекании углеродных нанообъектов (фуллеренов) получают фуллереты. Деформированные НСМ возникают после многократной пластической деформации под большим давлением. Химиче-

скими методами синтезируются матричные НСМ. Кристаллизованные НСМ получают из предварительно полученного объемного аморфного материала (закалка или экстракция из расплава, измельчение в шаровых мельницах с компактированием и др.) последующим нагревом до оплавления и кристаллизацией. Класс наноструктурных материалов постоянно расширяется. Совершенная структура нанозерен и специфическое строение границ обеспечивают НСМ уникальные механические и электрофизические свойства.

Композиционные материалы (КМ) весьма распространенный сейчас класс материалов, имеющих собственную классификацию, в основе которой лежит структурный принцип. По классификации, отраженной на рис. 1.1, КМ подразделены на дисперсноупрочненные и армированные частицами, волокнистые, слоистые; в каждом из этих классов можно выделить макро-, микро- и субмикроструктурированные композиты с размером армирующих частиц ( $d_{ч}$ ) или волокон в диапазоне  $d_{ч}$  от 0,1 мм до  $\ll 1$  мкм. Последние правильнее называть наноструктурированными композитами, поскольку их основа (матрица) под воздействием наночастиц существенно меняется по структуре и свойствам (структурируется). В эту классификацию укладываются матричные и супрамолекулярные нанокластеры, наноструктуры. Матричные кластеры формируются в нанопористой основе химическими методами, при этом размеры пор являются ограничителем роста кластеров.

В традиционных представлениях существует также класс материалов, к которому относят в основном металлические сплавы (твердые растворы, физико-механические смеси). В присутствии небольшого количества нанообъектов они могут изменять строение основы, свойства (структурироваться), и в данном случае (рис. 1.1) отнесены к наноструктурированным материалам (НСТРМ).

Сюда же можно отнести полимеры со значительной долей кристаллической составляющей – наноструктурированные полимеры (НСТРП).

Жидкости принято разделять на однофазные и многофазные. При этом однофазные различаются практически только по составу. Наиболее широко распространены истинные растворы, в которых вводимый компонент по величине соизмерим с морфологическими единицами жидкости и характеризуется равномерным распределением в объеме. При этом и сама жидкость по умолчанию считается однородной, хотя существует множество доказательств противоположного. Наиболее характерным примером является вода. В ее отношении показательно освещение многочисленных публикаций по структуре, структурному состоянию, сольватации воды и ее растворов в работе [5]. Здесь фактически показана возможность формирования под воздействием при-

месей или внешних условий разнообразных ассоциаций и создания разного во времени структурного состояния. Многочисленные экспериментальные исследования структурных состояний воды показывают неоднозначные и трудновоспроизводимые результаты. Это безусловно требует дополнительных исследований жидких сред и, в частности, воды с целью создания методов и средств контроля структурных состояний растворов. Особенно это важно для чистых сред, в которых собственные ассоциации жидкости играют существенную роль в некоторых современных технологических процессах (производство катализаторов, нанoeлектроника и др.).

Принципиально от истинных растворов отличаются выделенные в области однофазного состояния (рис. 1.1) наноструктурированные системы. К ним отнесены среды, в которых наноразмерный компонент сам по себе является системой с собственной энергетикой (вирусы, бактерии, ДНК, РНК и др.). Он определяет, поддерживает и восстанавливает структурное состояние среды при непрерывном внешнем воздействии, например тепловым полем. Структурное состояние такой среды характеризуется закономерными ассоциациями (кластерами), которые сохраняются достаточно длительное время (биологические жидкости в медицине).

К наноструктурированным растворам или системам отнесены также жидкие среды, в которых находятся или находились ионы и (или) наноразмерные твердофазные компоненты и под воздействием которых в определенных условиях сформировалось характерное структурное состояние всего объема. В качестве примера можно назвать гомеопатические препараты. Технология их приготовления (потенцирование) обеспечивает специфические свойства, отражающие энергетику растворяемого компонента.

Промежуточные состояния характеризуются целым классом систем на основе жидкости и наноразмерных компонентов, называемых коллоидными (наноструктурными) состояниями. По предлагаемой классификации (рис. 1.1) сюда входят наноэмульсии, в которых одна из жидких фаз диспергирована до наноразмерного масштаба. На основе осаждения в наноэмульсиях создают процессы получения наноразмерных кластеров оксидов, сульфидов и др. Мицеллярные системы, создаваемые с участием поверхностно активных веществ, являются базой для получения металлических кластеров Pd, Pt, Rh, Ir. В случае образования твердой дисперсной фазы в жидкости системы называют золями, а с увеличением концентрации твердой фазы до состояния потери текучести – гелями.

Таким образом, предлагается классификация материалов и сред с наноразмерными объектами, включающая понятие «наноструктуриро-

ванное состояние», под которым имеется в виду существование в среде различных по строению ассоциаций (кластеров) из морфологических единиц среды, сформированных под воздействием наноразмерных ее компонентов при выполнении определенных условий внешнего воздействия. Наноструктурное состояние для жидкой среды предполагает множество структурных состояний с временем жизни от наносекундного диапазона. Твердофазные наноструктурированные состояния формируются на фазовых переходах, при этом структурирующий компонент (нанообъект) может в объеме не обнаруживаться или полностью отсутствовать. Различные структурные состояния традиционными методами диагностики также не обнаруживаются, однако, их влияние обнаруживается в ряде технологических процессов по отличию от прогнозируемого в технологии результату.

## **1.2. МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ ДИАГНОСТИКИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД С НАНОКОМПОНЕНТАМИ**

Создание и исследование наноразмерных объектов и наносистем, разработка процессов производства наноструктурных и наноструктурированных материалов и сред требует использования уже имеющейся исследовательской и измерительной техники высочайшего уровня. При этом расширяется спектр контролируемых параметров, увеличивается число необходимых для контроля характеристик наноматериалов, появляется необходимость контроля таких новых информативных параметров, которые раньше не требовались или не могли быть измерены.

Классификация методов и средств контроля свойств, параметров и характеристик нанокластеров, наноструктурных и наноструктурированных материалов и сред приведена на рис. 1.1. Схема позволяет проследить цепочку: (структура-структурное состояние) – (измеряемые и требующие измерения характеристики и параметры) – (используемые и требующие разработки методы и средства измерения).

Жидкое состояние по структурной классификации представлено чистыми средами и наноструктурированными системами. Наиболее жесткие требования предъявляются чистым средам, в которых регламентируются примеси в виде ионов и нанообъекты различного происхождения. Для их определения используют методы аналитической химии [6]. В большинстве случаев они предполагают идентификацию химического вещества в растворе путем подбора соответствующих реактивов и проведение качественных реакций, последующим проведением химической реакции для определения количества идентифицируемого вещества (в пределах до  $10^{-8}$  моля). При этом структурированное состояние в них может быть альтернативным.

Наиболее распространенными являются спектральные методы анализа [7], претендующие практически на некоторую универсальность. В их основе лежат физические методы определения химического состава и строения вещества по его спектру. С их помощью удастся идентифицировать (определять) в растворах объекты со средней, малой и сверхмалой концентрацией.

Чрезвычайно чувствительной является резонансно-ионизационная спектроскопия, которая позволяет решать аналитические задачи в пределе до  $10^{-17}\%$  и может использоваться при контроле состава «чистых» технологических сред. Однако этого оказывается недостаточно при контроле сред в современных производствах микро- и нанoeлектронных устройств. Практически в этих случаях на ход технологических процессов оказывают не сами определяемые (контролируемые) примеси, а те изменения в структуре среды, которые инициируются их присутствием и сохраняются некоторое время после удаления этих примесей. В этом плане известны лишь сравнительные способы исследования, например воды [8], заключающиеся в измерении уровней содержания присутствующих в данном растворителе веществ различного происхождения. В этом случае пробу воды при определенной температуре (20...30 °C) помещают в кювету ИК-анализатора и многократно определяют коэффициент пропускания ИК-излучения в течение одной минуты через каждую секунду. На основании полученных результатов рассчитывается величина дисперсии. При этом общая дисперсия за одноминутный интервал, а также особенность ее временных изменений в конкретный промежуток времени отражают состав и суммарный эффект влияния различных веществ, присутствующих в воде в минимальных количествах, на ее физико-химические свойства. Это позволяет идентифицировать пробы воды, имеющие различную степень чистоты и загрязненности.

Достаточно большие усилия предпринимаются для разделения, идентификации жидких сред, которые используются в качестве лечебных препаратов (гомеопатические препараты) и при диагностике заболеваний [9]. Безальтернативно эти препараты всегда являются структурированными системами. Несмотря на уже широкое их использование, методы идентификации такого состояния практически отсутствуют.

Таким образом, существует реальная необходимость разработки резонансных методов контроля чистых сред и наноструктурированных растворов в отношении примесей, присутствующих в чрезвычайно малых количествах и создающих нежелательные (или желательные) их структурные изменения.

Сложнейшим объектом для контроля являются наноструктурированные системы, содержащие несколько наноструктурных компонентов. В частности, известны методы [10] обнаружения и анализа факта аллостерического закрепления рецептор-легант нанообъектов биологического происхождения на селективных мембранах, содержащих леганд определяемого нанообъекта. Устройство обнаружения базируется на резонансных явлениях в рамках метода нарушенного полного внутреннего отражения [11, 12]. Несмотря на ряд недостатков это направление динамично развивается и селективно-резонансные методы следует отнести к наиболее перспективным средствам диагностики.

В отношении контроля (определения) неорганических нанообъектов (ионов) в структурированных системах перспективными следует считать селективные сенсоры [13], использующие свойства полевых транзисторов как первичных измерительных преобразователей, называемых ионоселективными сенсорами [14]. В них основная роль отводится ионоселективным мембранам в структуре затвора, вернее поверхностному потенциалу, формируемому в идеале только с участием измеряемого иона и пропорциональному его активности. В свою очередь, созданный ионом на мембране потенциал регулирует (за счет эффекта поля) ток в канале транзистора – также пропорционально активности измеряемого иона. Следует отметить то, что ток в измерительной цепи отражает только концентрационный параметр, селективность же относительно того или иного иона определяется свойствами мембраны.

Наиболее рациональное решение приведено в работе [15], где авторам удалось исключить из измерительной цепи как электрод сравнения с солевым мостиком, так и металлический поляризующий электрод за счет того, что один из полевых транзисторов используется как емкостной электрод сравнения для транзистора индикаторного.

Анализ рассмотренных выше вариантов по средствам измерения концентрации ионов позволяет сделать вывод о том, что разработка этих типов устройств перспективна, однако носит эвристический характер ввиду недостаточной изученности процессов на поверхности раздела среда–мембрана, отсутствия физической модели измерительного преобразователя. Кроме того, в большинстве случаев не затрагиваются вопросы, связанные с влиянием температуры на выходные характеристики устройств, что вызывает затруднения (низкая точность) при непосредственном их использовании для контроля параметров технологических процессов и в системах экологического мониторинга. Требуется фундаментальной проработки с квантовых позиций область, связанная с созданием наноструктурных ионоселективных материалов и мембран.

Несмотря на большое число исследований в этом направлении проблема контроля параметров и свойств таких сред остается не решенной, ну а методы непосредственного определения структурного состояния среды (наноструктурированных растворов) не разработаны.

Твердотельные (ТНК), молекулярные и коллоидные (МК) кластеры и наноструктурные материалы (НСМ), выделенные в отдельные классы (рис. 1.1), становятся важным компонентом нанотехнологии. Новой областью измерения для них является определение механических характеристик. Механические свойства наноструктурных объектов (нанотрубок, нановолокон) оцениваются испытаниями с использованием туннельного силового микроскопа [16]. В этом случае объекты захватываются зондом за счет сил Ван-дер-Ваальса, устанавливаются на опоры с последующим силовым воздействием и оценкой этого воздействия. Практически это наиболее достоверный и распространенный метод определения прочностных параметров нанообъектов, который может только совершенствоваться.

Контроль электрофизических, топологических и других параметров нанообъектов на стадии разработки процессов синтеза осуществляется прецизионными методами (электронная микроскопия, электронная и рентгеновская, гамма-резонансная спектроскопии, радиоспектроскопия и т.д.), которые со ссылками на соответствующие источники описаны в работе [1]. Они позволяют решать широкий спектр задач по определению внутренней структуры и строения поверхностного слоя кластеров, но в условиях промышленного производства нуждаются в адаптации или замене более простыми, оперативными, неразрушающими методами.

Для наноструктурированных материалов (НСТМ) задача разработки (создания) новых методов контроля еще более актуальна. Их характерной особенностью является нелинейность изменения основных параметров среды в зависимости от размеров, концентрации нанообъектов. Наиболее часто встречающийся эффект – увеличение в несколько раз определенного параметра среды при чрезвычайно малой концентрации наноструктурного компонента [17] с последующим уменьшением до исходного после критической концентрации. Возможны варианты повторения эффекта в различных концентрационных диапазонах. Объяснение этому следует искать в квантовом характере взаимодействий нанообъекта со средой, однако, модель такой среды, по нашим сведениям, отсутствует. Лишь с разработкой модели появится возможность предсказания поведения свойств таких сред, появится возможность осознанного подхода к созданию методов и проектированию измерительных средств данного направления.

### 1.3. АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ ОБЗОРА, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Как показано в обзоре, исследование наноразмерного диапазона материалов привело к существенному изменению представлений о конденсированном состоянии. Становится очевидным факт существования (кратковременного или длительного) наномасштабных объектов, возможного их присутствия во многих известных классических структурах.

Сформировался класс материалов в виде устойчивых наномасштабных объектов – твердотельных и коллоидных нанокластерных систем. Постоянно расширяется их производство, что требует адаптации уже существующих и создания новых методов контроля параметров как самих материалов, так и различных стадий технологических процессов их синтеза.

Выделился (обозначился) новый класс материалов на основе твердотельных и коллоидных кластеров, называемый наноструктурными материалами. Требуется адаптация известных и совершенно новых методов и средств измерения их свойств, контроля параметров технологии их производства.

В области твердотельных состояний с участием ТНК и НКС создаются наноструктурированные материалы в виде структурированных твердых растворов, физико-механических смесей с нелинейным характером изменения свойств от концентрации наноконпонентов и технологических режимов, требующих контроля и оптимизации этих параметров и режимов.

В жидкофазной области появилась потребность определения параметров наноструктурированных растворов и чистых сред в отношении идентификации компонентов структурирования, идентификации структурных состояний. Методы контроля и средства для этой цели не созданы.

Общей особенностью конденсированных сред с наноразмерными объектами является то, что составляющие этих сред (атомы, молекулы, молекулярные ассоциации, кластеры, объекты пониженной размерности) могут формировать в рамках ее классической структуры различные конфигурации (ансамбли) со свойствами квантовых объектов, которые могут в динамике проявлять себя различным образом, в конечном итоге влияя на свойства и результаты измерений. Условно этот набор изменений можно назвать структурным фактором или определить (учитывать) как структурное состояние.

Классические измерения связаны в большинстве с воздействием на объект измерения. При этом воздействии возможно изменение

структурного состояния объекта измерения и получение неадекватного результата. Так что при анализе, создании методов измерения параметров конденсированных сред должны учитываться воздействия на их наноструктурные компоненты со стороны устройства измерения. Такое взаимодействие связано с обменом энергией между объектом контроля (средой) и измерительным устройством. Эти взаимодействия можно обозначить как энергетические потоки.

Измерительные процессы в материалах, средах с наномасштабными объектами характеризуются чрезвычайно слабыми энергетическими изменениями, что фактически определяет необходимость использовать многопараметрические резонансные явления между объектом измерения и измерительным устройством. Эта особенность взаимодействия определяется через многопараметрический резонанс.

Создание измерительных средств, учитывающее неразрывно связанные Структурные состояния, энергетические Потоки и многопараметрический Резонанс (СПР) в системах исследуемый объект (среда)– измерительное устройство, является новым концептуальным подходом, требует фундаментальной проработки не только самих перечисленных явлений, но и совместного исследования информационно-измерительной техники с соответствующими областями физики (квантовая физика, наноэлектроника, вычислительная техника и др.), химии (биохимия, нанохимия и др.).

## **2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ МЕТОДОВ ОБНАРУЖЕНИЯ НАНОКОМПОНЕНТОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

---

### **2.1. НОВЫЕ ПОДХОДЫ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ И ОПИСАНИИ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Свойства конденсированных сред достаточно хорошо исследованы в отношении твердофазного состояния. Следует считать установленными понятиями то, что свойства твердых тел зависят от состава и в особенности от структуры. Структура определяется обычно как воспринимаемые в реальном времени атомные построения, рассматриваемые на различных масштабных уровнях.

Наиболее мало изученный уровень – наномасштабный диапазон. Структура известных нанообъектов (фуллерены, астролены, графены, нановолокна, нанотрубки и др.) описывается внешней формой и атомным строением. Оба признака существуют в реальном времени и могут оцениваться (определяться или визуализироваться) инструментально (к примеру с использованием электронной микроскопии) для конкретного объекта в случае его устойчивости (стабильности). Его усредненное описание и воспринимается как структура данного материала, для конкретизации масштаба употребляют термин «наноструктура».

Широко распространенный технический термин «микроструктура» объединяет в себе наноструктурный уровень в виде наноразмерных ассоциаций, сохраняющих собственную структурно-параметрическую индивидуальность и более близкий уровень – мезоструктурные объединения в виде молекулярного кристалла или зеренной структуры с коллективными свойствами, определяемыми кристаллической решеткой. Структурные составляющие (зерна, фрагменты, блоки мозаики), их размеры, форма и расположение (ориентация) в объеме дают существенный вклад в формирование требующихся для практики свойств. Микроструктура в твердофазном состоянии может сохраняться длительное время (десятки, сотни и тысячи лет).

Микроструктурные ансамбли формируют макроструктуру реальных предметов окружающего мира от деталей машин до горных образований. Контроль топологических, механических и электрофизических свойств хорошо к настоящему времени проработан.

Понятие структуры для жидкости с позиций, первоначально возникших и привычных для твердого состояния, чрезвычайно размыто. Если употребляется в отношении жидкости термин «структура»

(т.е. строение в реальном времени), то речь может идти только о чрезвычайно общем понятии – термин «ближний порядок» на микроуровне. Во многих случаях такое представление недостаточно, наиболее простой выход – рассмотрение структуры в такой короткий промежуток времени, при котором можно использовать твердотельную терминологию ( $1 \cdot 10^{-9} \dots 1 \cdot 10^{-12}$  с). Поскольку из таких мгновенных структур составляется структура, воспринимаемая в реальном времени, то их правильнее называть структурными состояниями. В литературе такая терминология встречается, но временной фактор не выделяется.

Сложность исследования «мгновенных» структур общепонятна – слишком короткое время жизни, и здесь можно отметить, по крайней мере, два пути.

Один из пассивных путей очевиден – увеличение быстродействия аппаратуры, которая позволила бы визуализировать кратковременную (сиюмоментную) атомную или молекулярную топологию (наномоментная электронная микроскопия). Даже в случае наличия таких возможностей возникает сложнейшая проблема анализа схем интеграции для описания различных макросостояний (или структуры) в реальном времени. Это и является одной из причин, например для воды, частных удач множества базирующихся на потенциалах взаимодействий моделей, каждая из которых адекватно описывает лишь несколько макропараметров водной среды.

Конкретная модель на потенциалах взаимодействия адекватна на уровне внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия в объемах, охватывающих окружение в несколько нанометров, да и только для определенным образом заданного начального структурного состояния. Поскольку таких структурных состояний на наноуровне множество, то решение задач описания различных макросостояний проблематично. В общем виде эту проблему можно обозначить как структурные состояния.

Кроме того, существует и еще одна сложность. Классические исследования и измерения, а в общем и любые другие процессы, связаны в большинстве с воздействием на исследуемый объект или объект измерения. При этом воздействии возможно изменение структурного состояния объекта и получение неадекватного результата. Так что при анализе, синтезе реальных структур, создании методов измерения параметров конденсированных сред должны учитываться воздействия на их наноструктурные компоненты со стороны внешних систем и устройства измерения. Такое взаимодействие связано с обменом энергией между рассматриваемой и внешней системами, объектом контроля (средой) и измерительным устройством. Эти взаимодействия нужно учитывать и можно обозначить как энергетические потоки.

Измерительные процессы в материалах, средах с наномасштабными объектами характеризуются чрезвычайно слабыми энергетическими изменениями, что фактически определяет необходимость использовать многопараметрические резонансные явления между объектом измерения и измерительным устройством. Эта особенность взаимодействия определяется через многопараметрический резонанс.

Активный путь представляет собой создание определенных внешних многопараметрических воздействий (механических, электрических и магнитных). С их помощью возможно будет уменьшить вероятность существования на наноуровне одних структурных состояний и увеличить время жизни других. По гипотетическим представлениям довести их до наблюдаемого в реальном времени состояния или состояния, надежно регистрируемого существующими аппаратными средствами.

Общая постановка исследований такого плана условно обозначена в литературе как энергоинформационные взаимодействия, многопараметрический резонанс или эниология. К сожалению, эти направления слабо связаны с существующими экспериментальными методами исследований и измерений.

Совместное экспериментально-теоретическое исследование структурных состояний жидких и твердых сред с учетом внутренних и внешних энергетических потоков, а также резонансных взаимодействий, в такой постановке не проводилось.

Еще более сложной задачей является создание измерительных средств, учитывающих неразрывно связанные структурные состояния, энергетические потоки и многопараметрический резонанс (СПР) в системах исследуемый объект (среда)–измерительное устройство. Постановка задачи в таком плане является новым концептуальным подходом, требует фундаментальной проработки не только самих перечисленных явлений, но и совместного исследования информационно-измерительной техники с соответствующими областями физики (квантовая физика, наноэлектроника, вычислительная техника и др.), химии (биохимия, нанохимия и др.). СПР-подходы рассматриваются наиболее подробно для жидкофазного состояния водной среды.

Наиболее значимой и важной из конденсированных сред является вода. Вместе с тем она наиболее сложна и труднодоступна для исследований. Создание моделей на ее основе позволит с меньшими изменениями переносить результаты на другие среды. В этой связи для исследований, создания моделей, методов и средств контроля параметров в качестве объекта была выбрана водная среда.

Создание такой модели водной среды затруднено в силу многочисленных специфических ее свойств фундаментального характера.

Одной из таких особенностей можно считать то, что уровень межмолекулярных связей сравним с энергией теплового фона. Это определяет быстро меняющиеся структурные состояния при условии даже чрезвычайно слабых внешних воздействий. По этой причине вода является легко адаптирующимся объектом, что создает иллюзию структурного беспорядка. В этом отношении распространено мнение о строении ближнего порядка, декларируемого как возникновение и разрушение случайных молекулярных ассоциаций, а также закономерно возникающих конгломератов – кластеров.

Противоположной особенностью является то, что вода при всем ее структурном непостоянстве обладает свойством отражать внешние воздействия и достаточно долго их сохранять (память воды). Наличие такой памяти косвенно доказывается анализом многообразия свойств, возникающих при внешних и внутренних воздействиях. В то же время носитель памяти обозначается лишь гипотетически.

Кроме того, особенностью предлагаемого СПР-подхода является невозможность независимого рассмотрения каждой из составляющих. Поэтому ниже эти подходы рассматриваются для водной среды как структурно-энергетические (статическая модель) и энергетические взаимодействия (динамическая модель).

### 2.1.1. МОДЕЛЬ ЖИДКОФАЗНОЙ СРЕДЫ (ВОДА)

#### **Структурные состояния чистой воды (статическая модель)**

Чистыми обычно называют газообразные и жидкие среды после многоступенчатой очистки от целого набора примесей. Эти примеси, например в воде, сохраняются в определенных концентрациях и после такой очистки. Такие жидкости относятся к так называемым «чистым» средам [18].

Предварительные оценочные параметры для чистой (идеальной) воды в работе [19] получали исходя из следующих предпосылок: среда является квазистационарной системой из свободных молекул и случайных ассоциаций; между ассоциациями и свободными молекулами существует энергетический барьер более  $E_t = kT$ ; возбужденные состояния молекулярных ассоциаций (экситоны, поляритоны и др.) и электронные связи играют существенную роль в устойчивости ассоциаций. В этом случае энергетические и топологические параметры среды могут представляться (рис. 2.1) в виде квантовых ям (КЯ) и прочитываться с привлечением уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + (U(x) - E)\psi = 0, \quad (2.1)$$

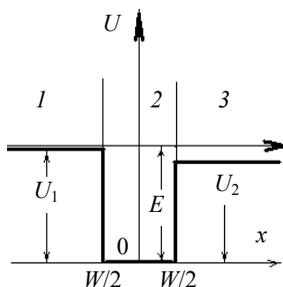
здесь  $\hbar$  – волновая постоянная Планка;  $m$  – масса частицы;  $E$  – полная энергия частицы;  $\psi$  – волновая функция;  $U$  – потенциальная энергия.

В качестве примера в табл. 2.1 приведены результаты расчетов параметров КЯ (величины  $W$  молекулярных ассоциаций) в диапазоне энергий от 20 до 140 мэВ. Для каждой величины энергии связи  $E_1$  получено несколько значений  $W$ .

Расчетные данные приведены для ограниченного дискретного ряда энергий рассматриваемого диапазона, и уже это показывает широчайшие возможности существования связанных состояний, более устойчивых в сравнении с тепловым фоном.

Для каждого значения энергии в виде связанного состояния (дно квантовой ямы) может проводиться расчет распределения энергетических уровней. Например, для энергии связанного состояния 40 мэВ и ширины КЯ порядка 40 нм определится ряд  $E_j \rightarrow 40, 360, 640, 1000$  мэВ.

Таким образом, приведенные примеры подтверждают наличие устойчивых уровней в рассматриваемой среде при условии, что энергия разрешенных квантовых уровней будет удовлетворять соотношению



**Рис. 2.1. Геометрические параметры квантовой ямы**

**Таблица 2.1**

$E_1$ , мэВ	Ширина $W$ квантовой ямы, нм
20	57, 116, 174
30	45, 93, 139
40	40, 82, 121
50	35, 73, 109
60	32, 65, 100
70	30, 61, 92
80	27, 57, 86

$$W_n = \frac{\pi n - \left( \sqrt{\frac{E_n}{U_1}} + \sqrt{\frac{E_n}{U_2}} \right)}{\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}}, \quad (2.2)$$

где  $E_1$  – энергия на основном уровне;  $U_{1,2}$  – потенциальная энергия барьеров;  $E_n$  – энергия на  $n$  основном уровне;  $n = 1, 2, \dots$  – нумерует разрешенные состояния.

Кроме того, этим показана возможность существования молекулярных ассоциаций, в которых энергия связи сравнима с энергией теплового фона. Дополнительная устойчивость рассматриваемых образований связана с возможностью существования электронов в КЯ с величиной энергии, соответствующей устойчивым энергетическим уровням. При этом снимается энергетическое тепловое воздействие на межмолекулярные связи внутри ассоциации и тем самым увеличивается ее устойчивость (время жизни).

В рамках приведенных выше представлений образование (структурное состояние среды) ассоциаций представляется достаточно вероятным, но малозначимым для процессов измерения при интегральной оценке параметров (теплоемкость, вязкость, поверхностное натяжение) и практически не учитывается.

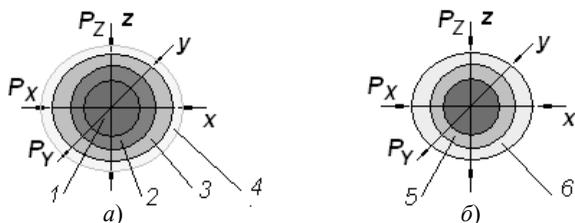
### **Водные системы с примесями и нанокompонентами**

Примесь в среде может быть в виде ионов элементов или соединений, а также в виде инертных частиц размером менее 0,5 мкм (500 нм). В общем случае к примесям можно отнести довольно широкий спектр объектов, различающихся составом, структурой и свойствами, и образующих растворы и суспензии. В случае специально вводимых объектов их называют компонентами, а для наноструктурных объектов – нанокompонентами.

Рассмотрение поведения нанокompонентов представляется достаточно сложной задачей, поскольку каждый из них компенсируется, по крайней мере, двумя слоями (рис. 2.2) различного происхождения [20].

В случае синтеза нанокompонентов в отдельном процессе и последующем переносе их в другие среды происходит компенсация активной поверхности нанокompонента промежуточными средами (рис. 2.2, *a*), снижение активности и снижение достигаемого эффекта модифицирования.

При получении нанокompонента непосредственно в модифицируемой среде состав компенсирующих слоев соответствует составу



**Рис. 2.2. Схема приповерхностных слоев нанокompонента:**

1 – нанокompонент; 2, 3 – компенсирующие слои промежуточной среды; 4 – модифицируемая среда; 5, 6 – компенсирующие слои из материала модифицируемой среды

среды (рис. 2.2, б), а структура и свойства этого приповерхностного объема изменены в соответствии со спецификой воздействия нанокompонента. Доля этого объема в общем объеме среды при малой концентрации невелика и эффект модифицирования – улучшение каких-либо свойств – не достигается. Таким образом, для достижения нужного эффекта требуется распространить измененный по структуре приповерхностный с компонентом слой среды на весь ее объем. Этого можно достичь реализацией процесса отделения контактного слоя среды от поверхности нанокompонента, удаления его в объем и последующего возникновения на этой же поверхности нового слоя. Эффект модифицирования будет увеличиваться по мере накопления в объеме кластеров, возникших из контактного слоя.

Достижение этой цели в условиях статического воздействия затруднительно в силу ряда причин. В частности, нанокompонент и компенсирующие слои испытывают только воздействие всестороннего сжатия.

$$P_x = P_y = P_z = \text{const.} \quad (2.3)$$

Удельные характеристики в этом случае определяются величиной давления  $P_i$  отнесенной к площади  $S_i$  нанокompонента

$$\sigma_i = P_i / S_i. \quad (2.4)$$

Соотношение (2.3) тогда приобретает вид

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \text{const}, \quad (2.5)$$

а численно это состояние может описываться средним гидростатическим напряжением  $\sigma_n$  по соотношению

$$\sigma_n = (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) / 3. \quad (2.6)$$

Состояние с равенством нормальных напряжений по принятым осям соответствует объемному напряженному состоянию. Полная характеристика напряженного состояния включает дополнительно соотношение для касательных напряжений  $\tau_i$ , определяемых как

$$\tau_i = \tau_{\max} = (\sigma_{\max} - \sigma_{\min}) / 2 = 0 \quad (2.7)$$

и приобретающих максимальные значения в направлениях под  $45^\circ$  между главными нормальными напряжениями.

Выполнение в этом случае условий межмолекулярного разделения в цепочке наноконтакт–компенсирующие слои, т.е.

$$-\sigma_X = -\sigma_Y = -\sigma_Z \geq +\sigma_{\text{отр}}, \quad (2.8)$$

практически оказывается труднодостижимым из-за противоположных знаков и больших значений  $\sigma_{\text{отр}}$ .

Сопротивление отрыву  $\sigma_{\text{отр}}$  характеризует только величину межмолекулярных связей, определяется родом материала, мало изменяется от температуры и даже при смене агрегатного состояния, для большинства материалов оно находится в пределах единиц и десятков МН.

Реализация оптимального процесса введения наноконтакта возможна в случае создания таких условий, при которых обеспечивалось благоприятное напряженное состояние в отношении трансформации компенсирующего слоя.

Основными условиями надо поставить неравенство давлений  $P_i$  или нормальных напряжений  $\sigma_i$  по принятым осям

$$P_X \neq P_Y \neq P_Z; \quad \sigma_X \neq \sigma_Y \neq \sigma_Z, \quad (2.9)$$

а также наличие максимально возможных касательных напряжений  $\tau_{\max}$  при

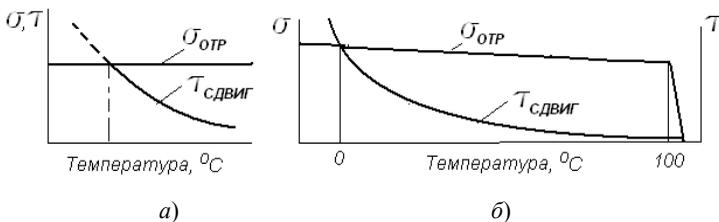
$$[\sigma_X > \sigma_Y > \sigma_Z] \sim [\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3], \quad (2.10)$$

определяемых как

$$\tau_{\max} = (\sigma_1 - \sigma_3) / 2 \gg 0. \quad (2.11)$$

Достижение в этих условиях  $\tau_{\max}$  сопротивления сдвигу  $\tau_{\text{сдв}}$ , будет обеспечивать деформацию контактного с наноконтактом слоя и создаст условия его удаления в объем среды.

В подтверждение правомерности приведенных рассуждений можно привлечь схему механических состояний Иоффе [21] и ее развитие применительно к рассматриваемому вопросу, приведенную на рис. 2.3.

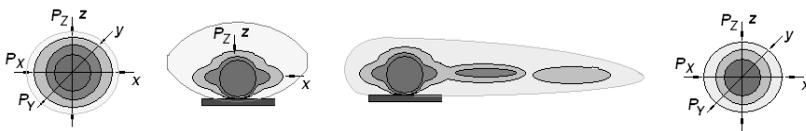


**Рис. 2.3. Схемы механического состояния:**  
 а – схема А. С. Иоффе; б – схема с учетом фазовых переходов (вода)

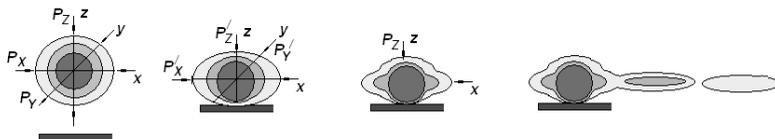
Схема иллюстрирует состояние системы в зависимости от температуры. Как видно, по данной схеме (рис. 2.3, а) и по результатам многочисленных экспериментов сопротивление отрыву практически не зависит от условий (в схеме от температуры). Сопротивление сдвигу, напротив, – от многих факторов, включая структуру и структурные состояния.

На рисунках 2.4, 2.5 приведена феноменология трансформации контактного слоя, возникшего в промежуточной среде, его последовательной деформации при встрече препятствия движущемуся потоку, отделения и удаления в объем с последующей заменой контактными слоями рассматриваемой среды.

Энергетическое состояние непосредственно самого нанокompонента проанализировано в работе [22] с точки зрения его свойств и взаимодействия с окружением (водой) без рассмотрения истории возникновения.



**Рис. 2.4. Стадии замены примесного контактного слоя на слой среды**



**Рис. 2.5. Перенос структурных составляющих контактного слоя в объем среды**

Известная информация – наличие чаще положительного заряда примеси и существование некоторого электрического поля за пределами примеси, а также нескольких различающихся по структуре слоев (плотный и рыхлый) воды вокруг примеси. Существование в реальном времени и происхождение этих слоев связано с тем, что компенсация заряда от примеси осуществляется дипольными молекулами, которые поляризуются соответствующим образом в электрическом поле примеси, создавая тем самым противоположный заряд на своей внешней границе и вызывая противоположную поляризацию молекул в следующем слое. Рассмотрение окружения в более короткие промежутки времени (вплоть до наносекундных) позволяет предположить значительно большее количество таких слоев.

Например, в случае диспергирования кремния в воде до определенных размеров можно представить формирование в направлении от примеси (рис. 2.6) цепочки квантовых ям 1, 3, 5 и т.д., разделенных высоким барьером 2 {как состояние хемосорбции – Si-(OH)<sub>2</sub>} и барьером 4 (как барьер между противоположно поляризованными областями).

При решении волнового уравнения (2.1) приведенную последовательность можно рассмотреть в виде антисимметричной задачи [23] для областей 1, 3 (различные знаки) и симметричной в случае 1, 5 (одинаковые знаки). Качественное рассмотрение изменений волновой функции (кривая на рис. 2.6) для низшего состояния предполагает наличие устойчивых уровней в области примеси 1 и области 5. Величина энергии в приведенной последовательности КЯ будет постоянно уменьшаться в соответствии с соотношением

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\pi}{W} \right]^2 n^2 = 0,3737 \left( \frac{m_0}{m} \right) \left( \frac{n}{W(\text{нм})} \right)^2 \text{ [эВ]}, \quad (2.12)$$

где  $m_0$  – масса свободного электрона.

Если выполнить грубое приближение, то можно считать, что  $E_n \sim n^2/W^2$ , а соответственно в области 5 (рис. 2.6) величина энергии составит порядок  $0,25E_n$ , что будет соответствовать в приближении только что исчезнувшего барьера 4 основному состоянию новой квантовой ямы размером  $(W_3 + W_5)$ .

Приведенные рассуждения показывают весьма ограниченное влияние нанобъекта на окружающую среду, заключающееся в воздействии только на несколько близлежащих слоев (эффект ближнедействия). Исходя из этого значимый эффект изменения свойств среды пропорционален количеству наноконпонентов и обратно пропорционален их размеру.

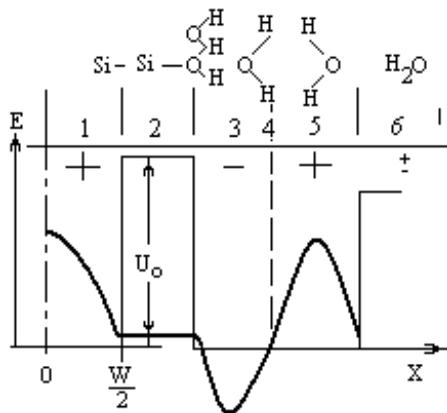


Рис. 2.6. Энергетические соотношения в окрестности примеси в среде

Вместе с тем, как показано на рис. 2.4, 2.5, кроме непосредственно компенсирующих слоев в условиях динамического воздействия возможно формирование кластеров различных размеров и строения из молекулярных ассоциаций среды. Такое состояние можно представить системой квантовых ям [19, 22] в окрестности наноконцентрации предельно малой величины, приведенной для воды на рис. 2.7.

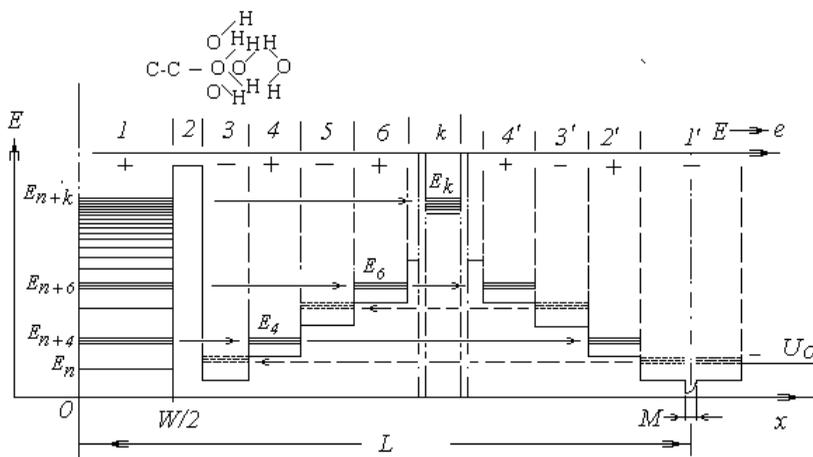


Рис. 2.7. Модель структурно-энергетического состояния водной наносуспензии с углеродными нановолокнами

В определенных условиях возможно возникновение именно такого структурного состояния и оно может описываться (отражаться) квантовой моделью, представляющей собой конструкцию чередующихся в направлении от примеси квантовых ям. Если рассматривать в этом случае только геометрические характеристики ассоциаций (кластеров), то структурное состояние следует называть структурно-топологическим. В случае учета энергии и геометрии целесообразно употреблять выражение энергетическо-топологическое структурное состояние.

Примесь (углеродное нановолокно) размером  $W$  определяет потенциальный рельеф  $U_0$ , который возникает из-за необходимости (и как результат) компенсации поверхностного потенциала примеси диполями среды (воды).

В этом случае область 1 характеризует энергетические параметры нанообъекта, основное состояние которого соответствует  $E_n$ , а устойчивые возбужденные состояния  $E_n - E_k$  являются результатом размерного квантования энергии в квантовой яме, образованной высоким барьером (область 2), и закономерно продолжают фрактальный ряд устойчивых состояний нанообъекта. Области 3, 4, 5, 6, ...,  $k$  относятся к поляризованной примесью среде, имеют чередующийся знак с уменьшающейся глубиной и увеличивающейся шириной по мере удаления от области 2.

Для каждой из областей барьерами служат соседние, противоположно поляризованные области. В качестве барьеров могут рассматриваться также случайные молекулярные ассоциации. Следует иметь в виду то, что каждому из устойчивых состояний примеси можно представить в среде квантовую область с устойчивыми энергетическими уровнями, лежащими в диапазоне этой разницы энергий соответствующих уровней примеси. Так, для области 4 устойчивые энергетические уровни лежат в диапазоне  $\Delta E_{(n, n+4)} \sim (E_{n+4} - E_n) = E_4$ , для области 6 —  $\Delta E_{(n+6, (n+7))} \sim (E_{n+7} - E_{n+6}) = E_6$  и т.д. Таким образом, набор устойчивых возбужденных состояний указанных квантовых ям в среде отражает диапазон устойчивых возбужденных энергетических состояний примеси, относящийся к диапазону разности энергий ( $E_k - E_n$ ). Следствием высказанных предположений является возможность определения этого набора устойчивых уровней теми или иными методами, что позволит идентифицировать нанообъект подобно тому, как это осуществляется спектральным анализом.

Кроме показанных образований (связанных с примесью) в среде должны и сохраняются ассоциации, возникшие под воздействием примеси в процессе какой-либо динамизации среды и имеющие в качестве

центра деформированные молекулы с более высокой пространственной концентрацией водорода, несущие положительный заряд. Такую ассоциацию тоже можно рассматривать как кластер, а его возбужденное состояние представить в виде автолокализованного экситона (или экситона малого радиуса) с энергией связи в пределах теплового фона для свободного пространства (20 мэВ). В рассматриваемом случае энергия связи может увеличиться из-за размерного квантования. По данным [23] энергия связи в квантовых линиях (точках) может достигать 200...700 мэВ. При высоких степенях разведения (более 20 раз) такие образования будут преобладать.

Размеры приведенной последовательности КЯ можно оценить как величины, кратные соответствующей волне де Бройля

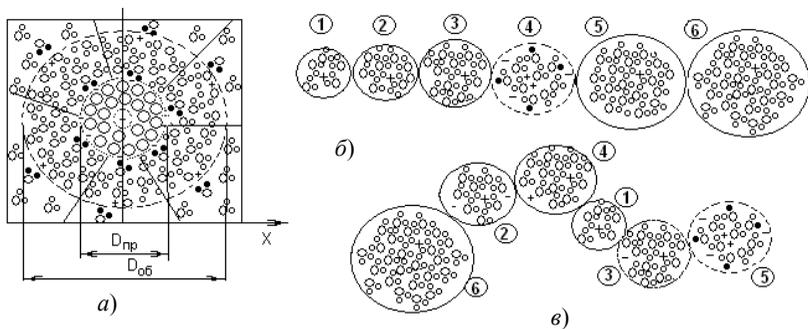
$$\lambda_{DB} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}} = \frac{1,23(\text{нм})}{\sqrt{V(\text{В})}}, \quad (2.13)$$

где  $V$  – средний потенциал, действующий на частицу.

С уменьшением энергии частицы увеличивается длина волны де Бройля и ширина квантовых ям, а соответственно увеличивается время жизни возбужденного состояния. Энергии, близкие к  $E_k$  (рис. 2.7), могут соответствовать дальней инфракрасной области, т.е. более десятков микрометров по длинам волн, а при насыщении могут служить источником излучения терагерцевого диапазона радиоволн.

Описанное выше состояние представляет собой упрощенную схему, необходимую для лучшего восприятия излагаемых идей. В реальности его существование маловероятно, поскольку без внешней энергетической поддержки размывается тепловыми колебаниями до 2-3 поляризованных примесью слоев. По-другому, реально существующее состояние вокруг примеси (остаток) можно называть «свернутым», в области разработки квантового компьютера для этого употребляют термин «запутанное состояние» (entangled stats) или «когерентное состояние».

Подобное, наиболее часто существующее состояние приведено на рис. 2.8, а. Это долговременно существующее состояние в виде атомной, молекулярной или другой наноструктурной примеси  $D_{\text{пр}}$ , окруженной оболочкой  $D_{\text{об}}$  из двух противоположно поляризованных слоев. Как показано квантохимическими расчетами [24], стабилизации способствует делокализация протона и его миграция по эстафетному механизму в пределах кластера. Расчетом и экспериментом показано, что фуллерены типа  $C_{60}$  могут формировать кластеры  $C_{60}(H_2O)_{80}$ ,  $C_{60}(O)_6(H_2O)_{80}$  и др.



**Рис. 2.8. Схемы структурно-топологических состояний жидкости:**

- a* – структурное состояние жидкости с квантовой примесью;
- б* – идеализированная схема размещения ассоциаций в объеме жидкости;
- в* – реальное состояние жидкости с примесью (изображены кластерные цепочки, реально фиксируемые в растворах высокой степени разведения)

Однако, такие же ассоциации в определенных условиях формируют коллоидные (colloidal) группы в составе  $13 C_{60}$ , разъединенные молекулами воды. Остальная водная сеть сформирована полностью мозаичными tetrahedral tricycle decamer  $(H_2O)_{10}$  структурами, т.е. присутствие в объеме достаточно большого числа примесей обеспечивает ячеистую объемную конструкцию КЯ, в которой многие области становятся общими для нескольких центров с рассматриваемой примесью. Такое состояние можно назвать насыщенным.

Между описанными предельными состояниями жидких растворов или суспензий существует целый спектр промежуточных состояний, определяемых чаще какими-либо воздействиями.

Так, потенцирование (разведение) «свернутого состояния» приводит к тому, что наращивается внешняя оболочка кластера дополнительными слоями противоположно поляризованных слоев. Затем при динамизации (встряхивание) происходит «сбрасывание» этих слоев в виде ассоциаций или кластеров различных размеров, формирующих в объеме связанные между собой цепочки. Для таких цепочек не обязательна последовательность, в которой они возникли вокруг примеси, последовательность в них может быть любой. Иногда такие конструкции называют «жемчужные цепи», их доля достигает 40% и эту часть называют «структурированной» водой. По мнению [25], разные по размерам кластеры обеспечивают воде кратковременную (малые) и долговременную (крупные) память, с чем трудно согласиться.

С позиций квантовой статистики память воды о примеси понятна для непосредственно контактирующей с поверхностью примеси воды

и для кластеров с отсутствующей примесью, но сохраненной структурой этой непосредственно контактировавшей с примесью воды. Большая часть кластеров такого типа имеет структуру вторично поляризованных слоев и отражает только малый участок энергетического спектра примеси, т.е. следует считать, что информация о примеси сохраняется набором или цепочкой кластеров. Только возбуждение устойчивых уровней всей этой конструкции в близкой временной последовательности обозначит информацию о примеси в объеме воды.

Приведенные выше понятия структурного состояния описаны как бы без учета времени (для стационарного состояния) и без рассмотрения динамики передачи энергии в объеме рассматриваемой среды. Это можно назвать статической моделью водной среды и водных систем.

### 2.1.2. ЖИДКОФАЗНАЯ СРЕДА (ВОДА) И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ)

Время жизни рассматриваемых выше состояний для широкого размерного спектра ассоциаций определяется по разным источникам в диапазоне  $10^{-5} \dots 10^{-9}$  с. Столь большую разницу в оценках нельзя отнести за счет аппаратной ошибки, методик и т.п. Во всех случаях не учитывается влияние внешнего энергетического воздействия и внутреннего безизлучательного перераспределения энергии по объему среды (между кластерами), которые нельзя не учитывать. В случае существования в среде только теплового фона энергетические потоки носят флуктуационный характер и можно считать достаточно хорошим приближением то, что называют ближним порядком.

В случае внешнего воздействия структурное состояние может изменяться (как стабилизироваться, так и разрушаться). В первую очередь могут измениться положения устойчивых уровней в квантовых образованиях (кластерах). Например, в одних кластерах они исчезнут, что будет ускорять их распад, в других образованиях могут появиться дополнительные устойчивые уровни, что, наоборот, увеличит их время жизни. Общая картина может быть далекой от равновесного состояния.

По этой причине следует провести оценку влияния электрического поля на энергетические уровни кластерных образований. Далее следует оценить влияние внешнего энергетического потока при его прохождении через среду на динамику возбуждения квантовых флуктуаций (кластеров), характер перераспределения внутренних энергетических потоков.

*Электрическое поле* и его влияние на структурное состояние воды с примесью рассмотрено в работе [26]. Для рассматриваемого выше случая рассчитаны соответствующие положения разрешенных энерге-

тических уровней (добавка порядка 6 мэВ). В результате получен уточненный ряд разрешенных энергетических состояний:

$$E_1 = 46 \text{ мэВ}, \quad E_2 = 366 \text{ мэВ}, \quad E_3 = 646 \text{ мэВ}, \\ E_4 = 1006 \text{ мэВ}, \quad E_5 = 1446 \text{ мэВ}.$$

Если сравнивать этот ряд со значениями энергий для невозмущенного состояния, то следует констатировать малую значимость внешнего электрического поля на устойчивые состояния в КЯ [26].

*Электромагнитный поток (свет)* может оказывать существенное влияние на структурные состояния и свойства.

Изменение интенсивности электромагнитного потока (свет) при его прохождении через среду описывается соотношением, связывающим его интенсивность  $I_0$  на входе и выходе  $I(x)$  через коэффициент поглощения  $\alpha$ , известным как линейный закон Бугера–Ламберта–Бэра.

При существовании в среде квантовых объектов (случайные ассоциации, кластеры) в них может создаваться распределение населенности  $N(E)$ , существенно отличающееся от больцмановского распределения при тепловом равновесии. Интенсивный поток через среду может создать плотность населенности  $N(E_k)$  конкретного уровня  $E_k$  в КЯ больше населенности низкого уровня  $E_i$ , при этом коэффициент  $\alpha$  становится зависимым от частоты. Так, создание инверсной населенности и спектральной плотности энергии  $\rho(\nu)$  обуславливает большую скорость индуцированного выделения энергии  $N_k B_{ki} \rho(\nu)$  на переходе  $E_k \rightarrow E_i$  в сравнении со скоростью поглощения фотонов  $N_i B_{ik} \rho(\nu)$ . Электромагнитная волна, проходя через систему, вместо ослабления усиливается. Потенциальная яма выполняет функцию создания селективной обратной связи для выделенной энергии. В этом случае проходящий электромагнитный поток в направлении  $x$  через молекулярную среду с энергетическими уровнями  $E_i$  и  $E_k$  и  $(E_k - E_i)/h = \nu$  можно описать выражением

$$I(\nu, x) = I(\nu, 0) e^{-\alpha(\nu)x}, \quad (2.14)$$

где зависящий от частоты коэффициент поглощения

$$\alpha(\nu) = [N_i - (g_i/g_k) N_k] \sigma(\nu). \quad (2.15)$$

определяется сечением  $\sigma(\nu)$  перехода  $(E_i - E_k)$  и плотностями населенностей  $N_i, N_k$  на энергетических уровнях  $E_i, E_k$  со статистическими весами  $g_i, g_k$ .

Из (2.15) понятно, что при  $N_k > (g_k/g_i) N_i$  коэффициент поглощения  $\alpha(\nu)$  становится отрицательным, и падающая волна вместо ослабления усиливается.

Принципиально возможно создание таких условий внешнего возбуждения (по рис. 2.7), когда одновременно будет возбуждаться весь диапазон конкретной примеси ( $E_n - E_k$ ), соответствующий диапазону возбужденных состояний среды. Однако, среда на такую ситуацию будет реагировать различным образом в зависимости от ее структурно-топологического состояния.

Таким образом, при сформированной кластерной структуре в среде внешнее воздействие в виде электромагнитной волны (света) имеет нелинейный характер и уже не может описываться классическими соотношениями, в частности линейным законом Бугера–Ламберта–Бэра. Проявляющаяся нелинейность связана с накоплением энергии в КЯ из-за существования в них устойчивых энергетических уровней и передачей ее в проходящий поток. Прохождение светового потока в данной среде лучше описывается выражением (2.14), учитывающим зависимость коэффициента поглощения от частоты (2.15).

*Резонансные явления в жидкостях.* Представление структурного состояния водной среды в виде набора закономерно возникших ассоциаций (рис. 2.6, 2.7) позволяет представить [27] условия, допускающие возможность прохождения энергии (света) через среду с минимальными потерями. Для этого можно рассматривать отдельные ассоциации (кластеры) в условиях прохождения светового потока с позиций рассмотрения коэффициентов отражения  $R$  и прохождения  $D$ . Это приводит к выражениям:

– коэффициента отражения

$$|R| = \sqrt{1 - |D_{1,2}|^2} \approx 1 - |D_{1,2}|^2 / 2; \quad (2.16)$$

– коэффициента прохождения

$$|D| = \frac{|D_1|^2 |D_2|^2}{(1 - |R_1| |R_2|)^2}. \quad (2.17)$$

Подстановка выражения (2.17) в (2.16) приводит к выражению

$$|D(E = E_n)|^2 \approx \frac{4|D_1|^2 |D_2|^2}{(|D_1|^2 + |D_2|^2)^2}, \quad (2.18)$$

где  $E_n = \hbar^2 k_n^2 / (2m)$ .

Если принять барьеры одинаковыми, т.е.  $|D_1| = |D_2|$ , то  $|D(E_n)|^2 = 1$ . Это и есть эффект резонансного туннелирования. Поскольку число частиц при рассеянии на барьере сохраняется, то  $|R(E_n)|^2 = 0$ .

Таким образом, при некоторых значениях энергии частица «не чувствует» барьеров, несмотря на малые их проницаемости ( $|D_{1,2}| \ll 1$ ).

Другим образом можно сказать, что из-за интерференции электронных волн при их отражении от барьеров снаружи остаются лишь падающая и прошедшая электронные волны, а обратная (отраженная) волна полностью гасится. Это и есть механизм резонансного туннелирования.

### 2.1.3. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ (ЖИДКОСТЬ–ТВЕРДОЕ ТЕЛО) НА ОСНОВЕ СПР

Область переходных фазовых состояний среды (например, воды) в случае кристаллических тел достаточно хорошо исследована. Обычно принято рассматривать процесс кристаллизации с позиций термодинамики и статистики. Случайным образом (или от примеси) возникает ассоциация уже как твердое состояние, дальнейшее увеличение связывают с ее некоторым критическим размером. По достижении критической величины зародыша происходит последующий его спонтанный рост, поскольку этот рост сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Разнообразие кристаллических образований даже для одной среды (например, множество структурных форм льда) связывается с наличием примесей и режимов охлаждения.

С квантовых позиций центрами кристаллизации следует считать примеси с их поляризованной оболочкой молекул (атомов) среды и кластеры с центральной вакансией, возникшие при удалении из них примеси (атома, наноструктурного объекта). Таким образом, структурное состояние среды в процессе кристаллизации частично будет сохраняться (несколько поляризованных слоев вокруг примеси или вакансии). В остальной части существовавшая структура будет изменяться при уменьшении температуры теплового фона в основном за счет внутренних напряжений различного происхождения.

Вместе с тем, для практики промежуточное состояние даже более интересно, поскольку в нем отражается несколько структурных состояний жидкости. По мере охлаждения происходит кристаллизация вокруг примеси как центра, которая фиксирует структурное состояние именно этой примеси, однако в это же время оставшаяся часть жидкости приобретает другое структурное состояние под воздействием другой примеси, оказавшейся в лидирующем положении из-за перехода предыдущего лидера в твердое (фиксированное) состояние. В последующем аналогичная ситуация будет наблюдаться и с рассматриваемой примесью. Таким образом, в твердом состоянии будет содержать-

ся множество структурных состояний жидкости и это состояние будет определяться как аморфное твердое тело. При воздействии внешних энергетических потоков и от их характера будут проявляться те или иные структурные состояния (определяется примесью). Структурные состояния в аморфных телах могут определяться (описываться) аналогичным с жидкой фазой образом, т.е. кластерной топологии и энергетическим состоянием (рис. 2.6, 2.7). В данном случае имеется возможность внешним воздействием на процесс затвердевания дополнительно создавать структурные состояния, которые будут частично сохраняться в твердом теле длительное время.

#### 2.1.4. МОДЕЛЬ ТВЕРДОФАЗНОЙ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ СПР

Твердофазное состояние характеризуется вполне определенным расположением атомов или молекул в пространстве. В этом случае понятие «структурное состояние», принятое для жидкости и промежуточных состояний, трансформируется в общепринятое понимание структуры, мало меняющейся со временем.

По типу структурных состояний и энергетических взаимодействий можно различать моно- и поликристаллы, материалы с аморфным строением, а также композиционные материалы (например, гетероструктуры). Значимость последних связана с широким распространением их в составе элементов и компонентов современных микро- и наноэлектронных систем.

*Аморфные тела.* В них периодичность строения слабо выражена (строение ближнего порядка), они имеют большее количество осей симметрии и потенциально (как показано выше) больше возможностей для формирования структурных состояний в период перехода из жидкости. В случае использования описанных выше принципов формирования структурных состояний для жидкости существует возможность создания стабильных во времени структурных состояний (процесс, подобный потенцированию). Такие структурные состояния могут описываться предложенными для жидкости соотношениями (2.1).

Отличительной чертой является то, что в процессе затвердевания происходит «наслоение» различных временных структурных состояний и аморфное тело является не менее сложным объектом исследования. В то же время и чрезвычайно информативным, отражающим «историю» своего создания.

*Кристаллическое состояние* имеет закономерное (для монокристаллов правильное) расположение атомов в пространстве. Такое строение возникает в определенном более узком температурном интервале (или при постоянной температуре). Это создает условия по-

давления структурных состояний, характерных для жидкости (молекулярные ассоциации, кластеры), и создания более простого, существующего длительное время, состояния – кристаллической структуры. В поликристаллах «остатки» структурных состояний жидкости могут сохраняться в приграничных областях зерен, фрагментов, блоков мозаики. Выражается это в виде точечных дефектов и «леса» дислокаций. Однако, с точки зрения количества возможных структурных состояний кристаллические тела на несколько порядков уступают жидкости, но выигрывают в отношении времени жизни структурных состояний, а соответственно воспроизводимости энергетических потоков в объеме и предсказуемости резонансных взаимодействий. Существенным достоинством твердого состояния является возможность дополнительного внешнего воздействия и создания новых структурных состояний.

Фундаментальный обзор по исследованию структурных состояний (СС) от электронных возбуждений с образованием дефектов в ЦГК представлен в [28], а в [29] и в авторских работах [30 – 34], приведены исследования воздействия импульсного лазерного излучения, показывающие чрезвычайное многообразие возникающих СС. В основном это касается структурных состояний, связанных с линейными дефектами – дислокациями. Кристаллы NaCl, KCl, LiF<sub>2</sub> в данном случае были выбраны по причине простоты электронного строения и кристаллической структуры (в классическом понимании), а также из-за использования их в качестве модельных материалов в других исследованиях (хорошо изучены).

Для описания состояния вокруг нанообъектов в монокристаллах уже предлагается идея (Н. Watanabe) квазиатомной полупроводниковой гетероструктуры – «сверхатома». Считается (рис. 2.9, а), что из ядра размером до 10 нм электроны стекают в нейтральную матрицу, образуя электронное облако (на рисунке отмечено заливкой) толщиной в несколько нанометров. Размеры электронного облака (внешняя поверхность) и определяют границы «сверхатома». Как дополнение, предполагается существование сверхантиатома, в котором ядро будет легировано акцепторами и иметь отрицательный заряд, а связанными квазичастицами будут дырки [29]. Такая ситуация характерна для квантовых точек, имеющих отрицательный заряд ядра и окружение из облака дырок. В электронной оболочке будет находиться количество электронов, соответствующее количеству атомов в кластере. Энергии их будут квантоваться, но последовательность уровней в основном состоянии сверхатома будет отличаться от последовательности в атомах (1s2s2p3s3p). Например, для  $Z = 20$  и  $R_0 = 120$  А электронная конфигурация будет иметь вид  $1s^2 2p^6 3d^{10} 2s^2$ , что придает таким ассоциациям некоторые дополнительные свойства и является дополнительным

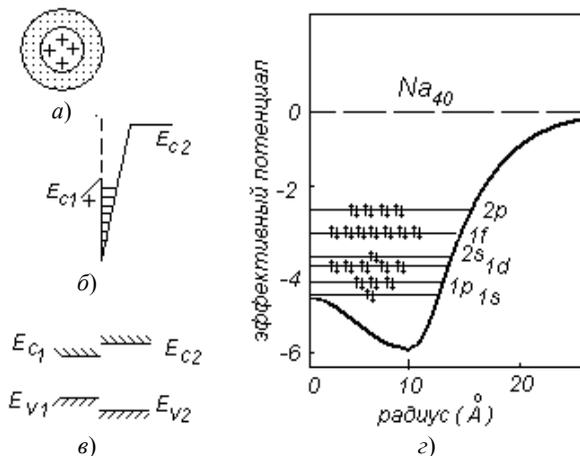
отличительным признаком, указывающим на размер кластера (сверхатома).

В соответствии с расчетами и экспериментальными данными энергии электронов в отдельных кластерах приобретают дискретные значения в соответствии с энергетическими уровнями, например как показано на рис. 2.9, *г* для кластера натрия  $\text{Na}_{40}$  [29].

Схожими свойствами обладают экситонно-примесные комплексы, т.е. примеси, которые при внешнем возбуждении можно рассматривать как генераторы электромагнитномеханических колебаний.

Область квазичастиц, подобных экситонам, достаточно хорошо проработана теоретически [36, 37] и экспериментально [13]. Границы и условия существования этих состояний в виде экситонных зон проанализированы, например [36].

В основе таких представлений лежит введенное Френкелем понятие экситона для молекулярных кристаллов (экситоны малого радиуса) и развитое в работах Пайерлса, Ванье, Мотта (экситоны большого радиуса) для полупроводниковых материалов. Основное отличие от сверхатомов в том, что возбуждение ассоциации рассматривается в одночастичном варианте, когда все возбуждения сводятся к возбуждению одного из электронов, уравниваются вакансией этой же ассоциации. Связанное состояние электрон–дырка и есть экситон.



**Рис. 2.9. Схематическое изображение суператома и его энергетические характеристики:**

*а* – схема топологии; *б* – топология края зоны проводимости;

*в* – энергетические зоны в системе суператом–матрица;

*г* – заполнение энергетических уровней кластера  $\text{Na}_{40}$

Для оценки границ и условий существования экситонов в ряде работ, например [36] показана возможность использования уравнения Шредингера следующего вида:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h}\Delta_h - \frac{e^2}{\varepsilon r} \right) \Psi = E\Psi, \quad (2.19)$$

здесь  $m_e, m_h$  – эффективные массы электрона и дырки;  $\Delta_e, \Delta_h$  – оператор Лапласа;  $r$  – расстояние между электроном и дыркой;  $\varepsilon$  – статическая диэлектрическая проницаемость (из предположения взаимодействия между квазичастицами по закону Кулона  $V(r) = -e^2/\varepsilon r$ ).

Приведенное уравнение (2.2.9) совпадает с уравнением для водородоподобного атома. Его решение при  $E < 0$  (для связанных состояний) имеет вид

$$\Psi_{nlm,k} = e^{ikR} F_{nim}(r), \quad (2.20)$$

где  $R$  – координата центра масс электрон-дырочной пары;  $F_{nim}(r)$  – волновая функция водородоподобного атома с эффективным зарядом  $Ze = e/\varepsilon$ ;  $n, l, m$  – главное, орбитальное и магнитное квантовые числа;  $\hbar k$  – квазиимпульс, определяющий поступательное движение электрон-дырочной пары как целого. Энергия для состояния (20) определяется

$$E_n(k) = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e + m_h)}, \quad (2.21)$$

где  $\mu = \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)^{-1}$ .

В приближении эффективной массы сама величина эффективной массы характеризует ширину экситонной зоны и определяет по порядку величины энергетическую ширину

$$\Delta E_S = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 |m^*| a^2}, \quad (2.22)$$

где  $a$  – постоянная решетки;  $m^*$  – эффективная масса.

Энергия связи в экситоне может сильно различаться. Так, для полупроводников она составляет сотые доли электрон-вольт, а для молекулярных кристаллов может составлять несколько электрон-вольт. Соответственно меняется и роль экситонов в различных процессах взаимодействия. Предельный случай, когда экситоны малого радиуса

можно рассматривать как локализованные в пространстве (примесь, дефект, нанобъект, кластер, сверхатом и др.) и характеризующиеся определенным набором устойчивых уровней, спектр которых будет характеризовать место локализации (например, род примеси). Экспериментальное определение такого спектра затруднительно из-за малой его интенсивности и возможно только при низких температурах, к тому же спектр не напрямую характеризует род примеси (ассоциацию, кластер или др.). Идентификация нанобъектов или примесей при температурах в районе 300 К возможна резонансными методами, которые еще необходимо создавать. В основе этих методов может быть определение нанобъектов по структурным изменениям, которые возникают при воздействии на структуру внешними энергетическими полями. Возникающие при этом электронные возбуждения (ЭВ) могут претерпевать безизлучательный распад, сопровождающийся, как это следует из анализа ряда работ [28], возникновением даже в бездефектных местах структурных состояний различного типа.

Можно предполагать, что на образование дефектности (и на структурные состояния) оказывают влияние все имеющиеся в кристалле примеси через образование спектра экситонов и взаимодействия их с фотонами. Создаваемое новое структурное состояние, по-видимому, даст возможность определения примесей по резонансному взаимодействию с тест-объектами.

В целом анализ кристаллических тел позволяет рассматривать их структуру как множество структурных состояний с разнообразными внутренними энергетическими потоками и резонансными взаимодействиями, рассмотренными для жидкого состояния.

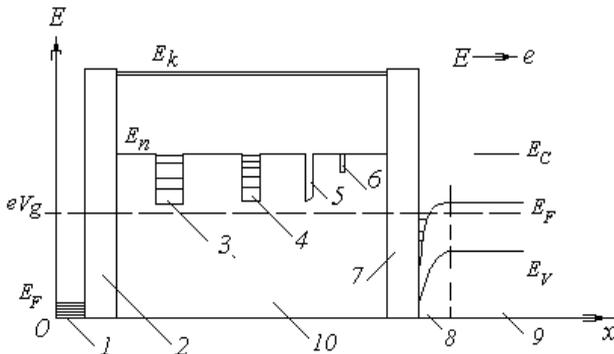
*Наноструктурные материалы и композиты.* Композиты представляют собой компактные материалы из нескольких разнородных компонентов с различным их соотношением, размерами и свойствами. Целью их создания является получение свойств, отличающихся от комплекса свойств компонентов. Широко распространены конструкционные и функциональные дисперсноупрочненные, волокнистые и слоистые композиционные материалы, содержащие, по крайней мере, хотя бы один компонент микроструктурного масштаба (порядок единиц или десятков микрометров) [3]. В то же время увеличивается интерес к наноструктурным материалам, в которых один или более компонентов имеют размеры менее 100 нм [38], что переводит их в класс квантовых материалов с нелинейно изменяющимися механическими, оптическими и электрическими характеристиками. В зависимости от типа матрицы композиты с нуль-мерными включениями можно отнести к аморфным или кристаллическим телам, т.е. рассматривать в этих рамках. Если нанобъекты имеют протяженный характер (квантовые

нити или плоскости) и составляют значительную долю объема композита, то такой объект требует отдельного рассмотрения. К таким композитам следует отнести объемные наноструктурные материалы (НСМ) и гетероструктуры (ГС). Рассмотрение ГС представляет особый интерес ввиду того, что они являются не только объектом в измерительных процессах, но и составляющей устройств измерения.

Гетероструктуры представляют собой чередующиеся наноразмерные слои различных по структуре и электрофизическим характеристикам материалов [39]. Топология ГС описывается чередованием и размерами слоев, например,  $\text{SiO}_2\text{-Si-SiO}_2 \dots$ ;  $\text{GaSb-InAs-GaSb}$  и др.

Для освещения описываемых идей (вопросов) можно воспользоваться гетерорешеткой в наборе слоев  $\text{Me-SiO}_2\text{-Si}_i\text{-SiO}_2\text{-Si}_p$ , используемых в структуре полевых транзисторов. Схема энергетических зон в направлении, перпендикулярном протяженности слоев для этого набора, приведена на рис. 2.10. В качестве подложки 9 используется кремний  $p$ -типа, на поверхности которого создается несколько слоев: диэлектрик 7 (20 нм), слой 10 из  $\alpha\text{-Si}$  (толщина – 300...400 нм), слой 2 из  $\text{SiO}_2$  (20...30 нм) и алюминиевый контакт 1 (0,6 мкм).

Слой 10 при напылении в тлеющем разряде представляет собой вырожденный полупроводник с множеством состояний в запрещенной зоне, обычно он выполняет роль плавающего затвора и на его основе формируется топология второго слоя межсоединений. Однако, с его помощью могут решаться и другие задачи. Во-первых, при напылении в среде водорода происходит устранение глубоких уровней, в запре-



**Рис. 2.10. Энергетические зоны в структуре  $\text{Me-SiO}_2\text{-Si}_i\text{-SiO}_2\text{-Si}_p$ :**

1 – металл; 2, 7 – слои  $\text{SiO}_2$ ; 3, 4 – квантовые точки  $\text{Si}_n$ ;

5 – экситонно-примесный комплекс; 6 –  $\delta\text{-Si}$ ;

10 – аморфный (поликристаллический) Si; ( $eV_g$  – напряжение на контакте)

щенной зоне остаются «хвосты» состояний или минизоны у потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, образующие в определенных условиях связанные состояния 5, 6. Во-вторых, в процессе напыления может происходить объемное или локальное (в виде квантовой точки 3) легирование донорами или акцепторами (образование  $\text{Si}_p$  или  $\text{Si}_n$ ). Так же (или другим образом) в слое могут формироваться квантовые точки элементов, соединений (состояние 4). В слой могут встраиваться нанобъекты, выполненные в другом технологическом процессе (фуллерены, астролены и др.). Кроме того, сохраняются поверхностные состояния на границах с диэлектрическими слоями 2, 7.

Таким образом, при формировании аморфного слоя кремния может создаваться множество структурных состояний, дающих, в свою очередь, при внешнем воздействии множество собственных энергетических состояний, определяющих квантовое (специфическое) воздействие на внешние энергетические потоки (в данном случае на образование в подложке 9 обедненного слоя 8 и гетероперехода на границе 7–8, на динамику электромагнитных процессов в обедненном слое 8).

Специфику воздействия структурных состояний аморфного слоя на внешние энергетические процессы (в канале 8) можно рассмотреть только феноменологически (качественно) на примере нескольких структурных состояний.

Общим случаем является то, что энергия возбуждения всех рассмотренных состояний (по рис. 2.7) в пределах  $E_n - E_k$  (энергия теплового фона) не приводит к свободному состоянию носителя, поскольку в пределах рассматриваемого слоя есть устойчивые энергетические уровни. В возбужденном состоянии электроны можно считать полусвязанными и при поляризации пространства слоя внешним полем  $eVg$  они могут образовывать связанные экситонные состояния с носителями противоположного знака за пределами рассматриваемого слоя. Тем самым будет осуществляться статическая и динамическая модуляция энергии носителей в области гетероперехода и области обеднения 8. По сути, образование таких связанных состояний переносит специфику возбуждений компонентов структурных состояний (примесей, нанобъектов и др.) за пределы рассматриваемой среды (слоя) и может использоваться как информационная компонента для электрической цепи с полупроводниковым каналом 8.

К уже существующим структурам подобного типа можно отнести резонансно-туннельные диоды и резонансно-туннельные транзисторы, описанные в работе [39] со ссылками на соответствующие источники. В них в области затвора сформирована двухбарьерная квантовая яма с одним квазистационарным уровнем. Создание определенного напряжения и токов в эмиттере и коллекторе приводит к тому, что дно зоны

проводимости эмиттера сравнивается с резонансным уровнем в КЯ. При этом резко увеличивается ток коллектора.

Обобщение аналитического рассмотрения твердого состояния показывает:

1) возможность существования в нем широкого спектра структурных состояний и энергетических взаимодействий; структурные состояния здесь можно подразделить на статические, воспринимаемые в реальном времени, и динамические (как в жидкости), существующие в микро- и наноразмерные временные интервалы;

2) в твердом состоянии имеется возможность направленного создания контролируемых структурных состояний, позволяющих управлять динамическими процессами энергетических взаимодействий в нановременном мире;

3) конденсированное состояние материи можно рассматривать с единых позиций существования структурных состояний, энергетических, в том числе резонансных, взаимодействий;

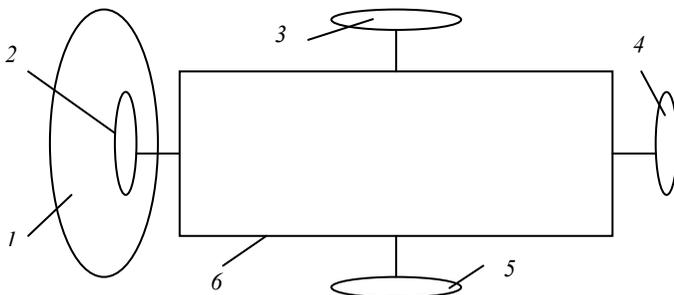
4) модель может служить основой создания методов и средств диагностики нового уровня, в которых основную роль будут играть сравнительные резонансные взаимодействия диагностируемой системы с тест-объектами или тестирующими системами в реальном времени.

Рассмотрение твердого состояния показывает также то, что приведенная выше модель может служить основой создания методов и средств диагностики нового уровня, в которых основную роль будут играть сравнительные резонансные взаимодействия диагностируемой системы с тест-объектами или тестирующими системами в реальном времени.

## **2.2. КВАНТОВЫЕ ОПИСАНИЯ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ И МЕЖСИСТЕМНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

Приведенные выше концепции СПР по умолчанию относились к какой-либо одной системе (вода–вода + лед–лед), но этот подход можно распространить на разнородные системы, например, вода–металл–полупроводник–электролит. Наиболее важным является анализ современных измерительных систем, к которым относится большое число приборов в составе: контролируемая среда–ПИП–коммутационная цепь–измерительная система–источник питания. В частности, на рис. 2.11, а такая система представлена.

Каждая из составляющих здесь может иметь большое число структурных состояний и огромное число энергетических взаимодействий, включая резонансные. Достаточно сложным является в этом



**Рис. 2.11. Сложная многофазная система:**

*1* – контролируемая среда; *2* – первичный измерительный преобразователь (ПИП); *3* – измерительная система; *4* – устройство с базами данных; *5* – источник питания; *6* – цепи коммутации

случае рассмотрение таких систем даже в равновесном состоянии. Еще более сложным является описание системы, включающей наноструктурные объекты в различных ее компонентах (в первичном измерительном преобразователе, источнике питания и др.). Возникает необходимость рассмотрения хотя бы основных составляющих, к которым следует отнести ПИП, устройства с базами данных, источник питания и измерительную систему.

### 2.2.1. АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР В СЛОЖНЫХ СИСТЕМАХ

Наиболее многообразные физические явления наблюдаются в активных элементах цепей, таких как полупроводниковые диоды, резисторы, полевые и биполярные транзисторы. В работах [40 – 42] такой анализ проведен на примере МДП-транзисторной структуры, показанной на рис. 2.12. Для анализа такой системы использованы уже существующие квантовые соотношения, описывающие различные стороны (электрофизические, топологические и др.) ее свойств.

Наиболее распространенным является известный закон Ома для электрических цепей, который может представляться в квантовом (дифференцированном) варианте и может использоваться в виде «каркаса» для описания межсистемных энергетических взаимодействий.

Приведенная на рис. 2.12 конструкция представляет собой трехслойную структуру, основой которой является пластина монокристаллического полупроводника n-Si с локальными диффузионными областями истока и стока  $n^+$ . Между ними располагается проводящий канал

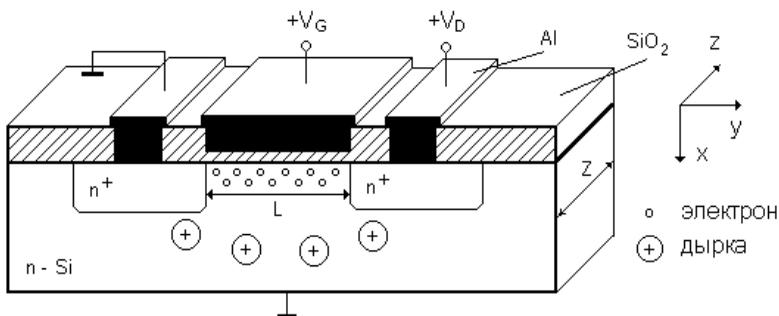


Рис. 2.12. Схема МДП-транзисторной структуры

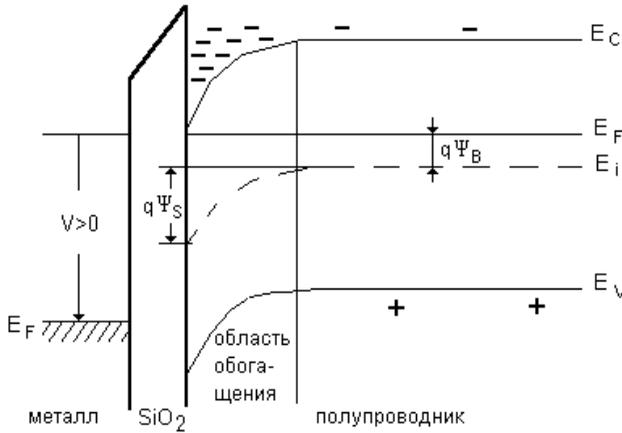
длиной  $L$ , мкм и шириной –  $Z$ , мкм. Управляющий электрод (потенциал  $V_G$ ) и подложку разделяет тонкий термически выращенный оксид кремния  $\text{SiO}_2$  толщиной –  $d$ , мкм. Подложка заземлена.

Между входом и выходом создается разность потенциалов  $V_{SD}$  при заземленном входе и положительном напряжении на выходе  $V_D > 0$ . Положительный потенциал на управляющем электроде  $V_G$  создает поле через диэлектрик. В результате под диэлектриком формируется слой, обогащенный основными носителями – электронами, которые осуществляют проводимость. Величина управляющего напряжения регулирует количество носителей в канале и тем самым выходной ток  $I_D$ . Кроме этого, потенциал  $V_G$  отталкивает термогенерированные дырки в глубь подложки; при этом исключается рекомбинация электронов и дырок, что увеличивает проводимость. С увеличением температуры вследствие термогенерации растет концентрация свободных носителей заряда, которые собираются под диэлектриком. Увеличение концентрации носителей ведет к увеличению выходного тока при постоянных напряжениях  $V_G$  и  $V_D$ . Изменение тока  $I_D$ , можно отследить по выражению для закона Ома:

$$I_D = \frac{V_{SD}}{R} = \frac{Z}{L} V_{SD} \mu_n |Q_S|, \quad (2.23)$$

где  $V_{SD}$  – разность потенциалов между входом и выходом;  $\mu_n$  – подвижность носителей;  $Q_S$  – заряд в канале;  $L$ ,  $Z$  – длина и ширина проводящего канала соответственно.

Заряд в проводящем канале  $Q_S$  может описываться исходя из сравнения зонных диаграмм в направлении, перпендикулярном канал-затвор-диэлектрик, в состоянии плоских зон ( $V_G = 0$ ) и изгиба зон на переходах не наблюдается) и рабочих режимах ( $V_G > 0$ ), что поясняется рис. 2.13.



**Рис. 2.13. Зонная диаграмма подзатворной структуры:**

$E_F$  – уровень Ферми;  $E_i$  – собственный уровень;

$E_C$  – дно зоны проводимости;  $E_V$  – потолок валентной зоны

При подаче положительного потенциала на металлический электрод, края зоны проводимости и валентной зоны изгибаются вниз. На рисунке показано накопление электронов на поверхности полупроводника и уменьшение количества дырок (режим аккумуляции основных носителей). Показано расстояние между уровнем Ферми и собственным уровнем,  $\psi_B$ , которое зависит от уровня легирования полупроводника. Величина  $\psi_B$  рассчитывается по формуле [43]:

$$\psi_B = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_D}{n_i}. \quad (2.24)$$

Поверхностный потенциал  $\psi_S$  определяется количеством накопленного заряда в поверхностной области полупроводника. Максимальное значение  $\psi_S \approx 2\psi_B$ . При этом значении поверхностного потенциала прибор находится в режиме насыщения. Чем больше потенциал на управляющем электроде, тем больше искривление энергетических зон. Заряд, приходящийся на единицу площади границы раздела Si–SiO<sub>2</sub> в области обогащения равен:  $e(N_D + n_i)W$ , где  $W$  – глубина обогащенного слоя. При использовании формулы, приведенной в [43], получается соотношение для расчета поверхностного потенциала:

$$\psi_S = \frac{eN_D W^2}{2\epsilon_S}. \quad (2.25)$$

Отсюда получается выражение для глубины обогащенного слоя:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_S \Psi_S}{eN_D}}. \quad (2.26)$$

Анализ показывает, что с увеличением напряжения на изолированном электроде  $\Psi_S$  и  $W$  растут, пока не наступит насыщение ( $\Psi_{S_{\max}} \approx 2\Psi_B$ ), тогда рост  $\Psi_S$  и  $W$  резко замедлится. При  $\Psi_S \approx 2\Psi_B$  заряд под затвором экранирует поле, созданное потенциалом на управляющем электроде, по этой причине глубина обогащенного слоя дальше не увеличивается. Кроме того, если на выход подано напряжение, то поверхностный потенциал с достаточной степенью точности можно считать равным

$$\Psi_{S_{\max}} \simeq V_D + 2\Psi_e, \quad (2.27)$$

где  $V_D$  – положительное напряжение на стоке.

Поверхностная плотность полного заряда  $Q_S$  в полупроводнике и поверхностный потенциал  $\Psi_S$  связаны следующим соотношением:

$$Q_S = (-V_G + \Psi_{S_{\max}})C_i, \quad (2.28)$$

где  $V_G$  – положительное напряжение на управляющем электроде;  $C_i = \frac{\varepsilon_i}{d}$  – удельная емкость диэлектрика  $\text{SiO}_2$ ;  $d$  – толщина слоя  $\text{SiO}_2$ .

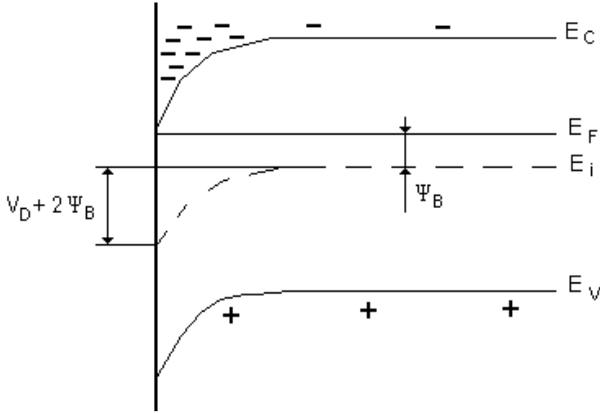
При искривлении энергетических зон вниз поверхностный потенциал  $\Psi_S$  положителен. Этот случай соответствует режиму аккумуляции, накоплению основных носителей – электронов (рис. 2.14).

Из рисунка 2.14 видно, что на искривление зон влияет и напряжение  $V_D$ , и величина искривления собственного уровня  $E_i$  большая  $2\Psi_e$ . Теперь в отличие от равновесного случая ( $V_G > 0$ ,  $V_D = 0$ ),  $\Psi_S \simeq -V_D + 2\Psi_e$ , а не  $2\Psi_e$ .

Подстановка выражения (2.27) в (2.28) дает:

$$Q_S = \left[ -V_G + \left( V_D + \frac{2kT}{e} \ln \frac{N_D}{n_i} \right) \right] \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{SiO}_2}}{d}. \quad (2.29)$$

Как следует из этого выражения (2.29), поверхностная плотность заряда под затвором  $Q_S$  зависит от напряжения на затворе  $V_G$ , напряжения на стоке  $V_D$ , температуры  $T$  и толщины подзатворного диэлектрика  $d$ . При расчетах следует учитывать также изменение собственной концентрации носителей  $n_i$ .



**Рис. 2.14. Искривление зон при положительном потенциале на затворе  $V_G > 0$  и на стоке  $V_D > 0$**

Подвижность носителей  $\mu_n$ , входящая в выражение 2.21, зависит от температуры и рассеяния на ионах примеси (кулоновское взаимодействие). Кроме того, на подвижность носителей влияет также электрическое поле. Обычно для физико-топологического расчета полупроводниковых структур с произвольными уровнями регулирования в различных температурных режимах используется обобщенное соотношение [44] для подвижности основных носителей с учетом рассеяния на ионизированных атомах примеси, температуры и полевой компоненты:

$$\mu_n^{-1} = \mu_{cm}^{-1} + \left( \frac{E}{V_s} \right)^\beta; \quad (2.30)$$

$$\mu_{cm} = \mu_1 T_n^{-0,57} + \frac{\mu_2 T_n^{-2,33}}{1 + N_0 T_n^{-2,4} N_D^\alpha T_n^{-0,146}}; \quad (2.31)$$

$$T_n = \frac{T}{300} \text{ (К)}. \quad (2.32)$$

В приведенных уравнениях (2.30) – (2.32):  $\mu_{cm}$  – подвижность, связанная с рассеянием на ионах примеси;  $E$  – напряженность поля;  $V_s = 1,1 \cdot 10^7$  (см/с) – максимальная скорость электронов;  $\beta = \frac{1}{2}$ ;  $\mu_1 = 88$ ;  $\mu_2 = 1268$ ;  $N_0 = 7,92 \cdot 10^{-18}$  см<sup>-3</sup>;  $\alpha = 0,88$ ;  $N_D$  – концентрация доноров, см<sup>-3</sup>;  $T$  – температура, К.

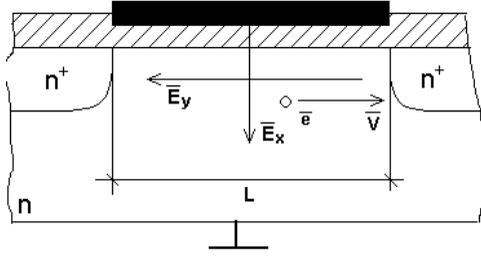


Рис. 2.15. Движение электрона между истоком и стоком.

Следует отметить также, что уравнение (2.31) записано с учетом того, что в описываемом случае в области проводящего канала отсутствуют акцепторные атомы и подвижные дырки.

Учет электрического поля, действующего на электрон, который находится в поперечном поле  $E_x$  потенциала на управляющем электроде и продольном поле  $E_y$  между входом и выходом (рис. 2.15) может производиться (при допущении расстояния  $L$  между истоком и стоком малым) следующим образом:

$$E^2 = E_x^2 + E_y^2,$$

или

$$E = \sqrt{\left(\frac{Q_S}{\epsilon_0 \epsilon_{Si}}\right)^2 + \left(\frac{V_{SD}}{L}\right)^2}. \quad (2.33)$$

Модель подвижности записывается с учетом (2.33):

$$\mu_n^{-1} = \mu_{cm}^{-1} + \left[ \frac{\sqrt{\left(\frac{Q_S}{\epsilon_0 \epsilon_{Si}}\right)^2 + \left(\frac{V_{SD}}{L}\right)^2}}{V_S} \right]^\beta, \quad (2.34)$$

где

$$\mu_{cm} = \mu_1 \left(\frac{T}{300}\right)^{-0,57} + \frac{\mu_2 \left(\frac{T}{300}\right)^{-2,33}}{1 + N_0 T_n^{-2,4} N_D^{\alpha T_n^{-0,146}}}; \quad (2.35)$$

$$Q_S = \left[ -V_G + \left( V_D + \frac{2kT}{e} \ln \frac{Nd}{BT^{\frac{3}{2}} \exp(-E_G(0)/2kT)} \right) \right] \frac{\epsilon_0 \epsilon_{SiO_2}}{d}. \quad (2.36)$$

Здесь  $Q_S$  – поверхностная плотность заряда в области канала;  $\epsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon_{SiO_2}$ ,  $\epsilon_{Si}$  – относительные диэлектрические проницаемости оксида кремния и кремния соответственно;  $V_{SD}$  – разность потенциалов между входом и выходом;  $L$  – длина канала;  $V_G$  – напряжение на управляющем электроде;  $V_D$  – напряжение на выходе;  $B = 3,873 \cdot 10^{16}$ ,  $K^{-3/2} \text{ см}^{-3}$ ;  $E_G(0) = 1,21$  эВ – ширина запрещенной зоны при 0 К;  $d$  – толщина подзатворного диэлектрика.

Из полученной модели подвижности основных носителей заряда следует, что подвижность зависит не только от температуры и концентрации примеси, но и от величины электрического поля, а значит и от геометрических параметров первичного измерительного преобразователя. Точнее, подвижность в большей мере определяется соотношением электрических и геометрических параметров полупроводниковой структуры.

Подстановка приведенных соотношений в выражение (2.23) дает вид соотношения:

$$I_D = \frac{Z}{L} V_{SD} \mu_n \left[ -V_G + \left( V_D + \frac{2kT}{e} \ln \frac{N_D}{BT^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_G(0)}{2kT}\right)} \right) \right] \frac{\epsilon_0 \epsilon_i}{d}, \quad (2.37)$$

где

$$\mu_n^{-1} = \mu_{CT}^{-1} + \left( \frac{\sqrt{\left( \frac{Q_S}{\epsilon_0 \epsilon_S} \right)^2 + \left( \frac{V_{SD}}{L} \right)^2}}{1,1 \cdot 10^7} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad (2.38)$$

$$\mu_{CT} = 88 \left( \frac{T}{300} \right)^{-0,57} + \frac{1268 \left( \frac{T}{300} \right)^{-2,33}}{1 + 7,92 \cdot 10^{-18} \left( \frac{T}{300} \right)^{-2,4} N_D^{0,88} \frac{T}{300}^{-0,146}}; \quad (2.39)$$

$$Q_S = \left[ -V_G + \left( V_D + \frac{2kT}{e} \ln \frac{N_D}{BT^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_G(0)}{2kT}\right)} \right) \right] \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_i}{d}. \quad (2.40)$$

Уравнения (2.37) – (2.40) являются квантовой моделью, описывающей физико-топологические параметры наиболее распространенного активного элемента электрических цепей сложных систем для случаев, когда основными носителями являются электроны:

$v_S = 1,1 \cdot 10^7$  (см/с) – максимальная скорость электронов;  $\beta = \frac{1}{2}$ ;

$\mu_1 = 88$ ;  $\mu_2 = 1268$ ;  $N_0 = 7,92 \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-3}$ ;  $\alpha = 88$ .

В этой модели устанавливается связь между температурой  $T$  и выходным током  $I$  первичного измерительного преобразователя (ПИП) с учетом конструкторско-топологических (ширина  $Z$  и длина канала  $L$ , толщина подзатворного диэлектрика  $d$ ), электрических (напряжения  $V_G$  и  $V_D$ ), характеристик материала (диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_S$  и  $\varepsilon_i$ , ширины запрещенной зоны) и физико-топологических (концентрации примесей и подвижности  $\mu_n$ ) характеристик. Модель характеризует соотношения в области микроэлектронных межсистемных взаимодействий.

## 2.2.2. МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЙ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ И МЕЖСИСТЕМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Несмотря на то, что приведенные квантовые соотношения для подвижности носителей  $\mu$  (2.38, 2.39), заряда в канале  $Q$  (2.40) транзистора постоянно используются в практике, приведенное соотношение (2.37) требует отдельного рассмотрения в отношении непрерывности функции, а также как промежуточное звено в моделях, описывающих квантовые соотношения между нанообъектами.

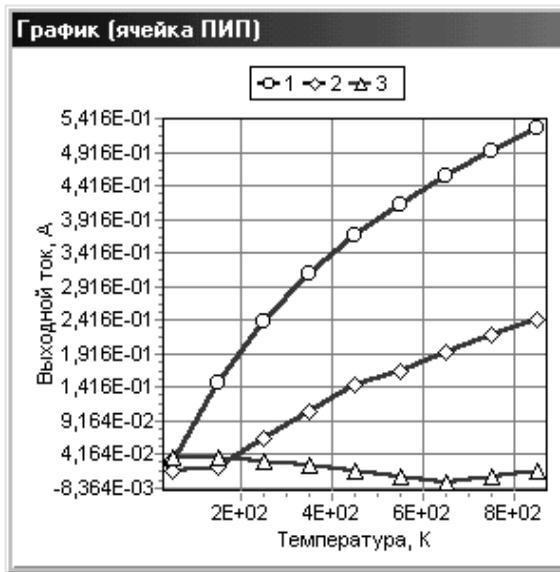
В тех же работах [40 – 42] проведено подробное моделирование приведенного соотношения (2.37) по всем входящим составляющим,

которое показывает непрерывность функций и возможность использования его в качестве промежуточного звена нано- и микропроцессов.

### Влияние физико-топологических параметров на выходную характеристику полупроводниковых структур

В работах [40 – 42] моделирование представлено для собственно-го и примесного полупроводникового кремния, поскольку эта характеристика может существенно влиять (как видно из рис. 2.16) на выходные параметры структуры.

Здесь показана зависимость выходного тока  $I_D$  от температуры для различных концентраций примеси в подложке. Из трех графиков круче всех изменяется зависимость  $I$ , которая соответствует случаю, когда структура сформирована в собственном монокристалле кремния (без примеси). С увеличением содержания примесных атомов в монокристалле уменьшается угол наклона графика зависимости выходного



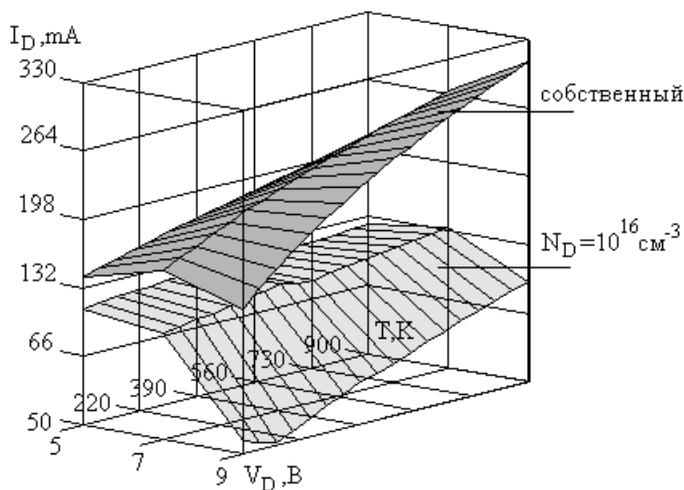
**Рис. 2.16. Зависимость выходного тока  $I_D$  от температуры для различных концентраций примеси в подложке  $N_D$ : 1 – собственный кремний; 2 –  $N_D = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ; 3 –  $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Ширина канала  $Z = 1$  см, длина канала  $L = 0,5$  мкм,  $V_D = 9$  В,  $V_G = 10$  В, толщина диэлектрика  $d = 0,03$  мкм**

тока от температуры ( $I_D = f(T)$ ). Угол наклона линии зависимости определяет величину изменения выходного тока на градус температуры.

Анализируя графические данные, можно сделать вывод, что чувствительность преобразователя уменьшается с увеличением концентрации примеси в подложке для данных входных электрофизических и конструктивных параметров, при других условиях зависимости могут выглядеть по-другому. Уменьшение чувствительности связано с уменьшением подвижности основных носителей заряда. С ростом количества примесных атомов в монокристалле увеличивается вероятность столкновения электронов проводимости с этими атомами. Следовательно, увеличение рассеяния носителей на ионах примеси уменьшает подвижность основных носителей заряда.

При высокой концентрации носителей ( $N_D = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) характер проводимости похож на металлический (кривая 3), поскольку тепловые колебания атомов, мешая прохождению электронов проводимости, увеличивают электрическое сопротивление. Поэтому ток с ростом температуры уменьшается.

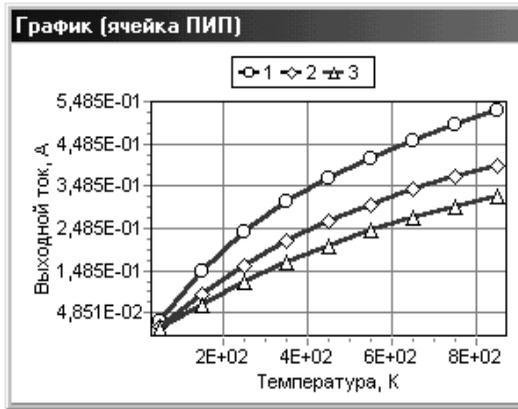
Зависимости как функции двух переменных изображаются в виде объемных графиков. Так, на рисунке 2.17 показана зависимость тока  $I_D$  от температуры и напряжения  $V_D$  для структур, сформированных на собственном и легированном кремнии.



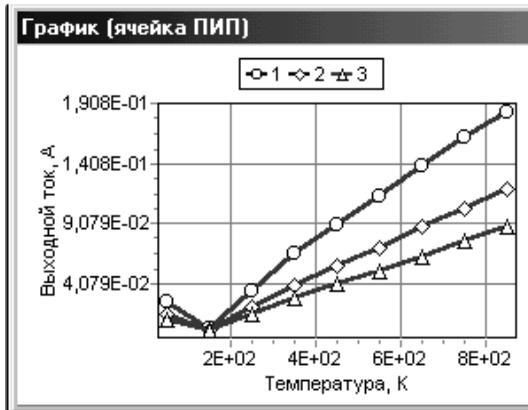
**Рис. 2.17.** Зависимость тока  $I_D$  от температуры и напряжения  $V_D$  для преобразователей, сформированных на собственном кремнии и на легированном с концентрацией донорной примеси  $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$

## Влияние конструкторско-топологических параметров на выходную характеристику полупроводниковых структур

Толщина диэлектрика  $d$  относится к конструктивным параметрам, может влиять на выходные характеристики и требует отдельного рассмотрения. Результаты выходного тока структуры  $I_D$  от температуры для разных значений толщины  $d_i$  диэлектрика приведены на рис. 2.18



а)



б)

**Рис. 2.18.** Зависимость выходного тока  $I_D$  от температуры для разных значений толщины диэлектрика  $d_i$ ,  $V_D = 9$  В;  $V_G = 10$  В;  $Z = 1$  см;  $L = 0,3$  мкм: 1 –  $d_i = 0,03$  мкм; 2 –  $d_i = 0,05$  мкм; 3 –  $d_i = 0,07$  мкм; а – подложка – кремний с собственной проводимостью; б – концентрация примеси в подложке  $N_D = 10^{16}$  см<sup>-3</sup>

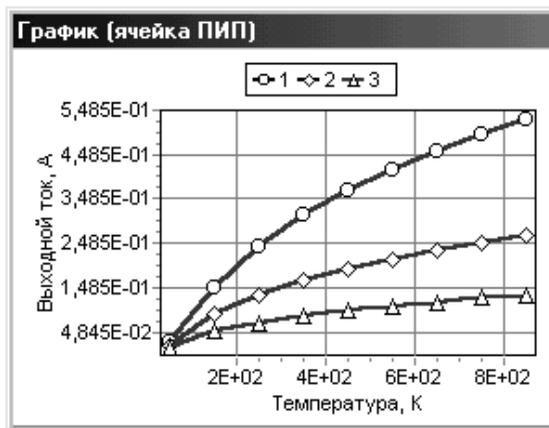
для двух разных подложек, на которых формируется рассматриваемая фигура: подложка – кремний с собственной проводимостью, подложка легирована донорной примесью с концентрацией  $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Согласно графикам на рис. 2.18,  $a, \bar{b}$  с уменьшением толщины диэлектрика увеличивается наклон зависимости, а значит и чувствительность преобразователя к температуре. Кроме этого с уменьшением толщины  $d_i$  растет и уровень выходного сигнала. Уменьшение толщины диэлектрика под затвором приводит к увеличению величины электрического поля, создаваемого потенциалом на затворе, и проникающего через диэлектрик в подзатворную область полупроводниковой подложки. В результате увеличения электрического поля увеличивается количество основных носителей заряда. Это приводит к увеличению тока выхода и чувствительности первичного измерительного преобразователя. Следовательно, диэлектрик является очень важной конструктивной составляющей преобразователя. Чем тоньше диэлектрик, тем лучше характеристики преобразователя, такие как чувствительность, уровень выходного тока, быстродействие, погрешность измерений. Но чем тоньше диэлектрик, тем более жесткие требования предъявляются к качеству диэлектрического слоя. Кроме этого, с уменьшением  $d_i$  уменьшается величина пробивного напряжения  $V_{PP}$ , а  $V_{PP}$  не должно быть меньше напряжения на затворе  $V_G$ .

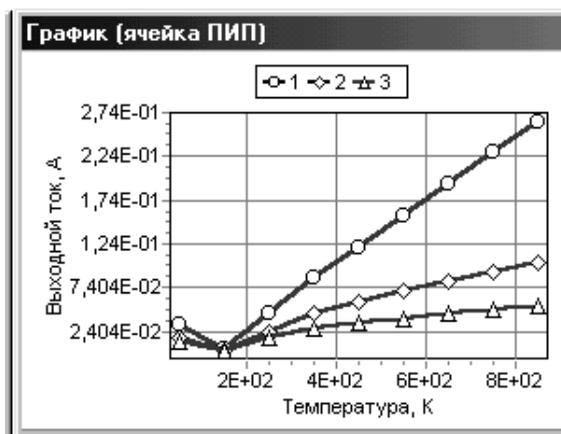
Длина канала  $L$  также влияет на выходную температурную характеристику структуры и результаты исследования  $I_D = f(T)$  в графическом виде приведены на рис. 2.19 для трех значений длины канала и двух типов полупроводника – собственного и легированного с концентрацией примеси  $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Анализируя результаты, приведенные в виде графиков на рис. 2.19, можно сделать выводы о влиянии длины проводящего канала в структуре ячейки преобразователя на его характеристики. С уменьшением длины  $L$  при одной и той же концентрации легирующей примеси в подложке чувствительность преобразователя возрастает. Вследствие уменьшения электрического сопротивления канала с уменьшением его длины по закону Ома увеличивается электрический ток через канал, а значит, растет уровень выходного сигнала.

Подводя итог анализу влияния всех пяти перечисленных факторов на характеристики рассматриваемой полевой структуры, можно сделать вывод, что, меняя электрофизические, физико-топологические, конструктивные и, как следствие, технологические параметры, можно



а)



б)

**Рис. 2.19.** Зависимость выходного тока  $I_D$  от температуры для различных значений длины канала  $L$  преобразователей на легированной подложке и на подложке из собственного кремния.

$Z = 1$  см;  $d = 0,03$  мкм;  $V_D = 9$  В;  $V_G = 10$  В.

1 –  $L = 0,3$  мкм; 2 –  $L = 1$  мкм; 3 –  $L = 2$  мкм; а – полупроводник собственный; б – концентрация примеси в подложке  $N_D = 10^{16}$  см $^{-3}$

спроектировать преобразователь температуры с оптимальной чувствительностью для нужного диапазона измеряемых температур и с желаемым уровнем выходного сигнала по току. Для случая, когда темпе-

ратурная зависимость имеет точку минимума, в процессе проектирования можно передвигать эту точку влево и вправо по оси температур. Следовательно, при проектировании полупроводникового переключателя можно управлять точкой переключения. Кроме того, меняя напряжение на выходе, можно уже готовый переключатель настраивать на разную температуру переключения. Эксплуатационные характеристики рассматриваемой структуры неоднозначно связаны между собой и зависят от величин перечисленных входных данных.

На рисунке 2.20 приведен пример выходной характеристики с хорошей чувствительностью для случая с собственным полупроводником. Но при тех же входных данных чувствительность гораздо меньше для случая с легированным полупроводником. В то же время, при меньшей чувствительности вид характеристики ближе к линейному.

Связь электрических параметров (таких, как напряжения на входе и выходе) с конструктивно-топологическими (толщина диэлектрика  $d$  и длина канала  $L$ ) графически проиллюстрирована на рис. 2.21 и 2.22.

Здесь приведены результаты расчета зависимости выходного тока  $I_D$  от температуры и напряжения для двух значений длины канала  $L$  в одном случае и для двух значений толщины диэлектрика  $d$  в другом. Исследование этих трехмерных графиков позволило сделать вывод, что уменьшение длины канала и толщины диэлектрика приводит к увеличению чувствительности и повышению уровня выходного сигнала,

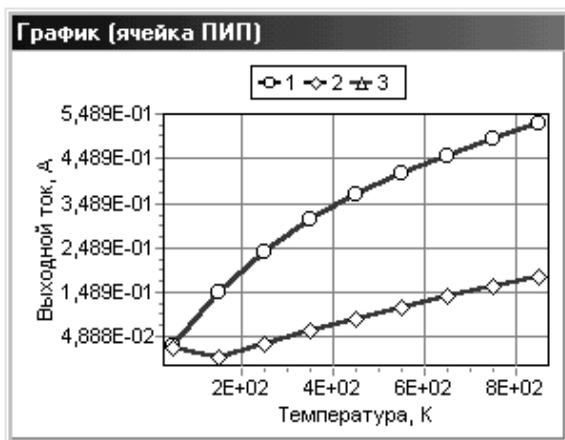
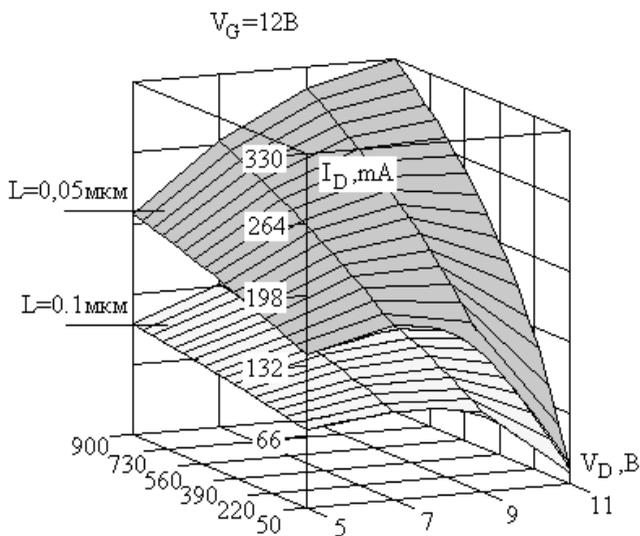
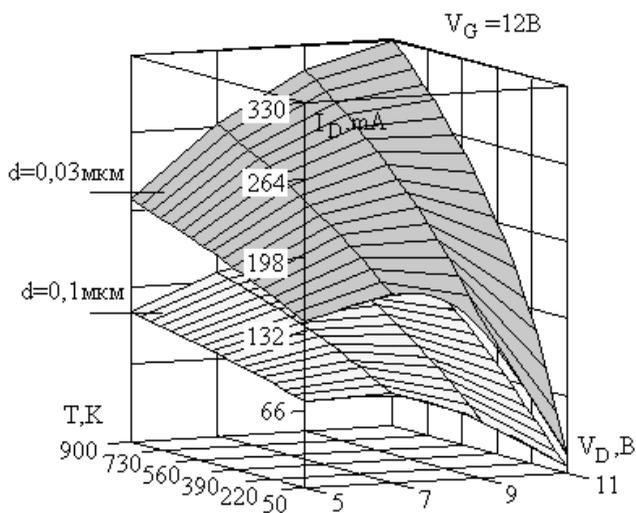


Рис. 2.20. Температурная характеристика  $I_D = f(T)$  преобразователя:

1 — на собственном кремнии; 2 — на легированном с концентрацией  $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ;  $Z = 1 \text{ см}$ ;  $L = 0,5 \text{ мкм}$ ;  $V_G = 10 \text{ В}$ ;  $V_D = 9 \text{ В}$ ;  $d = 0,03 \text{ мкм}$



**Рис. 2.21.** Графики функции  $I_D = f(T, V_D)$  для двух значений длины канала: 0,05 мкм и 0,1 мкм при напряжении  $V_G = 12 \text{ В}$

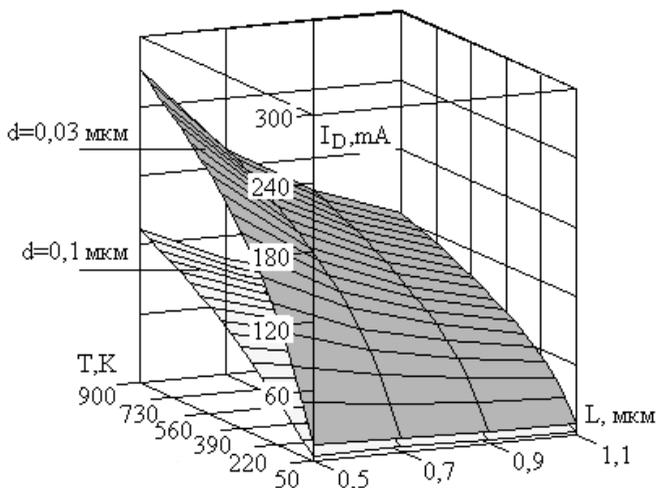


**Рис. 2.22.** Графики функции  $I_D = f(T, V_D)$  для двух значений толщины подзатворного диэлектрика: 0,03 мкм и 0,1 мкм при напряжении  $V_G = 12 \text{ В}$

причем, чувствительность больше при большем значении напряжения  $V_D$ . При малых значениях  $V_D$  уменьшение толщины диэлектрика  $d$  и длины канала  $L$  не так сильно изменяет крутизну температурной характеристики, как при больших  $V_D$ , а, в основном, повышает уровень выходного тока  $I_D$ .

Влияние ширины канала  $Z$  на характеристики преобразователя не обсуждается, так как изменение величины  $Z$  равносильно изменению величины длины канала  $L$ . Если посмотреть на математическую запись модели выходного тока, видно, что эти два параметра записаны множителем в виде отношения  $\frac{Z}{L}$ . Уменьшение длины канала  $L$  в  $n$  раз равносильно увеличению ширины канала  $Z$  во столько же ( $n$ ) раз. Поэтому, уменьшение длины  $L$  приводит к точно такому же результату, как увеличение ширины канала  $Z$ .

С помощью диаграмм на рис. 2.23 можно сопоставить влияние на величину тока при разных температурах двух параметров – длины канала  $L$  и толщины диэлектрика  $d$ .



**Рис. 2.23. Графики функции  $I_D = f(T, L)$  для двух значений толщины подзатворного диэлектрика: 0,03 мкм и 0,1 мкм**

## Связь электрических параметров ТЧЭ с выходной характеристикой

*Потенциал на управляющем электроде.* Температурная зависимость выходного тока рассматриваемой структуры различна для разных значений напряжений на затворе.

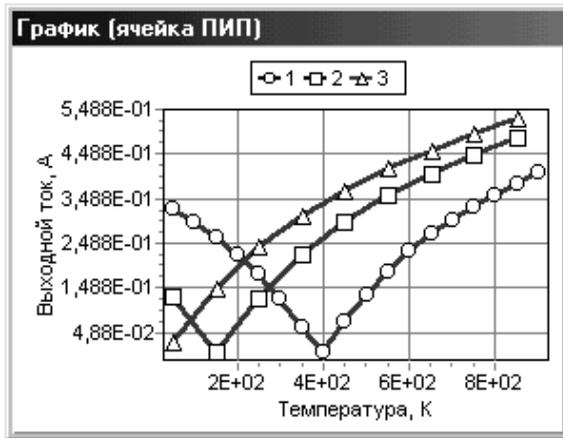
Результаты, представленные на рис. 2.24 в графическом виде, демонстрируют динамику изменения выходного тока рассматриваемой структуры с изменением температуры при разных напряжениях  $V_G$  для двух случаев: а) – преобразователь сформирован в собственном монокристалле кремния; б) – преобразователь сформирован в легированном монокристалле с концентрацией донорной примеси  $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Здесь, как и на предыдущем рисунке, наблюдается большая чувствительность для собственного полупроводника, чем для легированного.

Рассмотрим сначала выходные характеристики первичного преобразователя, сформированного в монокристалле собственного кремния (рис. 2.24, а).

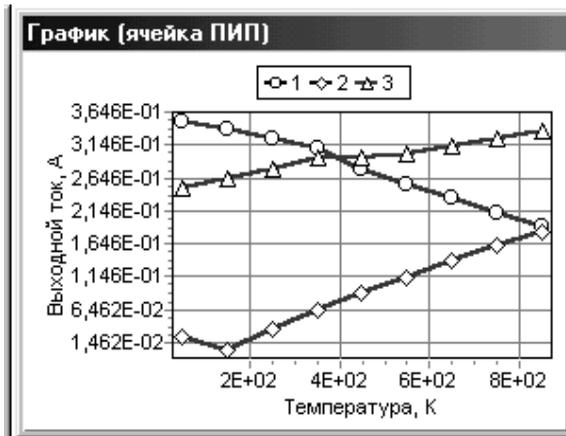
Анализ выходных характеристик (рис. 2.24, а) структуры показывает, что на кривых 1 и 2 видно два участка – убывающий и возрастающий. Таким образом, диапазон измеряемых температур разбивается на два более коротких поддиапазона. Такой вид кривых соответствует случаю, когда напряжение на затворе  $V_G$  меньше или равно напряжению на стоке  $V_D$ . В этих случаях уменьшается рабочий диапазон, но увеличивается чувствительность. При увеличении напряжения на  $V_G$  участок перегиба перемещается влево. Явление, когда выходной ток с ростом температуры уменьшается, а затем увеличивается, можно использовать при проектировании полупроводниковых переключателей. Когда напряжение  $V_G$  больше напряжения  $V_D$  (кривая 3) характеристика имеет вид возрастающей зависимости. Диапазон измеряемых температур лежит в пределах от 50 до 900 К. Отношение изменения тока к изменению температуры  $\frac{\Delta I_D}{\Delta T}$  в этих случаях меньше. Наряду с уменьшением чувствительности наблюдается повышение уровня выходного сигнала, т.е. для одного и того же значения температуры величина выходного тока  $I_D$  больше для большего значения напряжения на  $V_G$ .

Для случая с легированным полупроводником (рис. 2.24, б) характер зависимостей другой. Здесь, для напряжения  $V_G$ , меньшего

напряжения  $V_D$  (график 1), зависимость убывает во всем диапазоне температур. При увеличении напряжения  $V_G$  характеристика приобретает



a)



б)

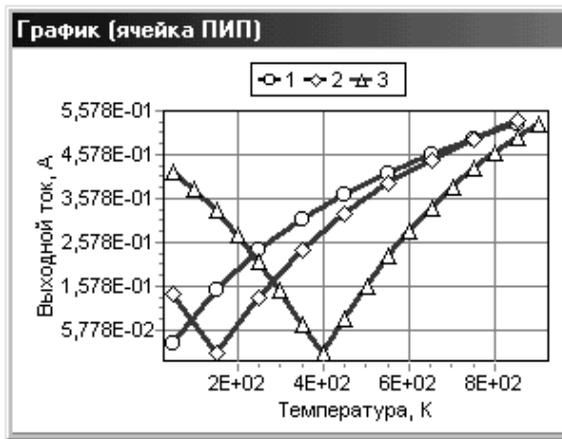
**Рис. 2.24. Температурная зависимость выходного тока  $I_D$  для разных значений  $V_G$ .  $Z = 1$  см,  $L = 0,5$  мкм,  $d = 0,03$  мкм,  $V_D = 9$  В:**  
 а – подложка – собственный кремний ( $1 - V_G = 7$  В;  $2 - V_G = 9$  В;  $3 - V_G = 10$  В);  
 б – концентрация примеси в подложке  $N_D = 10^{16}$  см<sup>-3</sup> ( $1 - V_G = 7$  В;  $2 - V_G = 10$  В;  $3 - V_G = 12$  В)

точку минимума (график 2). Когда напряжение на затворе больше напряжения на стоке – зависимость  $I_D = f(T)$  возрастает. Опять же, как и в случае с собственным полупроводником, увеличение напряжения на затворе ведет за собой уменьшение чувствительности и повышение уровня выходного сигнала. Так же видна ступенька в районе температуры 450 К, характерная для легированного полупроводника. Наличие ступеньки на расчетной зависимости согласуется с теорией и подтверждает правильность полученной математической модели.

Как уже говорилось, напряжение пробоя для структуры на легированном полупроводнике меньше чем для структуры на собственном, и при температуре 850 К составило  $V_{пр} = 7,35$  В. Следовательно, преобразователь с потенциалом на затворе больше 7В можно использовать до температуры 850 К.

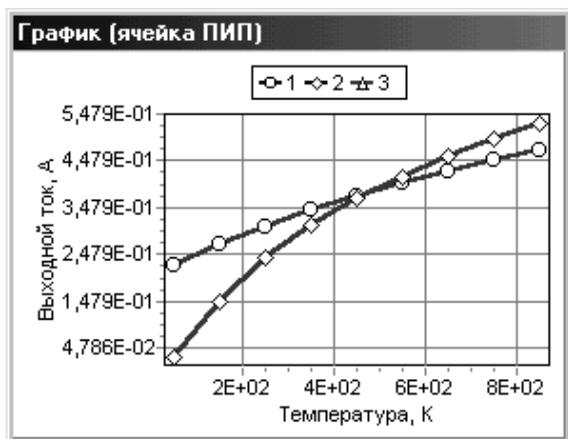
Потенциал на выходе и его влияние на ток при различных температурах показаны рис. 2.25.

Характер зависимостей здесь такой же, как и на рис. 2.24. В случае собственного полупроводника (рис. 2.25, а) большей чувствительностью обладает преобразователь температуры, если при напряжении

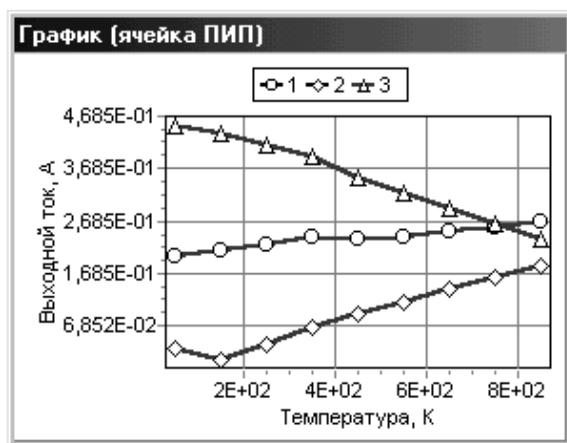


а)

**Рис. 2.25. Зависимость выходного тока  $I_D$  от температуры для разных напряжений на стоке  $V_D$ .  $L = 0,5$  мкм;  $Z = 1$  см;  $d = 0,03$  мкм;  $V_G = 10$  В:**  
*а* – подложка – собственный кремний ( $1 - V_D = 9$  В;  $2 - V_D = 10$  В;  $3 - V_D = 12$  В);  
*б* – подложка – собственный кремний ( $1 - V_D = 7$  В;  $2 - V_D = 9$  В);  
*в* – подложка из легированного кремния с концентрацией  $N_D = 10^{16}$  см<sup>-3</sup> ( $1 - V_D = 7$  В;  $2 - V_D = 9$  В;  $3 - V_D = 12$  В)



б)



в)

Рис. 2.25. Окончание

на  $V_G = 10$  В на сток подано такое же напряжение  $V_D = 10$  В (график 2 на рис. 2.25, а) и в случае, когда на стоке напряжение  $V_D = 12$  В больше чем на затворе (график 3 на рис. 2.25, а). Но в этих случаях диапазон измеряемых температур уже. Здесь весь диапазон разбивается на два поддиапазона – участки возрастания и убывания температурной зависимости выходного тока. В другом случае (кривая 1)

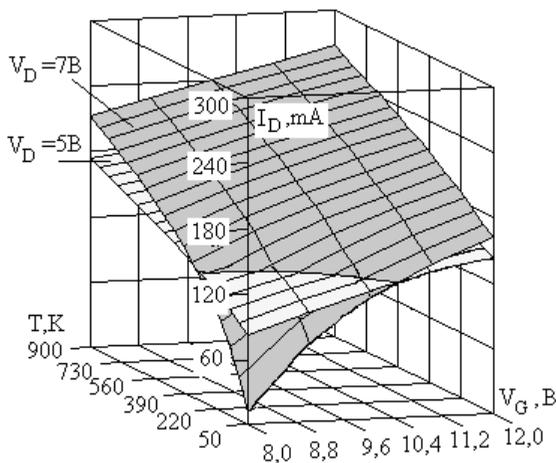
чувствительность меньше, но диапазон гораздо шире и составляет 50...900 К.

Рисунок 2.25, б дополняет приведенные результаты зависимостью, соответствующей меньшему напряжению  $V_D = 7$  В. Из этого рисунка видно, что уменьшение  $V_D$  привело к уменьшению чувствительности.

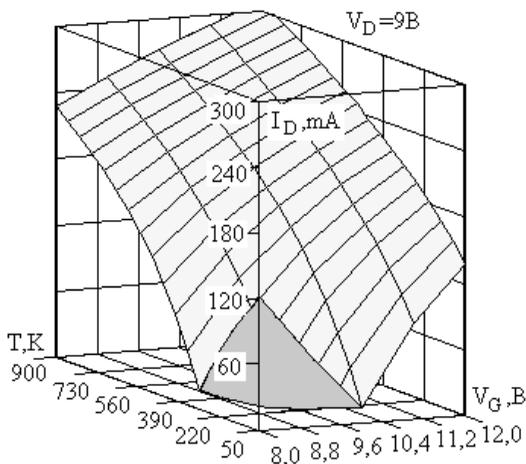
На рисунке 2.25, в зависимости  $I_D = f(T)$  характеризуют преобразователь на легированном полупроводнике. Стоит отметить, что и в этом случае чувствительность структуры на примесном полупроводнике ниже.

Таким образом, варьируя соотношение напряжения  $V_G$  и напряжение  $V_D$ , можно получить выходную температурную характеристику первичного измерительного преобразователя с разной чувствительностью и разным диапазоном измеряемых температур.

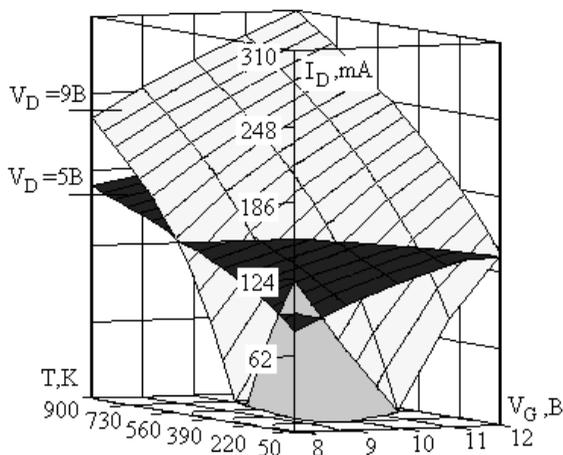
На рисунках 2.26, 2.27 и 2.28 изображены зависимости выходного тока от температуры и напряжения на затворе при различных напряжениях на стоке. На основе их анализа можно сделать вывод, что увеличение напряжения  $V_D$  увеличивает чувствительность структуры к температуре. При стоковом напряжении равном и большем напряжению  $V_G$  весь диапазон измеряемых температур разбивается на два более коротких поддиапозона с еще большей чувствительностью.



**Рис. 2.26. Графики функции  $I_D = f(T, V_G)$  для двух значений напряжения на стоке: 7 В и 5 В**



**Рис. 2.27. График функции  $I_D = f(T, V_G)$  для напряжения на стоковом электроде 9В**



**Рис. 2.28. Графики функции  $I_D = f(T, V_G)$  для двух значений напряжения на стоковом электроде: 9 В и 5 В**

Таким образом, представленные в работах [40 – 42] модели:

– описывают физические процессы, происходящие в полупроводниковой структуре под действием температуры; модели учитывают влияние физико-топологических, электрических и конструкторско-топологических параметров на выходную токовую характеристику;

– разработанная математическая модель позволила определить влияние как отдельных электрофизических и конструкторско-топологических параметров, так и их совокупности на метрологические характеристики полевой полупроводниковой структуры;

– модель дает возможность проведения машинного эксперимента по установлению взаимосвязей между параметрами структуры и ее выходной характеристики, что является основой для создания методики проектирования полупроводниковых интегральных структур.

Последующей задачей развития этой модели является установление связи интегральных характеристик, в первую очередь подвижности носителей  $\mu$  и заряда  $Q$ , с дифференциальными параметрами сред, содержащими наноструктурные компоненты [44].

### 2.3. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СОСТОЯНИЙ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ С НАНООБЪЕКТАМИ И МЕЖСИСТЕМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Рассмотренное выше описание активных компонентов сложных систем в виде полевой структуры было расширено при описании полевой структуры с наноразмерными элементами в виде надзатворной многослойной конструкции, приведенной на рис. 2.29.

Движение электрона в таких условиях определяется периодическим потенциалом вдоль оси  $Z$ . Энергетические состояния края зоны проводимости с изотропным законом дисперсии ( $U(z) = 0 = \text{const}$  для  $0 < z < W$ ) и приближением эффективной массы при движении свободного электрона с эффективной массой  $m$  вдоль оси  $Z$  будет ограничено потенциалом  $U(z)$  (квазидвумерная система).

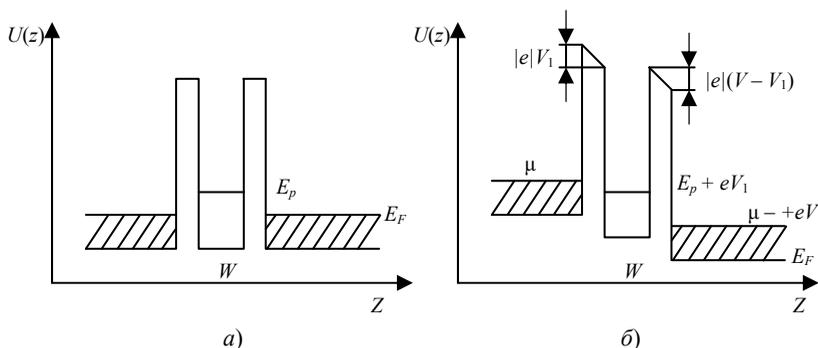


Рис. 2.29. Энергетическая диаграмма затворной части полевой структуры в направлении, перпендикулярном каналу:

$a$  – без напряжения на затворе;  $b$  – с напряжением  $V$  на затворе

Для данного профиля потенциала с учетом граничных условий ( $\psi = 0$  при  $z = 0$  и  $W$ ) одноэлектронные нормированные волновые функции и энергетический спектр электронов можно представить в виде

$$\Psi(x, y, z) = \left( \frac{2}{L_x L_y W} \right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi}{W} z\right) \exp[i(K_x x + K_y y)], \quad (2.41)$$

$$E(n, K_x, K_y) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{W} \right)^2 n^2 + \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2), \quad (2.42)$$

здесь  $L_x, L_y$  – размеры кластера в плоскости ( $XV$ ) (предполагается, что  $L_x, L_y \gg W$ ;  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $K_x$  и  $K_y$  – волновые векторы, определяющиеся (2.42);  $i$  – плотность потока электронов;  $\hbar$  – постоянная Планка.

Согласно (2.42) в такой квазидвумерной системе состоянии электрона проводимости определится тремя числами ( $n, K_x, K_y$ ), энергетический спектр разбивается на отдельные перекрывающиеся двумерные подзоны  $E_n = E_n(K_x, K_y)$ , соответствующие фиксированным значениям  $n$ , а кривые постоянной энергии будут представлять собой окружности. Воспользовавшись представлением о распределении квантовых состояний в  $K$ -пространстве, определим зависимость плотности состояний от энергии в квантовой яме кластерной структуры.

Для этого при заданном  $n$  площадь  $S$  кольца, ограниченного двумя изоэнергетическими поверхностями, соответствующими энергиям  $E$  и  $E + dE$ , определится

$$S = 2\pi K_p dK_p,$$

здесь  $K_p = \sqrt{K_x^2 + K_y^2}$  – величина двумерного волнового вектора, соответствующая данным  $n$  и  $E$ ;  $dK_p$  – ширина кольца.

Так как одному состоянию в плоскости ( $K_x, K_y$ ) соответствует площадь  $dS = (2\pi)^2 / (L_x L_y)$ , то число электронных состояний в кольце, рассчитанное на единицу объема кристалла, будет

$$dN = \frac{2S}{V dS} = \frac{K_p dK_p}{\pi W} = \frac{dK_p^2}{2\pi W}. \quad (2.43)$$

Множитель 2 в (2.43) учитывает две возможные проекции спина. Согласно (2.43) для предлагаемой модели

$$K_p^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_2), \quad (2.44)$$

здесь  $E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{W} \right)^2 n^2$  – энергия, соответствующая дну  $n$ -й подзоны.

Отметим так же, что в квантовой яме плотность состояний меняется немонотонно. Значения толщины, при которых плотность состояний меняется скачком, можно определить из соотношения

$$W_n = \frac{\hbar\pi}{\sqrt{2mE}} n = W_1 n, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.45)$$

здесь  $W_1$  – ширина, при которой дно наинизшей подзоны совпадает с заданной энергией  $E$  [45].

1. На основании вышеизложенных представлений рассматривали структуру с приложенным напряжением  $V = \text{const}$ , которое для простоты считали падающим лишь на барьерах (положительный полюс источника присоединен к правому электроду, рис. 2.29, б). Найдем ток в отрицательном направлении оси  $z$ , вызванный изменением ширины квантовой ямы  $W$ . Как ясно из рисунка, пройти через резонансный уровень могут лишь электроны, падающие с левого электрода, поэтому током частиц с правого электрода пренебрегаем. Выражение для тока, по которому можно определить условия резонансного прохождения частицы через квантовую структуру, показано в [39]:

$$I = -eS \int_0^{p_F} \frac{\hbar k_z}{m} |D(k_z)|^2 \frac{2\pi(p_F^2 - \hbar^2 k_z^2) \hbar dk_z}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (2.46)$$

здесь  $S$  – площадь сечения структуры,  $|D(k_z)|^2$  – коэффициент прохождения частицы через нее.

При переходе к интегрированию по энергии  $E = (\hbar k_z)^2 / (2m)$  можно использовать выражение  $|D(E)|^2$  в виде

$$|D|^2 \approx \frac{4 |D_1 D_2|}{(|D_1|^2 + |D_2|^2)} \frac{\hbar^2 / \tau_n^2}{(E - E_n)^2 + \hbar^2 \tau_n^2}, \quad (2.47)$$

где  $\tau_n$  – время релаксации квазистационарного состояния с номером  $n$ ,  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты прохождения барьеров, а вместо  $E_n$  пишется  $E_p + eV_1$  ( $V_1$  – падение напряжения на барьере).

Полагая для простоты  $V_1 = V/2$ ,  $|D_1| = |D_2|$  (строго говоря, если барьеры одинаковы в отсутствие напряжения, то при  $V \neq 0$   $D_1(E) \neq D_2(E)$  из-за разности высот барьеров), с учетом, что  $E_n = E_p + eV_1$  и  $\hbar/\tau_n \rightarrow 0$ , получим

$$I \approx \frac{|e| m S}{a \pi \hbar^2 \tau_n} (\mu - E_p + |e| V / 2) \left[ \text{sign}(\mu - E_p + |e| V / 2) + \text{sign}(E_p - |e| V / 2) \right] \quad (2.48)$$

С учетом полученного выражения зависимости энергии от ширины ямы  $E_p = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{\pi}{W} \right)^2 n^2$ ,  $n = 1, 2, 3$  получаем следующее выражение зависимости тока от ширины квантовой ямы при неизменном напряжении

$$I \approx \frac{|e| m S}{a \pi \hbar^2 \tau_n} \left( \mu - \frac{h^2}{2m} \left( \frac{\pi}{W} \right)^2 n^2 + |e| V / 2 \right) \times \left[ \text{sign} \left( \mu - \frac{h^2}{2m} \left( \frac{\pi}{W} \right)^2 n^2 + |e| V / 2 + \text{sign} \left( \frac{h^2}{2m} \left( \frac{\pi}{W} \right)^2 n^2 - |e| V / 2 \right) \right) \right]. \quad (2.49)$$

Таким образом, получена характеристика резонансного прохождения электромагнитного тока в зависимости от ширины квантовой ямы, описываемая формулой (2.45), (рис. 2.29).

Расчет, выполненный по этим соотношениям, показывает плавное увеличение резонансного тока до максимального своего значения с резким спадом.

## 2.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЕДЛОЖЕННЫХ СПР-ПОДХОДОВ

Как следует из описанных выше модельных представлений об энергетическо-топологических состояниях конденсированных сред основными и во многом определяющими являются структурные состояния.

В жидкостях к структурным состояниям следует отнести временные образования такого типа как кластеры, случайные ассоциации и свободные молекулы (время жизни –  $10^{-5} \dots 10^{-9}$  с). Их разнообразие существенным образом определяется воздействием присутствующих нанобъектов.

Твердофазное состояние характеризуется долгоживущими структурными составляющими (структура в молекулярных кристаллах, микроструктура в кристаллических телах – зерна, фрагменты, блоки мозаики) и составляющими дефектного происхождения – точечные и линейные (дислокации) дефекты, двойники и линии скольжения (в том числе динамические – упругие двойники). Сюда же можно отнести упругие напряжения различного происхождения с разными объемами локализации (напряжения первого, второго и третьего рода).

Обозначенные структурные состояния твердых тел могут существенным образом зависеть от внутрисистемных потоков между коротко живущими временными образованиями и внешними энергетическими воздействиями.

Экспериментальное изучение этих перечисленных состояний, обозначенных как СПР-подходы, и есть это чрезвычайно широкое поле нерешенных пока проблем. Экспериментально-аналитическое исследование составляющих СПР-подходов проведено в несколько этапов.

Первоочередной этап в этом направлении – создание экспериментально-исследовательских комплексов, объединяющих адаптированные и вновь созданные исследовательские методики и подчиненные единой цели.

Комплекс исследований твердофазных наноструктурных материалов в виде дисперсных систем включает электронную микроскопию с адаптированными и вновь созданными (электронно-оптический муар) методиками. Он дополняется методиками лазерной спектроскопии, созданными для исследований СПР-составляющих в наномодифицированных средах. В дальнейшем обозначается как спектрально-микроскопический комплекс.

Комплекс синтеза дисперсных наноструктурных материалов и создания наномодифицированных сред обеспечивает исследовательскую базу, на которой осуществляются исследования составляющих СПР и создаются новые методы, системы обнаружения и контроля концентрации наноструктурных компонентов в наномодифицированных материалах и средах.

На основе и с использованием созданных комплексов проведены экспериментальные исследования структур наноструктурных дисперсных материалов, экспериментально-аналитических исследований структурных состояний и других составляющих СПР-подходов жидкофазных наномодифицированных водных систем, включая создания моделей и проверку их адекватности.

#### 2.4.1. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СРЕД

Аппаратурное обеспечение включало разработанный экспериментальный комплекс спектрального анализа (рис. 2.30), позволяющий получать электромагнитные потоки различных спектральных диапазонов.

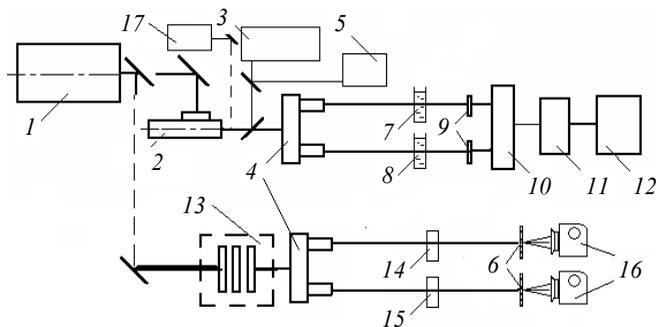
В качестве источников электромагнитного излучения используются ртутная лампа холодного свечения 17 с температурой 4800 К, лазер 1 на парах меди ЛГИ-101, лазер 2 на красителях марки ЛЖИ-501 с переменной длиной волны. В качестве рабочего тела лазера на краси-

телях применяются растворы с красителями родамина незамещенного ДКЭ (ТУ 6-14-40-13.196–80), 6Ж ДКЭ (ТУ 6-14-40-13.99–76), С ДКЭ (ТУ 6-14-40-13.151–79), оксазина 17ДКЭ (ТУ 6-14-40-13.149–79). Накачка осуществляется лазером 1 ЛГИ-101 на парах меди. Комплекс позволяет вести исследования в диапазоне 530...710 нм.

Для контроля спектральных характеристик на выходе применяются устройство 3 (спектрометр С-302) и гониометр 5 типа Г-5. Спектрометр в данном случае используется для вывода спектральных характеристик в виде отдельных спектральных линий. Для контроля длин волн выделенного спектрометром спектра применяется гониометр. Полученный электромагнитный поток попадает на делитель 4. Происходит разделение пучка на две составляющие. Для сравнения интенсивностей разделенных пучков применяются светодиоды, соединенные через одинарный мост постоянного тока.

После делителя на пути лучей устанавливаются ампулы или кюветы с дистиллированной водой, применяемой в качестве эталона 8 и рабочий образец 7, интенсивность проходящего света оценивается диодными матрицами высокой степени разрешения 9, данные оцифровываются 10 и обрабатываются 11, результат выводится в виде графика на персональный компьютер 12.

На установке существует возможность фиксировать результаты эксперимента с помощью фотоматериалов. Для этого электромагнитный поток преобразуют в голографическую картину дифракционной решеткой. Полученное изображение фиксируется фотокамерой.



**Рис. 2.30. Схема комплекса для спектрального анализа:**

- 1 – лазер накачки; 2 – лазер с переменной длиной волны; 3 – спектрометр;
- 4 – делитель; 5 – гониометр; 6 – дифракционная решетка;
- 7 – кювета с исследуемым раствором; 8 – кювета с дистиллированной водой (эталон); 9 – фотоприемники; 10 – АЦП; 11 – процессор; 12 – компьютер;
- 13 – система диафрагм; 14 – исследуемый кристалл; 15 – эталонный кристалл;
- 16 – фотокамера; 17 – ртутная лампа

В качестве объекта исследования при разработке методик использовалась вода, на основе которой готовили растворы высокой степени разведения (РВСР) и готовые РВСР биологических объектов в ампулах.

Для приготовления РВСР использовали бидистиллированную, кипяченую воду высокой степени очистки. Для устранения в ней предыдущего случайного энергетического воздействия воду нагревали до температуры кипения. Этим достигалось разрушение случайных ассоциаций молекул воды. Далее готовили рабочий образец, предназначенный для дальнейшего сравнения приготовленного искусственным образом РВСР.

В качестве «растворяемого» компонента использовали гранулированные и порошковые медь, алюминий, никель и др. Предпочтение отдавалось гранулам.

Для получения РВСР использовали стеклянные 2-х литровые емкости, которые заполняли бидистиллированной водой, в нее помещали гранулу 0,2 г растворяемого компонента (медь). Далее сосуд подвергли динамическому воздействию (встряхивание) в течение 2-х минут, отливали половину раствора, объем отлитой части доводился до первоначального объема (исходная среда), цикл повторялся несколько раз. Такая подготовка рабочего образца считалась достаточной для формирования в объеме кластерной структуры, закономерно отражающей «растворяемый» объект. Считали, что такое структурное состояние будет отражать фрактальный ряд устойчивых энергетических уровней самой примеси.

Согласно предложенной выше модели предполагали уменьшение поглощения электромагнитного потока в случае преимущественного совпадения его собственных спектральных характеристик со спектральными характеристиками возбужденных состояний кластеров, сформированных под воздействием примеси, которая имеет в возбужденном состоянии такой же спектр.

Исходя из этих предположений основной методикой исследований было принято использование многопараметрического электромагнитного потока широкого спектрального диапазона, содержащего спектральные характеристики исследуемого химического вещества или биологического объекта, с дальнейшим проведением резонансного взаимодействия созданного многопараметрического электромагнитного потока с исследуемой средой и образцом отдельно для каждой длины волны спектра пропускания, выделенной спектрометром с последующим контролем спектральных характеристик [46].

Применялась ртутная лампа холодного свечения с температурой 4800 К с широким спектром излучения. Эта лампа имеет наибольшее

число ярких спектральных линий, расположенных в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Излучение ламп содержит резонансные самообращенные линии, а также ряд ультрафиолетовых и видимых линий. В длинноволновой области спектр излучения непрерывен. Ртутный разряд в стабилизированных условиях может служить эталонным источником с известным распределением энергии по спектру. Таким образом, в ртутной лампе создается поток электромагнитного излучения с широким диапазоном спектральных характеристик.

Исследования проводили в пределах 670...700 нм. Спектральные характеристики выбранного диапазона выделяли спектрометром. Контроль длин волн полученного спектра производили при помощи гониометра. Далее полученный электромагнитный многопараметрический пучок разделяли на две равные составляющие. Каждую из составляющих отдельно пропускали через кюветы образца и исследуемой среды. На выходе электромагнитного потока из кюветы проводили измерение интенсивности, положение пика интенсивности, а также полуширину спектра поглощения. Измерение характеристик проводили посредством светодиодов, либо цифровых матриц высокого разрешения с последующей передачей на самописец или компьютер.

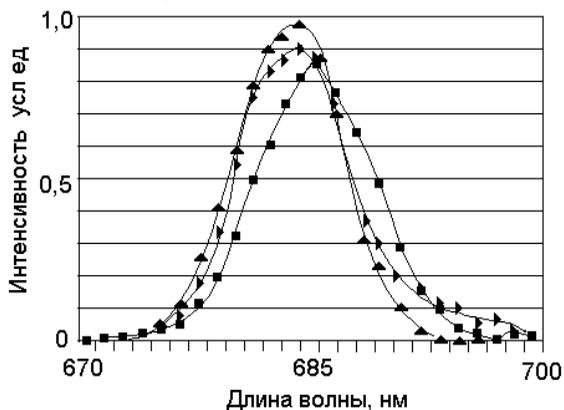
По описанной выше технологии готовили РВСП на основе меди и рабочий образец, которые размещали под защиту многослойного экрана, имеющего дисперсный пористой слой. В качестве образцов РВСП класса бактерий использовали стандартные гомеопатические препараты в виде ампул – нозоды.

Предварительно поток электромагнитного излучения приведенного выше диапазона пропускали через рабочий образец среды – носителя, не подвергавшийся воздействию примеси, с регистрацией интенсивности. Затем такие же действия проводились с искусственно приготовленным РВСП меди. Кроме того, эксперимент проводился с объектами класса бактерий. Сравнивали полученные спектральные характеристики. Результаты опубликованы в работах [47, 48] и приведены на рис. 2.31.

Как видно из рис. 2.31 различия малозаметны. Для качественной оценки полученных результатов применяли дифференциальный метод обработки. Для каждой длины волны спектра поглощения находили разницу интенсивностей по сравнению с характеристикой рабочего образца. Результаты представлены на рис. 2.32.

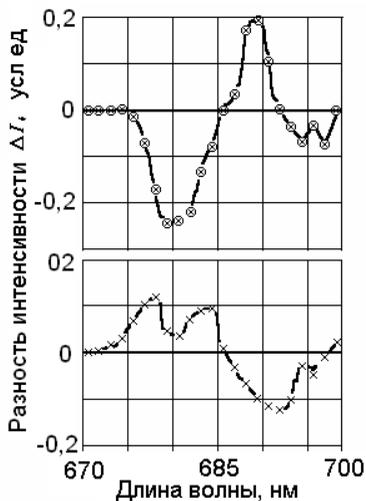
Как следует из приведенных данных, спектр поглощения раствора тяжелого металла (в данном случае Cu) характеризуется более высоким коэффициентом поглощения в области длин волн 639...694 нм.

Спектр наибольшего поглощения раствора с примесью из группы бактерий располагается в интервале спектральных частот 630...639 нм и имеет два явно выраженных максимума при 630 и 638 нм. Кроме того,



**Рис. 2.31. Экспериментальные спектральные характеристики РВСР с использованием ртутной лампы:**

—○— — Исходная среда; —■— — РВСР тяжелого металла Cu;  
—▲— — РВСР объекта класса бактерий



**Рис. 2.32. Изменение интенсивности для различных длин волн:**  
—○— — РВСР тяжелого металла Cu; —×— — РВСР объекта класса бактерий

в каждом из препаратов наблюдаются области повышенной прозрачности с максимумами при 635 и 695 нм соответственно.

Объяснение расположенных рядом спектральных областей с повышенной и пониженной прозрачностью может базироваться на том, что стабилизированные примесью кластеры с квантованным энергетическим барьером служат генераторами частот соответствующих диапазону примеси. В соответствии с этим происходит резонансное взаимодействие с близкими к этому диапазону частотами за пределами кластеров и изменение их спектра в сторону приближения к генератору, т.е. гасятся промежуточные частоты.

Полученные зависимости показывают изменение коэффициента пропускания для различных длин волн, что соответствует изменению структуры среды под воздействием примеси.

Таким образом, методика исследования спектральных характеристик РВСР с использованием ртутной лампы позволяет определять различия в спектрах поглощения растворов, вызванные структурными изменениями исходной среды под воздействием примеси.

Однако, в результате получили малоразличимые зависимости, которые не могут служить непосредственным достоверным доказательством идентификации примеси.

В связи с приведенным выше для дальнейшего исследования структурного состояния РВСР меди был выбран когерентный электромагнитный поток от квантового генератора на парах меди, который в дальнейшем использовался в качестве тест-объекта при разработке нескольких методов обнаружения наноконпонентов в среде.

При создании модели среды на основе ее структурных состояний, энергетических потоков и резонансных взаимодействий базировались на приведенном выше представлении структурных состояний как множества топологических вариантов (отличительных однородностей в объеме) среды.

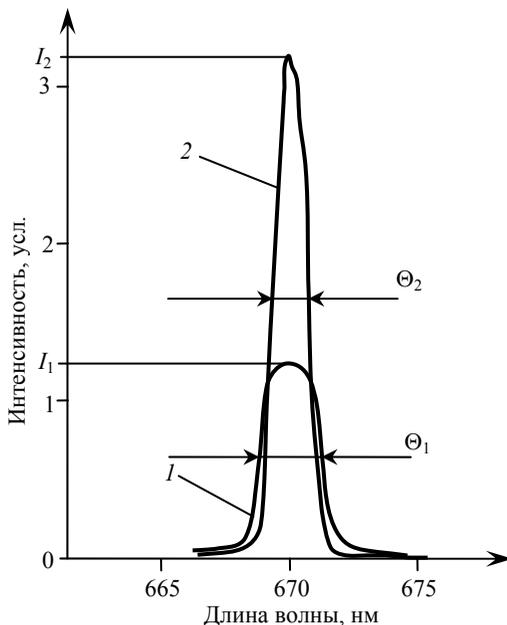
Экспериментальные исследования в рамках предложенной модели [47] позволяют подтвердить достоверность приведенных квантовых описаний физических явлений в виде энергетических потоков и резонансных взаимодействий для единичного (определенного) структурного состояния среды (воды), считать более обоснованным предположение о том, что среда частично отражает в своем структурном состоянии входящие в ее состав компоненты (примеси), создает предпосылки управления структурными состояниями среды путем внешнего энергетического воздействия.

Экспериментальные исследования проводили на водных растворах высокой степени разведения (РВСР) с использованием оптической (лазерной) спектроскопии.

Для дальнейшего исследования структурного состояния РВСР меди, учитывая приведенные выше сведения, был выбран когерентный электромагнитный поток от квантового генератора на парах меди.

Исследования проводили в пределах 665...675 нм. Спектральные характеристики выбранного диапазона выделяли спектрометром. Контроль длин волн полученного спектра производили при помощи гониометра. Далее полученный электромагнитный многопараметрический поток разделяли на две равные составляющие. Каждую из составляющих отдельно пропускали через кюветы образца и исследуемой среды. На выходе электромагнитного потока из кюветы проводили измерение интенсивности, положение пика интенсивности, а также полуширину спектра поглощения. Измерение характеристик проводили посредством светодиодов или цифровых матриц высокого разрешения с последующей передачей на самописец или компьютер.

Результаты исследований показаны на рис. 2.33. Как следует отсюда, спектр поглощения исходной среды (кривая 1) характеризуется значительным уширением  $\Theta_1$  и уменьшением интенсивности в макси-



**Рис. 2.33. Исследование взаимодействия электромагнитного когерентного потока:**

1, 2 – спектральная характеристика и полоса поглощения исходной среды и РВСР меди соответственно

муме (практически вдвое) в сравнении со спектром поглощения РВСП меди (кривая 2).

Проведенные экспериментальные исследования [47, 48] показали количественное увеличение пиковой интенсивности 1,0...1,8 усл. ед., а уменьшение полуширины полосы поглощения в исследуемой среде на 15...20% в сравнении с рабочим образцом. Воспроизводимость результатов по меди достаточно высокая (более 60%), что достаточно достоверно показывает наличие структурных изменений на исследуемую среду со стороны определяемого химического вещества (меди).

## 2.4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЖИДКИХ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СРЕД

Проводились исследования электропроводности водных суспензий с углеродными наноструктурными компонентами (фуллерены, астролены, нанотрубки), результаты анализировались с позиций структурных состояний, энергетических потоков и резонансных взаимодействий, строилась модель среды и измерительной системы, результаты использовались для создания метода.

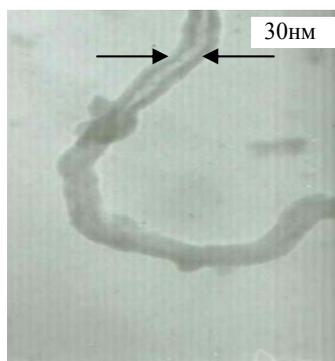
### **Получение наноконпонентов для наномодифицированных сред: синтез, очистка и исследование продуктов**

Углеродные нановолокна синтезировали в лабораторных условиях (никелевый катализатор – разложение углекислого никеля при 500 °С, синтез в кварцевом реакторе с подачей метана и водорода при температурах в интервале 600...900 °С, удаление катализатора в HCl, отмывка водой, диспергирование ультразвуком, слив суспензии для последующего исследования и экспериментов).

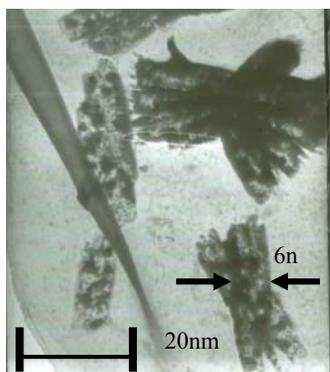
Углеродные нанотрубки получали в установке УВН71П-1 чередованием напыления меди и углерода на ситалловую подложку из резистивного испарителя (островковая структура) с распылением углерода в угольной дуге и сублимацией на медной охлаждаемой подложке. В результате этого получали углеродные нанообъекты типа астролонов.

Исследовались полученные продукты с использованием электронного микроскопа ЭМВ-100А. Подготовка образцов включала изготовление несущей основы образцов: угольной пленки толщиной 20...22 нм напылением из дуги на скол по <100> монокристалла NaCl; оксидкремниевая пленка резистивным испарением монооксида кремния из закрытого резистивного испарителя при температуре 1200...1300 °С на подложку ситалла с медным подслоем. Несущие пленки после отделения размещали в суспензию и извлекали вместе с исследуемыми углеродными нанообъектами с помощью предметной сетки.

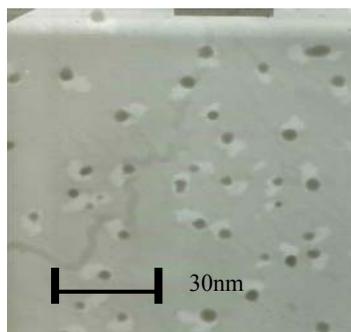
Продукты пиролитического синтеза представляли собой конгломераты нановолокон (нанотрубок) диаметром 20...160 нм, содержащие катализатор и аморфную углеродосодержащую массу. После отмывки эти конгломераты сохранились, но уже были доступны для исследований в электронном микроскопе. Для последующих исследований использовались суспензии, содержащие единичные нановолокна (рис. 2.34, *a*). При синтезе углеродных нанобъектов в низкотемпературной плазме в зависимости от режимов наблюдались свернутые многослойные трубки (рис. 2.34, *б*), предположительно фуллерены (рис. 2.34, *в*) и пакетные структуры (рис. 2.34, *з*).



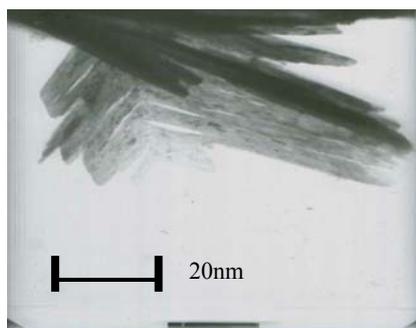
*a*)



*б*)



*в*)



*з*)

**Рис. 2.34. Электронные структуры углеродных нанобъектов:**  
*a* – трубки (волокна); *б* – свернутые нанотрубки;  
*в* – фуллереноподобные структуры (предположительно);  
*з* – нанобъекты в виде пакетов (оксид-марганцевые системы)

Разработана методика подготовки суспензий воды с углеродными нановолокнами для проведения исследований методом кондуктометрии. Использовали единичные (не связанные в конгломераты) нанотрубки (рис. 2.34, *a*), предварительно подготовленные и исследованные методом электронной микроскопии. В качестве среды брали бидистиллированную воду, производили кипячение для разрушения случайных ассоциаций молекул и на этой основе готовили рабочий образец.

Подготовка включала размещение углеродных нанообъектов в объем воды (10 мл воды и 1...10 мг волокон), встряхивание, отливание половины раствора в кварцевую кювету (раствор использовался как рабочий образец), переливание оставшейся половины в чистую пробирку и доливание подготовленной водой до первоначального объема, многократное повторение описанных действий (подготовка 200 рабочих образцов). Использование чистых пробирок при каждом этапе обусловлено тем, что нанообъекты скапливаются на стенках пробирки и могут неконтролируемо влиять на свойства суспензии.

Рабочий образец размещали в кювету и производили измерение тока с минутным интервалом в течение 40 мин (платиновые электроды, источник питания постоянного тока 2,5 В, микроамперметр). Кроме того, в некоторых случаях к контуру электрической цепи кондуктометрической установки подключался сток регулируемый полупроводниковый резистор с встроенными в затворную часть наноразмерными исследуемыми объектами. Контакт истока оставался свободным. Потенциал на затвор и подложку осуществлялся автономным источником. Исследовали суспензии с различной начальной концентрацией.

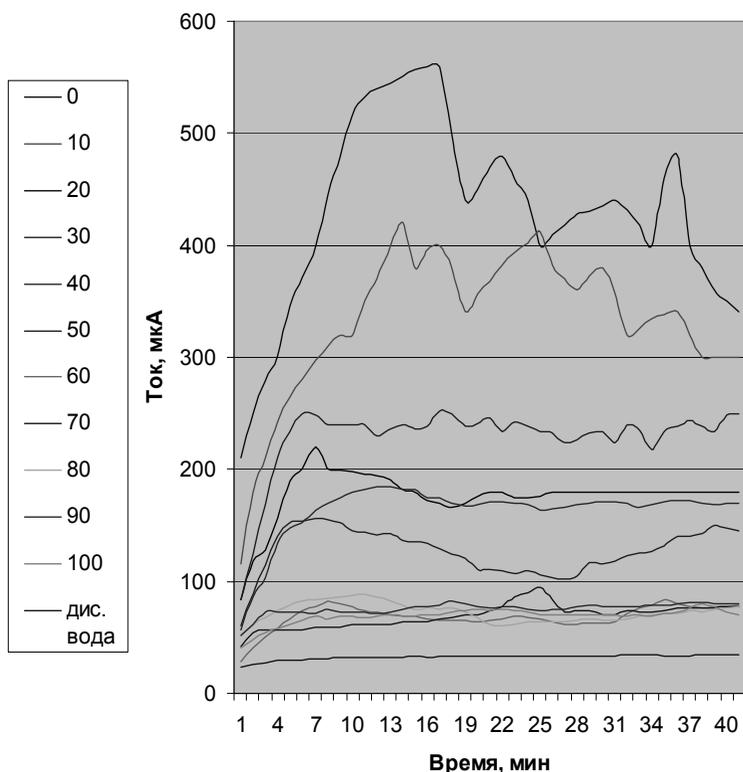
Полученные результаты эксперимента заносили в таблицы. На основании полученных экспериментальных данных были построены графики изменения тока в зависимости от числа разведений во времени.

На рисунке 2.35, *a*, *b* показаны характерные графики изменения тока для двух первоначальных концентраций нанотрубок углерода (1,5 и 7,5 мг). Из рисунка видно, что для первоначальной концентрации нанотрубок 1,5 мг ток составляет 310 мкА, а для навески 7,5 мг он достигает 440 мкА. Таким образом, увеличение концентрации углеродных нанообъектов способствуют протеканию электрического тока.

Следует отметить также то, что для каждого рабочего образца наблюдается заметное колебание тока в течение времени при всех разведениях, что показывает нестабильность и изменчивость структуры суспензии.

Анализ показывает уменьшение тока определенного значения с увеличением числа разведений или до концентрации  $2^{-31}$  г/л (рис. 2.35, *a*, *b*).

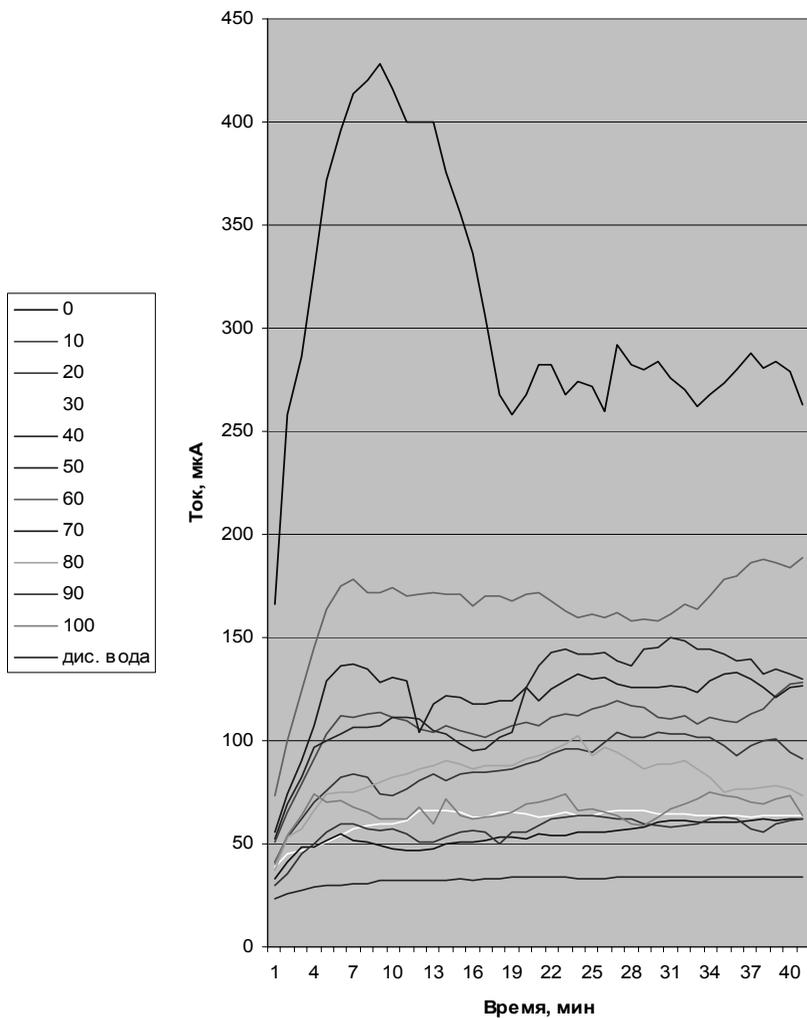
Далее заметно увеличение тока до пикового значения, соответствующего концентрации нанобъектов  $2^{-51} \dots 2^{-61}$  г/л, и его последующее уменьшение. Так как эти участки графиков соответствуют за критическим концентрациям углеродных нанотрубок в дистиллированной воде, то возрастание тока можно связать с образованием в воде кластеров [25, 22], т.е. с критическими точками, характерными для растворов высокой степени разведения, и индивидуальными по концентрации для многих исследованных материалов. Кривые практически отражают динамику формирования структуры водной основы под внешним энергетическим воздействием.



a)

**Рис. 2.35. Графики изменения тока водной среды с различной концентрацией нанобъектов во времени:**

a – для начального содержания углеродных нанотрубок в 7,5 мг; б – для 1,5 мг

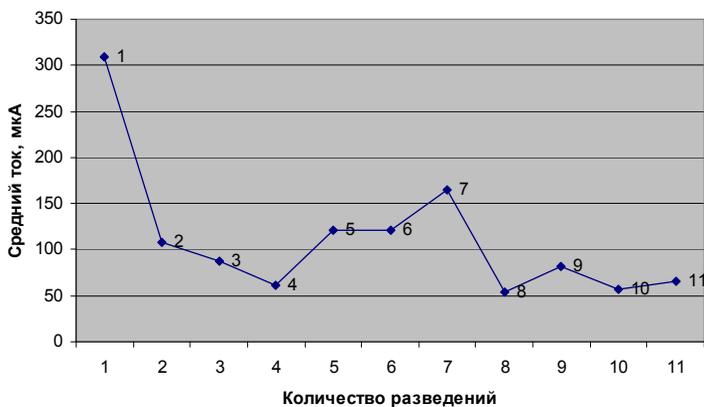


б)

**Рис. 2.35. Окончание**

Далее построен график усредненных значений тока по точкам от каждого десятого разведения (рис. 2.36). Здесь также наблюдается различный общий уровень тока для разных начальных концентраций нанотрубок. Так, уровень тока при начальной навеске нанотрубок

7,5 мг (рис. 2.36, б) больше в среднем на 100 мкА чем при 1,5 мг (рис. 2.36, а). По начальному току можно предположить, что величина концентрации нанотрубок влияет на проводимость суспензии.



а)



б)

**Рис. 2.36. Зависимости усредненных токов от числа разведений:**  
*а, б* – начальное содержание нанообъектов 1,5 и 7,5 мг соответственно

Дальнейшее разведение при достижении пикового значения рабочего тока {70 разбавление (рис. 2.36, *a*) и 60 разбавление (рис. 2.36, *б*)} приводило к скачкообразному его падению. Это может указывать на квантовый характер структурных изменений суспензии, т.е. образование кластеров.

Графики (рис. 2.36), построенные по усредненным значениям тока для каждого десятого разведения показывают, что исходная электропроводность определяется концентрацией нанобъектов (для первоначально взятых навесок 1,5 и 7,5 мГ ток в суспензии соответствует 310 и 430 мкА) и с уменьшением концентрации прогнозируемо уменьшается.

Однако при расчетных концентрациях в интервале  $2^{-51} \dots 2^{-61}$  г/л наблюдается аномальное увеличение тока до некоторого пикового значения (рис. 2.36, *a*), превышающего ожидаемое более чем в три раза (ожидаемое – 50 мкА, фактическое – 153 мкА) и последующее его уменьшение до тех же значений. Наличие пиковых (аномальных) значений на кривых наблюдается также и при другой начальной концентрации (рис. 2.36, *б*) и даже с большим превышением значений тока над ожидаемым.

В соответствии с приведенными материалами, кондуктометрические исследования водных суспензий с углеродными нанобъектами показывают существенные отличия поведения электропроводности (по току) в сравнении с ожидаемыми для суспензий, содержащих микрообъекты. При постоянном поле возбуждения наносуспензий при **определенных** концентрациях проявляются пиковые увеличения тока (в сравнении с ожидаемыми). Предположительно эти явления можно связывать с резонансными взаимодействиями исследуемой системы и источника тока и для их объяснения возможно использование приведенной выше зонной структуры (рис. 2.13), которая построена с учетом квантовых представлений о взаимодействии нанобъектов с водной средой.

Для резонансного прохождения при произвольной концентрации нанобъекта в суспензии, по-видимому, необходимо создавать вынужденное увеличение плотности состояний во всех квантовых ямах 2, 3, ...,  $n$  (рис. 2.7), что обеспечит тунелирование по всем резонансным уровням квантовой ямы и соответствующее увеличение проводимости при любом наборе в системе квантовой ямы. Это можно обеспечить модулированием внешнего (в цепи питания) электронного потока таким образом, чтобы энергия электронов различалась по спектру в диапазоне  $E_n \leftrightarrow E_{n+k}$  при основной энергии, достаточной для возбуждения примеси до  $E_n$ .

Из приведенного выше следует, что в электрической цепи установки необходим модулятор энергии электронов, который смог бы обеспечить соответствующий для каждого объекта энергетический спектр. Как показали последующие исследования, резонансный уровень тока наблюдался для всех исследованных концентраций суспензий с углеродными нанотрубками при использовании модулированного электронного потока.

Следует отметить еще некоторые существенные особенности:

– несмотря на то, что исследования относятся к определенной жидкой среде с нанообъектами, фактически в эксперименте участвует сложнейшая многофазная система и ее взаимодействие с исследуемой ячейкой (наномодифицированной средой) требует отдельного исследования, что приведено ниже.

### **3. МЕТОДЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

---

Рассмотренные выше новые СПР-подходы носят общий характер и применимы при решении самых различных задач, связанных с процессами в наномасштабной области в сложных системах с квантовыми наноструктурными компонентами. При реализации определенной конкретной задачи в рамках рассматриваемой системы общие подходы должны конкретизироваться с учетом поставленной цели.

Одним из примеров подобной задачи может быть создание максимально однородного состояния системы, поддержания такой структурной однородности и малой изменчивости в процессе появления и накопления в ней нанопримесей. В других случаях может ставиться совершенно противоположная задача – формирование гетерогенной структуры по мере накопления нанопримесей в системе с их удалением в составе второй фазы.

Пути решения каждой группы задач будут специфичны, неповторимы, но решения в рамках выбранной группы должны подчиняться единому алгоритму.

В данной работе анализировались возможные решения и определялись принципы или концепции, общие в измерительных процессах, в частности, при обнаружении наноконпонентов в открытой среде.

#### **3.1. МЕТОД ДИАГНОСТИКИ ЧИСТЫХ ВОДНЫХ СРЕД**

Успехи ряда современных технологий высокого уровня в значительной степени связаны с использованием высококачественных материалов и жидкофазных технологических сред с примесями, концентрацию которых пытаются удерживать за границей менее  $10^{-12} \dots 10^{-28}\%$ .

Необходимость столь жесткого регламентирования концентрации может быть и неоправданной, поскольку существенное изменение свойств может быть связано не с концентрацией примесей, а со структурными изменениями среды, возникшими под воздействием примеси. Такие изменения в жидкости в некоторых случаях могут сохраняться как при чрезвычайно малых концентрациях, так и в отсутствие самой примеси. Например, косвенно влияние структурного состояния воды на протекание ряда процессов установлено экспериментально. Однако это структурное состояние среды не отслеживается по причине неясности физики процессов и, соответственно, методов его контроля.

Предлагаемые СПР-подходы позволили разграничить сложные физические процессы и с учетом этого наметить пути создания методов оперативного контроля концентрации наноструктурных компонентов и связанных с ними структурных состояний РВСР и чистых сред.

В этой связи была поставлена и решена задача разработки спектрального метода выявления (определения) компонентов, ответственных за структурное состояние растворов высокой степени разведения (РВСР).

Основой метода принята предполагаемая возможность создания структурных состояний водной среды, отражающих основные признаки определяемых наноструктурных компонентов при спектральном анализе.

Основные этапы разработки планировались в рамках изложенных выше принципов. Создана модель, разработан и исследован метод обнаружения наноконпонентов по структурным изменениям среды.

*Физико-математическая модель* формировалась из рассмотрения электромагнитной волны [7, 50 – 54]

$$E = E_0 \exp[i(\omega t - k_0 x)], \quad (3.1)$$

распространяющейся в направлении оси  $x$  в среде с показателем преломления  $n$ , имеющей ту же частоту  $\omega$ , что и в вакууме, но другой волновой вектор  $k_n = nk_0$ . Такая волна описывается выражением

$$E = E_0 e^{-k_0 \chi x} e^{i(\omega t - k_0 n x)} = E_0 e^{-2\pi \chi x / \lambda_0} e^{i(\omega t - k_0 n x)}. \quad (3.2)$$

Из (3.2) видно, что мнимая часть комплексного показателя преломления  $\chi(\omega)$  описывает поглощение волны. При прохождении расстояния  $\Delta x = \lambda_0 / 2\pi \chi$  амплитуда волны  $E$  уменьшается в  $e$  раз по сравнению с ее значением при  $x = 0$ .

Обычно поглощение электромагнитной волны при ее распространении в среде характеризуют коэффициентом поглощения  $\alpha$ , который описывает уменьшение интенсивности, а не амплитуды. Если интенсивность плоской волны равна  $I(x)$ , то ее уменьшение на расстоянии  $x$  равно

$$dI = -\alpha I dx. \quad (3.3)$$

Коэффициент поглощения  $\alpha$  есть доля энергии  $dI/I$ , поглощаемая на единицу длины ( $dx = 1$  см). При постоянном  $\alpha$  (т.е. не зависящем от  $I$ ) интегрирование дает закон линейного поглощения Бугера–Ламберта–Бэра [7]

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (3.4)$$

где  $I_0$  – интенсивность при  $x = 0$ .

Система может создавать распределение населенности  $N(E)$ , которая существенно отличается от больцмановского распределения [54], существующего при тепловом равновесии. При приложенном напряжении плотность населенности  $N(E_k)$  конкретного уровня  $E_k$  может превысить населенность более низкого уровня  $E_i$ .

При такой инверсной населенности и спектральной плотности энергии  $\rho(\nu)$  скорость индуцированного выделения энергии  $N_k B_{ki} \rho(\nu)$  на переходе  $E_k \rightarrow E_i$  превышает скорость поглощения фотонов  $N_i B_{ik} \rho(\nu)$ . Электромагнитная волна, проходя через систему, вместо ослабления усиливается. Потенциальная яма выполняет функцию создания селективной обратной связи для выделенной энергии. Выше некоторого порога эта обратная связь превращает усилитель в генератор. Из-за большой ширины спектра, несмотря на большую полную вероятность перехода, выражающуюся в малом времени жизни верхнего состояния, для достижения достаточного усиления необходима большая плотность населенности  $N_k$  [7, 53, 54].

Если монохроматическая электромагнитная волна частоты  $\nu$  проходит в направлении  $x$  через молекулярную среду с энергетическими уровнями  $E_i$  и  $E_k$  и  $(E_k - E_i)/h = \nu$ , то, согласно (3.4),

$$I(\nu, x) = I(\nu, 0) e^{-\alpha(\nu)x}, \quad (3.5)$$

где зависящий от частоты коэффициент поглощения

$$\alpha(\nu) = [N_i - (g_i/g_k)N_k] \sigma(\nu) \quad (3.6)$$

определяется сечением  $\sigma(\nu)$  перехода  $(E_i - E_k)$  и плотностями населенностей  $N_i, N_k$  на энергетических уровнях  $E_i, E_k$  со статистическими весами  $g_i, g_k$ . Из (3.6) мы видим, что при  $N_k > (g_k/g_i)N_i$  коэффициент поглощения  $\alpha(\nu)$  становится отрицательным, и падающая волна вместо ослабления усиливается.

Основой предлагаемого метода является создание условий резонансного прохождения через квантовые ямы тестируемого раствора эталонного электромагнитного когерентного потока с волновыми характеристиками, соответствующими идентифицируемой примеси (объекту). При этом эталонный электромагнитный (световой) поток выступает в качестве многопараметрического генератора, а тестируемый раствор как усилитель. Получение коэффициента прохождения, близкого к единице (или увеличение прозрачности раствора в сравне-

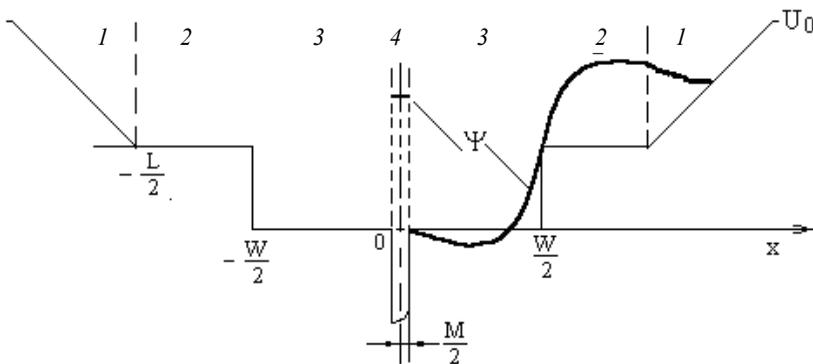
нии с исходной средой), должно показывать наличие воздействия на среду со стороны примеси, соответствующей эталону.

Энергетическое состояние в окрестности примеси РВСР в соответствии с принятой моделью схематически в виде системы квантовых ям (яма в яме) представлено схемой на рис. 3.1 для раствора меди в водном растворе.

По центру располагается область 4, ширину  $M$  которой можно принять 1...2 нм и которую можно рассматривать как связанное состояние на базе примеси (в данном случае меди). Величину  $W$  отрицательной окружающей области 3 можно считать 3...5 нм. Ширина  $L$  квантовой ямы 2 определяют в нескольких десятках нанометров. Она, в свою очередь, граничит с треугольной ямой 1.

В соответствии со знаками в КЯ волновая функция для нижнего состояния в области 3 отрицательна (антисимметричная задача), а для слоя 2 – положительна (симметричная задача). Положительные значения волновой функции оказываются и для области 4, поскольку из-за малых размеров примеси нижние уровни выдавливаются в верхнюю яму 2. Таким образом, нижние и верхние уровни примеси и уровни, созданные под воздействием примеси, сравниваются по диапазону энергии возбужденных состояний, но различаются по другим параметрам. В результате волновые функции примеси фактически локализованы в модельной среде (в данном случае – воде).

Это действительно и для предельного случая, когда происходит замена примеси некоторым локализованным связанным состоянием, в котором роль положительной составляющей играет вакансия.



**Рис. 3.1. Структурное состояние меди в РВСР (водный раствор)**  
(за нулевой уровень отсчета волновой функции принято дно квантовых ям)

Качественная оценка волновой функции для области 4 показывает малую устойчивость нижнего состояния, что можно определять как диссоциативное состояние. Кроме того, особенностью является также малое время жизни возбужденных состояний из-за малой ширины ямы и, соответственно, малой эффективной массы частиц в этой области.

Аналогичные возбужденные состояния (уровни) в области 2 в отличие от области 4 будут иметь большее время жизни (больше эффективная масса частиц). По этой причине устойчивые уровни в этой области будут играть роль второй долины, заполняемой тунелированием и увеличивающей устойчивость верхних уровней примеси. В этих условиях легче создать инверсию заселенностей верхних уровней, а соответственно создать состояние, называемое эксимерами.

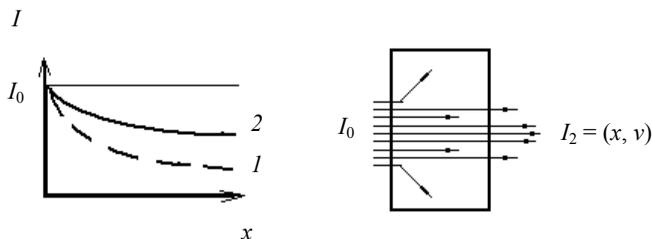
На рисунке 3.2 показано нелинейное поглощение при воздействии монохроматическим электромагнитным потоком.

Для рассматриваемого случая при чрезвычайно малом количестве примеси создание подобной ситуации затруднительно, поэтому предложено одновременное воздействие многоволновым когерентным электромагнитным потоком с набором частот  $\nu_m$ , близкими к примеси.

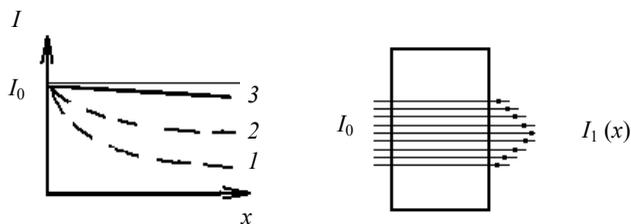
Таким образом, совокупность коэффициентов поглощения для каждой из  $\nu_m$  определяет коэффициент поглощения спектра рассматриваемых частот примеси, причем при близких значениях энергетических уровней  $E_i, E_k$  с энергией возбуждающего спектра коэффициент поглощения всего спектра становится отрицательным и спектр усиливается по всем частотам.

На рисунке 3.3 показано резонансное прохождение при воздействии многопараметрическим электромагнитным потоком.

Наиболее близкими свойствами обладает поток когерентного излучения, создаваемый в квантовых оптических генераторах с участием примеси, которая и является растворимым компонентом РВСП (в данном случае – медь), а, соответственно, искомым в данной среде.



**Рис. 3.2. Характер поглощения электромагнитным потоком:**  
1 – линейное; 2 – нелинейное



**Рис. 3.3. Резонансное прохождение:**

1 – линейное поглощение; 2 – нелинейное поглощение;  
3 – резонансное поглощение

В квантовом генераторе, например, на парах меди, усиливается наиболее широкий излучательный диапазон (в данном случае 630 нм с шириной полосы 4...5 нм), другие моды (в частности 360...370 нм) обладают меньшей интенсивностью (амплитудой), а, начиная с 240...260 нм, становятся трудноопределяемыми инструментально. Следует считать, что эти моды соответствуют определенным устойчивым излучательным диапазонам меди, хотя и связаны с конструктивными особенностями и размерами рабочего тела оптического квантового генератора [53].

Воздействие лазерного излучения на раствор высокого разбавления будет вызывать возбуждение, соответствующее лазерной накачке того же лазера. В возбужденных кластерах будет создаваться инверсия заселенностей квантовых уровней как временная последовательность перехода носителей (электронов) на верхние уровни с последующими безизлучательными переходами на уровни излучательные, для которых можно применить понятие определенного времени жизни. По истечении времени жизни на излучательных уровнях происходит переход носителей в основные состояния и как бы энергетический сброс в виде соответствующих фотонов в возбужденное фазовое пространство первичного луча лазера (лазерного потока, которым облучается среда). В отношении энергетического баланса при поглощении и выделении фотона это не будет простое переизлучение, поскольку следует иметь в виду следующее. В процессе накачки кластерных уровней принимает участие энергия, возникающая за счет резонансов с частотами в окрестности каждого из устойчивых уровней; при этом окрестные частоты устойчивых кластерных уровней будут резонансно подсоединяться, а эта энергетическая добавка к кластерному устойчивому уровню будет передаваться на другие уровни кластеров, в том числе и на излучательные.

В результате подсоединения энергии окрестных частот к устойчивым кластерным уровням и передачей этой энергии в конечном итоге на излучательные уровни возможно либо уменьшение времени жизни излучательного уровня, либо увеличение амплитуды выделяющегося фотона. В конечном итоге результатом переизлучения будет увеличение интенсивности выходящего из среды лазерного луча в сравнении с входящим на частоте максимальной амплитуды.

В этой же связи следует ожидать перераспределение интенсивностей в частотной характеристике основного лазерного луча: интенсивность в лазерном луче на частотах более удаленных от максимума должна уменьшаться.

### **Метод обнаружения и идентификации химических веществ и биологических объектов в РВСП**

Приведенная выше физико-математическая модель взаимодействия примеси со средой и внешним электромагнитным многопараметрическим потоком позволила разработать метод обнаружения и идентификации химических веществ и биологических объектов в РВСП по структурным изменениям среды [49].

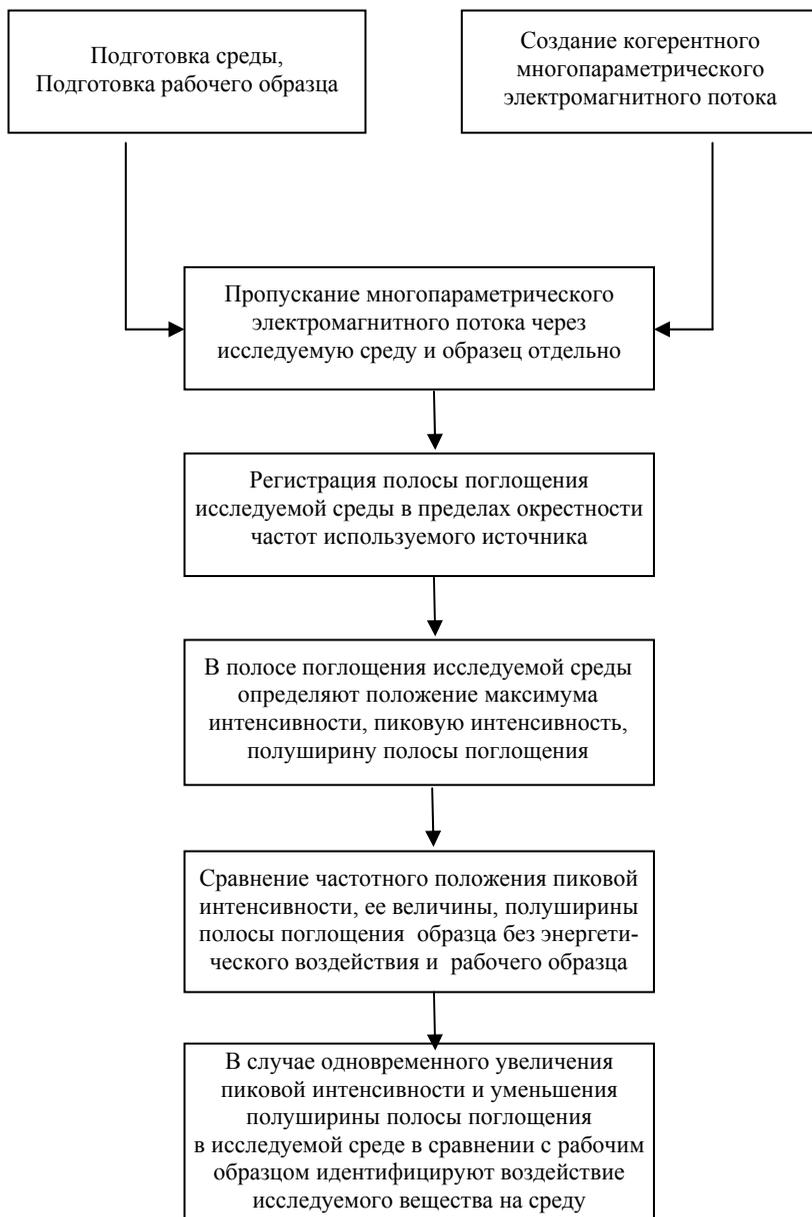
Предлагаемый метод осуществляется следующим образом.

Производят подготовку среды-носителя информации для исследуемого образца путем устранения в ней предыдущего случайного энергетического воздействия, например, или нагревом до температуры кипения, или дистиллированием, или воздействием излучения. В качестве жидкой среды-носителя информации может использоваться, например, вода высокой очистки, спирт и др.

На основе среды-носителя готовят рабочий образец путем переноса энергетических характеристик с исследуемого объекта в среду-носитель. Например, помещением исследуемого объекта непосредственно в среду-носитель, или созданием РВСП путем многократных разведений, или расположением исследуемого объекта в непосредственной близости со средой-носителем.

Создают поток когерентного излучения со спектральными характеристиками, отражающими определенный ряд устойчивых атомных или кластерных квантовых уровней тестируемого химического вещества или биологического агента, например, лазерный луч, возникающий в резонаторе с использованием паров конкретного объекта, например, медь, золото, как предполагаемого идентифицируемого объекта воздействия на исследуемую среду.

Поток когерентного излучения со спектральными характеристиками предполагаемого объекта воздействия пропускают через образец среды-носителя, не подвергавшейся энергетическому воздействию.



**Рис. 3.4. Метод обнаружения и идентификации химических веществ и биологических объектов в РВСП**

Регистрируют полосу поглощения спектра лазерного луча веществом-носителем, а в полосе поглощения определяют положение максимума интенсивности, пиковую интенсивность, полуширину полосы поглощения.

Поток когерентного излучения со спектральными характеристиками предполагаемого объекта воздействия пропускают через рабочий образец (раствор).

Регистрируют полосу поглощения рабочим образцом в пределах окрестности частот используемого источника.

В полосе поглощения рабочего образца определяют положение максимума интенсивности, пиковую интенсивность, полуширину полосы поглощения.

Сравнивают частотное положение пиковой интенсивности и ее величину, полуширину полосы поглощения образца без энергетического воздействия и рабочего образца (с энергетическим воздействием).

В случае одновременного увеличения пиковой интенсивности и уменьшения полуширины полосы поглощения в рабочем образце в сравнении со средой без энергетического воздействия фиксируют наличие структурных изменений на исследуемую среду (рабочий образец) со стороны определяемого химического вещества или биологического объекта.

Таким образом, можно считать, что образования, сформированные в РВСП под воздействием примеси, несут информацию о примеси.

Описанный метод обнаружения и идентификации химических веществ и биологических объектов в РВСП представлен в виде схемы на рис. 3.4.

### **Исследование и анализ метода обнаружения наноструктурных компонентов в РВСП**

Осуществлялся анализ достоверности результатов по обнаружению и идентификации нанокомпонентов в РВСП. С этой целью проводили идентификацию примеси в условиях создания искусственных помех. Определяли энергетическое воздействие на среду искомого элемента в присутствии подобного воздействия со стороны других элементов.

Предварительно готовилась среда, использовавшаяся как исходный образец при исследованиях и для приготовления РВСП. При этом водную среду подвергали двойной дистилляции в вакууме, размещали под защиту многослойного экрана, имеющего дисперсный пористой слой, и использовали как образец без воздействия примеси.

На основе исходной среды готовили РВСП с применением трех химических элементов (медь, алюминий и никель) путем размещения в среде гранулы по две в каждой (вес гранулы – 0,2 грамма) и выдерживали их с периодическим встряхиванием в течение 24 ч.

Создавали поток когерентного излучения со спектральными характеристиками, отражающими ряд устойчивых атомных или кластерных квантовых уровней меди. Для этого снимали спектральную характеристику лазера ЛГИ 101 на парах меди с использованием механической развертки дифракционной решетки в спектрометре С-302, регистрировали интенсивность устройством, в котором в качестве датчиков использовали диодные матрицы высокого разрешения. Длину волны в максимуме интенсивности определяли в гониометре Г-5. Она составила 0,6782 мкм (6782 нм). Зависимость интенсивности от длины волны показана на рис. 3.5, *a*, кривая 1.

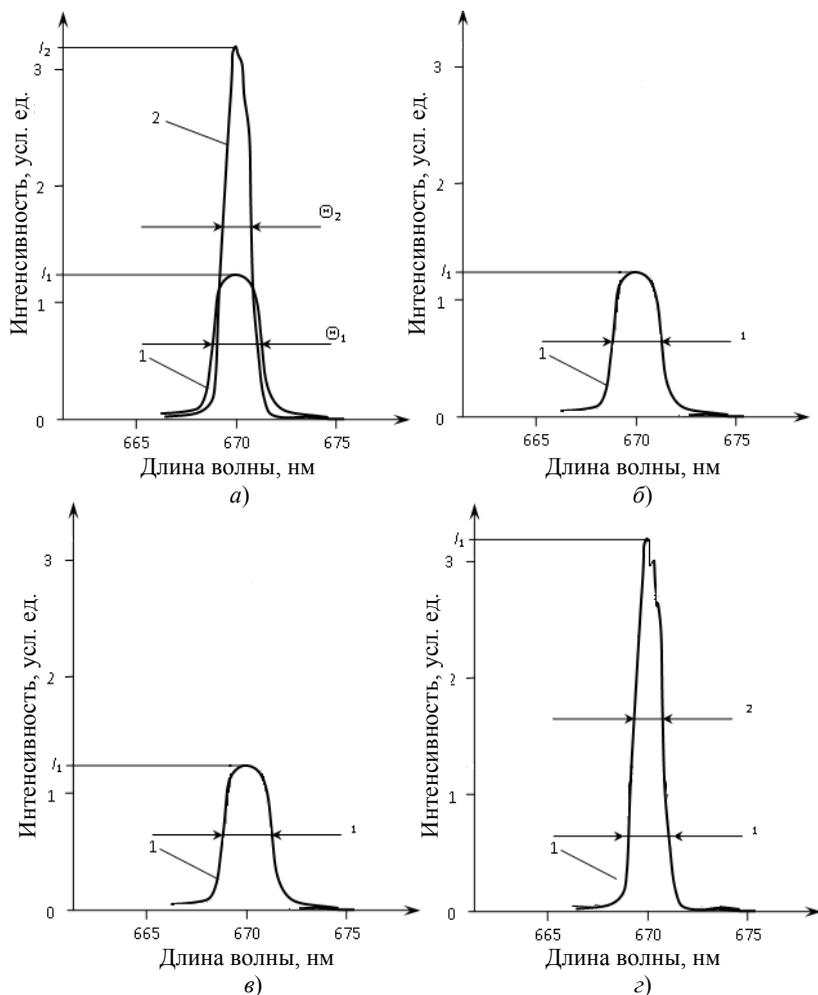
Выделяли каждую из длин волн лазерного луча, пропускали через кювету с исходной средой (рис. 3.5, *a*, кривая 2), с РВСП никеля – алюминия (рис. 3.5, *б*), РВСП меди – алюминия (рис. 3.5, *в*), РВСП меди – никеля (рис. 3.5, *г*), регистрировали интенсивность, регистрировали зависимость интенсивности от длины волны.

В полосе поглощения определяли положение максимума интенсивности, пиковую интенсивность, полуширину полосы поглощения, смещение положения максимума на кривых для каждого из проведенных экспериментов. Сравнивали указанные характеристики, анализировали результаты.

Как следует из рис. 3.5 положение максимума интенсивности сохраняется для рассмотренных случаев. Наибольшая полуширина полосы поглощения и наименьшая интенсивность в положении максимума соответствовали исходной среде и РВСП никеля-алюминия. Полуширина спектральной линии лазерного луча и полуширина полосы поглощения для РВСП меди-никеля и меди-алюминия оказываются близкими, интенсивность в положении максимума мало отличается. Таким образом, близость спектральной характеристики лазерного луча, полученного на парах меди, и спектральной характеристики в полосе поглощения РВСП меди дает основание идентифицировать энергетическое воздействие меди на исследуемую среду даже в присутствии подобного воздействия со стороны других элементов.

Описанные исследования позволяют достоверно определять и идентифицировать воздействие какого-либо химического элемента или биологического объекта на исследуемую среду, как по отдельности, так и в присутствии подобного воздействия со стороны других элементов. Это обеспечивается воздействием на вещество-носитель

источника когерентного излучения со спектральной характеристикой, соответствующей определяемому идентифицируемому химическому веществу или биологическому агенту.



**Рис. 3.5. Зависимость интенсивности от длины волны:**

*a* – кривая 1 – зависимость интенсивности от длины волны источника излучения, кривая 2 – исходная среда; *б* – раствор высокой степени разведения Ni-Al; *в* – раствор высокой степени разведения Cu-Al; *з* – раствор высокой степени разведения Cu-Ni

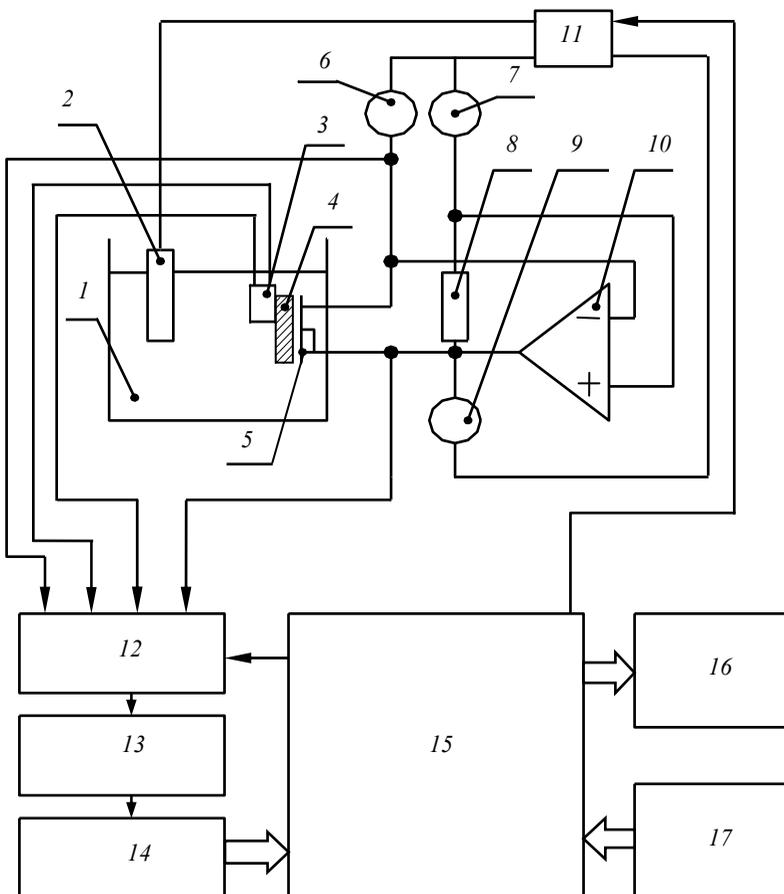
Для проверки достоверности предложенного метода было приготовлено 10 кювет с дистиллированной водой и по 10 кювет трех упомянутых выше РВСП. Все 40 приготовленных кюветы были пронумерованы случайным образом. Протокол нумерации был вскрыт только после проведения спектрального анализа всех кювет и записи его результатов в виде электронного файла. Таким образом, было исключено влияние наблюдателя на процедуру анализа. В ходе обработки файлы цифровых отчетов были рассортированы в соответствии с протоколом нумерации. Две ампулы оказались перепутанными. В этом случае можно констатировать факт возможности определять примесь в РВСП с вероятностью 0,95...0,97.

### **3.2. РЕЗОНАНСНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ**

На основе созданной модели, описывающей электрохимические и электрофизические процессы в измерительной ячейке, а также устанавливающей взаимосвязь этих процессов с конструкторско-топологическими и электрофизическими параметрами ячейки разработан метод оперативного контроля концентрации тяжелых металлов промышленных сточных вод [55, 56], отличающийся высокой производительностью измерений и точностью, обусловленной в первую очередь учетом влияния температуры в измерительной ячейке на результат [73].

Схема микропроцессорной измерительной системы, реализующей разработанный метод контроля концентрации ионов тяжелых металлов промышленных сточных вод представлена на рис. 3.6 [56, 73].

Измерительная система реализует предлагаемый способ следующим образом. С блока управления 17 вводится программа, составленная в соответствии с математической моделью физико-химических процессов в измерительной ячейке. Тестовыми сигналами проверяется правильность работы прибора. В зависимости от диапазона измеряемых концентраций оператором выбирается режим работы по напряжению. Затем ионоселективный полевой транзистор 5, электрод сравнения 2 и датчик температуры 3 помещают в исследуемую жидкость 1, и дается команда микропроцессору 15 на проведение измерения. В процессе измерения при любом отклонении потенциала на ионоселективной мембране 4 полевого транзистора изменяется напряжение стока-исток. Изменение напряжения вызывает разбаланс потенциалов на инвертирующем и неинвертирующем входах усилителя 10, которое вызывает изменение напряжения на выходе усилителя.



**Рис. 3.6. Структурная схема микропроцессорной измерительной системы контроля концентрации ионов тяжелых металлов промышленных сточных вод:**

- 1 – исследуемый раствор; 2 – электрод сравнения; 3 – датчик температур;  
 4 – ионоселективная мембрана; 5 – ионоселективный полевой транзистор;  
 6 – источник тока 1; 7 – источник тока 2; 8 – резистор; 9 – источник тока 3;  
 10 – первый усилитель; 11 – источник напряжения; 12 – коммутатор;  
 13 – второй усилитель; 14 – АЦП; 15 – микропроцессор;  
 16 – индикатор; 17 – блок управления

После восстановления режима ионоселективного полевого транзистора восстанавливается баланс потенциалов на входе усилителя, при этом приращение выходного напряжения усилителя будет строго

соответствовать приращению тока стока ионоселективного полевого транзистора относительно начального значения напряжения. Напряжение с истока поступает на управляемый микропроцессором 15 коммутатор 12, который поочередно подключает сток, исток ионоселективного полевого транзистора и датчик температуры. Усиленное до нормированного уровня во втором усилителе 13 напряжение поступает на АЦП 14. АЦП преобразует аналоговый сигнал в цифровой код, который передается в микропроцессор 15, где по программе, составленной в соответствии с математической моделью физико-химических процессов в ионоселективном полевом транзисторе, происходит расчет активности контролируемых ионов. Результаты записываются в оперативную память микропроцессора и затем вызываются оператором на индикатор 16 в любое время после окончания измерения.

Проведены экспериментальные исследования метода и средств контроля концентрации ионов тяжелых металлов промышленных сточных вод, подтвердившие корректность разработанных методов и средств, а также эффективность их практического применения в области охраны природной среды и лабораторных исследованиях. Для разработанного метода контроля концентрации ионов получены структуры полной методической погрешности измерений, проведена оценка вклада каждой компоненты в соответствующую характеристику указанной погрешности и выделены доминанты в составе полной погрешности [56].

Развитием приведенного метода является разработка устройства медицинской диагностики, выполненного по тем же принципам, но с определенной спецификой, связанной с особенностями биологических объектов, и описанного в работах [57 – 59].

### **3.3. РЕЗОНАНСНЫЙ МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНООБЪЕКТОВ В ПРОДУКТАХ СИНТЕЗА**

Основой предложенного метода является создание условий резонансного прохождения через квантовые ямы тестируемой суспензии эталонного электромагнитного потока с волновыми характеристиками, соответствующими идентифицируемому углеродному нановолокну (модулированный электронный поток).

В качестве подобного модулятора или тест-объекта использовали МДП-транзистор с поликремниевым затвором. Модуляция обеспечивалась предварительной обработкой затвора излучением электрической дуги от электродов из спрессованных отмытых и освобожденных от посторонних объектов углеродных нанотрубок (нановолокон). Кро-

ме того, в дугу вводились исследованные электронной микроскопией искомые объекты. В ходе обработки достигается, по-видимому, повреждение материала поликремниевого затвора в виде дополнительных устойчивых состояний в запрещенной зоне в соответствии с фрактальным рядом основного углеродного спектра и возбужденных нанообъектов (по рис. 2.7 энергии, соответствующие диапазону  $E_n \leftrightarrow E_{n+k}$ ). Соответственно в канале транзисторной структуры видоизменяется состав действующего электрического поля (полевой эффект). Создание поперечного поля (смещение на затвор) приводит к увеличению прозрачности диэлектрического барьера и слабому смещению уровней, характеризующих именно углеродные объекты (неосновной спектр углерода). Создаются благоприятные условия туннелирования частиц с энергией возбуждения ( $E_n \leftrightarrow E_{n+k}$ ) в канал и соответствующей модуляции всего электронного потока при введении канала МДП-транзистора в цепь кондуктометрической установки.

Организованный энергетический спектр электронов в канале является устойчивым и постоянно поддерживается во всей электрической цепи. Тем самым, обеспечивается по сути многопараметрический поток электронов, соответствующий необходимому диапазону ( $E_n \leftrightarrow E_{n+k}$ ) для вынужденного избирательного или селективного возбуждения устойчивых уровней примеси (углеродных нанообъектов) и соответствующего практически параллельного во времени вынужденного заполнения всего спектра ямной конструкции (рис. 2.7), туннелирования по резонансным уровням Ферми по окончании времени жизни в уровни примеси ( $E_n \leftrightarrow E_{n+k}$ ) и появлению дополнительных носителей. Показанный механизм и является основой разработанного метода.

Предлагаемый метод осуществляется следующим образом.

Производят подготовку жидкой среды (вода) для исследуемого образца путем устранения в ней случайных кластерных ассоциаций, например, или нагревом до температуры кипения, или дистиллированием, или воздействием излучения.

На основе воды готовят образец для исследования, т.е. исследуемый объект располагают в воду и диспергируют для формирования в ней кластерной структуры.

Создают многопараметрический электромагнитный поток, характеризующий энергетические спектры искомого объекта – ( $E_n \leftrightarrow E_{n+k}$ ) – путем фиксации в квантовом полупроводниковом приборе энергетических спектров углерода и наноразмерных углеродных объектов.

Электромагнитный поток, не подвергшийся квантованию, пропускают через рабочий образец (суспензию) и фиксируют величину тока.

Затем через ту же суспензию пропускают многопараметрический электромагнитный поток, спектр энергий которого характеризует искомый объект.

В случае резонансного увеличения величины тока в суспензии при прохождении через него многопараметрического потока констатируют наличие в суспензии углеродных нановолокон, по своим параметрам соответствующим тест-объекту.

Таким образом, разработан новый метод обнаружения и идентификации углеродных нанообъектов в суспензии, базирующийся на взаимодействии электромагнитного потока с энергетическими соотношениями искомой примеси (эталонного образца) и кластерной структурой, образованной примесью в суспензии. В процессе реализации создаются условия резонансного прохождения через квантовые ямы тестируемой суспензии эталонного промодулированного электромагнитного потока с волновыми характеристиками, соответствующими идентифицируемой примеси (углеродному нанообъекту), которые выражаются в резонансном увеличении коэффициента проводимости.

Преимуществом данного метода является его высокая чувствительность ввиду использования многопараметрического резонанса. Этот факт позволяет использовать метод при оперативном контроле углеродных нанообъектов. При этом прибор, квантово моделирующий электромагнитный поток, выступает в качестве многопараметрического генератора, а тестируемая суспензия – как усилитель.

Для реализации метода разработаны устройства оперативного обнаружения и идентификации углеродных нановолокон в суспензии, показаны результаты экспериментальной проверки разработанного метода и прибора, проведен анализ достоверности полученных результатов, а также идентификация углеродных нанообъектов по типу (нановолокна или фуллерены).

На основании разработанного метода резонансного определения и идентификации углеродных нановолокон в процессе их синтеза разработано устройство кондуктометрического анализа, включающее источник постоянного тока 2,5 В, кварцевую кювету объемом 5 мл, платиновые электроды, микроамперметр и эталонный тест-объект.

Разработанный метод и прибор, его реализующий, позволили провести эксперименты по оперативному определению и идентификации углеродных нановолокон.

Измеряли изменение величины электропроводности в суспензии без эталонного тест-объекта и с эталонным тест-объектом.

Для этого углеродные нанообъекты обогащали из синтезированного углеродного материала и размещали их в количестве 1,5 мг в кю-

вету с водой объемом 5 мл с последующим диспергированием (15 МГц). В подготовленной суспензии отслеживали изменение величины электропроводности без тест-объекта и с тест-объектом. На основании полученных экспериментальных данных были построены графики изменения электропроводности для обоих случаев.

Проведенные экспериментальные исследования показали увеличение электропроводности при использовании тест-объекта в среднем на 500 мкА, что доказывает наличие углеродных нановолокон в суспензии. Полученный результат подтверждается также исследованиями, проведенными с использованием электронной микроскопии.

Проведенные эксперименты и полученные данные показывают возможность достоверного определения и идентифицирования углеродных нановолокон.

Таким образом, разработанный резонансный метод позволяет оперативно определять и идентифицировать углеродные нанобъекты.

Провели экспериментальную проверку идентификации углеродных нановолокон и фуллеренов. Для этого готовили рабочие образцы с фуллеренами и отдельно с нановолокнами описанным выше способом, навески нанобъектов брали одинаковой массы. Провели исследования проводимости полученных суспензий с углеродными нановолокнами и с фуллеренами. Некоторые характерные результаты показаны на графиках (рис. 3.7).

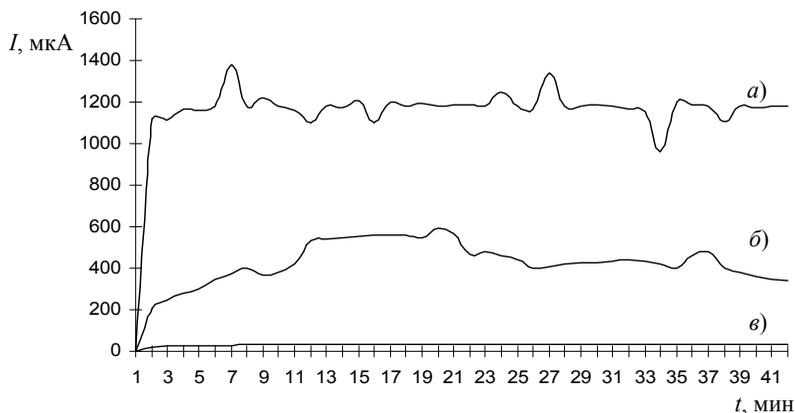
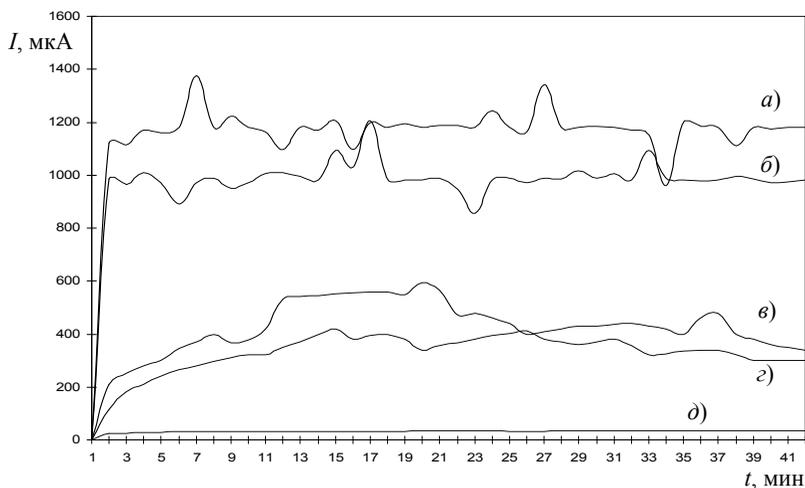


Рис. 3.7. Графики изменения электропроводности суспензии с углеродными нановолокнами без тест-объекта (б), с тест-объектом (а) и чистой воды (в)



**Рис. 3.8.** Зависимость величины проводимости для суспензии с фуллеренами (а) и углеродными нановолокнами (б) с использованием тест-объекта; соответственно без тест-объекта (в, г); чистая вода (д)

Как видно из рисунка 3.8, график изменения электропроводности с фуллеренами (а) отличается по величине тока от графика с углеродными нановолокнами (б) в среднем на 30%, что позволяет различать углеродные нановолокна от фуллеренов [74].

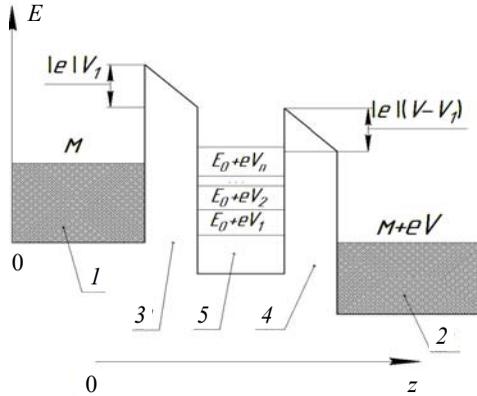
Разработанный метод на основании проведенных экспериментов позволяет различать углеродные нановолокна от фуллеренов.

### 3.4. ТУННЕЛЬНО-РЕЗОНАНСНЫЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА

Контроль продуктов синтеза нанобъектов в низкотемпературной плазме представляет собой достаточно трудоемкий процесс, обычно связанный с электронной микроскопией, спектральным анализом и др.

В работе [60, 73] предлагается метод контроля, базирующийся на эффекте резонансного прохождения носителей через двухбарьерную структуру – туннельно-резонансную гетероструктуру (ТРГ).

В качестве основы метода (рис. 3.9) используется двухбарьерная туннельно-резонансная гетероструктура с имплантированными в нее нанобъектами дисперсной среды. В этом случае нанобъекты участвуют в формировании квантовой ямы (КЯ). Известно, что эта



**Рис. 3.9. Энергетический профиль ТРГ:**

1, 2 – источники носителей заряда; 3, 4 – барьеры;  
5 – потенциальная яма с несколькими квазистационарными состояниями

гетероструктура состоит из двух слоев диэлектрического материала, формирующих два энергетических барьера, представленных на диаграмме областями 3 и 4 в координатах толщины слоев  $z$  в размерности нм и энергии  $E$  в размерности эВ. Между ними располагается слой полупроводника, выступающий в роли потенциальной ямы 5 с набором квазистационарных состояний с энергиями  $E_0 + eV_1, E_0 + eV_2, \dots, E_0 + eV_n$ . С двух внешних сторон этой двухбарьерной гетероструктуры располагаются слои полупроводника или металла, выполняющие функцию инжекционных слоев 1 и 2.

В случае приложения к ТРГ напряжения  $V_1$ , которое для простоты считается падающим, можно найти ток  $I$  в отрицательном направлении оси  $z$ , вызываемый этим напряжением. Как ясно из рисунка, пройти через резонансный уровень могут лишь электроны, падающие из эмиттера, поэтому током коллектора пренебрегаем.

Вольтамперная характеристика ТРС на возрастающем участке будет отмечена рядом резонансных всплесков тока в соответствии с устойчивыми квазистационарными уровнями, которые описываются соотношением:

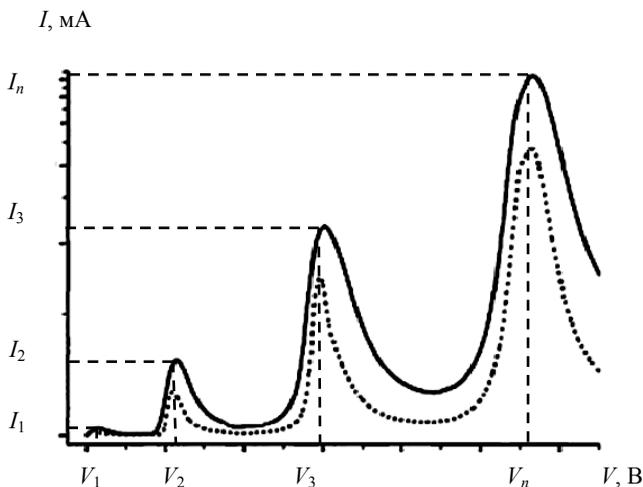
$$I = -\frac{eSm}{2\pi^2\hbar^3} \sum_{i=1}^n \int_0^{\mu} (\mu - E) \frac{(\hbar/\tau_n)^2 dE}{\left( E - E_0 - eV_i \frac{h_1}{h_1 + h_2} \right)^2 + (\hbar/\tau_n)^2} =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{|e|mS}{2\pi^2\hbar^2} \sum_{i=1}^n \left( \mu - E_0 - eV_i \frac{h_1}{h_1 + h_2} \right) \left( \operatorname{arctg} \frac{\mu - E_0 - eV_i \frac{h_1}{h_1 + h_2}}{\hbar/\tau_n} + \right. \\
&\quad \left. + \operatorname{arctg} \frac{E_0 + eV_i \frac{h_1}{h_1 + h_2}}{\hbar/\tau_n} \right) - \frac{\hbar}{2\tau_n} \ln \frac{\left( \mu - E_0 - eV_i \frac{h_1}{h_1 + h_2} \right)^2 + (\hbar/\tau_n)^2}{\left( E_0 + eV_i \frac{h_1}{h_1 + h_2} \right)^2 + (\hbar/\tau_n)^2}.
\end{aligned} \tag{3.7}$$

где  $e$  – заряд электрона;  $m$  – масса электрона;  $S$  – площадь сечения структуры;  $h_1, h_2$  – толщина барьерных слоев;  $\tau_n$  – время релаксации;  $a$  – ширина барьера;  $E$  – приложенная энергия;  $E_0 + eV_i$  – энергия  $i$ -го квазистационарного состояния;  $\mu$  – уровень Ферми.

Эта зависимость устанавливает взаимосвязь между током и потенциалом внешнего электрического поля, а расчеты, сделанные на основе этой зависимости, показывают наличие локальных максимумов тока  $I_1, I_2, I_3, \dots, I_n$ , на вольтамперной характеристике резонансно-туннельной структуры (рис. 3.10) при соответствующих резонансных потенциалах  $V_1, V_2, V_3, \dots, V_n$ . Эти максимумы тока появляются вследствие резонансного его увеличения при совпадении квазистационарных энергетических состояний в материале потенциальной ямы с энергетическим уровнем потенциала внешнего электрического поля  $V$ . Количество квазистационарных энергетических состояний и их положение в потенциальной яме 5 (рис. 3.10) рассматриваемой структуры определяется составом и структурой материала, который образует потенциальную яму. Таким образом, для каждого вида материала существует соответствующий набор квазистационарных энергетических состояний, который однозначно определяет атомное строение материала и позволяет по этому набору идентифицировать материал при наличии соответствующей базы данных со значениями энергий квазистационарных энергетических состояний.

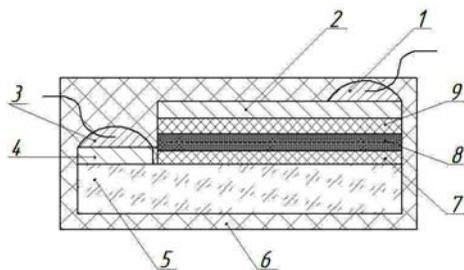
В результате по локальным максимумам тока вольтамперной характеристики резонансно-туннельной структуры определяют значения резонансных потенциалов, а соответственно и энергии квазистационарных состояний в материале потенциальной ямы. Так как для каждого материала набор квазистационарных энергетических состояний индивидуален, то по спектру этих состояний возможно идентифицировать материал, располагающийся между диэлектрическими слоями



**Рис. 3.10. ВАХ идеальной туннельно-резонансной гетероструктуры**

резонансно-туннельной структуры. В данном случае в качестве такого материала используют небιологические нанообъекты, полученные методом плазмохимического синтеза.

Конструктивная основа (рис. 3.11) представляет собой ячейку, в которой на кремниевой подложке  $n$ -типа 5 располагается слой 8, выполненный с участием дисперсной исследуемой среды, ограниченный слоями 7, 9.



**Рис. 3.11. Структура туннельно-резонансного измерительного преобразователя:**

- 1, 3 – омический контакт; 2, 4 – контактная площадка;
- 5 – кремниевая подложка  $n$ -типа; 6 – изоляционный диэлектрик;
- 7, 9 – слои оксида кремния; 8 – дисперсная среда с нанообъектами

Показано, что значение резонансного тока зависит от концентрации нанообъектов в дисперсной среде, так как число электронов, туннелированных через барьер, зависит от числа нанообъектов имплантированных в структуру. Задавая граничными условиями: с одной стороны отсутствие нанообъектов ( $C_i = 0\%$ ) и с другой стороны наличие чистого нанообъекта ( $C_i = 100\%$ ), ток  $I_{Ri}$  соответственно будет равен 0 при  $C_i = 0\%$  и  $I_{Ri} = I_{Ri\_max}$  при  $C_i = 100\%$ . Из-за присутствия в резонансно-туннельной структуре различных дефектов и температурного фона, отличного от  $T = 0$  К, кроме резонансного тока в такой структуре будет присутствовать фоновый ток  $I_{i0}$ . Тогда общий ток  $I_{iS}$  будет складываться из суммы:

$$I_{iS} = I_{iR} + I_{i0}. \quad (3.8)$$

Величина фонового тока имеет вольтамперную характеристику, соответствующую касательной по локальным минимумам вольтамперной характеристике туннельно-резонансной структуры.

Таким образом, для любого квазистационарного уровня возможно из общего тока выделить фоновый и, соответственно, рассчитать резонансный ток. Конечное выражение для определения концентрации нанообъекта приобретает вид:

$$C_i = \frac{I_{iS} - I_{i0}}{I_{iS\_max} - I_{i0}} 100\%. \quad (3.9)$$

Для максимального исключения взаимного влияния сопутствующих нанообъектов на результаты измерения усредняем полученные значения концентраций по всем квазистационарным состояниям:

$$C_{ср.ц} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}. \quad (3.10)$$

Полученные выражения позволяют с достаточной точностью вычислить концентрацию нанообъектов в дисперсной среде.

Блок-схема, представленная на рис. 3.12, и приведенная последовательность действий в рамках разработанной методики отражает основные этапы достижения поставленной цели.

Исследовали дисперсные материалы с заранее известной концентрацией фуллерена  $C_{60}$  равной  $98 \pm 2$  и  $30 \pm 2\%$ . Были сняты вольтамперные характеристики измерительных ячеек без добавления материала  $C_{60}$  и с добавлением  $C_{60}$  с концентраций  $98 \pm 2\%$  и  $30 \pm 2\%$  путем включения их в схему (см. рис. 3.11).

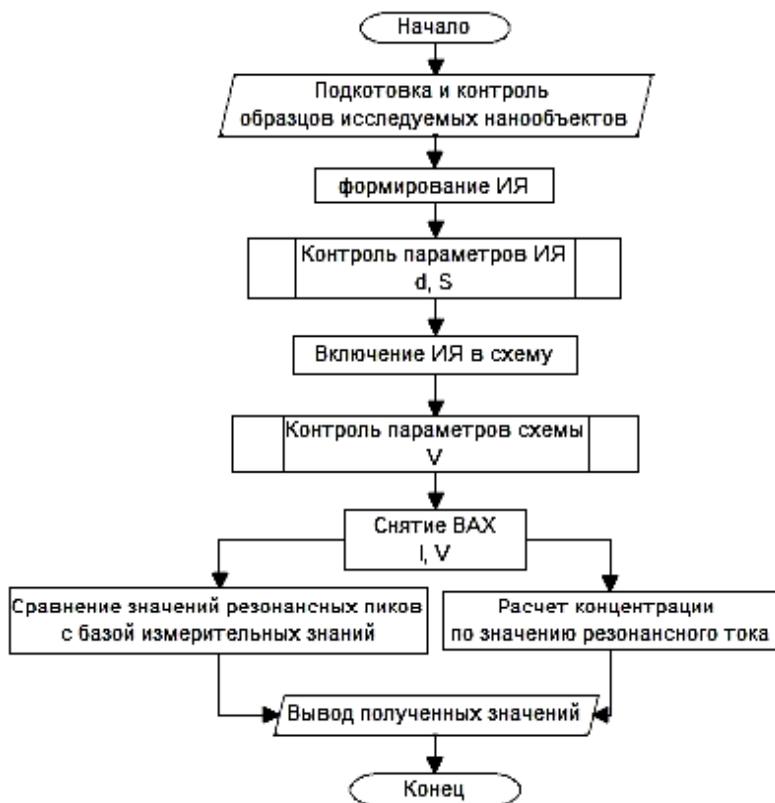
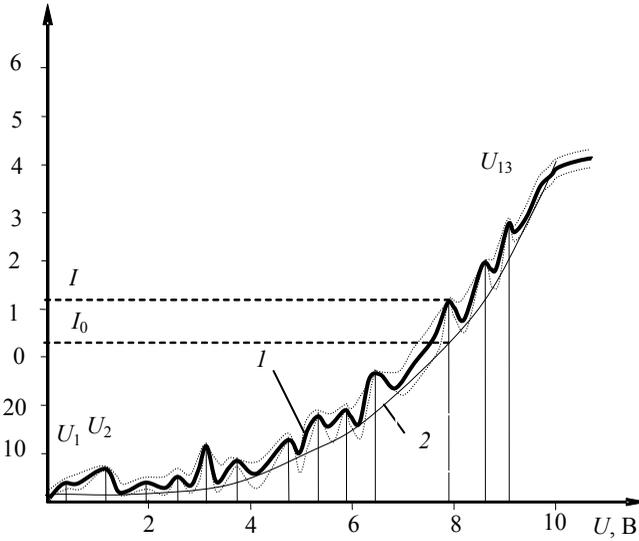


Рис. 3.12. Блок-схема предложенного метода

По полученной ВАХ определяют значения напряжения  $U_1, U_2, \dots, U_{13}$  при резонансном прохождении тока. По формуле 3.10 определяют значения падения напряжения на первом барьере  $V_1$  для каждого  $U$ , вычисляют энергию  $eV_1$ , на которую изменилось положение устойчивых уровней в квантовой яме (табл. 3.1).

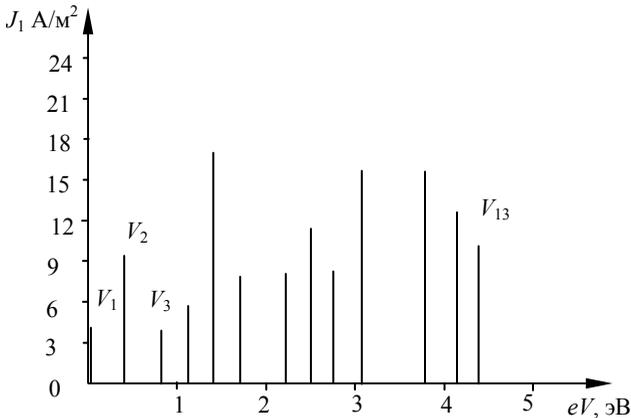
### 3.1. Значения резонансных напряжений и изменение энергий на первом барьере

$U, В$	0,39	1,14	1,95	2,56	3,11	3,71	4,72
$eV_1, эВ$	0,04	0,42	0,82	1,13	1,40	1,70	2,21
$U, В$	5,29	5,81	6,44	7,89	8,60	9,09	
$eV_1, эВ$	2,49	2,75	3,07	3,79	4,15	4,39	



**Рис. 3.13.** ВАХ туннельно-резонансной гетероструктуры с имплантированной смесью нанобъектов (1); ВАХ ТРГ без нанобъектов (2)

Вычисляют значения плотности тока  $J_1$  для каждого резонансного пика, учитывая, что площадь, занимаемая НО равна площади ТРГ (рис. 3.14).



**Рис. 3.14.** Зависимость плотности тока для исследуемой наноразмерной среды от изменения энергии на первом барьере

### 3.2. Совпадение энергетического расстояния между соседними уровнями для фуллерена $\Delta E_n$ и исследуемой средой $e\Delta V_1$

$e\Delta V_1$	0,38	0,40	0,31	0,27	0,30	0,51
$\Delta E_n$	–	–	0,313	–	0,290	0,500
$e\Delta V_1$	0,28	0,26	0,32	0,72	0,36	0,24
$\Delta E_n$	0,289	–	0,370	–	–	0,270

Находят энергетическое расстояние между соседними устойчивыми уровнями  $e\Delta V_1$ . Вычисляют значения  $\Delta E_n$  (литературные данные, например, для фуллеренов  $C_{60}$ ). Сравнивают значения  $e\Delta V_1$  и  $\Delta E_n$  и при совпадении значений идентифицируют НО (табл. 3.2).

Аналогичным образом исследуется тест-объект. Тест-объект имплантируют в ТРГ, многократно снимают ВАХ, которую затем обрабатывают (рис. 3.15).

На ВАХ тест-объекта значения тока большей части пиков уменьшились, а значения тока нескольких пиков наоборот, увеличились. Это говорит о том, что в тест-объекте удалось выделить определенную группу НО, по которой будут находить концентрацию в исследуемом продукте синтеза.

Определяют значения напряжения  $U_1, U_2, \dots, U_{13}$  при резонансном прохождении тока. По формуле (3.7) определяют значения падения напряжения на первом барьере  $V_1$  для каждого  $U$ , вычисляют энергию  $eV_1$ , на которую изменилось положение устойчивых уровней в квантовой яме (табл. 3.3).

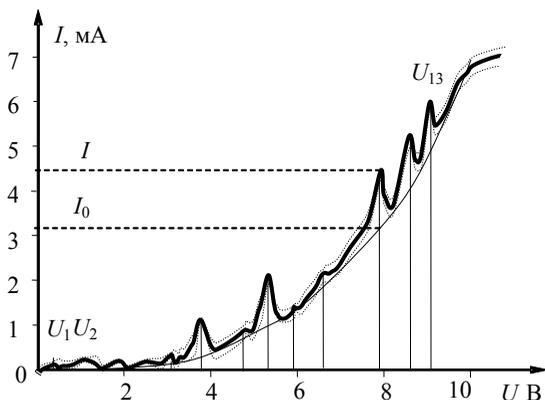


Рис. 3.15. ВАХ туннельно-резонансной гетероструктуры с имплантированным тест-объектом ( $I$ ); ВАХ ТРГ без нанобъектов ( $I_0$ )

### 3.3. Значения резонансных напряжений и изменение энергий на первом барьере

$U, \text{В}$	0,40	1,15	1,98	2,59	3,15	3,75	4,77
$eV_1, \text{эВ}$	0,04	0,42	0,82	1,13	1,40	1,70	2,21
$U, \text{В}$	5,31	5,85	6,45	7,92	8,63	9,11	
$eV_1, \text{эВ}$	2,49	2,75	3,07	3,79	4,15	4,39	

Вычисляют значения плотности тока  $J_2$  для резонансных пиков с максимальной амплитудой, учитывая, что площадь, занимаемая НО, равна площади ТРГ (рис. 3.16).

Находят энергетическое расстояния между соседними устойчивыми уровнями  $e\Delta V_1$ . Вычисляют значения  $\Delta E_n$  (литературные данные, например, для фуллеренов  $C_{60}$ ). Сравнивают значения  $e\Delta V_1$  и  $\Delta E_n$  и при совпадении значений идентифицируют НО (табл. 3.4).

В таблицах 3.2, 3.4 несколько значений  $e\Delta V_1$  совпадает с  $\Delta E_n$  для фуллеренов  $C_{60}$ . По этим совпадениям можно идентифицировать фуллерены  $C_{60}$  в продукте плазмохимического синтеза. Наличие других резонансных пиков указывает на присутствии в исследуемом продукте других типов НО. Имея базу данных  $\Delta E_n$  для различных типов НО можно их идентифицировать.

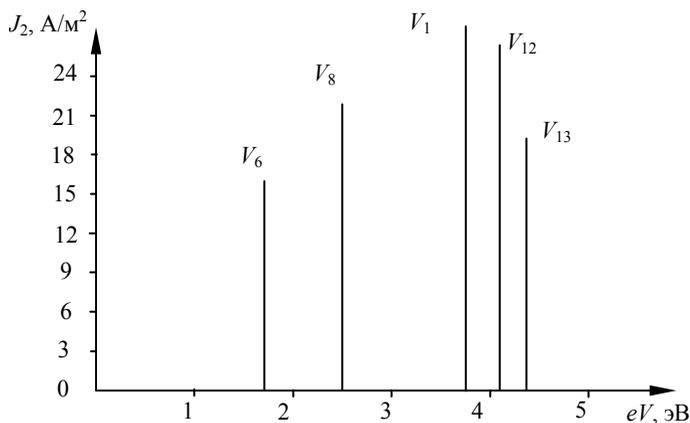


Рис. 3.16. Зависимость плотности тока для исследуемого тест-объекта от изменения энергии на первом барьере

### 3.4. Совпадение энергетического расстояния между соседними уровнями для фуллерена $\Delta E_n$ и исследуемой средой $e\Delta V_1$

$e\Delta V_1$	0,38	0,40	0,31	0,27	0,30	0,51
$\Delta E_n$	–	–	0,313	–	0,290	0,500
$e\Delta V_1$	0,28	0,26	0,32	0,72	0,36	0,24
$\Delta E_n$	0,289	–	0,370	–	–	0,270

### 3.5. Сравнение значений плотности тока для исследуемого образца и тест-объекта

$J_1, \text{A}/\text{M}^2$	8,2	11,8	16,4	13,2	10,6
$J_2, \text{A}/\text{M}^2$	15,4	23,0	28,4	26,0	20,2
$J_1/J_2$	0,53	0,51	0,58	0,51	0,52

Величина плотности тока зависит от площади, которую занимают нанообъекты в ТРГ. Сравнивая максимальные значения плотности тока для исследуемого образца и тест-объекта получают количественную оценку содержания НО в исследуемом продукте (табл. 3.5).

Можно сделать вывод о том, что в исследуемом продукте содержится около 50% НО. Учитывая, что при отделении наноразмерных объектов менее 15 нм от продукта плазмохимического синтеза было получено 12,7% массовой доли, делают вывод, что в продукте плазмохимического синтеза содержится около 6% наноструктурных объектов.

### 3.5. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ МЕТОДОВ И РЕАЛИЗУЮЩИХ СИСТЕМ КОНТРОЛЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОНЕНТОВ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Анализ физических процессов в открытых системах с нанокompонентами с учетом СПР-подходов показывает ряд особенностей, которые должны учитываться при диагностике и создании методов контроля компонентного состава, параметрических характеристик этих систем. Конкретизированы эти особенности в виде ряда главных идей или четырех главных принципов, предлагаемых в данной работе.

*Принцип 1.* В случае задачи обнаружения нанокompонентов в среде должна быть создана подсистема из нанокompонентов и морфологических единиц исследуемой среды, в которой слой молекул среды у поверхности нанокompонента отражал бы структуру этого нанокompо-

нента и существовал бы в идеальном случае во всем температурном диапазоне существования исследуемой среды (жидкости).

Пояснить это можно анализом структурного состояния на границе «наноструктурный компонент–среда» и протекающими здесь процессами.

Наноструктурный объект, а в дальнейшем компонент среды, в момент своего возникновения характеризуется нетрадиционными межатомными (межмолекулярными) связями. Ряд связей оказывается частично незадействованными (открытыми) и компенсируется составляющими окружающей среды. Как правило, эти связи компенсируются составляющими различных сред на стадии между синтезом наноструктурного объекта и переносом его в исследуемую среду, где он должен становиться наноструктурным компонентом.

Безусловно, в исследуемой среде наноконтакт должен быть в активном состоянии (без компенсирующего слоя составляющими другой какой-то среды) для создания слоя компенсации морфологическими единицами исследуемой среды. При этом изменяется структурное состояние тонкого контактного слоя (в сравнении с объемом). Этот слой наноструктурирован в соответствии с нескомпенсированными до этого связями наноконтакта. Следует предполагать и нетрадиционные свойства приповерхностного с наноконтактом слоя. Структура слоя безусловно неоднородна и состоит из ряда слоев, противоположно поляризованных. Специфичные связи наноконтакт–среда взаимно компенсируются и мало влияют на структурное состояние всего объема среды (т.е. доля их влияния не бывает большой). Наноконтакт переходит в некоторое неактивное состояние, которое обеспечивается высокой силой связи на его внешней границе.

Процессы температурных изменений структурных состояний среды за окрестностями рассмотренной подсистемы остаются традиционными (сохраняется состояние «ближнего порядка»), т.е. присутствие скомпенсированного наноконтакта мало отражается на макропараметрах среды. Чаще отклонения макропараметров среды оказываются на грани ошибки измерений. Следует говорить о том, что среда практически не отражает наноконтакт (не находится под его воздействием).

Следствием такой глубокой компенсации оказывается слабый отклик подсистемы наноконтакт–контактный слой на внешние энергетические воздействия. В этом и есть основная из трудностей обнаружения наноконтактов в той или иной среде или материале.

*Принцип 2.* Должно быть создано структурное состояние среды, в котором специфика связи наноконтакта (структурное состояние приповерхностного к наноконтакту слоя) распространена на весь исследуемый объем среды (по крайней мере на значимую часть – 30...40%).

На этой стадии должны создаваться условия самоорганизации закономерного (по подобию нанокompонента) структурного состояния исследуемой среды. Среда должна быть перестроена в соответствии со структурой нанокompонента, точнее в соответствии со структурой приповерхностного с нанокompонентом слоя исследуемой среды. Технологии такого типа должны включать чередующиеся процессы частичного разрушения уже созданных ассоциаций и последующего их возникновения с непосредственным влиянием уже перестроенной части среды. Такое структурное состояние может рассматриваться как состояние равновесное динамическое или замкнутое (аналогия равновесного состояния в классической термодинамике).

Технически (или практически) это можно выполнить достаточно широким набором методов турбулизации и кавитации при свободном (без помех) распространении структурированного состояния (разведение среды). Например, структурированное состояние относительно введенного в среду нанокompонента может достигаться известным в медицине приемом многократного потенцирования (разведения) и динамизации (встряхивании) [62, 63], которые были адаптированы для настоящей работы. Выбор метода в основном может определяться простотой, воспроизводимостью самого приема и минимальной необходимостью промежуточного контроля (по возможности исключения).

*Принцип 3.* Для реализации поставленной задачи необходимо создание тестирующей системы (ТС), располагаемой чаще за пределами исследуемой системы. Она выполняет функции системы, используемой в классике как базы сравнения искомого объекта (обнаруживаемого в исследуемой системе). Отличительной чертой в измерительных технологиях с присутствием нанокompонентов является наличие дополнительных функций:

– во-первых, ТС инициирует сложные, многопараметрические неконтролируемые в реальном времени физические процессы самоорганизации заданного структурного состояния исследуемой (контролируемой) системы, обеспечивает создание ее стационарного состояния, селективно и однозначно отражающего искомый объект (нанокompонент, примесь и др.); стационарность открытой системы подразумевает динамический процесс формирования и поддержания определенного ее структурного состояния при продолжающемся внутрисистемном энергетическом и материальном обмене между подсистемами и сохранении таких же процессов с внешними системами;

– во-вторых, через тестирующий поток ТС обеспечивает сохранение созданной стационарности исследуемой системы и отражает результат самоорганизации исследуемой системы в виде нескольких

изменяющихся собственных параметров, которые можно назвать *индикаторами параметров порядка*.

Термин «параметры порядка» введен в направлении, позиционирующем себя как синергетика, для упрощения решения сложных термодинамических систем уравнений, описывающих процессы самоорганизации в системах, далеких от равновесия [64 – 67, 71].

В данном случае индикаторы параметров порядка отражают результат экспериментально решенной задачи направленной самоорганизации системы (по ограниченному числу параметров судят о прохождении сложнейших многопараметрических процессов в среде).

Тестирующая система представляется достаточно сложным средством реализации поставленной задачи, для ее создания требуются специфичные технологии и методы контроля собственного качества [49].

В других случаях тестирующая система может выполняться (создаваться) на основе электрических цепей с компонентами, содержащими в качестве тест-структуры реальные нанообъекты. Наиболее важными для практики являются тест-структуры, выполняемые на базе полевых транзисторов со встроенными в надзатворную конструкцию нанообъектами (НО). При этом в качестве встроенных НО могут использоваться даже биологические объекты [69].

В качестве примера можно привести также системы, существующие в качестве самостоятельных методов обнаружения и экстракции биологических объектов из жидкой среды [12, 68 – 70] и которые в некоторых случаях можно рассматривать как тестирующие системы. Кроме того, на их базе могут создаваться новые тестирующие системы.

*Принцип 4.* Данная концепция предполагает внесение в исследуемую систему негэнтропии, т.е. создания в ней и поддержания более упорядоченного состояния.

В физических представлениях этот концептуальный подход реализуется введением в систему тестирующего энергетического потока с характеристиками (параметрами), обеспечивающими сохранение и расширение упорядоченного состояния, т.е. введением энергии порядка. Поскольку введение дополнительной энергии в систему увеличивает ее неустойчивость, то параллельно с введением энергии должны обеспечиваться физические процессы ее удаления, а также преобразования той энергии, которая обеспечивает «беспорядок», или по-другому формирует состояние хаоса. Вводимая энергия должна преобразовывать тепловую энергию, реализуя ее в упорядоченную другого структурного состояния (самоорганизующихся структур), а также трансформируя (переводя) тепловую энергию в энергию с параметрами тестирующего потока и выводя ее вместе с этим потоком за пределы исследуемой системы.

Изложенные концепции в большей степени конкретизируют те общие подходы, которые декларируются в рамках предложенного СПР-подхода, но они адаптированы для решения в данном случае вполне определенной задачи – обнаружения и идентификации наноконпонентов в водной среде.

Приведенные концепции будут существовать с другим наполнением, например, при решении задачи интенсификации теплоотвода из масляной среды за счет введения наноконпонентов. В этом случае должны реализовываться следующие принципы:

1) в виде мероприятий, по возможности, ослабления связи «наноприемь–среда»;

2) в виде процесса самоорганизации структурного состояния среды, благоприятного для удаления избыточного тепла; т.е. должна формироваться кластерная структура, меняющая механизм теплоотвода на преимущественное удаление тепла излучением;

3) путем создания системы внешнего воздействия, поддерживающей структурное состояние от компонентов и примесей таким образом, чтобы происходило расширение благоприятного для теплоотвода структурного состояния;

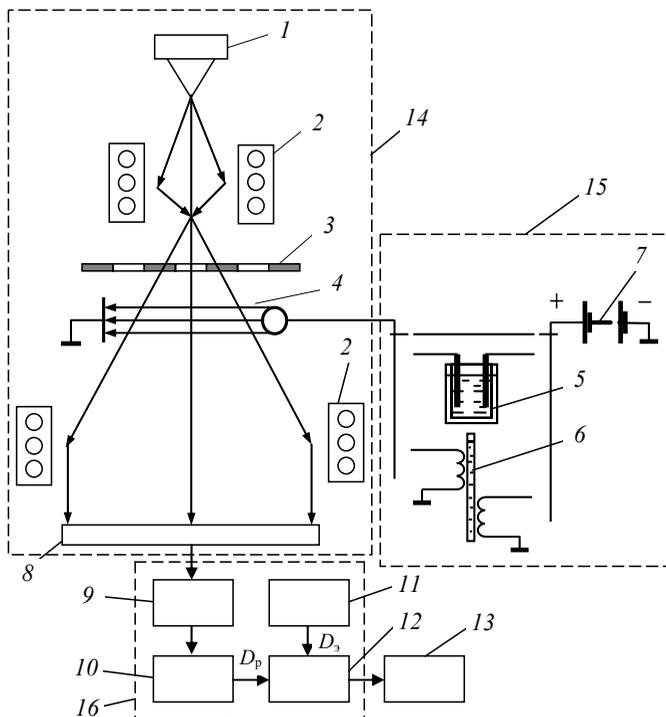
4) как процесс поддержания благоприятной структуры среды и повышения основной функции системы через резонансное удаление тепла из системы.

Безусловно, концептуальные представления должны расширяться и углубляться за счет теоретического анализа и экспериментальных исследований. В дальнейшем это позволит не только создавать и расширять базы данных по тестирующим системам, но и совершенствовать их качество. Сами по себе простые и известные для нас системы, используемые как тест-системы, будут достаточно надежным инструментом при исследовании сложных систем на более глубоком уровне.

## 4. СИСТЕМЫ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДОВ ДИАГНОСТИКИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СРЕД

### 4.1. УСТРОЙСТВО ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ПОЛЕЙ НАНОКОМПОНЕНТОВ

Для реализации метода электронооптического муара [75 – 77] было создано устройство визуализации приповерхностных полей наноконструкций на базе электронографа ЭГ-100А (рис. 4.1).



**Рис. 4.1. Структурная схема устройства визуализации приповерхностных полей наноконструкций в различных состояниях и средах:**

1 – электронная пушка; 2 – фокусирующие магнитные линзы; 3 – сетка с ячейками  $100 \times 100$  мкм; 4 – конденсатор; 5 – кварцевая кювета с суспензией нано-объектов; 6 – биологический тест-объект; 7 – источник постоянного тока; 8 – устройство регистрации и АЦП; 9 – блок совмещения изображений; 10 – блок математической обработки изображения; 11 – база измерительных знаний; 12 – блок сравнения; 13 – устройство отображения информации; 14 – колонна электронографа; 15 – блок экспериментальных устройств; 16 – компьютер

Устройство содержит блок получения муаровых изображений 14, блок выбора и подключения исследуемых образцов 15 и блок математической обработки 16.

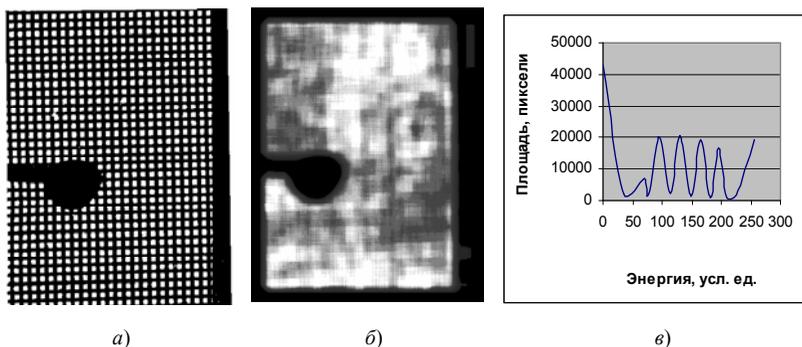
Устройство позволяет визуализировать приповерхностные поля электрода, содержащие поля нанокон компонента или его полевого аналога, в виде теневого изображения сетки, сформированного электронным потоком.

Полученное изображение позволяет определить фрактальную размерность нанокон компонента при последующей математической обработке.

Устройство может использоваться с образцами в виде: сферического электрода с нанесенными нанобъектами меди, водной суспензии нанобъектов меди и дистиллированной воды. На рисунке показана последовательность обработки изображения, включающая фиксирование и оцифровывание изображения поля при помощи устройства регистрации и АЦП, осуществление математической обработки при помощи созданного ПО, результат энергетического расчета топологии поля (рис. 4.2).

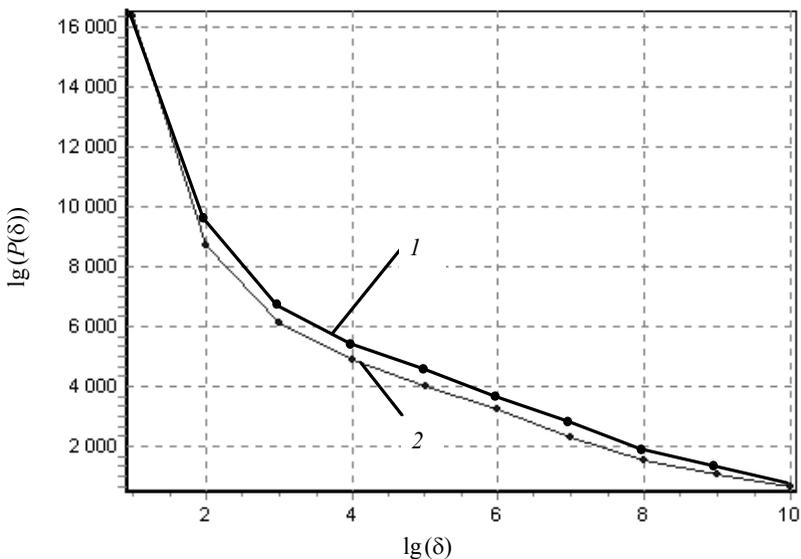
На рисунке 4.3 приведены данные для расчета фрактальной размерности нанобъектов меди и их водной суспензии. Расчет их фрактальных размерностей показывает близкий результат – 1,364 с учетом погрешности.

С использованием разработанного устройства может создаваться база измерительных знаний нанобъектов. В качестве примера в табл. 4.1 приведены данные по фрактальной размерности нескольких объектов.



**Рис. 4.2. Результаты исследований водной среды, не содержащей нанобъекты:**

*a* – муаровая картина; *б* – изображение поля после вейвлет-анализа; *в* – энергетическая зависимость



**Рис. 4.3. Результаты расчетов энергетических топологий:**  
 1 – нанобъектов меди; 2 – водной суспензии нанобъектов меди

#### 4.1. База измерительных знаний нанобъектов

Тип нанобъектов	Фрактальная размерность
Cu	1,364
Фуллерены C <sub>60</sub>	1,227
Углеродные нанотрубки	1,310
NiO	1,215
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,434

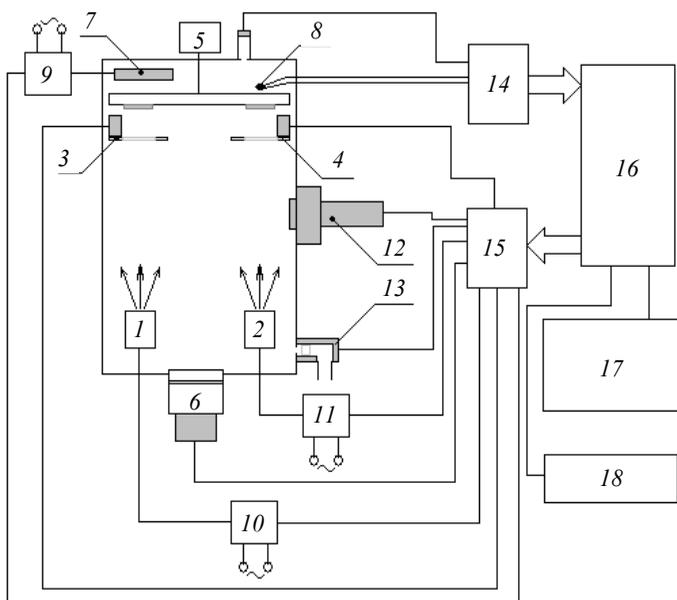
Созданная база измерительных знаний позволяет с учетом погрешности определения фрактальной размерности с высокой степенью достоверности идентифицировать нанобъекты заданных типов.

Экспериментальная проверка разработанного устройства показала его работоспособность, возможность получения достоверной информации.

## 4.2. УСТРОЙСТВО СОЗДАНИЯ ТЕСТ-ОБЪЕКТОВ ДЛЯ СИСТЕМ ДИАГНОСТИКИ

Для автоматизации процесса плазмохимического вакуумного синтеза различных нанопродуктов разработана измерительно-управляющая система, позволяющая управлять процессом синтеза в вакууме и осуществлять оперативный контроль его параметрами [78]. На рисунке 4.4 приведена структурная схема и описание такой системы.

При достижении заданного вакуума контролируемого ЭВМ посредством сравнения заданной оператором степени вакуума с оцифрованными показаниями датчика 5 подается сигнал о возможности начала напыления. По математической модели рассчитывается необходимая температура подложки, которая поддерживается обратной связью в



**Рис. 4.4. Структурная схема измерительно-управляющей системы процессом синтеза нанобъектов в вакууме:**

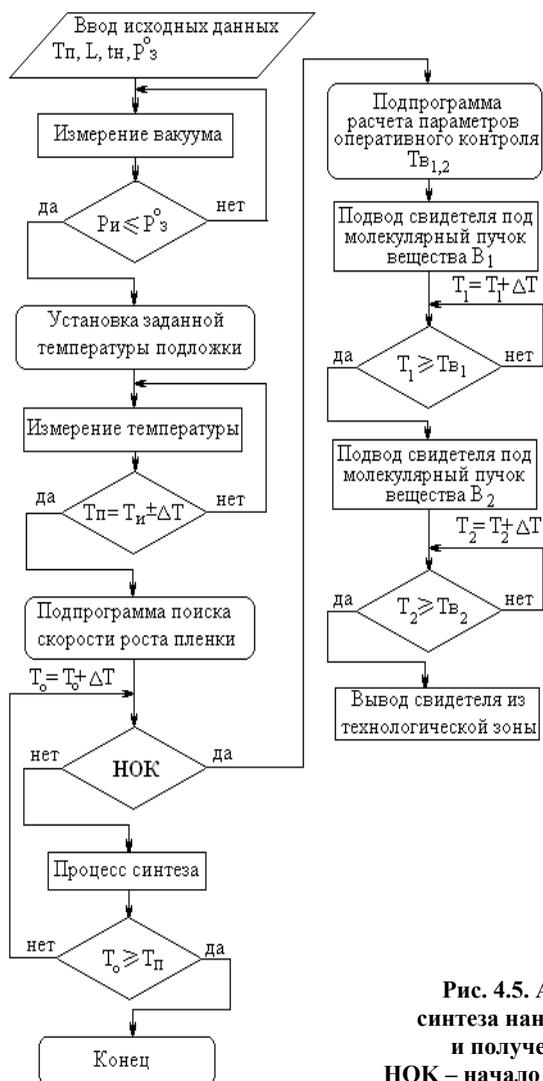
- 1 – резистивный испаритель; 2 – электродуговой испаритель;
- 3, 4 – электропривод отсекателя; 5 – электродвигатель; 6 – электровакуумный клапан; 7 – электронагреватель; 8 – термопара; 9, 10, 11 – регулятор мощности;
- 12 – устройство вывода тест-объекта; 13 – электроклапан напуска;
- 14 – АЦП; 15 – ЦАП с усиленными выходами; 16 – ЭВМ;
- 17 – дисплей; 18 – устройство ввода (клавиатура, пульт оператора)

сравнении с показаниями термопары 8 и выдачи сигнала на управляемый трансформатор 9, который питает нагреватель 7. Молекулярные потоки от резистивного испарителя 1 и электродугового испарителя 2, через открытые шторки электрозатворов 3 и 4 оседают на вращающуюся подложку. При необходимости резкого прекращения напыления имеется возможность перекрыть молекулярный поток отсекателем управляющими шторками 3, 4, обеими сразу или по отдельности, что отражается на графике, выводимом в реальном времени на дисплее и записывается в отчетном файле. Снимаемые показания термопары оцифровываются АЦП 14 и записываются дискретно с заданным интервалом времени в отдельный файл как одномерный массив данных, по результатам которого может строиться временной график изменения температуры в реальном времени. Оператор может задать время, через которое начнется ввод свидетеля в идущий техпроцесс синтеза нанобъектов, или вызвать в любое время на всем протяжении идущего процесса синтеза. После выдачи программой или оператором сигнала о начале ввода, производится запуск подпрограммы расчета временных параметров нахождения тест-объекта под молекулярным пучком меди и углерода. После чего заготовка тест-объекта вводится на заданное время под молекулярные пучки, выводится по завершении процесса напыления. После этого полученный тест-объект извлекают из устройства 12 и он готов для исследования в электронном микроскопе без дополнительной подготовки. После завершения полного технологического процесса синтеза нанобъектов при работе в автоматическом режиме происходит естественное охлаждение подложки до температуры 40...60 °С, после чего происходит закрытие вакуумного клапана 6 и открытие клапана напуска воздуха 13, для возможности поднятия колпака и извлечения синтезированных материалов, закладки меди и смены графитовых стержней.

При запуске подпрограммы поиска скорости роста пленки берутся задаваемые оператором значения температуры подложки, время синтеза, расстояние от источников до подложки, испаряемые материалы (медь, углерод). В зависимости от измеряемых параметров температуры подложки, вакуума в рабочем объеме происходит корректировка процесса напыления по математической модели. В любое время после начала процесса синтеза может быть запущен процесс подготовки тест-объекта для исследования в электронном микроскопе. После поступления команды запускается подпрограмма, в которой рассчитывается необходимое время нахождения заготовки тест-объекта под молекулярными пучками. После последовательной выдержки заготовки тест-объекта под молекулярным пучком меди и углерода, свидетель выводится из технологической зоны с подготовленным тест-объектом для электронного микроскопа.

## Алгоритм автоматизации процесса получения тест-объекта для электронного микроскопа

Алгоритм процесса синтеза нанобъектов в вакууме и получение объекта для осуществления оперативного контроля представлен на рис. 4.5.



**Рис. 4.5. Алгоритм процесса  
синтеза нанобъектов в вакууме  
и получение тест-объекта:  
НОК – начало оперативного контроля**

## Компьютерная программа управления измерительно-управляющей системой

Для компьютеризации управления автоматизированной системой плазмохимического вакуумного синтеза нанобъектов было разработано программное обеспечение. В программе можно задавать и регулировать основные параметры технологического процесса синтеза нанобъектов (температура подложки, давление в вакуумной камере, интенсивность молекулярных пучков, скорость вращения подложек, периодичность механического снятия образующихся нанобъектов). Также в программе осуществляется оптимизация технологического процесса по математическому описанию процесса вакуумного синтеза. Вид диалогового окна приведен на рис. 4.6.

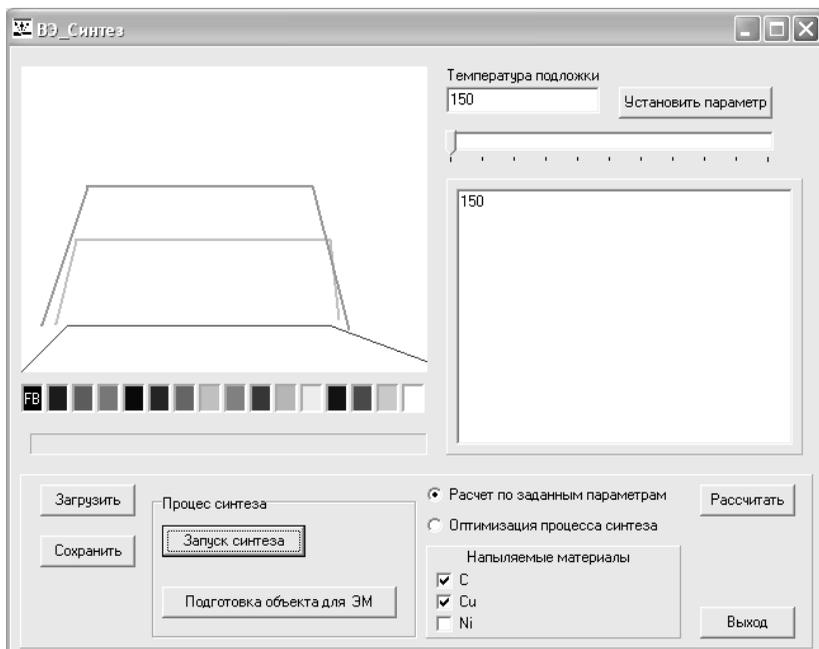


Рис. 4.6. Вид диалогового окна программы управления процессом плазмохимического вакуумного синтеза

### 4.3. УСТРОЙСТВО СИНТЕЗА И КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК

В работе [78] приведено устройство синтеза и контроля параметров наноструктурных пленок, позволяющее с большой достоверностью контролировать ряд параметров синтезируемых пленок непосредственно в процессе синтеза.

Устройство для синтеза и контроля параметров наноструктурных пленок, содержащее держатель 1 (рис. 4.7), с установленными в него контрольными образцами 2, шлюзовое устройство вывода контрольного образца 3, соединенное с управляющим блоком 4, обеспечивает вывод контрольного образца без нарушения атмосферы в рабочем объеме. Электронагреватель контрольных образцов 5 соединен с управляющим блоком 4, а первичный преобразователь 6 (термопара), соединен через многоканальный нормирующий усилитель 7 с аналого-циф-

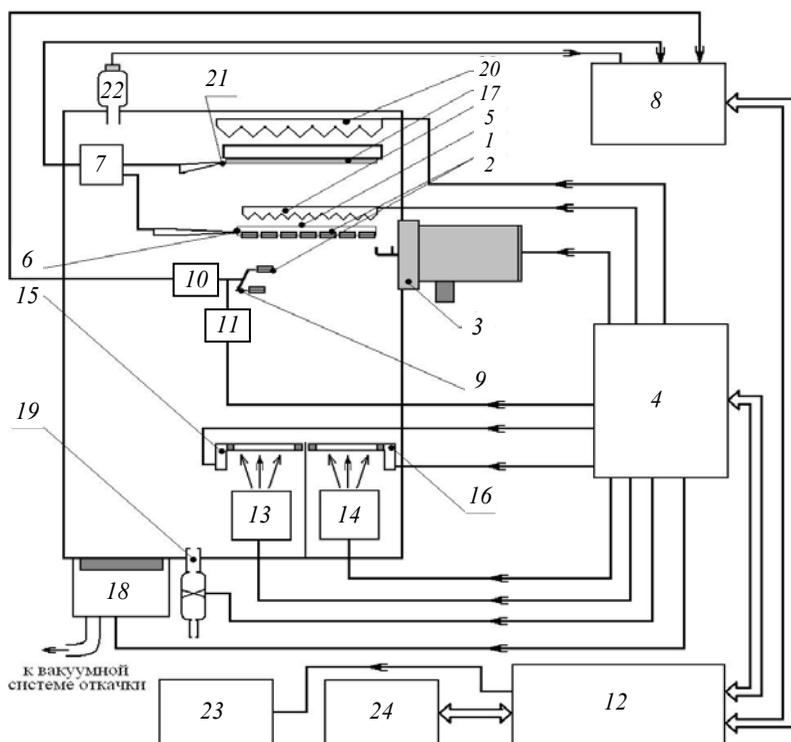


Рис. 4.7. Устройство синтеза и контроля наноструктурных пленок

ровым преобразователем АЦП 8, позволяющим контролировать температуру нагрева контрольных образцов, установленных в держателе 1. Камертон 9 с контрольными образцами 2, датчиком колебаний 10 колебаний соединены с аналогово-цифровым преобразователем АЦП 8. Устройство возбуждения 11 соединено с управляющим блоком 4. Аналоговый сигнал с датчика колебаний 10 поступает в АЦП 8 и после преобразования в цифровой сигнал поступает в микропроцессорное устройство 12. Резистивный испаритель 13, представляющий собой молибденовую лодочку объемом 1...2 мл, из которой возможно испарение помещенных в нее веществ с температурой испарения до 1600 °С, соединен с управляющим блоком 4 (ЦАП с усиленными выходами). Электродуговой испаритель 14 соединен с управляющим блоком 4. Электроприводы отсекаелей молекулярных пучков 15, 16 соединены с блоком 4. Отсекатели осуществляют перекрытие на задаваемое время молекулярных пучков, испаряемых веществ. На поверхности изделия 17 происходит синтез наноструктурной пленки. Электровакуумный клапан 18, клапан напуска воздуха (или других подаваемых газов) 19, электронагреватель поверхности изделия 20, соединены с управляющим блоком 4.

Первичный преобразователь 21 (термопара), которая позволяет контролировать температуру нагрева основной поверхности 17, соединен через многоканальный нормирующий усилитель 7 с АЦП 8. С вакуумного датчика 22 аналоговый сигнал поступает в АЦП 8 и далее оцифрованный сигнал поступает в микропроцессорное устройство 12. Находящаяся в микропроцессорном устройстве 12 информация о технологических режимах отображается на дисплее 23. Клавиатура 24 соединена с микропроцессорным устройством 12. Технологические параметры и режимы задаются и изменяются оператором с помощью клавиатуры 24.

Алгоритм работы устройства синтеза наноструктурной пленки и проведения активного контроля параметров синтезируемой наноструктурной пленки представлен на рис. 4.8. Программа, управляющая устройством активного контроля процесса синтеза наноструктурированной пленки в вакууме, составлена по приведенному алгоритму.

Для начала процесса синтеза наноструктурной пленки оператором задаются исходные данные в память ЭВМ (параметры на поверхности изделия  $T_n$ , расстояние от испарителей до поверхности изделия  $L$ , значения вакуума при достижении которого возможно начало синтеза

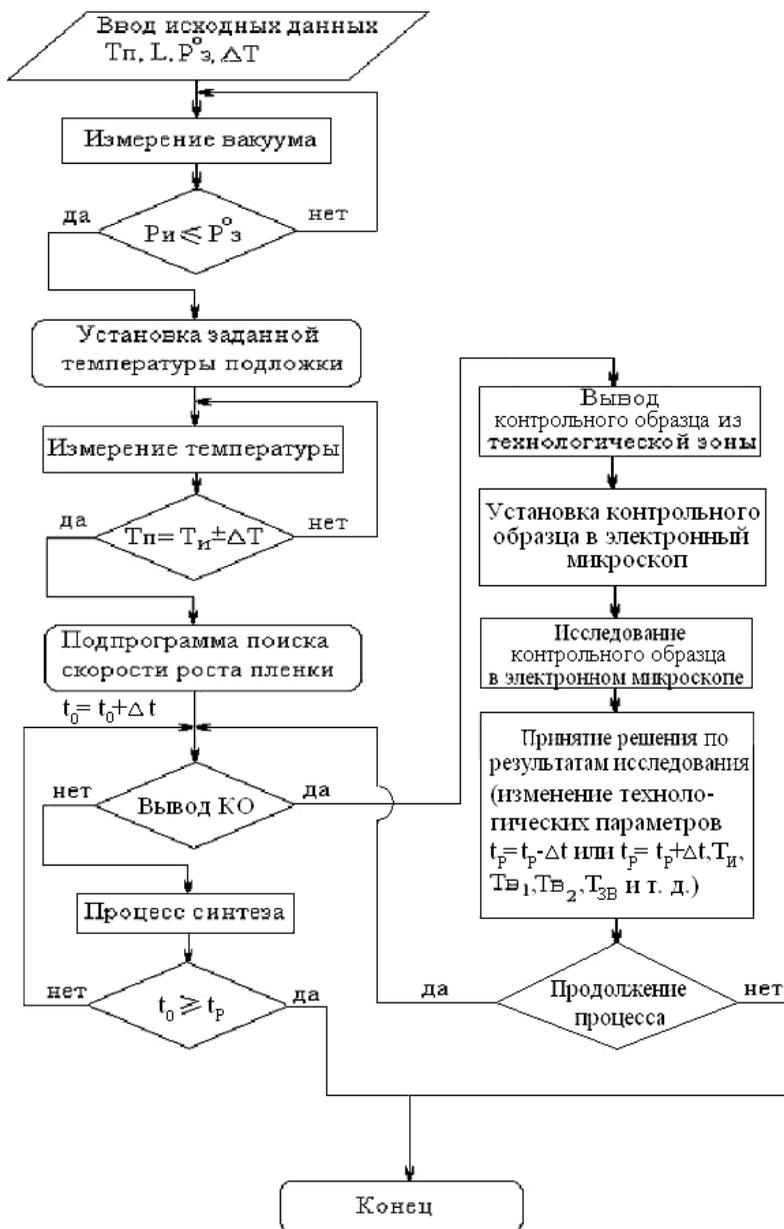


Рис. 4.8

наноструктурной пленки  $P_3^0$ , допустимые пределы изменения температуры на поверхности изделия  $\Delta T$ ), включается установка, построенная по схеме представленной на (см. рис. 4.7), начинается вывод установки на заданные технологические режимы. Открывается электровакуумный клапан, соединяющий рабочий объем с высоковакуумным насосом, при открытом клапане производится откачка рабочего объема до высокого вакуума, при закрытом электровакуумном клапане возможно создавать необходимую газовую среду в рабочем объеме с помощью электроклапана напуска (натекатель) 19 (рис. 4.7), подавая через него необходимую смесь газов. При этом производится постоянное измерение вакуума датчиком 22. При достижении заданного вакуума ( $P_{II} \leq P_3^0$ ), контролируемого микропроцессорным устройством 12, посредством сравнения заданной оператором степени вакуума с оцифрованными показаниями вакуумного датчика 22, подается сигнал о возможности начала процесса напыления. Если установлена автоматическая работа, то установка продолжает процесс в автоматическом режиме по заложенной в микропроцессорное устройство программе, если установлен режим контроля оператором, то программа выдает сообщения о готовности на дисплей 23 и ожидается подтверждение от оператора о продолжении процесса, сигналом с клавиатуры 24. Далее, по математической модели рассчитывается необходимая температура на поверхности изделия и на контрольных образцах, которая затем устанавливается и поддерживается в установке. Температура при этом поддерживается обратной связью, в сравнении с показаниями термодатчиков 6 и 21, если степень вакуума достигла заданного значения, то выдается сигнал с микропроцессорного устройства 12 на управляющий блок 4, который питает резистивный нагреватель 13 и дуговой испаритель 14, состоящий из двух графитовых стержней диаметром 6 мм, размещенных соосно на двух изолированных электродах, причем один из стержней закреплен жестко, а другой стержень подпружинен и имеет возможность перемещаться вдоль своей оси, для подстройки расстояния между графитовыми стержнями в процессе их расходования. Молекулярные потоки от резистивного испарителя 13, и электродугового испарителя 14, через открытые шторки электродугозатворов 15 и 16 оседают на поверхность изделия 17 и на контрольные образцы 2. Расстояние от середины держателя контрольных образцов до испарителей на 15 мм меньше расстояния от плоскости поверхности изделия до испарителей, составляющее 500 мм. Следует отметить, что хотя данное отличие расстояния составляет 3%, оно также учитывается в мате-

математической модели, а скорость роста рассчитывается отдельно на поверхности изделия и на контрольных образцах). При необходимости резкого прекращения напыления, оператору возможно перекрыть молекулярные потоки, оба сразу или по отдельности, с помощью отсекающих 15, 16, управляющиеся шторками, что отражается на графике, выводимом в реальном времени на дисплее 23 и записывается в отчетном файле в памяти микропроцессорного устройства 12.

Снимаемые показания термопары оцифровываются АЦП 8, записываются дискретно, с заданным интервалом времени в отдельный файл, как одномерный массив данных в память микропроцессорного устройства 12, по результатам которого строится временной график изменения температуры в реальном времени. Оператор может задать время с клавиатуры 24, через которое начнется вывод контрольного образца из идущего процесса синтеза наноструктурированной пленки, или вывести контрольный образец в любое время на всем протяжении процесса синтеза. После выдачи микропроцессорным устройством 12 или оператором, сигнала о начале подготовки к выводу первого контрольного образца, производится запуск подпрограммы расчета временных параметров нахождения контрольного образца под молекулярными пучками.

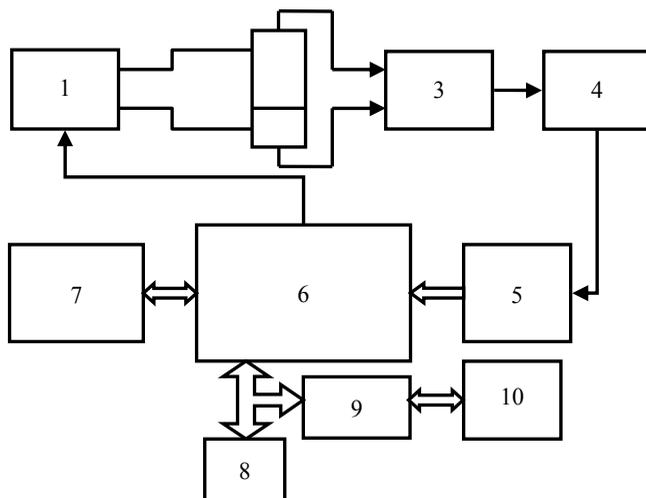
При запуске подпрограммы поиска скорости роста пленки берутся задаваемые оператором значения температуры подложки, времени синтеза, расстояния от источников до подложки, испаряемые материалы (медь, углерод) и сравниваются с реальными измеряемыми значениями в рабочем объеме вакуумной камеры. В зависимости от измеряемых параметров температуры подложки, вакуума в рабочем объеме, при необходимости происходит корректировка режимов процесса напыления по математической модели, что отражается на графике и выдается сообщением на дисплее 23 о том, что реальные режимы отличаются от заданных оператором параметров. В любое время после начала процесса синтеза может быть запущен процесс подготовки к выводу контрольного образца для исследования в электронном микроскопе.

После окончания заданного интервала времени выводится контрольный образец 1 (см. рис. 4.7) через шлюзовое устройство 3, с помощью захвата 2. С помощью пружинного толкателя 3 контрольные образцы продвигаются на место извлеченного контрольного образца, затем помещают подготовленный (извлеченный) контрольный образец в электронный микроскоп и проводят оперативное исследование наноструктурной пленки синтезированной на нем. По результатам исследо-

вания принимают решение о продолжении процесса синтеза без изменений или с изменениями технологических режимов или прекращении процесса синтеза наноструктурной пленки, при достижении на поверхности изделия пленки требуемых параметров (толщины, структуры, фазового состава). После завершения полного технологического процесса синтеза нанобъектов, при работе в автоматическом режиме, происходит естественное охлаждение рабочего объема до температуры 40...50 °С, после чего происходит закрытие вакуумного клапана 18 и открытие клапана напуска воздуха 19, для возможности поднятия колпака, выемки изделий и следующей закладки напыляемых веществ (например, меди), смены графитовых стержней, изделий, а также установки в держатель новых контрольных образцов.

#### 4.4. МИКРОПРОЦЕССОРНАЯ СИСТЕМА ИДЕНТИФИКАЦИИ НАНОБЪЕКТОВ В ПРОДУКТАХ СИНТЕЗА

На рисунке 4.9 представлена структурная схема микропроцессорной системы идентификации и определения концентрации нанобъектов в дисперсных средах [60, 61].



**Рис. 4.9. Структурная схема микропроцессорной системы идентификации и количественной оценки содержания НО в продуктах плазмохимического синтеза:**

1 – источник постоянного напряжения; 2 – туннельно-резонансная структура; 3 – усилитель; 4 – АЦП; 5 – второй усилитель; 6 – микропроцессор; 7 – ПЗУ; 8 – RS-485; 9 – RS-232; 10 – персональный компьютер

Основным блоком данной системы является созданная ТРГ. Микропроцессор позволяет осуществлять балансировку питания, линейаризацию и изменение диапазона выходного сигнала, проводить диагностику состояния системы. Энергонезависимая память предназначена для хранения банка данных характеристик нанообъектов и коррекции параметров системы. Наличие двух последовательных интерфейсов позволяет передавать информацию как непосредственно на персональный компьютер, так и на удаленные расстояния. С целью повышения помехоустойчивости системы подключение каждой ТРС выполняется по 6-проводной схеме. При этом одна пара проводов служит для питания моста, другая пара необходима для измерения подаваемого напряжения, третья пара – для измерения выходного сигнала.

Система может находиться в одном из следующих режимов:

- начальная диагностика: тест процессора, тест АЦП и ЦАП, контроль ППЗУ;
- режим «измерение»: измерение входных сигналов и передача информации по последовательным интерфейсам, постоянный контроль АЦП и ЦАП;
- режим «настройка»: настройка на используемый входной диапазон.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

Приведен информационный анализ и дана классификация по структурно-энергетическим признакам методов и средств контроля параметров конденсированных сред с наноразмерными компонентами, показавшими многообразие прецизионных лабораторных методов, используемых для описания и исследования свойств компонентов, и практически отсутствие оперативных методов и реализующих их средств идентификации (характеризации) нанообъектов в технологических средах. На основе этой классификации определено направление исследований и поставлены задачи для решения этой проблемы.

Предложен новый подход (концепция) к созданию измерительных средств контроля параметров конденсированных сред с наноструктурными компонентами, учитывающий неразрывно связанные структурные состояния среды, энергетические потоки и резонансные взаимодействия (СПР), и позволяющий описывать особенности рассматриваемых сред с единых позиций (универсальность подхода).

Созданы физико-математические модели конденсированных сред с нанообъектами, описывающие физические явления в них с квантовых позиций с учетом СПР и связь свойств наноконструктурно-энергетическими характеристиками среды, ее потенциальным рельефом.

Создана система новых экспериментальных методик и аппаратные комплексы, проведены разносторонние исследования конденсированных сред с наноконструктурными компонентами, выявившие закономерности формирования структурно-энергетических состояний, условия их резонансных взаимодействий с внешними энергетическими полями. Полученные экспериментальные результаты подтвердили адекватность предложенных моделей и позволили произвести их коррекцию.

Результаты экспериментально-теоретических исследований, созданные модели позволили выявить универсальность и оценить перспективность выбранного подхода СПР. Предложена серия новых методов и средств их реализации для обнаружения, идентификации (характеризации), определения концентрации элементов и наномасштабных объектов в конденсированных средах: метод и устройство (сенсор) ион-селективного определения концентрации тяжелых металлов в сточных водах и окружающей среде; резонансный метод лазерной спектроскопии обнаружения и идентификации ионов и нанообъектов сверхмалых концентраций в водной среде; резонансный кондуктомет-

рический метод определения и идентификации нанообъектов; метод электронно-оптического муара для определения, визуализации и идентификации структурных состояний в слоистых нанокompозитах (гетерорешетках).

Проведенные экспериментальные исследования подтвердили работоспособность предложенных методов и средств реализации, а также показали возможность и эффективность их применения для оперативного контроля технологических параметров при синтезе наноматериалов, что, в итоге, обеспечит повышение качества и процента выхода этих наноматериалов за счет возможности управления технологией их производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты №№ 06-08-00673-а, 07-08-00584-а.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

1. Суздалев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
2. Сергеев Г. Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.
3. Новые материалы / колл. авторов; под науч. ред. Ю. С. Карabasова. М.: МИСИС. 2002. 736 с.
4. Лякишев Н. П., Алымов М. И. Наноматериалы конструкционного назначения // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1, № 1, 2. С. 71 – 81.
5. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Ю. М. Кесслер, В. Е. Петренко, А. К. Лященко и др.; отв. ред. А. М. Кутепов. М.: Наука, 2003. 404 с.
6. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия: В 2 кн. Кн. 1, 2. М.: Химия, 1990. С. 18 – 37, 642 – 649.
7. Демтредер В. Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента / пер. с англ. ред. И. И. Собельмана. М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1985. 608 с.
8. Каргаполов А. В., Зубарева Г. М. Способ исследования чистоты воды. Пат. № 2164685 РФ, кл. С 1 7 G01N33/18 G01N21/00, 2004.
9. Морозов А. А. Технология гомеопатического потенцирования и проблема биологических эффектов малых доз химических веществ // Химическая технология. 2001. № 2. С. 45 – 47.
10. Helen V., Bruce J. Detection of Ligands by Refractive Surface Methods // United States Patent № 6,576,430, Class 435/7.1, 2000.
11. Lutz P. Arrangement for Surface Plasmon Resonance Spectroscopy // United States Patent № 6,570,657, Class 356/445, 2003.
12. Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред / под ред. В. М. Аграновича, Д. Л. Миллса. М.: Наука, 1985. 526 с.
13. Морф В. Е. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985. 280 с.
14. А. с. 1658062 СССР, МКИ G01N 27/414. Устройство для измерения электрохимического потенциала активности ионов в растворах / А. В. Грибунин (СССР). № 4487701/25; заявл. 30.08.88; опубл. 23.06.91, Бюл. № 23.
15. А. с. 1775658 СССР, МКИ G01N 27/414. Устройство для регистрации изменения потенциала мембраны химического сенсора на основе полевого транзистора / Ю. Г. Власов, А. А. Кручинин, Ю. А. Тарантов (СССР). № 4902077/25; заявл. 11.01.91; опубл. 15.11.92, Бюл. № 42.

16. Рыков С. А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур / под ред. А. Я. Шика. СПб.: Наука, 2001. 52 с.

17. Безмельницын В. Н., Елецкий А. В., Окунь М. В. Фуллерены в растворах [Текст] // Успехи физических наук. 1998. Т. 168, № 11. С. 1196 – 1220.

18. Межгосударственный стандарт ГОСТ ИСО 14644-1–2002. Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды.

19. Шелохвостов В. П., Чернышов В. Н. Методы и средства контроля параметров конденсированных сред, содержащих наноструктурные компоненты // Вестник ТГУ. Т. 13, № 3. 2007. Рубрика 01. Препринт 21. 60 с.

20. Феноменология формирования структурных и надструктурных состояний в жидких конденсированных средах / В. П. Шелохвостов, Д. В. Образцов, В. В. Гумбин, С. В. Головлев // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. Специальный выпуск (43). 2012. С. 74 – 79.

21. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов. Изд. 3-е, перераб. и доп. В 2 ч. Ч. 1: Деформация и разрушение. М.: Машиностроение, 1974. 472 с

22. Шелохвостов В. П., Чернышов В. Н. Методология создания средств контроля параметров технологических сред с наноразмерными объектами. Липецк: Вести высших учебных заведений Черноземья, 2006. № 1. С. 66 – 73.

23. Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы наноэлектроники: учебное пособие. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2000. 332 с.

24. Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. В. Основы физики воды. Киев: Наук. Думка, 1991.

25. Зенин С. В. Структурированное состояние воды как основа управления поведением и безопасностью живых систем: автореф. ... д-ра техн. наук. М., 1999. 32 с.

26. Методы исследования энергетических уровней растворов высокой степени разведения / М. В. Макарчук, Д. А. Шеришорин, С. Н. Баршутин, В. П. Шелохвостов // Проблемы машиностроения и технологии материалов на рубеже веков: труды VIII Междунар. науч.-техн. конф. Пенза, 2003. С. 100 – 102.

27. Иогансен Л. В. Успехи физических наук. М., 1965.

28. Лущик Ч. Б., Лущик А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. 264 с.

29. Лахно В. Д. Кластеры в физике, химии, биологии. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. 256 с.

30. Fedorov V. A., Ushakov I. V., Shelokhvostov V. P. Threshold of Laser-induced Damage of Transparent Dielectrics with Cracks // Proc. SPIE. The International Society for Optical Engineering. 1998. V. 3345. P. 51 – 54.

31. Морфология повреждений монокристаллов кальцита при оптическом пробое в широком интервале температур / В. П. Шелохвостов, В. А. Федоров, М. А. Толстова, И. В. Ушаков // Вестник ТГУ. 1997. Т. 2, вып. 3. С. 286 – 290.

32. Fedorov V. A., Ushakov I. V., Shelokhvostov V. P. Investion of Damage and Plasticity in LiF, NaCl and CaCO<sub>3</sub> Single Crystals Unda Radiation of a Pulse Laser // Materials Science and Engineering. 1997. A234 – 236. P.132 – 134.

33. Федоров В. А., Ушаков И. В., Шелохвостов В. П. Влияние температуры на морфологические особенности повреждений кальцита при оптическом пробое // Физика и химия обработки материалов. 1998. № 1. С. 37 – 40.

34. Федоров В. А., Ушаков И. В., Шелохвостов В. П. Разрушение оптически прозрачных кристаллов с макроскопической трещиной под действием импульсов лазера // Журнал технической физики. 1998. Т. 68, № 12. С. 34 – 37.

35. Способ измерения активности ионов в растворах и устройство для его осуществления / В. П. Шелохвостов, В. В. Сазонов, А. Б. Килимник, В. Н. Чернышов // Пат. № 2244917 РФ, Кл. С 1 7 27/414/-2003.

36. Агранович В. М. Теория экситонов. М.: Изд-во «Наука», гл. ред. физ.-мат. лит.-ры, 1968. 384 с.

37. Агранович В. М., Гинсбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М.: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит., 1979. 432 с.

38. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург, 1998. 200 с.

39. Димиховский В. Я., Вугальтер Г. А. Физика квантовых низкоразмерных структур. М.: Логос, 2000. 248 с.

40. Королев А. П. Разработка интегральных полупроводниковых термочувствительных элементов для приборов неразрушающего контроля теплофизических свойств материалов: дис. ... канд. техн. наук / А. П. Королев. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2000. 140 с.

41. Шелохвостов В. П., Королев А. П., Чернышов В. Н. Полупроводниковый первичный измерительный преобразователь тепловых параметров в процессах деформации и разрушения // Вестник ТГУ. 2000. Т. 5, вып. 2–3. С. 334 – 337.

42. Koroljev A. P., Shelokhvostov V. P., Chernyshov V. N. Solid State Primary Initial Transformer Design for Heat Values Measurement // Vestnik TSTU. 1999. V. 5, № 4. P. 536 – 542.

43. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. 455 с.
44. Бубенников А. Н. Моделирование интегральных микротехнологий приборов и схем. М.: Высшая школа, 1990. 320 с
45. Шеришорин Д. А. Метод и устройство контроля присутствия химических веществ и биологических объектов в растворах высокой степени разведения: дис. ... канд. техн. наук: 05.11.13 / Д. А. Шеришорин. Тамбов, 2004. 128 с.
46. Структура и свойства растворов высокого разбавления / В. П. Шелохвостов, М. В. Макарчук, Д. А. Шеришорин, В. Н. Чернышов // Вестник ТГУ. 2003. Т. 8, вып. 4. С. 698 – 702.
47. Методы исследования энергетических уровней растворов высокого разбавления / В. П. Шелохвостов, М. В. Макарчук, Д. А. Шеришорин, С. Н. Баршутин // Проблемы машиностроения и технологии материалов на рубеже веков: труды VIII Междунар. науч.-техн. конф. Пенза, 2003. С. 100 – 102.
48. Макарчук М. В., Шеришорин Д. А., Шелохвостов В. П. Влияние сверхмалых добавок на структуру и свойства материала // Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений(МРФР): сб. тезисов III Междунар. конф. Тамбов, 2003. С. 88–89.
49. Пат. 2292035 Российская Федерация, МКП С2 G01N 21/00 Способ обнаружения и идентификации химических и биологических объектов в растворах высокого разбавления по структурным изменениям среды / Шелохвостов В. П., Шеришорин Д. А., Макарчук М. В., Шелохвостов Р. В., Чернышов В. Н., заяв. и патентообладатель ГОУ ВПО «ТГУ». № 2004117292/28. заявл. 07.06.2004, опубл. 20.11.2005.
50. Королев Ф. А. Спектроскопия высокой разрешающей силы. М.: Гостехиздат, 1953.
51. Фриш С. Э. Техника спектроскопии. Изд-во ЛГУ, 1936.
52. Brugel W. Physik and Technik der Ultrarotstrahlung // Hannover. 1951.
53. Бирнбаум Дж. Оптические квантовые генераторы / пер. с англ. М.: Советское радио, 1967.
54. Пестов Э. Г., Лапшин Г. М. Квантовая электроника. М.: Воениздат, 1972.
55. Чернышов В. Н., Баршутин С. Н., Шелохвостов В. П. Метод и микропроцессорная система экспресс-контроля предельно допустимых концентраций ионов промышленных сточных вод // Контроль. Диагностика. 2001. № 12(42) С. 76 – 80.
56. Баршутин С. Н. Шелохвостов В. П., Чернышов В. Н. Ионоселективный метод контроля катионного состава промышленных сточных вод // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2001. Т. 7, № 2. С. 185 – 194.

57. Энергоинформационный метод идентификации биологических объектов при медицинской диагностике / В. П. Шелохвостов, М. В. Макаручук, С. Н. Баршутин, В. Н. Чернышов // Математические методы в технике и технологиях: сб. трудов 15-й Междунар. науч. конф. Тамбов, 2002. Т. 7. С. 142–143.

58. Информационно-измерительная система оперативной криминалистической экспертизы наркотических веществ / В. П. Шелохвостов, Г. А. Юсупов, С. А. Луканцов, В. Н. Чернышов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 1999. Т. 5, № 1. С. 86 – 92.

59. Шелохвостов В. П., Луканцов С. А., Чернышов В. Н. Метод энергоинформационной диагностики // Неразрушающий контроль и диагностика: XV Российская науч.-техн. конф. М., 1999. Т. 2. С. 349.

60. Платенкин А. В., Баршутин С. Н. Метод контроля нанообъектов в электродисперсных материалах // Энергетика и энергоэффективные технологии: сб. науч. ст. 4-й Междунар. науч.-практ. конф. 28 – 30 октября 2010 г. Липецк, 2010.

61. Пат. 2371381 Российская Федерация, МКП В 82 В 3/00, С 30 В 30/00, С 30 В 29/60. Способ и устройство плазмохимического синтеза нанообъектов / Баршутин С. Н., Шелохвостов В. П., Чернышов В. Н., Платенкин А. В. заяв. и патентообладатель ГОУ ВПО «ТГТУ». № 2007147155/15. заявл. 18.12.07, опубл. 27.10.09.

62. Kramer F. Lehrbuch der Elektroakupunktur. Haug Verlag, Heidelberg, 1976. 156 s.

63. Bolander R. W., Kassner Jr. J.L, Zung J. T // Chem. Phys. 1969. P. 4402 – 4407.

64. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 400 с.

65. Гладышев Г. П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука, 1988. 287 с.

66. Востерхофф Х., Ван Дам К. Термодинамика и регуляция преобразования свободной энергии в биосистемах. М.: Мир, 1992. 686 с.

67. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М.: Мир, 1990. 608 с.

68. Helen V., Bruce J. Detection of Ligands by Refractive Surface Methods // United States Patent № 6,576,430, Class 435/7.1, 2000.

69. Jean-Rene E. Procedure for the Analysis of Biological Substances in a Conductive Liquid Medium // United States Patent № 6,562,577, Class 435/6, 2003.

70. Бурлакова Е. Б. Особенности действия сверхмалых доз биологических активных веществ и физических факторов низкой интенсивности // Российский химический журнал. 1999. Т. XLIII, № 5. С. 3-1.

71. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций / пер. с англ. М.: Мир, 1973. 280 с.

72. Пат. № 2411513, С1 Российская Федерация, МКП G01N 27/48, В 82 В 3/00. Способ идентификации и контроля концентрации нанообъектов в дисперсных средах / Платенкин А. В., Баршутин С. Н., Шелохвостов В. П., Чернышов В. Н., Ушаков А. В. // заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «ТГТУ». № 2009146363; заявл. 14.12.2009; опубл. 10.02.2011.

73. Пат. № 2188411 Российская Федерация, кл. С 1 7 G 01 N 27/414, 2002. Способ измерения активности ионов в растворах и устройстве для его осуществления / Шелохвостов В. П., Чернышов В. Н., Баршутин С. Н. заяв. и патентообладатель ГОУ ВПО «ТГТУ». № 2001116233; заявл. 13.06.2001; опубл. 27.08.2002. Бюл № 24. 12 с.

74. Пат № 2327149 Российская Федерация, кл. С1 G01N 27/06. Способ обнаружения и определения концентрации нанообъектов в сложных растворах (варианты) / Макачук М. В., Шелохвостов В. П., Чернышов В. Н., Образцов Д. В. заяв. и патентообладатель ГОУ ВПО «ТГТУ». № 2006130908/28; заявл. 2006.08.28; опубл. 2008.06.20.

75. Метод визуализации энергоинформационных характеристик полевых аналогов препаратов / В. П. Шелохвостов, С. А. Луканцов, В. П. Иванов, В. П. Закурко // Труды ТГТУ. 2000. Вып. 5. С. 183 – 186.

76. Применение метода электронно-оптического муара для визуализации и анализа полей различной физической природы / В. П. Шелохвостов, В. П. Иванов, А. В. Закурко, С. А. Луканцов // Вестник ТГУ. Тамбов, 2000. Т. 5, вып. 2-3. С. 342 – 344.

77. Применение вейвлет-преобразований для обработки экспериментальных данных, полученных методом электронно-оптического муара / М. В. Макачук, А. В. Ермаков, А. В. Закурко В. П. Шелохвостов // Труды Тамб. гос. техн. ун-та: сб. науч. ст. молодых ученых и студентов. Тамбов, 2003. Вып. 13. С. 252 – 255.

78. Образцов Д. В., Шелохвостов В. П., Чернышов В. Н. Метод оперативного электронномикроскопического контроля параметров нанообъектов в процессе вакуумного синтеза // Вестник ТГУ. Тамбов, 2007. Вып. 5. С. 593–594.

## АББРЕВИАТУРА

---

СПР – структурные состояния, энергетические потоки, резонансные взаимодействия;

НСК – наноструктурные компоненты;

УДМ – ультрадисперсные материалы;

УДС – ультрадисперсные системы;

НСМ – наноструктурные материалы;

КМ – композиционные материалы;

НСТРМ – наноструктурированные материалы;

НСТРП – наноструктурированные полимеры;

ДНК – диазонуклеиновая кислота;

РНК – рибонуклеиновая кислота;

ТНК – твердотельные кластеры;

МК – молекулярные и коллоидные кластеры;

СС – структурные слостояния;

ГС – гетероструктуры;

КЯ – квантовая яма;

ПИП – первичный измерительный преобразователь;

ТРГ – туннельно-резонансная гетероструктура.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>1. МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ ДИАГНОСТИКИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД С НАНОКОМПОНЕНТАМИ</b> .....	8
1.1. Конденсированные среды с нанокompонентами и их особенности .....	10
1.2. Методы и системы диагностики конденсированных сред с нанокompонентами .....	15
1.3. Анализ материалов обзора, перспективы развития .....	19
<b>2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ МЕТОДОВ ОБНАРУЖЕНИЯ НАНОКОМПОНЕНТОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ</b> .....	21
2.1. Новые подходы при исследовании и описании наномодифицированных конденсированных сред .....	21
2.1.1. Модель жидкофазной среды (вода) .....	24
2.1.2. Жидкофазная среда (вода) и энергетические взаимодействия (динамическая модель) .....	35
2.1.3. Модельные представления области переходных состояний (жидкость–твердое тело) на основе СПР .....	38
2.1.4. Модель твердофазной среды на основе СПР .....	39
2.2. Квантовые описания структурных состояний многофазных систем и межсистемных энергетических взаимодействий .....	46
2.2.1. Анализ структурных состояний и энергетических взаимодействий полупроводниковых структур в сложных системах .....	47
2.2.2. Моделирование состояний сложных систем и межсистемных взаимодействий .....	54
2.3. Модельные представления состояний сложных систем с нанообъектами и межсистемных взаимодействий .....	69
2.4. Экспериментально-аналитические исследования предложенных СПР-подходов .....	72
2.4.1. Спектральные исследования наномодифицированных сред .....	73
2.4.2. Исследование электропроводности жидких наномодифицированных сред .....	80

<b>3. МЕТОДЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД</b> .....	88
3.1. Метод диагностики чистых водных сред .....	88
3.2. Резонансный метод определения концентрации тяжелых металлов в сточных водах .....	99
3.3. Резонансный метод обнаружения наноструктурных углеродных нанообъектов в продуктах синтеза .....	101
3.4. Туннельно-резонансный метод контроля продуктов синтеза	105
3.5. Основные принципы создания методов и реализующих систем контроля наноструктурных компонентов в наноструктурированных средах .....	114
<b>4. СИСТЕМЫ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДОВ ДИАГНОСТИКИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СРЕД</b> .....	119
4.1. Устройство визуализации приповерхностных полей нанокомпонентов .....	119
4.2. Устройство создания тест-объектов для систем диагностики	122
4.3. Устройство синтеза и контроля параметров наноструктурных пленок .....	126
4.4. Микропроцессорная система идентификации нанообъектов в продуктах синтеза .....	131
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	133
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	135

Научное издание

**Шелохвостов Виктор Прокопьевич,  
Чернышов Владимир Николаевич**

# **МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ ДИАГНОСТИКИ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Редактор *Е. С. Мордасова*  
Инженер по компьютерному макетированию *М. Н. Рыжкова*

Сдано в набор 10.12.2013.

Подписано в печать 25.12.2013. Формат 60 × 84/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 8,37. Уч.-изд. л. 9,25. Тираж 400 экз. Заказ № 570

**ISBN 978-5-4442-0054-4**



ООО «Издательский дом «Спектр»,  
119048, Москва, ул. Усачева, д. 35, стр. 1  
[Http://www.idspektr.ru](http://www.idspektr.ru). E-mail: [idspektr@rambler.ru](mailto:idspektr@rambler.ru)

Подготовлено к печати и отпечатано в Издательско-  
полиграфическом центре ФГБОУ ВПО «ГГТУ»  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14

По вопросам приобретения книги обращаться по  
телефону 8(4752)63 81 08  
E-mail: [izdatelstvo@admin.tstu.ru](mailto:izdatelstvo@admin.tstu.ru)