

МЕТОД И ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОГО КОЛИЧЕСТВА НАНОМОДИФИКАТОРА ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ*

В. Н. Чернышов, А. В. Ушаков

*Кафедра «Уголовное право и прикладная информатика в юриспруденции»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия;
elters@crimeinfo.jesby.tstu.ru*

Ключевые слова: измерительная ячейка; информационно-измерительная система; квантовый эффект; низкотемпературный туннельно-резонансный метод; оптимальное количество наномодификатора; полимерный наноконпозиционный материал.

Аннотация: Рассмотрен низкотемпературный туннельно-резонансный метод определения минимально количества наномодификатора, достаточного для появления квантовых эффектов в исследуемом полимерном наноконпозиционном материале. Предложена математическая модель влияния тепловых токов, а также внедренных нанобъектов на вольт-амперную характеристику наноконпозиционного материала. Представлена информационно-измерительная система для реализации предложенного низкотемпературного туннельно-резонансного метода определения количества наномодификатора при синтезе полимерных наноконпозитивов, обладающих полупроводниковыми свойствами.

Среди перечня критических технологий в РФ направление «Нанотехнологии и наноматериалы» занимает приоритетное место. Поэтому создание методов и реализующих их систем контроля технологических параметров при синтезе наноструктурированных материалов представляет собой своевременную и актуальную задачу [1 – 4].

Квантово-физические свойства наноконпозиционного материала определяются типом и концентрацией имплантированных нанобъектов (НО), а также характером взаимодействия НО в приграничной с матрицей областью. В свою очередь, квантовые свойства НО определяются их энергетическими характеристиками. Для определения энергетических уровней НО возможно использовать туннельно-резонансный эффект (ТРЕ), возникающий при прохождении электрического тока через изолированную гранулу, обладающую квантовыми свойствами. Разработка метода, позволяющего с точностью, достаточной для технологического контроля, определять появление квантово-размерных эффектов в наноконпозиционных полимерных материалах (НПМ), даст возможность осуществлять активный технологический контроль процесса производства НПМ, определять их новые нетрадиционные электрофизические свойства.

* По материалам доклада на конференции «Актуальные проблемы энергосбережения и эффективности в технических системах», г. Тамбов, 25 – 27 апреля 2016 г.

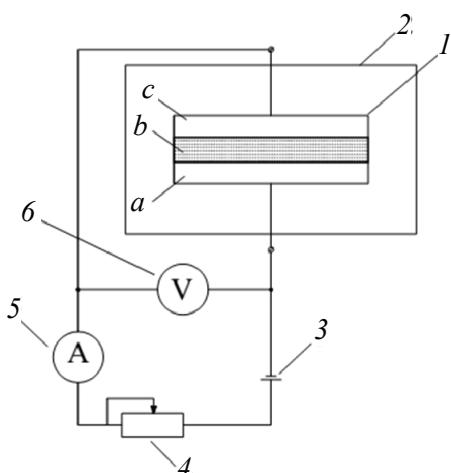


Рис. 1. Схема включения измерительной ячейки в измерительную цепь:

- 1 – измерительная ячейка;
- 2 – термостат; 3 – источник питания,
- 4 – переменное сопротивление;
- 5 – амперметр; 6 – вольтметр

в одном и том же растворителе, а именно в толуоле. Кроме того, кремнийорганические полимеры обладают высокой термостойкостью, большим диапазоном рабочих температур, а также хорошей адгезией к металлам.

На *втором* этапе производится формирование конструкции измерительной ячейки. В качестве электродов в ИЯ используются цилиндры *a*, *c* (рис. 1) из нержавеющей стали с полированными торцами. Раствор приготовленного на первом этапе полимерного наноконпозиционного материала наносится в центрифуге при 1500 об/мин на один из двух цилиндров, затем производится сушка. Отметим, что шероховатость поверхности контактов не должна превышать 50 нм. Толщина полученной полимерной пленки должна находиться в пределах 100 нм (поверхность с оттенком синего цвета). Затем цилиндр *c* приводят в плотный контакт с цилиндром *a* с нанесенной пленкой при помощи устройства, обеспечивающего постоянное усилие прижатия. Полученную конструкцию ИЯ устанавливают в термостат 2. Внутри одного из цилиндров помещают термодатчик, контролирующую температуры на всем протяжении эксперимента. Таким образом, измерительная ячейка 1 может охлаждаться до необходимой заданной температуры.

На *третьем* этапе полученную измерительную ячейку подключают к измерительной схеме (см. рис. 1), позволяющей снимать вольт-амперную характеристику (ВАХ), с помощью которой по резонансным экстремумам тока определяют появление полупроводниковых свойств в исследуемом наномодифицированном полимере.

С использованием разработанной выше конструкции ИЯ создан новый туннельно-резонансный метод определения оптимального (минимального) количества наномодификатора, обеспечивающего появление полупроводниковых свойств у синтезируемых полимерных наноконпозиционных материалов, отличительной особенностью которого является то, что предварительно изготавливают ряд измерительных ячеек с нарастающей концентрацией НО, затем охлаждают набор ИЯ в термостате до низкой (криогенной) температуры и поочередно, по мере возрастания концентрации НО в наномодифицированных пленках ИЯ, на внешние поверхности цилиндров измерительных ячеек подают потенциал в интервале 0...10 В и снимают ВАХ. По появлению локальных экстремумов на ВАХ определяют ИЯ, и, соответственно, количество наномодификатора, необходимое и дос-

Для создания нового метода контроля минимального количества наномодификатора, достаточного для синтеза полимерных наноконпозитов, обладающих квантовыми свойствами, разработана методика формирования конструкции измерительной ячейки (ИЯ), состоящая из следующих основных этапов.

На *первом* этапе производится выбор исследуемой пары (полимерная матрица – наномодификатор). Экспериментальные исследования проводили с наноконпозиционным материалом, матрица которого состояла из кремнийорганического полимера КО-815 с модификатором в виде наночастиц фуллерена С60 с чистотой 99 %, предоставленные исследовательским центром «Модификатор», г. Санкт-Петербург. Основным условием, повлиявшим на выбор исходных материалов, является их способность растворяться

таточное для появления в нанокмпозиционном полимерном материале устойчивых полупроводниковых свойств, сопровождающихся существенным изменением электрофизических параметров синтезированных полимерных нанокмпозитивов. Полученное значение концентрации наномодифицирующих добавок для соответствующей пары «полимер – наномодификатор» используют в технологическом процессе производства нанокмпозиционных материалов. Охлаждение ИЯ до криогенных температур позволяет исключить влияние тепловых помех (токов) на ВАХ, что существенно снижает погрешность определения количества наномодификатора, необходимого для появления у нанокмпозитивов полупроводниковых (квантовых) свойств.

При прохождении тока через описанную выше структуру ИЯ наблюдается резонансное туннелирование через энергетические уровни нанобъекта [5]. Физические процессы в такой структуре можно описать математической моделью, подробно изложенной в работе [6], в которой учитываются кинетическая энергия электронов металлических электродов, нанобъектов, а также распределение нанобъектов в полимерной матрице.

Отметим, что результирующий ток, проходящий через структуру, будет равен

$$I(U) = I_p(U) + I_\phi(U),$$

где $I_p(U)$ – ток, обусловленный резонансным туннелированием через двухбарьерную структуру; $I_\phi(U)$ – фоновый ток, возникающий в результате термоэлектронной эмиссии, ловушечной и примесной проводимости диэлектрической матрицы, а также нерезонансного туннелирования через более высокие квазистационарные уровни.

При температуре $T = 77$ К фоновая составляющая $I_\phi(U)$ стремится к нулю, а результирующий ток $I(U)$ практически полностью определяется резонансной составляющей $I_p(U)$. Исключение фоновой составляющей тока при низкой температуре позволяет осуществлять достоверный контроль.

На рисунке 2 представлена структурная схема измерительной системы, реализующая предложенный метод. Измерительные ячейки 1 с возрастающей кон-

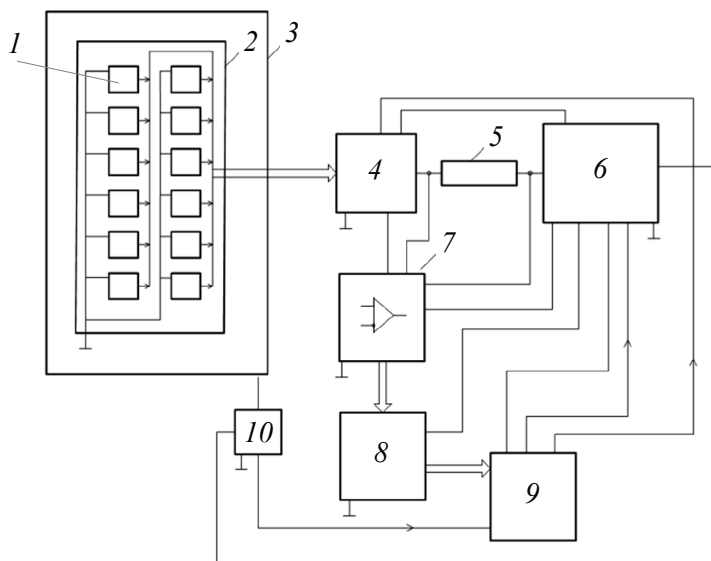


Рис. 2. Структурная схема измерительной системы для реализации низкотемпературного резонансно-туннельного метода

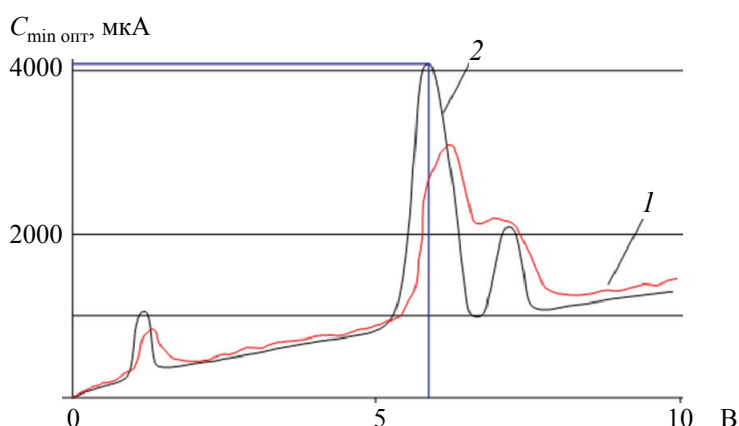


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика измерительной ячейки с полимерным наноконтролируемым материалом КО815+С60 (1,57 %) при температурах 300 (1) и 77 (2) К

центрацией нанобъектов в полимерной матрице в заданном диапазоне устанавливают на плату 2, которую помещают в термостат 3, охлаждающийся жидким азотом. При помощи коммутатора 4 каждая ИЯ поочередно по команде с микропроцессора 9 включается в цепь, состоящую из измерительного резистора 5 и управляемого блока питания 6. Информация о падении напряжения на ИЯ 1 и измерительном резисторе 5 поступает в усилительный блок 7, затем передается на аналого-цифровой преобразователь 8, выход которого подключен в микропроцессору 9. Контроль температуры в термостате 3 осуществляется при помощи цифрового датчика 10, сигнал с которого поступает в микропроцессор 9. По полученным значениям тока и напряжения на ИЯ строятся графики ВАХ (рис. 3).

По ВАХ с помощью соответствующего алгоритма, заложенного в микропроцессор, определяют появление локальных максимумов тока на ВАХ и, соответственно, пороговую концентрацию нанобъектов, при которой наступил квантово-размерный эффект. Полученное значение концентрации используют в технологическом процессе при синтезе НПМ. При поступлении новой партии полимерного материала или нанобъектов с помощью предложенного метода осуществляют входной контроль, то есть уточняют значение концентрации нанобъектов в полимерной матрице и рекомендуют полученную в ходе эксперимента концентрацию для технологического процесса производства наноконтролируемого материала из новой партии компонентов.

Проведенные эксперименты подтвердили работоспособность предложенного метода и возможность его применения при синтезе наномодифицированных полимерных материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами.

Список литературы

1. Чернышов, В. Н. Микроволновые методы и системы контроля теплофизических характеристик материалов и изделий : монография / В. Н. Чернышов, Т. И. Чернышова. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. – 124 с.
2. Пат. 2411513 Российская Федерация, МПК G01N 27/48, B82B 3/00. Способ идентификации и контроля концентрации нанобъектов в дисперсных средах / Баршутин С. Н., Платенкин А. В., Ушаков А. В., Чернышов В. Н., Шелохвостов В. П. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «ТГТУ». – № 2009146363/28 ; заявл. 14.12.2009 ; опубл. 10.02.2011, Бюл. № 4. – 13 с.

3. Чернышова, Т. И. Методы и информационно-измерительные системы неразрушающего контроля теплофизических свойств материалов и изделий : монография / Т. И. Чернышова, В. Н. Чернышов. – СПб. : Эксперт. решения, 2016. – 384 с.
4. Методы и системы диагностики наномодифицированных конденсированных сред : науч. изд. / В.П. Шелохвостов, В.Н. Чернышов. – М. : Спектр, 2013. – 143 с.
5. Демиковский, В. Я. Физика квантовых низкоразмерных структур / В. Я. Демиковский, Г. А. Вугальтер. – М. : Логос, 2000. – 248 с.
6. Пат. 2548395 Российская Федерация, МПК H01L 29/88, B82B 1/00. Способ определения вида и концентрации наночастиц в неорганических аморфных средах и композитах на основе полимеров / Баршутин С. Н., Баршутина М. Н., Ушаков А. В., Чернышов В. Н. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «ТГТУ». – № 2013155782/28 ; заявл. 16.12.2013 ; опубл. 20.04.2015, Бюл. № 11. – 10 с.

References

1. Chernyshov V.N., Chernyshova T.I. *Mikrovolnovye metody i sistemy kontrolya teplofizicheskikh kharakteristik materialov i izdelii* [Microwave methods and control systems of thermal properties of materials and products], Tambov: Izdatel'stvo FGBOU VPO "TGTU", 2015, 124 p. (In Russ.)
2. Barshutin S.N., Platenkin A.V., Ushakov A.V., Chernyshov V.N., Shelokhovostov V.P., Tambov State Technical University, *Sposob identifikatsii i kontrolya kontsentratsii nanoo"ektov v dispersnykh sredakh* [Method of identifying and monitoring concentration nano-objects in dispersed media], Russian Federation, 2011, Pat. 2411513, 13 p. (In Russ., Abstract in Eng.)
3. Chernyshova T.I., Chernyshov V.N. *Metody i informatsionno- izmeritel'nye sistemy nerazrushayushchego kon-trolya teplofizicheskikh svoistv materialov i izdelii* [Methods and information and measuring systems for non-destructive control of thermo-physical properties of materials and products], St. Petersburg : Ekspertnye resheniya, 2016, 384 p. (In Russ.)
4. Shelokhovostov V.P., Chernyshov V.N. *Metody i sistemy diagnostiki nanomodifitsirovannykh kondensirovannykh sred* [Methods and diagnostic systems nanomodified Condensed Matter], Moscow: Spektr, 2013, 143 p. (In Russ.)
5. Demikhovskii V.Ya., Vugal'ter G.A. *Fizika kvantovykh nizkorazmernykh struktur* [Quantum physics of low-dimensional structures], Moscow: Logos, 2000, 248 p. (In Russ.)
6. Barshutin S.N., Barshutina M.N., Ushakov A.V., Chernyshov V.N., Tambov State Technical University, *Sposob opredeleniya vida i kontsentratsii nanochastits v neorganicheskikh amorfnykh sredakh i kompozitakh na osnove polimerov* [Method of determining type and concentration of nanoparticles inorganic amorphous media and polymer-based composites], Russian Federation, 2015, Pat. 2548395, 10p. (In Russ., Abstract in Eng.)

Method and Information-Measuring System for Determining the Optimal Number of Nanomodifiers in the Synthesis of Polymer Nanocomposites

V. N. Chernyshov, A. V. Ushakov

*Department of Criminal Law and Applied Computer Science in Jurisprudence,
TSTU, Tambov, Russia; elters@crimeinfo.jesby.tstu.ru*

Key words: measuring cell; information-measuring system; quantum effect; low-temperature tunnel-resonance method; optimal number of nanomodifiers; polymer nanocomposite material.

Abstract: The paper considers a low-temperature tunnel-resonant method of determining the minimum number of nanomodifiers sufficient for the appearance of quantum effects in the tested polymer nanocomposite materials. A mathematical model describing the influence of thermal currents and nanoobjects on the current-voltage characteristic of nanocomposite material is proposed. The information-measuring system for the implementation of the proposed low-temperature resonant tunneling method of determining the amount of nanomodifiers in the synthesis of polymer nanocomposites having semiconducting properties is developed.

Methode und Informationsmeßsystem der Bestimmungen der optimalen Menge des Nanomodifikators bei der Synthese der Polymernanokompositstoffe

Zusammenfassung: Es ist die Tieftemperatur-Tunnelresonanzmethode der Bestimmungen der minimalen Menge des für das Erscheinen der Quanteneffekte in dem untersuchenden Polymernanokompositionsstoffs ausreichenden Nanomodifikators betrachtet. Es ist das mathematische Modell, das den Einfluss der thermischen Ströme und ebenso der eingeführten Nanoobjekte auf die Voltampercharakteristik des Nanokompositionsstoffes beschreibt, geschaffen. Es ist das Informationsmeßsystem für die Realisierung der angebotenen Tieftemperatur-Tunnelresonanzmethode der Bestimmungen der Menge des Nanomodifikators bei der Synthese der über die Halbleitereigenschaften verfügenden Polymernanokompositstoffe entwickelt.

Méthode et système d'information et de mesure pour la détermination du nombre optimal du nanomodificateur lors de la synthèse

Résumé: Est considérée la méthode de basse température de tunnel et de résonance pour la détermination du nombre minimum du nanomodificateur suffisant pour l'apparition des effets quantiques dans la matière polymère étudiée. Est créé un modèle mathématique décrivant l'influence des courants thermiques ainsi que des nanoobjets incorporés sur la caractéristique volt-ampère de la matière nanocomposite. Est conçu le système informatioque de mesure pour la réalisation de la méthode la détermination du nombre du nanomodificateur lors de la synthèse des nanocomposites polymères possédant des propriétés de semi-conducteur.

Авторы: *Чернышов Владимир Николаевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Уголовное право и прикладная информатика в юриспруденции»; *Ушаков Александр Васильевич* – аспирант кафедры «Уголовное право и прикладная информатика в юриспруденции», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Жуков Николай Павлович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Энергообеспечение предприятий и теплотехника», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.