

Применение резонансно-туннельного метода измерений концентрации фуллеренов в кремнийорганических композитах

М. Н. БАРШУТИНА, С. Н. БАРШУТИН, А. В. УШАКОВ

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов,
Россия, e-mail: barshutina.marie@yandex.ru

Проведена оценка эффективности низкотемпературного резонансно-туннельного метода измерений концентрации фуллеренов в кремнийорганических композитах на основе моделей прыжковой проводимости Пула—Френкеля и туннельной эмиссии Фаулера—Нордгейма. Высокая точность достигнута в результате туннельно-эмиссионного типа проводимости в кремнийорганических полимерах при низких температурах 77—180 К.

Ключевые слова: концентрация наночастиц, фуллерены, кремнийорганические композиты, резонансное туннелирование.

This work is devoted to the effectiveness evaluation of the low-temperature resonant tunneling method for measuring the concentration of fullerenes in the silicone composites. During the research, it has been proved that the application of the low-temperature resonant tunneling method allows to obtain results of a high accuracy due to the prevalence of tunnel-emission-type conductivity of silicone polymers at low 77—180 K temperatures. The Poole—Frenkel hopping conduction and the Fowler—Nordheim tunnel emission models were used for analysis.

Key words: nanoparticle concentration, fullerenes, silicone composites, resonant tunneling phenomenon.

В последние годы в электронике и микросистемной технике широко применяют тонкие плёнки полимеров и нанокompозиты, созданные на их основе. Нанокompозиты становятся альтернативой традиционным полупроводникам из-за уникальных свойств — аномально сильных проявлений электрон-фононного взаимодействия и высокой эффективности экситонных процессов. Кроме того, тщательный подбор исходных полимеров, наночастиц и их концентраций позволяет получать полимерные нанокompозиты с заранее заданными электронными и механическими свойствами. В процессе производства таких композитов выбор методов измерений концентрации функциональных наночастиц и посторонних примесей в исходном сырье и конечном продукте приобретает первоочередное значение.

В настоящее время существует ряд методов контроля концентрации наночастиц в различных средах, однако задача создания новых, простых и дешёвых методов, отличающихся высокой точностью, по-прежнему остается актуальной.

Ранее авторами был предложен низкотемпературный резонансно-туннельный метод контроля концентрации наночастиц в аморфных средах на основе квантово-размерных эффектов и явления резонансного туннелирования в тонких плёнках органических и неорганических материалов, содержащих наночастицы различных веществ [1]. Доказана эффективность данного метода для контроля концентрации наночастиц металлов и их оксидов в полимерах, относящихся к классу полиолефинов (полиэтилен, полипропилен и т. д.). Выявлена зависимость методики и результатов измерений от природы исходного полимера, размера, формы и вида наночастиц, а также степени их дисперсности в полимерной матрице. Дополнительные исследования низкотемпературного резонансно-туннельного метода проведены применительно к полимерам других классов, содержащим наночас-

тицы различной природы, в том числе нанотрубки, фуллерены и т. д.

В качестве объекта исследований выбраны кремнийорганические фуллереносодержащие композиты, широко распространённые в промышленности, так как их высокая термостойкость и хорошие диэлектрические показатели практически не изменяются при повышенных температурах и влажности. Такие композиты устойчивы к действию слабых кислот и щелочей, большей части растворителей, жидкого топлива и минеральных масел, а также отличаются гидрофобностью и атмосферостойкостью. Фуллереносодержащие кремнийорганические композиты применяют в электронной промышленности и медицине для создания оптической техники [2]. Подобные композиты содержат фуллерены в количестве 0,01—5 масс. %, что достаточно для получения материалов с улучшенными или даже уникальными свойствами [3, 4]. Увеличение концентрации фуллеренов (более 5 масс. %) не приводит к дальнейшему изменению свойств композитов в лучшую сторону, а зачастую способствует их регрессу из-за интенсификации процессов агломерации наночастиц.

Для оценки эффективности низкотемпературного резонансно-туннельного метода контроля концентрации применительно к рассматриваемым композитам были выявлены механизмы электрической проводимости исходного полимера, характер взаимодействия фуллеренов с полимерной матрицей, и введены поправки, учитывающие специфику этих взаимодействий.

Исследования механизма электрической проводимости и особенностей переноса заряда в тонких плёнках кремнийорганических полимеров были проведены на основе существующих моделей электрической проводимости — прыжковой проводимости Пула—Френкеля и туннельной эмиссии Фаулера—Нордгейма [5]. Согласно модели Пула—Френке-

ля перенос заряда через исследуемый материал происходит в результате прыжковых переходов электронов между состояниями, образованными примесями и структурными дефектами в материале. Согласно модели Фаулера—Нордгейма проводимость материала обусловлена в основном туннелированием электронов.

Проводимость тонких плёнок кремнийорганических полимеров в диапазоне температур 77—300 К анализировали на основании вольт-амперных характеристик (ВАХ) и зависимостей, построенных в координатах Фаулера—Нордгейма $\ln(I/U^2)$ от $1/U$ и Пула—Френкеля $\ln(I/U)$ от $U^{1/2}$. Для получения ВАХ при различных температурах была создана измерительная установка (рис. 1) и подготовлены ячейки с образцами исследуемого материала. Процесс создания измерительных ячеек состоял из следующих действий: отбора пробы исследуемого материала; её растворения в соответствующем растворителе (метанол, ацетон, пентан, гексан и т. п.); осаждения тонкой плёнки нанометрового масштаба (50—100 нм) на поверхность электрода 2. В качестве электрода использовали цилиндры из инструментальной стали высокого класса чистоты. Далее измерительную ячейку помещали в криокамеру 4, нижнюю часть которой заполняли жидким азотом 14 для поддержания температуры на уровне 77 К. Контролировали температуру с помощью термодатчика 13 и регистратора 12. Затем электроды 2 включали в измерительную схему, которая питалась от управляемого источника 10. Блоки усиления 6, 11 использовали для увеличения входного сопротивления измерительной цепи до 10^{12} — 10^{13} Ом. С помощью усилительного блока 11 нормировали падение напряжения на сопротивлении 5, которое использовали для расчёта силы тока. Блок 6 применяли для нормирования разности потенциалов между электродами 2, а АЦП 7 — для преобразования аналогового сигнала в цифровой код. Значения потенциала между электродами 2 и падения напряжения на резисторе 5 передавали по USB-шине через микроконтроллер 8 в персональный компьютер 9, где была сформирована база данных и построены графики в различных координатах.

На рис. 2 приведены зависимости проводимости плёнки $\ln(I/U)$ от обратной температуры $1000/T$ при различном внешнем электрическом поле. Данная зависимость позволяет выявить температурные интервалы с одинаковым механизмом проводимости и точки их переключения: два линейных участка 77—180 К и 200—300 К, а также переходный участок 180—200 К. В каждом линейном интервале выбирали опорную точку, для которой строили графики в координатах Пула—Френкеля и Фаулера—Нордгейма (рис. 3, 4 соответственно). Линейность зависимостей свидетельствует, что перенос заряда в кремнийорганических полимерах при температурах 200—300 К происходит как в результате прыжкового механизма проводимости, так и туннельной эмиссии электронов. Существенный вклад термически активируемого прыжкового механизма проводимости в общую проводимость полимеров приводит к зависимости суммарного тока от колебаний температуры, что делает использование туннельно-резонансного метода измерений концентрации наночастиц в полимерах данного класса при рассматриваемых температурах малоэффективным. Анализ полученных зависимостей позволил установить преобладание туннельного механизма проводимости в диапазоне температур 77—180 К, об этом свидетельствует линейность зависимости в координатах

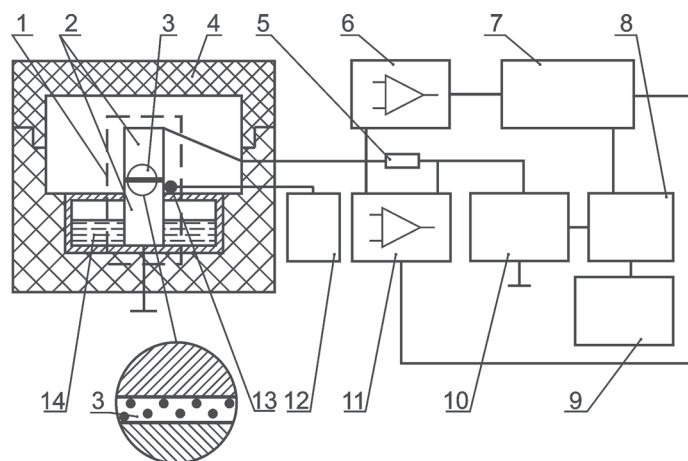


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — измерительная (калибровочная) ячейка; 2 — электроды; 3 — исследуемый материал; 4 — криокамера; 5 — резистор; 6, 11 — усилительные блоки; 7 — аналого-цифровой преобразователь; 8 — микроконтроллер; 9 — персональный компьютер; 10 — управляемый источник питания; 12 — регистратор температуры; 13 — термодатчик; 14 — жидкий азот

тах Фаулера—Нордгейма и нелинейность — в координатах Пула—Френкеля. Туннельный механизм проводимости в этом случае слабо зависит от температуры и её колебаний. Это позволяет сделать вывод о возможности применения низкотемпературного резонансно-туннельного метода для проведения высокоточных измерений концентрации наночастиц в кремнийорганических композитах при низких температурах.

Для оценки максимальной погрешности резонансно-туннельного метода измерений исследовали образцы кремнийорганических композитов с содержанием фуллеренов 0,01; 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 масс. %. Исходными материалами для подготовки образцов выбрали фуллерены С60 (ОАО «Фуллереновые технологии», чистота 99,5 %), толуол высокой чистоты и кремнийорганический лак типа КО-815. Для получения тонких плёнок фуллереносодержащего кремнийорганического композита подготовленные растворы полимера и фуллеренов смешивали в заданных пропорциях. Полученные смеси наносили на отполированные с помощью центрифуги со скоростью 1500 мин⁻¹ контакты. Поверхность контактов с шероховатостью не более 50 нм имела высокий класс чистоты. Толщину (около 100 нм) плёнок контролировали интерферометром Линника, а эталонную

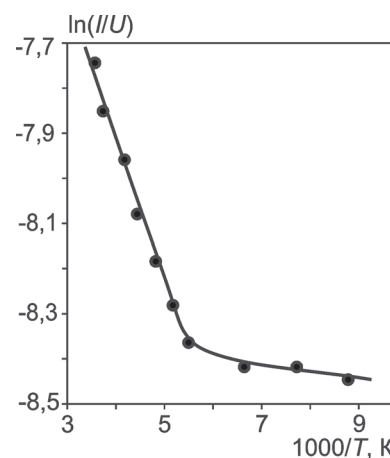


Рис. 2. Зависимость проводимости плёнки кремнийорганического полимера от обратной температуры

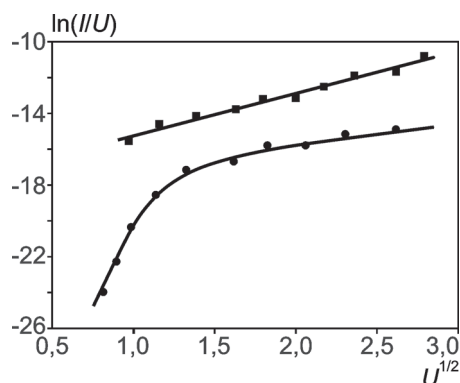


Рис. 3. Зависимость $\ln(I/U)$ от $U^{1/2}$ в координатах Пула—Френкеля при температурах $T = 290, 100$ К; кривые 1, 2, соответственно

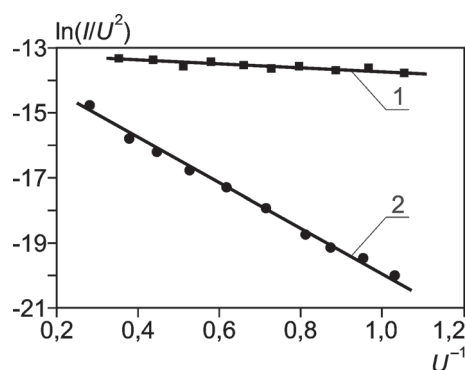


Рис. 4. Зависимость $\ln(I/U^2)$ от $1/U$ в координатах Фаулера—Нордгейма при температурах $T = 290, 100$ К; кривые 1, 2, соответственно

концентрацию фуллеренов — методом электронной микроскопии. В качестве калибровочного образца была выбрана плёнка композита с концентрацией фуллеренов 0,5 масс. %. Контакты с нанесенными плёнками помещали в криокамеру и включали в измерительную схему (см. рис. 1). Применив методику, использованную ранее для получения ВАХ тонких плёнок чистого полимера, получили ВАХ для рассматриваемых тонких плёнок.

На основании построенных графиков для всех плёнок были рассчитаны значения резонансных сил токов и напряжений. Значения резонансно-туннельного напряжения ($U_1 = 5,4$ В, $U_2 = 5,7$ В, $U_3 = 7,1$ В, $U_4 = 9,1$ В) согласуются со

значениями квантованных энергетических уровней фуллеренов C60 ($E_1 = 5,398$ эВ, $E_2 = 5,708$ эВ, $E_3 = 7,133$ эВ, $E_4 = 9,070$ эВ), найденными с помощью специализированной программы NupurChem, что подтверждает эффективность низкотемпературного резонансно-туннельного метода для идентификации фуллеренов в кремнийорганических композитах.

На основании измеренных значений резонансных токов в калибровочной и исследуемых плёнках были определены концентрации фуллеренов во всех образцах [1]:

$$c_x = c_0 I_{R_x} / I_{R_0}; c_{cp} = \sum_{i=1}^n c_{x_i} / n,$$

где c_x — концентрация фуллеренов в исследуемом образце; c_0 — концентрация фуллеренов в калибровочном образце, измеренная методом электронной микроскопии; I_{R_x} , I_{R_0} — сила тока в исследуемом и калибровочном образцах, соответственно; c_{cp} — средняя концентрация фуллеренов по всем пикам; n , i — число и номер резонансных пиков, соответственно.

Результаты экспериментов, а также оценка их погрешностей приведены в таблице, где j — номер испытуемого образца; $I_{R_x}(i)$ — i -й пик резонансного тока в j -м испытуемом образце; $I_{R_0}(i)$ — i -й пик калибровочного образца; $c_x(i)$ — концентрация фуллеренов, рассчитанная для i -го пика тока; δ — относительная погрешность измерений. Из таблицы следует, что для кремнийорганических композитов с концентрацией фуллеренов в диапазоне 0,01—0,1 масс. % максимальная погрешность измерений низкотемпературным резонансно-туннельным методом не превышает 8 %, в диапазоне 0,1—5 масс. % — 5 %, для измерений токов и эталонных концентраций инструментальная составляющая погрешности не превысила 1 %.

Вывод. Низкотемпературный резонансно-туннельный метод высокоэффективен при измерениях концентрации фуллеренов в кремнийорганических композитах. Из-за невысокой стоимости и простоты реализации, а также высокой чувствительности к низким концентрациям наночастиц (вплоть до сотых долей процента) метод является альтерна-

Результаты экспериментальных исследований метода

Номер образца j	$I_{R_x}(i)$, мкА				$I_{R_0}(i)$, мкА				c_0 , %	$C_x(i)$, %				c_A , %	c_0 , %	δ , %
	1	2	3	4	1	2	3	4		1	2	3	4			
1	4	5	35	36	170	210	149	153	0,5	0,0117	0,0119	0,0117	0,0118	0,0118	0,011	7,27
2	19	23	157	165	170	210	149	153	0,5	0,0559	0,0548	0,0527	0,0539	0,0543	0,051	6,47
3	37	46	322	332	170	210	149	153	0,5	0,1088	0,1095	0,1081	0,1085	0,1087	0,105	3,52
4	360	450	3200	3250	170	210	149	153	0,5	1,0580	1,0710	1,0740	1,0620	1,0660	1,030	3,49
5	1070	1320	9405	9607	170	210	149	153	0,5	3,1470	3,1430	3,1540	3,1390	3,1460	3,070	2,47
6	1851	2253	15604	16205	170	210	149	153	0,5	5,4410	5,3570	5,2350	5,2940	5,3320	5,110	4,34

тивной дорогим и трудоёмким методам электронной микроскопии.

Л и т е р а т у р а

1. Ушаков А. В., Баршутин М. Н., Баршутин С. Н. Идентификация наночастиц и измерение их концентрации в тонких плёнках наноструктурированных полимеров // Измерительная техника. 2014. № 9. С. 16—20.
2. Епифановский И. С., Пономарев А. Н., Донской А. А., Каширин С. В. Модификация свойств полимерных материалов малыми концентрациями фуллероидов // Перспективные материалы. 2006. № 2. С. 15—18.

3. Абдуллаев Х. М., Шаимов Э. Д., Табаров Ф. С. Ик-спектроскопическое исследование спектров поглощения исходных и фуллеренсодержащих плёнок полиметилметакрилата, полученных из растворов в толуоле, бромбензоле и ортоксилоле // Докл. Академии Наук Республики Таджикистан. 2013. Т. 56. № 3. С. 209—214.

4. Пат. 222976 РФ. Композиция для изготовления искусственного хрусталика глаза / В. Н. Мяков, Т. В. Махрова, М. А. Лотин // Изобретения. Полезные модели. 2004.

5. Кукуев В. И., Миттова И. Я., Домашевская Э. П. Физические методы исследования тонких плёнок и поверхностных слоев: Учеб. пособие. Воронеж; Изд-во ВГУ, 2001.

Дата принятия 27.07.2015 г.

ЛИНЕЙНЫЕ И УГЛОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

681.2.087

Определение периода больших колебаний маятника в элементарных функциях

А. В. КОЧЕТКОВ^{1, 2}, И. Б. ЧЕЛПАНОВ^{3, 4}, П. В. ФЕДОТОВ⁵

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, e-mail: soni81@mail.ru

² Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина, Саратов, Россия, e-mail: soni.81@mail.ru

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, С.-Петербург, Россия

⁴ Концерн «ЦНИИ «Электроприбор», С.-Петербург, Россия, e-mail: iqorchelp@yandex.ru

⁵ Научно-исследовательский центр технического регулирования, Пермь, Россия, e-mail: klk50@mail.ru

Впервые в элементарных функциях аналитически точно определён период колебаний физического маятника при больших угловых (до 90°) отклонениях от вертикальной оси.

Ключевые слова: физический маятник, период больших колебаний, теоретическое решение.

Analytically precise solution of physical pendulum swing period for the big angular deviations from vertical axis in the form of elementary function is received for the first time.

Key words: physical pendulum, period of big fluctuations, theoretical decisions.

Маятник — как элемент средств измерений времени — известен на протяжении нескольких веков. До изобретения кварцевых часов маятники использовали при изготовлении самых точных астрономических часов и хронометров. До сих пор маятник применяют для определения ускорения свободного падения в конкретной точке Земли. Задача измерения местной аномалии силы тяжести широко востребована в геологической разведке, при геофизических испытаниях и в других областях деятельности. При проведении экспериментов по установлению гравитационной постоянной в законе всемирного тяготения (опыт Кавендиша) также используют маятник. Незаменим он и при демонстрации суточного вращения Земли (маятник Фуко).

Схему маятника широко применяют в устройствах для испытания на удар, механизмах подъёмных кранов, динамических демпфирующих устройствах, механизмах манипулирования и переноса объектов, в биомеханике и т. д. Время колебания маятника исследуют в технических образовательных учреждениях и университетах (демонстрационные испытания в составе общеобразовательных курсов). Между тем, задача определения периода больших колебаний маятника (с отклонениями от вертикальной оси до 90°) до сих пор является предметом дискуссии [1—4].

Постановка задачи. Систематическое изучение вопросов о периоде колебаний маятника начинается с работ Х. Гюйгенса [1]. Для получения необходимых периодов коле-