

Nano

Studies

4

2011

# NANO STUDIES

4

2011

## Nano Studies, 2011, v. 4

UDG [53 + 54 + 620.22] (051.2)

N – 21

**Nano Studies** is a biannual scientific journal published in Georgia.

**Nano Studies'** topics of interest include Nanoscience and related problems of Physics, Chemistry and Materials Science.

**Nano Studies** publish following categories of scientific articles: research papers, communications, reviews and discussions.

**Nano Studies** publish scientific articles in English and also in Georgian and in Russian.

Summaries of all the articles of **Nano Studies** are referred in **Georgian Abstracts Journal** and are accessible in **Tech Inform** (Georgia's Central Institute for Scientific and Technical Information) database: <http://www.tech.caucasus.net>

Full-texts of articles published in **Nano Studies** are free-accessible in **Nano Archive** database: <http://www.nanoarchive.org>

Editor-Founder: **Levan Chkhartishvili**

Editorial Assistant: **Tamar Berberashvili**

Address of Editorial Office: **Department of Physics  
Georgian Technical University  
Campus 4, Room 307  
77 Merab Kostava Avenue  
Tbilisi, 0175, Georgia**

E-mail: **chkharti2003@yahoo.com**

Phone: **995 322 37 19 42**

Mobile: **995 599 34 07 36**

© Authors of articles, 2011

Publishing House **Universal**

19, Ilia Chavchavadze Avenue, Tbilisi, 0179, Georgia

Phone: 995 322 22 36 09, Mobile: 995 599 17 22 30, E-mail: [universal@internet.ge](mailto:universal@internet.ge)

ISSN 1987 – 8826

## CONTENTS

Nanosized iron oxide and hydroxide minerals as products of the phase formation in iron–carbon–water–oxygen systems: 1. Processes and mechanisms of the phase formation in the systems of iron–carbon galvanic coupling and steel electrode; Separating the mixtures of iron–oxygen structures <b>O. M. Lavrynenko</b> .....	5-20
Nanosized iron oxide and hydroxide minerals as products of the phase formation in iron–carbon–water–oxygen systems: 2. The formation of iron–oxygen seed-structures on steel surface; Receiving nanosized iron oxide and hydroxide minerals and composites on steel surface and the experience of their usage in studying medical biological systems <b>O. M. Lavrynenko</b> .....	21-40
Mathematical calculation of the role of attendant gradients in MRI <b>K. V. Kotetishvili, K. G. Kapanadze, I. G. Kalandadze, Sh. V. Dekanosidze</b> .....	41-42
To the theory of electron mobility in Froehlich’s model of the polaron <b>B. A. Kotia</b> .....	43-48
Nano-structural studies of ultra-hard coatings for titanium nitride obtainable by the plasma assisted ion-implantation method and deposition – <i>in Russian</i> <b>V. M. Shulayev, A. L. Vasil’ev, M. A. Zaporozhets</b> .....	49-54
Optical studies of physical properties of the materials for nanoelectronics – <i>in Russian</i> <b>A. V. Gigineishvili, Z. V. Jibuti, N. D. Dolidze, G. N. Iluridze, T. A. Minashvili</b> .....	55-58
Method of estimation of the radiation spectral-intensity for filament-lamps used in photon-annealing of nanostructures – <i>in Russian</i> <b>Z. V. Jibuti, N. D. Dolidze</b> .....	59-66
Exciton-plasma resonance in superthin semiconducting layers – <i>in Russian</i> <b>Z. V. Jibuti, N. D. Dolidze, G. L. Eristavi</b> .....	67-72
Photo-stimulated processes in nanoelectrical technologies – <i>in Russian</i> <b>Z. V. Jibuti</b> .....	73-78
Economical aspects of nanotechnologeis – <i>in Russian</i> <b>G. G. Keshelashvili</b> .....	79-84
Geometric models for boron nitride elemental nanosystems – <i>in Georgian</i> <b>L. Chkhartishvili</b> .....	85-94



Current carriers scattering in semiconductors with inhomogeneities of various types N. Kekelidze, E. Khutsishvili, L. Gabrichidze, D. Khomasuridze, B. Kvirvelia, N. Kobulashvili .....	95-102
Onion-like carbon in microwave applications P. Kuzhir, A. Paddubskaya, S. Maksimenko, O. Shenderova .....	103-112
Synthesis of gold nanoparticles by <i>Streptomyces Glaucus</i> 71 MD T. Kalabegishvili, E. Kirkesali, A. Rcheulishvili I. Murusidze, D. Pataraya, M. Gurielidze, G. Tsertsvadze, V. Gabunia, D. Gvarjaladze, L. Lomidze .....	113-118
Possibilities of micro-structural studies of ferro- and ferrimagnetics based on their magnetic properties – <i>in Russian</i> J. V. Tsertsvadze .....	119-122
On fabrication of various modifications of nano-crystalline boron – <i>in Russian</i> D. L. Gabunia, A. A. Gachechiladze, A. G. Mikeladze, O. A. Tsagareishvili, L. S. Chkhartishvili .....	123-132
Growth of germanium nitride nanowires D. Jishiashvili, Z. Shiolashvili, N. Makhatadze, L. Kiria, A. Jishiashvili, V. Gobronidze .....	133-138
On possibility and reasonability of practical realization of the unit length determination in micro- and nanoranges – <i>in Russian</i> A. G. Danelyan, Yu. P. Machekhin, D. I. Gharibashvili, I. R. Lomidze, S. A. Mkrtychyan, S. V. Shotashviuli, M. V. Lashauri .....	139-154
About some novel nanosensors and nanosensory systems P. J. Kervalishvili, T. M. Berberashvili, L. A. Chakhvashvili .....	155-164
Applied aspects of the laser-interferometry – <i>in Russian</i> T. I. Pavliashvili, T. L. Kalabegishvili, V. G. Kvachadze .....	165-178
2011 Spring – Summer nanoforums in Minsk – <i>in Georgian</i> L. Chkhartishvili .....	179-184
17th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials – <i>in Georgian</i> O. Tsagareishvili .....	185-192
International Conference “Physical Methods of Investigation in Medicine” – <i>in Georgian</i> R. Chikovani .....	193-198

*This is the first paper of two, devoted to iron oxide and hydroxide minerals. It shows the main principles of the formation of nanosized minerals in the iron-carbon-water-oxygen systems. The next will be on receiving of iron-oxygen seed-structures on steel surface and usage iron oxide and hydroxide minerals and composites in studying medical biological systems.*

**Editor**

## **NANOSIZED IRON OXIDE AND HYDROXIDE MINERALS AS PRODUCTS OF THE PHASE FORMATION IN IRON-CARBON-WATER-OXYGEN SYSTEMS:**

### **1. Processes and mechanisms of the phase formation in the systems of iron-carbon galvanic coupling and steel electrode; Separating the mixtures of iron-oxygen structures**

**O. M. Lavrynenko**

National Academy of Sciences of Ukraine  
F. D. Ovcharenko Institute of Bio-Colloid Chemistry  
Kyiv, Ukraine  
alena-lavry@yandex.ru

**Accepted May 25, 2011**

### **1. Introduction**

The processes of forming ultradisperse (nanosized) iron oxide and hydroxide minerals of different crystallographic modifications on iron or steel surface are realized, for example, by creating permeable reactive barriers (PRB-technologies) [1]. On the steel surface the structures of Fe(II)-Fe(III) layered double hydroxides (Green Rust) are formed by anoxic condition. These structures are strong oxidants and they can reduce the rows of species (Cr(VI), U(VI), Tc(IV), As(V), As(III) and heavy metals) to less mobile and less active forms. The other aspect of forming iron-oxygen structures on the steel surface is corrosion processes under oxidation and anoxic conditions [2]. Simultaneously the interest grows in new more simple and far more reliable methods of the preparation of nanosized iron oxide and hydroxide with determinate physicochemical, colloidal-chemical, biological properties that can be used as a starting material for production of the rows of functional materials for industrial [3] and biomedical [4] application.

Ferromagnetic nanoparticles are used in biology and medicine as a special carrier for vector medications delivery into magnetic field [4], for creating controlled hyperthermia areas [5], for diagnostics of oncological diseases and target therapy [6-8], for development of biosensors [9] and separation of biological objects [10]. From the whole spectrum of iron-oxygen structures the nanosized iron oxides – magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  [11] and maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [12] or some spinel ferrites, particularly, cobalt spinel ferrite [13] are most often used. The structure of ferrihydrite which corresponds to biogenic minerals and inter alia includes the core

of ferritin attracts a particular interest [14]. At the same time, the structures of core&shell with a ferromagnetic core and a precious metal shell are of big interest for biology and medicine [12, 15, 16].

The nanosized iron oxides and hydroxides are produced by a great number of different methods [17], but the most immediate analog of the  $\text{St3-Fe}^0\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$  system is the process of an electrochemical phase formation. Two varieties of electrochemical synthesis are used for creating iron-oxide structures of different crystallographic modifications: there are systems with iron (steel) electrode contacting with water solutions [18] and systems with inert (gold, platinum) electrodes contacting with ferric or ferrous containing electrolytes [19]. In both cases the process of the phase formation is carried out by the supply of potential. In our system the formation of phases is carried out without supplying potential, and here the corrosion process occurs. The specificity of using such system stands in connection of the physicochemical parameters of the process with the phase composition.

The most important factors influencing the process flow of the iron oxide and hydroxide mineral formation are:

- the contact duration of steel or galvanic pair with dispersion medium;
- the pH values of dispersion medium;
- the temperature of the process carrying out;
- the entrance of oxidant into the system;
- the availability of ferric or ferrous iron in the dispersion medium;
- the availability of other cations;
- the anion composition of the dispersion medium.

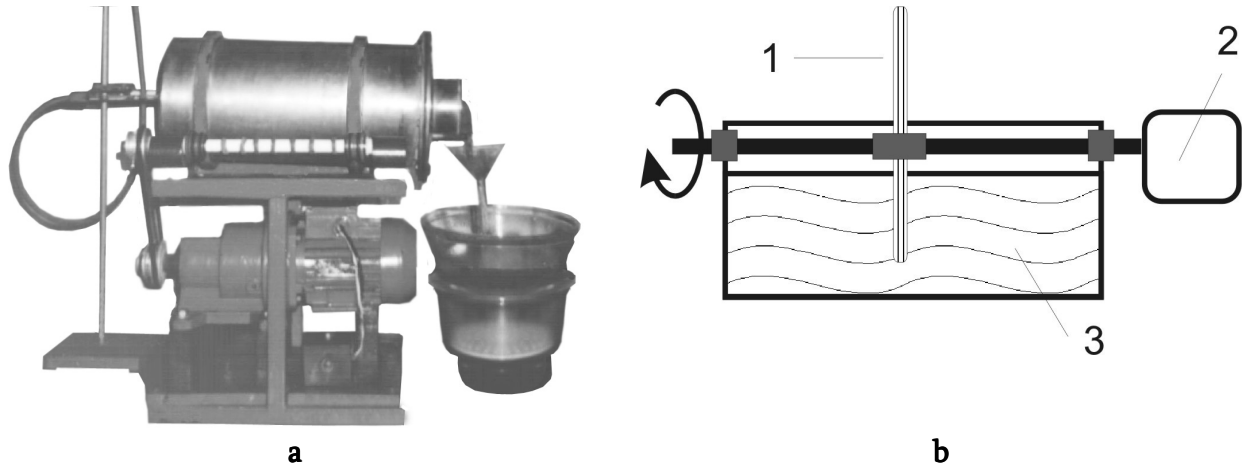
So, the importance of this problem is connected with the search of new methods for production of nanosized particles with ferri- and paramagnetic properties and possibility for using iron (steel) carbon – oxygen – water systems for receiving the structures of different crystallographic modification with different properties. The purpose of the review is to describe the specificity of the processes of forming ultradisperse (nanosized) iron oxide and hydroxide minerals in the  $\text{St3-Fe}^0\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$  systems and receiving the rows of structures in such systems for practical application.

## 2. The description of the $\text{St3-Fe}^0\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ systems and investigation methods

The processes of forming iron oxide and iron hydroxide minerals were carried out in the systems of two types. The first is galvanocoagulator (**Figure 1a**) – a drum-camera filled with the compound of iron scrap and carbon (coke) by mass ratio 4:1 rotating with velocity 2 turns / min and functioning in running mode. The other is the system of a rotating steel disk-shaped electrode contacting with air oxygen and water dispersion medium (**Figure 1b**).

As the source of ferric and ferrous iron we choose the finished steel (St3), which chemical composition contains, %: C 0.14 – 0.22, Si 0.05 – 0.15, Mn 0.40 – 0.65, Cr 0.30, Ni 0.30, P 0.04, S 0.05, and N 0.01. By its phase composition, St3 is an iron – carbon alloy containing the phases of ferrite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ , graphite C and cementite  $(\text{Fe, Ni, Co})_3\text{C}$ . The presence of three components produces a large number of micro galvanic couplings such as ferrite – graphite and ferrite – cementite. The ferrite particles play the role of anodes; graphite and cementite particles, correspondingly, are cathodes. The differences in the value of standard electrode potentials of

semielements lead to electrochemical red-ox reactions in the system. As it is shown in our investigation [20, 21], the doped elements of steel such as Si, Mn, Cr, Ni, Cu, S, and P do not participate in the processes of the phase formation: their concentration in the dispersion medium is very low. No other structures, except for iron oxides and hydroxides, are formed on the surface of a steel electrode.



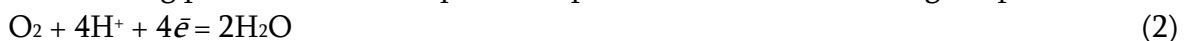
**Figure 1.** The  $\text{St3-Fe}^0\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$  systems of **a** – galvanocoagulator, **b** – disk electrode:  
1 – steel electrode, 2 – geared engine, 3 – cell with water solution.

The process of the iron oxide particle formation on the surface of a steel electrode is based on a space-devised reaction of anodic dissolution of the iron component (ferrite-phase) with the addition of ferrous iron into the dispersion medium and depolarization of oxygen on cathode semielements (graphite or cementite phases).

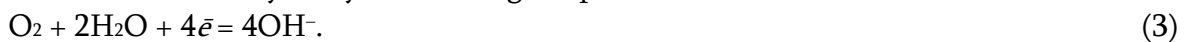
In general, the electrode reaction is the following [22]:



Depending on the pH value of the dispersion medium the cathode process can take place either with binding protons from the aqueous dispersion medium at the range of pH 2 – 6:



or with the formation of hydroxyl at the range of pH 6 – 10:



The corrosion potential for  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$  system amounts to  $-0.44\text{ V}$ ; addition of carbon semielement into the system leads to shifting the compromise potential of galvanic coupling to  $-0.24\text{ V}$  [22].

The rotation of the drum-camera and disk electrode leads to entering oxidant (air) on electrode surfaces and oxidizing ferrous iron to ferric iron. Receiving hydroxyl on cathodes results in hydrolysis and formation of hydroxide phases. Thereby, the species of ferric and ferrous iron, their aqueous hydroxocomplexes, hydroxyl, oxygen and water are simultaneously present in the reaction area. Their interaction leads to the formation of nanosized initial iron-oxygen structures such as  $\text{Fe(II)-Fe(III)}$  LDH (protepidocrocite, Green Rust) or ferrihydrite.

As dispersion media we used distilled water and water solutions of salts of different metals such as  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Mn(VII)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Pt(IV)}$ , and  $\text{Pd(II)}$  with concentrations from 0.5 to 1000.0 for ferric and ferrous, zinc, nickel, and cuprum and with concentrations from 0.5 to 10  $\text{mg/dm}^3$  for argentums, aurum, platinum, and

palladium solutions. The range of the pH values for all solution was chosen from 1.5 to 11.5. The temperature of the phase formation was chosen in the range from 3 to 70 °C.

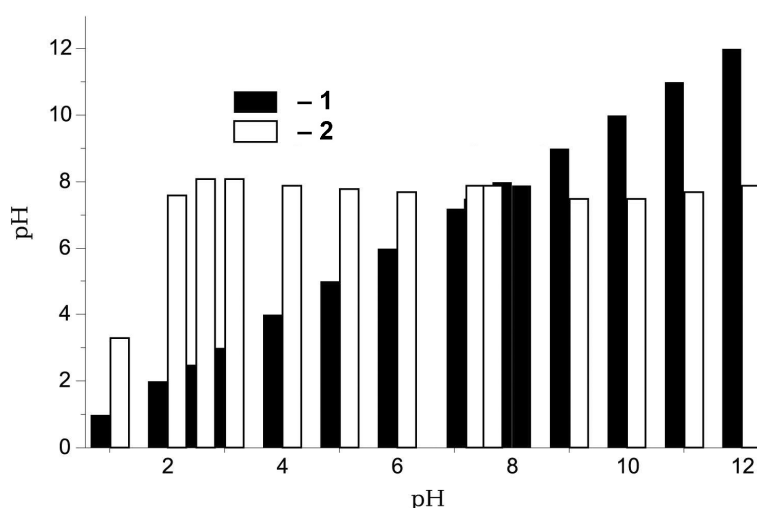
The reproducibility of results was provided by our method of steel semielements processing and their activation with the further flushing out of the system [23, 24].

As the main methods of investigating the X-ray diffraction including *in situ*, thermogravimetric analysis (TGA), energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, transmission (TEM) and scanning (SEM) electron microscopy, chemical analysis of solutions were chosen.

### 3. The prehistory of investigating the formation of iron–oxygen structures in the iron–carbon galvanic coupling system

The galvanocoagulation was developed [25] and proposed for deactivation of waste liquids in electroplating industry. The majority of the articles published during 20-25 years were engineering treatment for solving ecological problems of certain enterprises [26, 27]. The principle of the galvanocoagulation process consists of the formation of sorption active iron – oxygen species in galvanic coupling system that are able to bond soluble compounds into slightly soluble iron-containing structures. But many aspects of the process, for example, the mechanisms of bonding the species and phase formation, the role of galvanic coupling in the galvanocoagulation process were not shown.

At an early stage of our investigation the main attention was given to modelling of the galvanocoagulation process for bonding heavy metal cations to partially soluble structures of iron oxides and zinc, nickel, and cuprum containing spinel ferrites. The influence of some parameters such as chemical composition and pH values of the dispersion medium, the presence of oxidant, the contact duration of the modelling solutions with galvanic coupling on the effectiveness of cleaning-up the dispersion medium was described. But the role of nanosized initial particles was not understood. Their influence on the phase formation was indicated only indirectly.



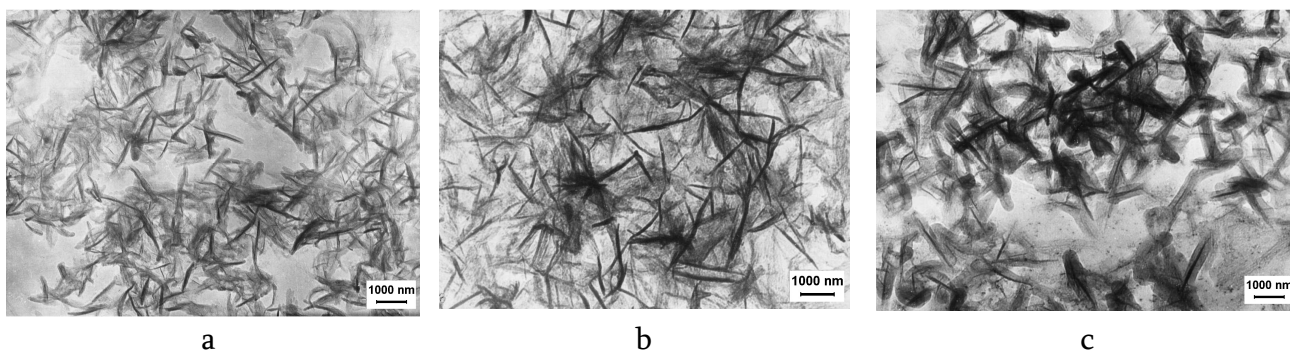
**Figure 2.** The effect of neutralization water solutions when they contact with galvanic coupling system: 1 – pH values of initial solution, 2 – pH values after treatment.

During the investigation the unique ability of the steel – carbon system to changing the pH value in a wide initial range from 2.5 to 11.5 was found. In the finishing solution the pH

values are usually in the narrow range from 6.5 to 8.0 (**Figure 2**) and this is connected with electrochemical reactions that take place on cathode semielements (reactions (2) and (3)) [23, 28]. The phase composition and type of structures depend on the contact duration of galvanic coupling Fe–C system with water medium or the velocity of the liquid flow through the rotating drum-type chamber of the galvanocoagulator. So, the low velocity of the flow leads to the formation of preferably the condensation-crystallization structures such as magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  or spinel-type ferrite. In contrast, the high rate of the flow assists the formation of the structures of the mainly coagulation type, particularly X-ray amorphous iron hydroxides and oxyhydroxides such as lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ , goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ . As a rule, galvanocoagulation products are polyphasic systems containing the mixture of different iron – oxygen structures of different polymorphic modifications [23, 28]. After the preliminary stage of processing the system, the phase composition is stable under specified conditions.

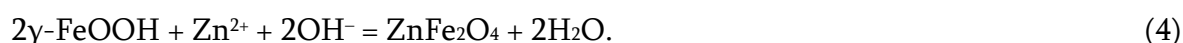
The addition of the 3d-metal salts into the dispersion medium increases the composition of the iron – oxide structures. We used zinc, nickel, and cuprum salts of a different anionic composition for investigating the specific character of their removal from the water dispersion medium. The results show the formation of the respective spinel-type ferrites:  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , and their oxides [29] together with iron oxides and hydroxides. Such structures are slightly soluble products and can effectively bond the metal-ions. This property of the system is used in the practice of cleaning water electrolyte solutions [30].

Some important questions appear while using the galvanocoagulation system, firstly, the determinative parameters of carrying out the process, secondly, the mechanisms of the phase formation, thirdly, the possibility of running and controlling the process. To answer this question we proposed to use the model systems.



**Figure 3.** TEM images of the phase transforming lepidocrocite to spinel ferrite:  
**a** – lepidocrocite, **b** – coagulation of lepidocrocite, **c** – formation of spinel ferrite particles.

The model system with zinc solution was studied in the most detail. In our investigation we obtain the functional connections of the phase composition with concentration of zinc ions in the dispersion medium, pH values of the solutions and the flow velocity of the solution through the galvanic coupling system [30–32]. The result shows the main mechanism of bonding zinc ions into the spinel ferrite phase through the interaction of iron oxyhydroxide with zinc-cations and forming the zinc spinel ferrite phase through the polycondensation reaction



**Figure 3** shows the TEM images of polycondensation process of transforming lepidocrocite to spinel ferrite.



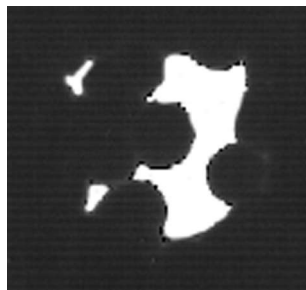
**Table 1.** The results of the galvanocoagulation treatment of the modeling solutions.

Chemical composition of dispersion medium	Extraction Ability of cations	Corrosive processes	Ability of anion extraction	Iron–oxygen phase composition	Metal-containing phase composition	Phases-inclusions	Phase-collectors
ZnCl <sub>2</sub>	At $C_{Zn(II)} < 100 \text{ mg / dm}^3$ zinc ions are fully bond from the dispersion medium; At $C_{Zn(II)} = 200 \text{ mg / dm}^3$ the efficiency of the process decreases and at the $C_{Zn(II)} = 300 \text{ mg / dm}^3$ the system ceases to bond Zn(II) in the spinel ferrite	The activation of the anodic dissolution of iron component with the simultaneous passivation of the cathode process	At $C_{Zn(II)} = 100 \text{ mg / dm}^3$ the content of $\text{Cl}^- = 1 \text{ mg / dm}^3$ ; At $\text{Cl}^- = 325.4 \text{ mg / dm}^3$ its concentration decreases by 4 times	goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ , lepidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ , akaganeite $\beta\text{-FeOOH}$ , hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , magnetite $\text{FeFe}_2\text{O}_4$	$\text{ZnFe}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnO}$ , $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$ , $\text{ZnCl}_2$ , $4\text{Zn(OH)}_2$	$\beta\text{-ZnCl}_2$ , $\gamma\text{-ZnCl}_2$ , $\text{FeCl}_3$ , $\text{FeCl}_3$ , $n\text{H}_2\text{O}$	magnetite $\text{FeFe}_2\text{O}_4$
$\text{Zn(NO}_3)_2$	At the $C_{Zn(II)} < 100 \text{ mg / dm}^3$ zinc ions are remove from the dispersion medium; At $C_{Zn(II)} = 200 \text{ mg / dm}^3$ the efficiency of the process decreases by 60 % and at the $C_{Zn(II)} = 300 \text{ mg / dm}^3$ the system loses its efficiency	Corrosive processes are usually observed at the $C_{Zn(II)} > 100 \text{ mg / dm}^3$ and the pH value 3	The $\text{NO}_3^-$ extraction at the $C_{Zn(II)} = 100 \text{ mg / dm}^3$ takes place by 50 – 80 % and $\text{Cl}^-$ , which enter the system by addition of the HCl for getting of pH 3 – 6, are not extracted at all; The particular ion competition is indicated; The content of $\text{NO}_3^-$ decreases by 10 times under all conditions in the systems in which the pH correction is made by the $\text{HNO}_3$ solution	$\alpha\text{-FeOOH}$ , $\beta\text{-FeOOH}$ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ; The peculiarity of this system is the absence of the lepidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ phase	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ ( $k = 4, 6, 8$ ). In the absence of $\text{Cl}^-$ takes place: $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2\text{Zn(OH)}_2$	$\alpha\text{-FeOOH}$
$\text{ZnSO}_4$	At $C_{Zn(II)} = 100 \text{ mg / dm}^3$ the Zn(II) extraction takes place on 40 % and at $C_{Zn(II)} > 100 \text{ mg / dm}^3$ results show the losses in the system efficiency; In the absence of the $\text{Cl}^-$ the extraction of Zn(II) does not occur	In acidic solutions the corrosive processes activate leading to the accumulation up to 43.5 mg / dm <sup>3</sup> of ferrous iron in the final solutions	The extraction of the $\text{SO}_4^{2-}$ occurs worst of all in acidic medium; In the rest cases the ability to extract $\text{SO}_4^{2-}$ makes up 80 – 90 %; The $\text{Cl}^-$ extraction happens completely that gives the ground to consider it primary one; In the absence of $\text{Cl}^-$ , the $\text{SO}_4^{2-}$ content with the initial pH 6 practically is not changed and at the initial pH 3 it decreases by 30 %	$\alpha\text{-FeOOH}$ , $\beta\text{-FeOOH}$ , $\gamma\text{-FeOOH}$ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{FeFe}_2\text{O}_4$	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , $\text{ZnO}$ , $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$ , $\text{ZnCl}_2$ , $4\text{Zn(OH)}_2$	$6\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	were not established
NiCl <sub>2</sub>	At the $C_{Ni(II)} = 100 \text{ mg / dm}^3$ the final concentrations are within the limits of 7 – 10 mg / dm <sup>3</sup> (excluding the samples received at the initial values of pH 3 when the final $C_{Ni(II)}$ reach 12 mg / dm <sup>3</sup> ); The efficiency of the galvanocoagulator noticeably decreases and the system loses its efficiency with the growth of $C_{Ni(II)} = 200 \text{ mg / dm}^3$	The activation of the corrosive processes does not take place and the iron ion final concentration does not exceed 0.3 mg / dm <sup>3</sup>	The final chlorine ion concentration does not exceed 0.3 mg / dm <sup>3</sup>	$\alpha\text{-FeOOH}$ , $\beta\text{-FeOOH}$ , $\gamma\text{-FeOOH}$ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{FeFe}_2\text{O}_4$	$\text{NiOOH}$ , $\text{Ni(OH)}_2$ , $\text{NiO}$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{NiCl}_2$ , $\text{FeCl}_2$ , $\text{FeCl}_3$ , $\text{FeCl}_3$ , $k\text{H}_2\text{O}$ ( $k = 2, 6$ ), $2\text{FeCl}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ( $y = 5, 7$ ), $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $x = 2, 4$ )	$\gamma\text{-FeOOH}$ , $\alpha\text{-FeOOH}$ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

NiSO <sub>4</sub>	The ability of the nickel ion extraction is on the same level and reaches 14 – 19 mg / dm <sup>3</sup> in the final solutions at the initial nickel ion concentration 100 mg / dm <sup>3</sup>	The presence of the nickel sulfate anion promotes active dissolution of iron and its accumulation in the final solutions up to 56 mg / dm <sup>3</sup>	The extraction of SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> depends on the galvanocoagulation conditions: the most favorable conditions are determined at the initial pH 6; Chlorine ions are bonded before trace concentrations under all conditions and only at the flow velocity 250 ml / min their concentration is within the limits of 4.0 – 4.4 mg / dm <sup>3</sup>	α-FeOOH, β-FeOOH, γ-FeOOH, α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiOOH, (FeNi)OOH, Ni(OH) <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> , NiO, NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub> · nH <sub>2</sub> O (n=1,2,4,7), FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O, Fe <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> · 15H <sub>2</sub> O; 2Fe(OH)SO <sub>4</sub> , 2Fe(OH)SO <sub>4</sub> · mH <sub>2</sub> O, NiCl(OH) <sub>2</sub> , NiCl(OH) <sub>3</sub>	were not determined
NiNO <sub>3</sub>	The extraction of Ni(II) less depends on the galvanocoagulation run conditions; The final concentrations were determined at all flow velocities and pH values in the 5 – 17 mg / dm <sup>3</sup> interval	The concentration of ferrous iron in the final solutions was noted only for the flow velocity 250 ml / min at the initial value of pH 3	The extraction of nitrate ions does not depend on the galvanocoagulation run conditions; The final NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> concentrations are in the 21 – 89 mg / dm <sup>3</sup> range	α-FeOOH, β-FeOOH, γ-FeOOH, α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiOOH, (FeNi)OOH, Ni(OH) <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> , NiO, NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · kH <sub>2</sub> O (k = 4, 6), Ni <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O, Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub>	were not determined
CuCl <sub>2</sub>	The final copper ion concentration does not exceed 0.5 mg / dm <sup>3</sup> excluding the samples received at the flow velocity 250 ml / min and the initial value of pH 3	Corrosive processes are activated and the final iron ion concentrations reach 46 mg / dm <sup>3</sup>	The extraction of chlorine ions occurs best of all at the initial values of pH 6 and on increasing the initial pH value up to 8 the final chlorine ion concentration grows at low flow velocities	α-FeOOH, β-FeOOH, γ-FeOOH, α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CuFeO <sub>2</sub> , CuO, Cu <sub>2</sub> O	were not determined	were not determined
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	The final concentrations of the copper ions grow under the conditions of 250 ml / min flow velocity while increasing the pH values from 3 to 8 within the range at 1.2 – 20 mg / dm <sup>3</sup> ; At the flow velocity lower than 80 ml / min the final C <sub>Cu(II)</sub> are within the maximum permissible concentration limit	The activation of the corrosive processes does not take place	The extraction of nitrate ions occurs before the concentration 70 mg / dm <sup>3</sup> and the extraction of chlorine ions takes place before the concentration 4 mg / dm <sup>3</sup>	α-FeOOH, β-FeOOH, γ-FeOOH, α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CuFeO <sub>2</sub> , CuO, Cu <sub>2</sub> O	were not determined	were not determined
NiSO <sub>4</sub>	The extraction of copper ions occurs before the concentrations 0.01 – 0.7 mg / dm <sup>3</sup>	The decrease in the pH values up to 3 results in the corrosive process activation and as a result the iron ions accumulate up to 15 mg / dm <sup>3</sup> in the final solutions	The extraction of chlorine anions occurs completely; The extraction of SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> occurs worse than in nickel-contained system.	α-FeOOH, β-FeOOH, γ-FeOOH, α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CuFeO <sub>2</sub> , CuO, Cu <sub>2</sub> O, CuO·Cu <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> ; CuSO <sub>4</sub> · zH <sub>2</sub> O (z = 3, 5); CuSO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> , Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) (OH) <sub>4</sub> , Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O, Cu <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> · 2H <sub>2</sub> O; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O, Fe(OH) (SO <sub>4</sub> ) <sub>y</sub> H <sub>2</sub> O (y = 2, 5)	were not determined



As another important parameter for bonding zinc-ions from the solution to zinc spinel ferrite, the anion composition of the dispersion medium was shown [33, 34]. The phase bonding of anions being soluble compounds cannot exist independently in aqueous medium that results in the supposition about their formation as phase inclusions. The mechanisms of forming such inclusions in iron – oxygen structures are associated with the solution occlusion in the cavity of newly formed iron oxyhydroxides ( $\alpha$ -FeOOH and  $\gamma$ -FeOOH) and in the reaction of polycondensation which leads to iron chlorides, sulfates, and nitrates and heavy metals precipitation inside the closed cavities of iron oxide and zinc ferrite phases (**Figure 4**).



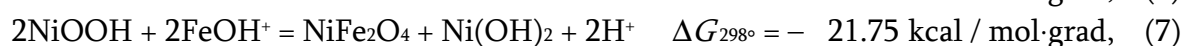
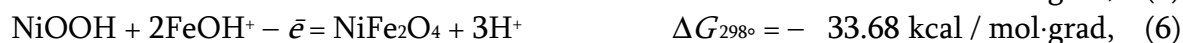
**Figure 4.** The cavity was formed in the iron–oxide structure.

So, chlorine ions promote the iron ionization and, thus, the iron oxide and hydroxide production in the system. The nitrate and sulfate ions, vice versa, counteract the iron dissolution forming low-soluble phases of zinc and iron on the iron surface. The optimal mode for carrying out the process of galvanocoagulation was found. The result of the investigation of the phase formation process in galvanocoagulator with the capacity of the drum camera 12.5 dm<sup>3</sup> by extraction of zinc-ions from solutions ( $C_{Zn(II)} = 10 - 300$  mg / dm<sup>3</sup>) is shown in **Table 1**.

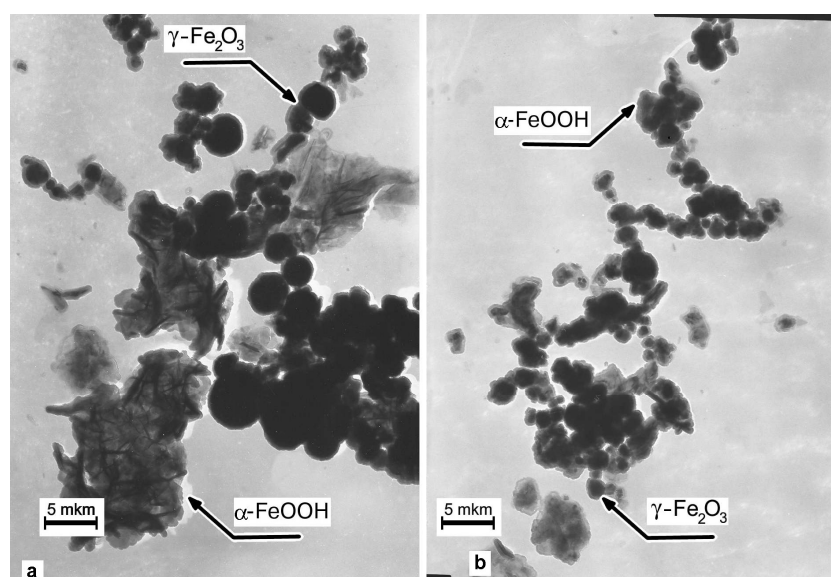
The process specificity of forming iron–oxygen structures in presence of nickel and cuprum ions was shown in Table [35, 36]. The main difference lies in the possibility to partial reduction of copper on steel surface and formation of the numerous phases of complicated salts, oxides and hydroxides in the solution. There was shown the role of anion compounds on the phase composition and the quantity of disperse structures was shown in [37].

The theory of the galvanocoagulation processes was generalized in [20, 38, 39]. The principle of the formation of ultradisperse iron oxides and oxyhydroxides by galvanocoagulation was described in [20]. The principles of forming the ultradispersed iron–oxygen structures when iron–carbon galvanic coupling contacts with the water disperse medium were investigated. The action mechanism of iron–carbon galvanic coupling, the conditions of a stationary state of galvanocoagulation system, the influence of chemical composition and pH meaning of the disperse medium on the phase structure of oxyhydroxides and ferric oxides were shown. The availability of the iron–oxygen structures of the given crystallographic modifications in the systems on basic iron and carbon was considered. The influence of the chemical composition of the dispersion medium and physicochemical parameters for carrying out the process on the phase composition was shown in [38]. The analysis of colloid-chemical mechanisms of the phase formation and thermodynamics of forming low-temperature spinel ferrites depending on the metal species condition in the solution was conducted in [39]. The analysis of Gibbs free energy of the reactions of the formation spinel ferrites in water dispersion medium shows the

most probable species as lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH, hydroxocomplexes  $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{ZnOH}^+$  and complicated oxyhydroxides  $\text{NiOOH}$  and  $\text{CuOOH}$  which are involved in the process of the phase formation. Existence of these species in quite narrow range of pH 6.5 – 8.0 shows the area of the formation spinel ferrites is near electrode space:



The efficiency of galvanocoagulation for industrial solutions such as worked-out pickling solutions and electrolytes was studied [40-42]. The technological schemes for waste processing of chemical nickelling [43] and treatment of cooper containing in jewelry production waste [44] were created and introduced. The technology includes electrochemical reducing the main metal (nickel or copper), cementation process for getting precipitated copper, treatment the solution for galvanocoagulation and drying the precipitates.



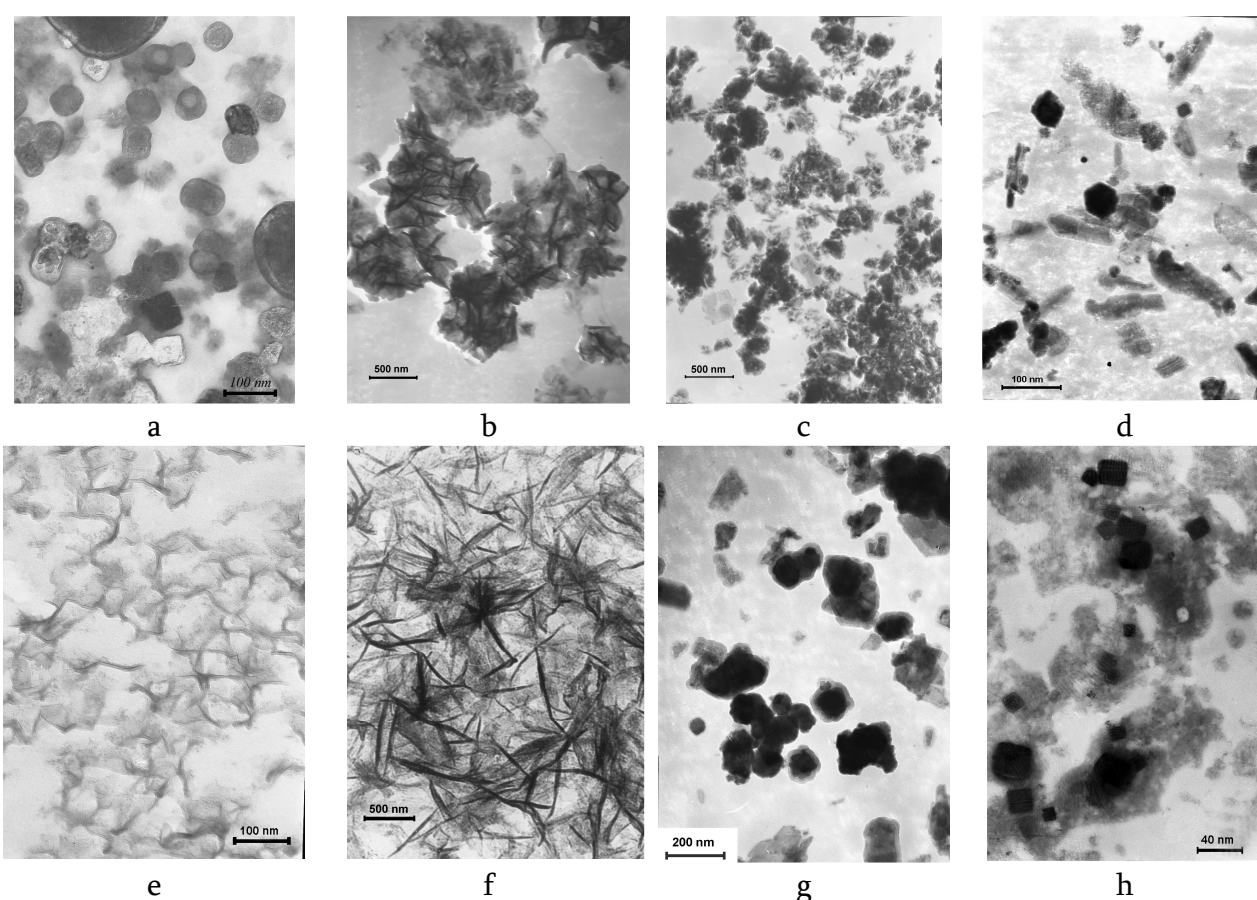
**Figure 5.** The particles were separated from galvanocoagulation precipitates in riser flow:  
**a** – the products from the second camera; **b** – the products from the third camera.

The mixtures of iron oxides and hydroxides were separated by the method based on the traditional production separating method which is used for iron oxide minerals, such as separation in riser flow or magnetic separation [45]. **Figure 5** shows the products of separation. Such precipitates can be used as starting material for industrial production [46, 47].

#### 4. The investigation of forming ultradisperse (nanosized) iron–oxygen structures in $\text{St3-C-H}_2\text{O-O}_2$ and $\text{St3-H}_2\text{O-O}_2$ systems depending on physicochemical parameters of the process

The first investigation of the processes of phase forming iron–oxygen structures were presented in [48, 49]. There was shown the layered structure of iron oxides and hydroxides

formed on steel surface and the difference of phase composition in every layer was explained. As it was discovered, structures of condensation-crystallization type ( $\text{FeO}$ ,  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ) are dominant in the surface layer, structures of coagulation type ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$ ) are present on outer layer contacting water solution and structures of the mixed type ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) compose the intermediate layer. The role of galvanic coupling lies in the activation of cathode process with increasing hydroxyl quantity in the near electrode area. Its interaction with ferrous and ferric iron leads to forming predominately iron–oxygen structures of the coagulation type. In such condition iron oxides, oxyhydroxides and spinel ferrites can be simply removed from electrode surface and produce continuity of the phase formation in the galvanocoagulation system. In contrast, the absence of carbon semielement leads to forming mostly condensation-crystallization type structures on steel surface which remain on the surface and immunize anodic reaction.



**Figure 6.** The structures were formed in the  $\text{St3-Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  systems:  
**a** – ferrihydrite  $5\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , **b** – goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ , **c** – hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  
**d** – magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ , **e** –  $\text{Fe(II)-Fe(III)}$  LDH, **f** – lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  
**g** – maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , **h** – cuprum spinel ferrite.

For studying the mechanisms of nucleation and developing the iron–oxygen structures in  $\text{St3-Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  systems the rotating disk electrode (**Figure 1b**) was used. The first investigation permitted to separate out three areas of the phase formation: straight on the steel surface, in the near electrode layer (diffusion area) and in the solution [50]. The difference resides in oxidizing condition. So, on the steel surface the fast oxidation of ferrous iron takes place and the structures particularly ferrihydrite are formed. In contrast, the low oxidation in

the near electrode space brings to forming Fe(II)–Fe(III) LDH. These structures are spring developing iron oxyhydroxides of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -morphological rows, respectively. As usual the further phase transformation goes in corresponding rows: ferrihydrite  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ , hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  or magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  and Fe(II)–Fe(III) LDH, lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ , maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  or magnetite [51]. **Figure 6** shows the morphological rows of the structures which were formed in the steel electrode system. The difference of the initial iron-oxygen structures was shown in [52].

Processes of aggregation and sedimentation of particles connect with their electrokinetic potential and chemical composition of the dispersion medium. To investigate the electrokinetic properties [28, 51] of the  $\alpha\text{-FeOOH}$  particles obtained in the electrolyte solutions of a different composition the measurement of their electrokinetic potential depending on the solution chemical composition and concentration and time of the particle contact with electrolyte solution was carried out. The electrophoretic mobility was determined by the electrophoresis method. The calculation of the electrokinetic potential was performed without the polarization account using Smoloukhovsky formula [53]. It was determined that the initial particles obtained on the surface of the iron semielement in distilled water had  $\zeta$ -potential =  $-12$  mV. After 24 hours their charge value decreased up to  $-7$  mV, further it remained constant. Such  $\zeta$ -potential change is associated with the transformation of the particle itself and its transformation in more stable structures ( $\gamma\text{-FeOOH}$  or  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). The goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$  particles were received in the electrolyte solutions bearing the  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  then they recharge and as a result they acquired the positive charge. In chrome-bearing solutions the particle recharge did not take place and the particle  $\zeta$ -potential decreased to  $-26$  mV. For zinc-bearing systems, the direct correlation dependence between the particle positive charge value and the final electrolyte concentration or the particle contact duration with the solution was traced. For cuprum-containing system, such dependence was also traced. So, at the  $C_{\text{Cu(II)}} = 50$  mg / dm<sup>3</sup> particles have  $\zeta$ -potential  $+5$  mV and at  $C_{\text{Cu(II)}} = 250$  mg / dm<sup>3</sup> have  $\zeta$ -potential  $+7$  mV. The investigation of the electrokinetic potential versus the duration of the contact with the solution was not fulfilled that is connected with rapid copper ion removal from electrolyte.

The influence of the pH value on the phase composition of iron–oxygen structures formed in the steel electrode system was studied in [54]. Five ranges of pH value with different ferrous and ferric species were shown. At pH  $\sim 1.5$  in the system exists 50 % of hydroxocomplexes  $\text{FeOH}^{2+}$  and  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  exist; at pH  $> 2.5$  in water solution polymerization of ferric complexes with forming dimmers  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  and  $\text{Fe}_2(\text{OH})_5^+$  and further formation of complicated poly-nuclear complexes take place; at pH  $> 4.1$  ferric iron melts to  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Hydrolysis ferrous iron starts at pH value  $> 6.5$  with mononuclear complex  $\text{FeOH}^+$  formation and finishes at pH  $> 9.7$  with  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  precipitating. So, in the article [54] the phase composition in every condition was shown.

The next parameter of the phase formation was the temperature of the process carrying out. The main interest was attracted to thermodynamics of forming Fe(II)–Fe(III) LDH (protolpidocrocites) from different “green complexes” [55]. The presence Fe(II)–Fe(III) LDH and lepidocrocite of only at  $10$  °C, lepidocrocite and goethite at the range of  $20 - 40$  °C and magnetite at the range of  $50 - 70$  °C were shown in the system as initial structures [55].

The influence of iron oxidation level in the dispersion medium on the process of arising and forming nano- and micro-sized iron–oxygen structures in  $\text{St3-H}_2\text{O-O}_2$  and  $\text{St3-C-H}_2\text{O-O}_2$  systems was investigated in [56, 57]. It was shown, that the process of ferrihydrite and



protolpidocrocite arising on the steel surface was caused by contact of the surface with the dispersion medium containing any form of iron. The mechanisms of the reaction forming the iron–oxygen structures which belong to  $\alpha$ - and  $\gamma$ -morphological rows are depend on a chemical composition of the dispersion medium were found. The influence of ferrous and ferric iron on the phase composition of the precipitates in the galvanocoagulation process [58] and when they are formed in the system of steel electrodes [59, 60] was studied. In the main case, addition of ferric iron into the system leads to forming the structures of morphological  $\alpha$ -row – goethite  $\alpha$ -FeOOH, hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and magnetite FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; with the presence of ferrous iron the structures of  $\gamma$ -row – lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH, maghemite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or magnetite FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> develop in the system.

The investigation of the influence of cation composition in the dispersion medium on the phase composition of ultradisperse precipitates took place in [29]. The mechanism of bonding heavy metal cations depends on their values and the electrode potentials as to iron. Zinc was chosen as the metal being more electronegative in the voltage row as compared with iron. The process of the ultradisperse iron–oxygen structures creation begins from the formation of lepidocrocite semiamorphous phase on the steel surface. Further, the build-up of the iron oxide and hydroxide layers and the formation of the zinc spinel ferrite that bears the main load on this cation bonding occur on the steel surface.

Nickel and copper were chosen as metals being more electropositive in the voltage row as compared with iron. In such systems the metal reduction on the steel surface and ion entering the solution become the dominant processes. Thus, about 80 % of nickel and copper cations are separated from the solution and, further, the formation of the iron–oxygen structures and ferrite phase layers of the corresponding metals takes place. It is noted that the anion role is insignificant and the metal bonding for the systems containing chloride, nitrate, and sulfate ions runs approximately on the same level. Thus, the cation nature determines the run of the galvanocoagulation phase-forming process during the separation of heavy metal ions: for electronegative as to iron metals the dominant process is the ferrite formation and for electropositive metals the red-ox reaction is in the base of cation bonding with the ion separation in the form of metallic phase. The difference of the extracting mechanisms of copper from water solution in galvanocoagulator by limited oxidation, in steel electrode system by free oxidation and in reactor column by lack of oxidant was shown in [61]. Depending on oxidant quantity copper bonding take place through spinel ferrite formation, copper reduction or through two stages – copper reduction on an electrode surface and then – formation of iron oxides and spinel ferrite on the layer of reduced copper and its oxidation to copper oxides. The example of the other behavior of the steel electrode system was shown in [62]. An independent formation of iron-oxygen structures and manganese oxides and hydroxides take place when steel surface contacts with KMnO<sub>4</sub> solution. Any mix species containing iron and manganese was not found under such condition.

## 5. Conclusion

1. The principle of forming iron–oxygen structures in the system of iron (steel) – carbon (coke) galvanic coupling is based on a space-devised reaction of anodic dissolution of iron

component (ferrite-phase) with the addition of ferrous iron in dispersion medium and depolarization of oxygen on cathode semielements (graphite or cementite phases).

2. Depending on the pH value of dispersion medium, contacting with the surface of steel electrode, the processes of hydrolysis, formation of ferric or ferrous hydroxide complexes occur in the system. These species are able to interact with each other, dissolved oxygen and protons. As a result the ultra disperse iron oxide minerals of different crystallographic modifications such as: ferrihydrite  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ , hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Fe(II)–Fe(III) LDH, lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ , maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  appear and develop on the steel surface.

3. The most important parameters of the phase formation in the  $\text{St3} - \text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$  systems are the chemical composition and pH value of dispersion medium, presence of oxidant and temperature of the process carrying out.

4. The mechanism of cations bonding from solutions depends on values of their electrode potentials as to iron. Presence of 3d-metal cations in dispersion medium leads to formation of assorted spine ferrites as in case of zinc, or redaction cooper on the electrode surface and then – formation of iron oxides and spinel ferrite on the layer of reduced copper or formation of the independent rows of iron–oxygen structures and manganese oxides and hydroxides.

## References

1. F.-G. Simon, T. Meggyes. Land Contamination & Reclamation. 2000, **8**, 103.
2. S.-K. Kwon, Sh. Suzuki, M. Saito, Y. Waseda. Corros. Sci. 2006, **48**, 3675.
3. М. Д. Глинчук, А. В. Рагуля. Наноферроики. 2010, Киев: Наукова думка.
4. A. K. Gupta, M. Gupta. Biomater. 2005, **26**, 3995.
5. G. F. Goya, E. Lima Jr, A. D. Arelaro, T. Torres, H. R. Rechenberg, L. Rossi, C. Marquina, M. R. Ibarra. IEEE Trans. Magn. 2008, **44**, 4444.
6. X. H. Peng, X.-M. Qian, H. Mao, A. Y. Wang, G. Z. Chen, S. Nie, D. M. Shin. Int. J. Nanomedicine. 2008, **3**, 311.
7. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson. J. Phys. D: Appl. Phys. 2003, **36**, R167.
8. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet. J. Mater. Chem. 2004, **14**, 2161.
9. A. S. Arbab, L. A. Bashaw, B. R. Miller, E. K. Jordan, B. K. Lewis, H. Kalish, J. A. Frank. Radiology, **229**, 838.
10. J. Bao, W. Chen, T. Liu, Y. Zhu, P. Jin, L. Wang, J. Liu, Y. Wei, Y. Li. J. Magn. & Magn. Mater. 2007, **311**, 26.
11. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet. J. Mater. Chem. 2004, **14**, 216.
12. S. Seino, T. Kinoshita, Y. Otome, K. Okitsu, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto. Chem. Lett. 2003, **32**, 690.
13. Г. А. Долинский, Е. Н. Лавриненко, И. Н. Тодор, Н. Ю. Лукьянова, В. А. Прокопенко, В. Ф. Чехун. Нанострукт. материаловед. 2010, **1**, 59.
14. F. Marken, D. Patel, C. E. Madden, R. C. Millward, S. Fletcher. New J. Chem. 2002, **26**, 259.

15. T. Kinoshita, S. Seino, Y. Mizukoshi, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto. *J. Magn. & Magn. Mater.* 2007, **311**, 255.
16. A. Uheida, M. Iglesias, C. Fontàs. *J. Colloid & Interface Sci.* 2006, **301**, 402.
17. И. П. Суздальев, Ю. В. Максимов, В. К. Имшенник, С. В. Новичихин, В. В. Матвеев, Е. А. Гулилин, А. Е. Чеканова, О. С. Петрова, Ю. Д. Третьяков. *Росс. нанотехнол.* 2007, **2**, 73.
18. L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin, A. Chaussé, J.-M. R. Génin. *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 1815.
19. S. Peulon, H. Antony, L. Legrand, A. Chausse. *Electrochem. Acta.* 2004, **49**, 2891.
20. О. М. Лавриненко. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*, 2007, **5**, 110.
21. O. M. Lavrynenko. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies.* 2008, **6**, 529.
22. В. В. Зозуля, Е. Н. Лавриненко, В. А. Прокопенко, Н. В. Перцов. *Укр. хім. журн.* 2000, **66**, 48.
23. Е. Н. Лавриненко, В. А. Прокопенко. В междунар. период. сб.: *Обработка дисперсных материалов и сред*, **9**. 1999, Одесса: НПО «ВОТУМ», 179.
24. Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня. В сб.: *Тези VIII міжнар. Науково-практичній конференції «Екологія, Людина, Суспільство»*. 2005, Київ: НТУ України «КПІ», 108.
25. В. А. Феофанов, Л. П. Жданович, Б. С. Луханин, В. Г. Вдовкин, В. И. Шаров, Э. А. Симкин. В сб. научн. тр. Инст. «Казмеханобр»: *Водооборот, очистка промышленных сточных вод и эксплуатация хвостохранилищ*, **26**. 1983, Алма-Ата, 79.
26. В. А. Феофанов, Л. П. Жданович, Б. С. Луханин, М. А. Милахина. В сб. научн. тр. Инст. «Казмеханобр»: *Разработка и внедрение бессточных систем водопользования и эксплуатация хвостохранилищ*, **27**. 1984, Алма-Ата, 44.
27. М. А. Глинкин, Н. М. Зинатулина, Т. Н. Гнездилова. *Экотехнологии и ресурсосбережение.* 1985, **1**, 60.
28. О. М. Лавриненко. *Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтакту залізо-вуглець (кокс) у водному середовищі (Автореф. дисс. на здобуття наукового ступеня к.х.н.)*. 2002, Київ: ІБКХ ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України.
29. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня. *Наукові вісті ОДУ*, 2005, **10**, 155.
30. V. A. Prokopenko, O. M. Lavrynenko. In: *Mater. 3rd Int. Conf. Carpathian Euroregion Ecology.* 2000, Miskolc–Tapolca, 33.
31. Е. Н. Лавриненко, В. А. Прокопенко, Н. В. Перцов. В междунар. период. сб.: *Обработка дисперсных материалов и сред*, **10**. 2000, Одесса: НПО «ВОТУМ», 159.
32. О. М. Лавриненко, В. А. Прокопенко, М. В. Перцов. *Укр. хім. журн.* 2001, **67**, 28.
33. В. А. Прокопенко, Н. В. Перцов, Е. Н. Лавриненко. В междунар. период. сб.: *Обработка дисперсных материалов и сред*, **11**. 2001, Одесса: НПО «ВОТУМ», 179.
34. Е. Н. Лавриненко, В. А. Прокопенко, Н. В. Перцов. В междунар. период. сб.: *Обработка дисперсных материалов и сред*, **11**. 2001, Одесса: НПО «ВОТУМ», 219.
35. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, Н. В. Перцов. В междунар. период. сб.: *Обработка дисперсных материалов и сред*, **12**. 2002, Одесса: НПО «ВОТУМ», 200.
36. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, М. В. Перцов. В междунар. период. сб.: *Обработка дисперсных материалов и сред*, **13**. 2003, Одесса: НПО «ВОТУМ», 126.
37. V. A. Prokopenko, O. M. Lavrynenko, N. V. Pertsov. In: *Mater. 4th Int. Conf. Carpathian Euroregion Ecology.* 2003, Miskolc–Tapolca, 353.

38. О. М. Лавриненко. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2007, **6**, 131.
39. О. М. Лавриненко. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2008, **3**, 119.
40. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, В. В. Зозуля, М. В. Перцов. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2003, **4**, 126.
41. Е. Н. Лавриненко, М. В. Перцов, В. А. Прокопенко. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2003, **5**, 112.
42. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко. Экотехнологии и ресурсосбережение. 2005, **4**, 24.
43. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, В. В. Зозуля. Процесс переработки рідких відходів виробництва хімічного нікелювання. Деклараційний патент на корисну модель – МПК (2006) C02F 1/46 – Бюл. № 8. – 15.08.2006.
44. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, В. В. Зозуля. Процесс переработки рідких відходів після вилучення благородних металів з крецов. Деклараційний патент на корисну модель – МПК (2006) C25C 1/00 – Бюл. № 5. – 15.05.2006.
45. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, А. А. Ващенко, Л. Г. Надел. Экотехнологии и ресурсосбережение. 2005, **6**, 36.
46. И. Г. Степанчикова, С. В. Макаров, В. А. Зайцев, А. С. Власов. В сб.: Очистка сточных вод и регенерация ценных компонентов. 1990, Москва: МХТИ им. Д. Менделеева, 45.
47. Ю. Л. Пирумян. Химия и технология воды. 1995, **17**, 134.
48. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, Н. В. Перцов. Коллоидный журнал. 2001, **63**, 505.
49. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, Н. В. Перцов. ДАН Украины. 2001, **5**, 140.
50. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2005, **3**, 511.
51. Е. Н. Лавриненко. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2007, **5** (Спецвып. 1), 141.
52. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2007, **5**, 489.
53. Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. Коллоидная химия. 2006, Москва: Высшая школа.
54. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня, С. Н. Буданкова. Нанострукт. материаловед. 2008, **1**, 59.
56. Е. Н. Лавриненко, В. А. Прокопенко, Н. И. Лебовка, С. В. Мамуня. Коллоидный журнал. 2008, **70**, 1.
57. V. A. Prokopenko, O. M. Lavrynenko, S. V. Mamunia. In: Abs. Interfaces against Pollution Conf. 2006, Granada, 50.
58. Е. Н. Лавриненко. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2008, **6** (Спецвып. 2), 529.
57. Е. Н. Лавриненко, В. А. Прокопенко, С. В. Мамуня. Наукові вісті Національного технічного університету України «КПІ». 2005, **6**, 143.
59. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня. Коллоидный журнал. 2006, **68**, 821.
60. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня. Коллоидный журнал. 2007, **69**, 88.



61. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня. Хімічна промисловість України. 2005, **5**, 49.
62. Е. Н. Лавриненко. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2007, **5**, 275.

*This is the second paper of two, devoted to iron oxide and hydroxide minerals. The first was on main principles of the formation of nanosized minerals in the iron-carbon-water-oxygen systems. The present paper is on receiving of iron-oxygen seed-structures on steel surface and usage iron oxide and hydroxide minerals and composites in studying medical biological systems.*

**Editor**

**NANOSIZED IRON OXIDE AND HYDROXIDE MINERALS AS PRODUCTS  
OF THE PHASE FORMATION IN IRON-CARBON-WATER-OXYGEN SYSTEMS:**

**2. The formation of iron-oxygen seed-structures on steel surface; Receiving  
nanosized iron oxide and hydroxide minerals and composites on steel surface  
and the experience of their usage in studying medical biological systems**

**O. M. Lavrynenko**

National Academy of Sciences of Ukraine  
F. D. Ovcharenko Institute of Bio-Colloid Chemistry  
Kyiv, Ukraine  
alena-lavry@yandex.ru

**Accepted October 22, 2011**

## **1. Introduction**

In the first part of the review [1] the main principles of the formation of ultradisperse iron-oxide and iron hydroxide minerals in the iron-carbon-water-oxygen systems were shown. As the most important parameters of the phase formation there were pointed out the chemical composition and pH values of dispersion medium, the oxidizing conditions, and temperatures of the iron-oxygen seeds structures origin, their growing and transformation. Depending on the physicochemical condition the type of the seed structures could be both Fe(II)-Fe(III) LDH (Green Rust) and ferrihydrite that usually develop in both ironoxygen mineral structural rows "gamma" or "alpha". In such systems different modifications of the ironoxides and hydroxides were formed vis. goethite  $\alpha$ -FeOOH, lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH, hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, maghemite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, magnetite FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [2]. The addition of zinc, nickel or cupper cations into dispersion medium leads to formation of the respective spinel ferrites [3]. This property of the Fe-C-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> systems was used to deactivate waste liquids in electroplating industry, but now it has prospects for creating nanosized particles of the synthetic analogs of natural iron oxide and hydroxide minerals.

The investigation of the phase formation mechanisms in the iron-water-oxygen systems gives opportunity to separate out three areas of the process: the steel surface (steely-water interface), the near electrode layer (diffusion area) and the solution [4]. The difference in oxidizing condition defines the type of seed-structures: forced oxidation of ferrous iron leads to formation of ferrihydrite phase and, on the contrary, limited oxidation results in the Fe(II)-

Fe(III) LDH formation [5]. In this case the iron (steel) surface, as the most interesting area for phase formation, was found. The studying of the specific conditions that take place in interface area, i.e. steel surface – water medium – air oxygen, can be very important for direct synthesis of iron oxide and iron hydroxide mineral monophases. The addition of different ions such as heavy metals (Fe(II), Fe(III), Zn(II), Ni(II), Cu(I), Cu(II) et al.) and precious (noble) metals (Ag(I), Au(III), Pt(IV), Pd(II)) in the water dispersion medium will diversify the phase composition of nanosized structures by spinel ferrites and core&shell composites. The varieties of structures containing iron and oxygen compounds are prospective for medical biological application and they have been used as precursors for creating new biological materials.

In this part of investigation the formation of iron–oxygen seed-structures on steel surface depending on chemical composition and pH value of dispersion medium, temperature and oxidizing conditions is shown as well as the ability of receiving nanosized iron oxide and hydroxide minerals and composites on steel surface and the experience of their usage in studying medical biological systems.

## 2. Materials and methods of investigation

The process of forming iron–oxygen nanosized particles in the interface area, i.e. steel surface – water medium – air oxygen, was carried out on the surface of the disk electrode of finished steel (St3), which composition contained, %: C – 0.14 – 0.22, Si – 0.05 – 0.15, Mn – 0.4 – 0.65, Cr – 0.3, Ni – 0.3, P – 0.04, S – 0.05, N – 0.01. As the dispersion medium the following was chosen: the distilled water and water solutions of different salts vis. chlorides, sulphates, nitrates of ferric and ferrous iron, cobalt, zinc, nickel, copper, in pH range from 1.5 to 11.0 prepared by adding of definite quantities of hydrochloric acid or sodium hydroxide solutions into the dispersion medium with  $C_{\text{metals}}$  from 10 to  $1 \cdot 10^3$  mg / dm<sup>3</sup>. The precious metal species were used in lower concentrations: from 0.5 to 10.0 mg / dm<sup>3</sup>: 0.5 – 10.0 for argentums; 1.0 for aurum and palladium; 10.0 mg / dm<sup>3</sup> for platinum.

The temperature conditions were provided by application of TS–1/80–SPU thermostat. The process of the phase formation was carried out at the following temperatures: 3, 10, 25, 35, 50 and 70°C. X-ray diffraction (XRD) *in situ* was chosen as the main method of investigation. The measurement was taken on computer-aided equipment (DRON 3) with filtered emission of iron anode in discrete conditions of plotting, with pitch of 0.1 degree and time of piling in every point 4 sec [6]. The additional module was used for recording this process *in situ*. The rotation of the steel disk supplied the variable contact of their surface with air and dispersion medium. As additional visualization techniques of the derived samples the scanning electron microscopy (SEM); transmission electron microscopy (TEM), Mössbauer spectroscopy (MS), X-ray fluorescence analysis and other were suggested.

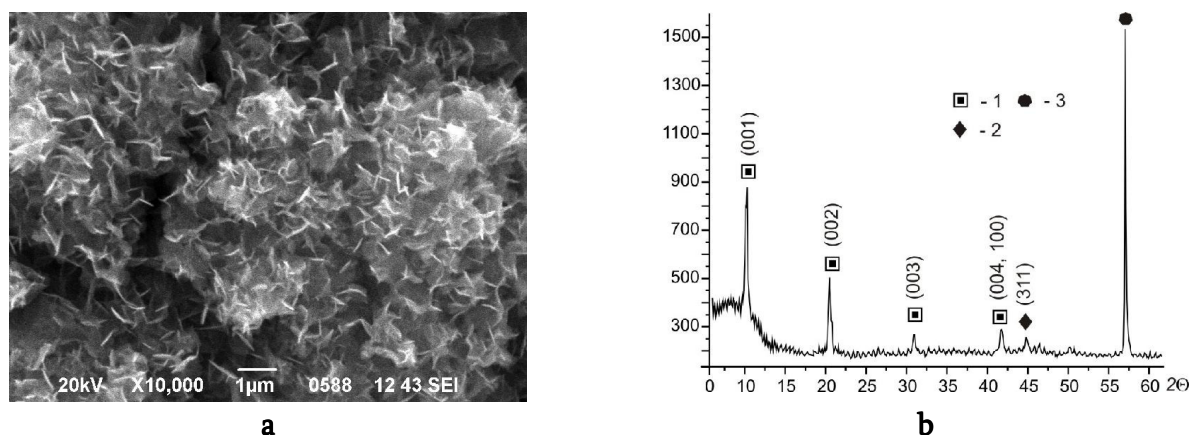
## 3. The XRD investigation of forming nanosized iron oxides and hydroxides in the interface area: steel surface – water dispersion medium – air oxygen, depending on chemical composition and pH values of dispersion medium and temperature

The presence of Fe(II)–Fe(III) layered double hydroxides (Green Rust) on iron and steel surfaces when they contact with air oxygen and water medium under corrosion process was shown in [7, 8]. Depending on anion composition Fe(II)–Fe(III) LDHs form the first or the

second structure types which differ from each other by anion coordination in interlayer space. The space group of GR I belongs to  $R\bar{3}m$  with hexagonal lattice and space group of GR II belongs to  $P\bar{3}ml$  with trigonal lattice [9].

The presence of  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  anions leads to their plane coordination and formation of Green Rust I but in the presence of  $\text{SO}_4^{2-}$  the LDHs are coordinated in three dimension structure with formation of Green Rust II [10-12]. Different anion content in  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  suspensions results in forming Green Rust consistent structures ( $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ ,  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ ) and in simultaneous presence of two or more anions in dispersion medium they compete with each other in the lattice of Green Rust [13]. The influence of different anions on kinetic regularities of the  $\text{Fe}(\text{II})$  oxidation was shown in [14]. For the modeling of the corrosion process in water medium by oxidation of  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  suspension  $\text{H}_2\text{O}_2$  was used as oxidant that was stronger than oxygen [15]. The other way of modeling corrosion by electrochemical processes was shown in [7, 8, 16]. The chemical and electrochemical (corrosion) formation of  $\text{Fe}(\text{II})$ – $\text{Fe}(\text{III})$  LDG, the role of microorganisms in their synthesis and characteristics of Green Rust structures were shown in the first part of the review [17]. The formation of  $\text{Fe}(\text{II})$ – $\text{Fe}(\text{III})$  LDHs in natural condition, their phase transformation and interaction with environment components were described in the second part of the review [18].

During the experimental studying of the iron-oxygen seeds formation on steel surface we carried out several series of XRD-analysis *in situ* and received kinetic regularities of phase compositions of surface structures which were formed by contact of steel with water dispersion medium and air oxygen.



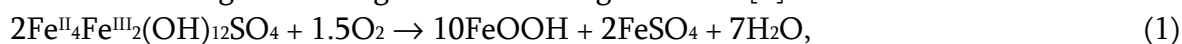
**Figure 1.** Hydroxysulphate Green Rust II ( $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ), formed on the steel surface by its contact with water dispersion medium and air oxygen: **a** – SEM image, **b** – XRD pattern. The numbers correspond to the phases: **1** – hydroxysulphate Green Rust  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ , **2** – magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ; **3** – steel surface ( $\text{Fe}^0$ ).

The aim of the work [6] was to study the kinetic correspondences of origin and transformation of the  $\text{Fe}(\text{II})$ – $\text{Fe}(\text{III})$  LDHs on the steel surface contacting with  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  water solution with free access of the air oxygen into the system. In the presence of  $\text{SO}_4^{2-}$  in water dispersion medium during 10 – 20 min on the steel surface the hydroxysulphate Green Rust II ( $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ) seeds with general composition  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot \sim 8\text{H}_2\text{O}$  [19] were formed; spatial group of this structure was trigonal –  $P\bar{3}ml$ ; parameters of elementary lattice were  $a = 0.5524_1$  nm,  $c = 1.1011_3$  nm,  $V = 0.29097$  nm<sup>3</sup> and  $Z = 1/2$ . The formation of the

GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) seeds on the steel surface was noticed in pH range from 3.0 to 11.0 at  $C_{Fe} = 10^2 - 10^3$  mg / dm<sup>3</sup>. The quantity of Green Rust phase was growing during 3–5 h and later ferric oxyhydroxides phases: lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH with admixture of goethite  $\alpha$ -FeOOH as products of phase transformation of GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) appeared in the phase composition. The quantity of oxyhydroxides within the surface structures increased and came up to the maximum after 72 h. Magnetite particles were formed on steel surface after several h of the process carrying out and their relative quantity came up to its maximum in 24 h and then it decreased. At the pH value > 10 the formations of GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) structure took place only in the surface defects (in pittings). By lowering the initial  $C_{Fe}$  to 10 mg / dm<sup>3</sup> the presence of GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) on steel surface was not shown by XRD, but it was shown only in SEM images (**Figure 1**). Comparing the behavior of the systems where the process of phase formation is carried out in the presence of ferric or ferrous iron in dispersion medium it became obvious that GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) growth on steel surface was twice faster in the presence of ferrous iron than in the presence of ferric iron.

According to the literature sources [20], the phase transformation of Green Rust into lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH could take place with formation of other oxyhydroxide – goethite  $\alpha$ -FeOOH during oxidation of Fe(II)–Fe(III) LDH by oxygen dissolved in dispersion medium. In our case the forced oxidation of ferrous iron is provided by rotation of a steel electrode and saturation of the steel – water interface by air oxygen. Another typical process of the transformation: Green Rust – lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH was shown in [21]. In both cases the mechanism of phase transformation consisted of two stages which included partial destruction of Green Rust structure and secondary precipitation of well-ordered oxyhydroxides: lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH and goethite  $\alpha$ -FeOOH [22]. The formation of magnetite FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was possible by oxidation ~ 33 % of ferrous iron in the Fe(II)–Fe(III) LDH lattice and by substitution of the structural elements in Green Rust for FeO. The following oxidation of ferrous iron led to destruction of magnetite FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Green Rust and formation of well-crystallized needle-shaped particles of lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH [23].

In general, the transformation of the GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) structure into ferric oxyhydroxides or magnetite could undergo according to the following reactions [6]:



Under oxidation conditions magnetite was transformed into iron oxyhydroxide according to the following reaction:



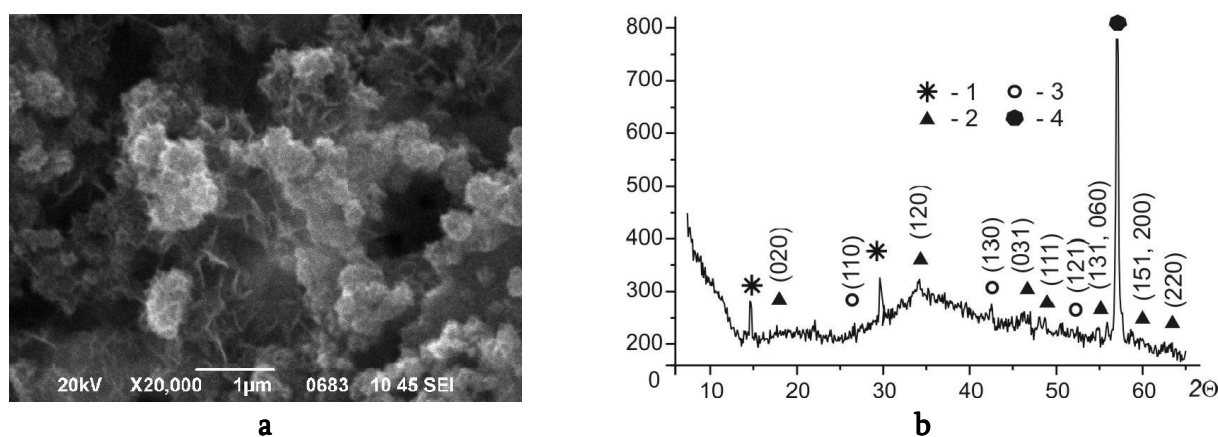
Further investigation of the phase formation process was presented in [24]. In this work we paid attention to the influence of the pH value and cation composition of dispersion medium (the presence of electronegative and electropositive metals, such as cobalt (II) and silver (I)) on the process of phase formation in the interface area, i.e. steel–water–air.

The role of the pH value in the formation of iron-oxygen structures on steel surface was studied within a wide range of pH value: from 1.5 to 11.0. In our early work [25] five characteristic ranges of pH were determined where different kind of ferric and ferrous species existed and they formed iron oxide and oxyhydroxide minerals of different crystallographic modifications on steel surface. At the same time, on the basis of experimental data [26] and according to the analysis of the thermodynamic functions of the reactions of phase formation [27], for the system Fe<sup>0</sup>(steel)–H<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub> it was found that the electrochemical process allowed to

change the pH values into the wide range of initial pH to neutral value [1, 28]. Direct testing of the pH using specified indicators (nitrasin yellow and phenolic red) showed the stable pH value within the range 7.0 – 9.0 in the interface area, i.e. steel – water dispersion medium – air [24].

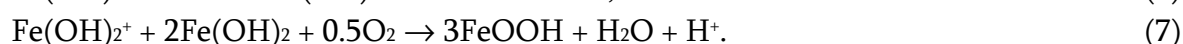
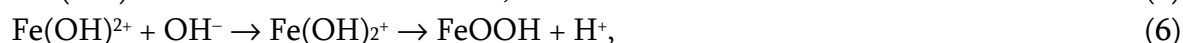
XRD-data showed the formation and growing iron–oxygen structures mainly within structural  $\gamma$ -row (Green Rust, lepidocrocite and magnetite) and as additional phase in all experimental condition was found goethite.

At the pH value of 1.5 in aqueous dispersion medium mononuclear ferric hydroxocomplexes –  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  and  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  could be present. Under such condition after 2 h of carrying out the process on steel surface lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  (020) and (120) was formed and it remained as the single phase up to the stationary state of the system (72 h). At the higher pH value (4.0) in dispersion medium ferric iron formed the separate phase of amorphous ferric hydroxide  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  and ferrous iron was still in the form of hydrated cations. The  $\gamma\text{-FeOOH}$  seeds appeared on steel surface after 1 h of steel contact with water medium. Magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  was reflected on XRD-pattern after 5 h and its intensity increased more than three times to the stationary state of the system (48 h). Hydrolysis of the ferrous iron and the formation of the  $\text{FeOH}^+$  complexes took place at pH value of 6.5. After 2 h on steel surface appeared  $\gamma\text{-FeOOH}$  seeds and after 5 ones,  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  was formed. Under such condition (during 48 h) the growing bulk of  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  on steel surface was faster than the accumulation of  $\gamma\text{-FeOOH}$ . At the pH = 11.0 ferric and ferrous hydroxides formed the amorphous precipitate in the system. According to XRD-data, the surface structures were weakly crystallized and diffraction patterns showed only some reflexes of Green Rust I (**Figure 2**) and low intensity peaks of  $\gamma\text{-FeOOH}$  and  $\alpha\text{-FeOOH}$ . After 24 h of the phase formation, two peaks of  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  (311) and (220) appeared on the steel surface.



**Figure 2.** Hydroxycarbonate Green Rust I ( $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), formed on the steel surface by its contact with water dispersion medium and air oxygen: **a** – SEM image; **b** – XRD-pattern. The numbers correspond to the phases: **1** – hydroxycarbonate Green Rust  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ , **2** – lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; **3** – goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ , **4** – steel surface ( $\text{Fe}^0$ ).

The probable reactions for direct formation of the iron oxyhydroxides – lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  and goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$  could be:





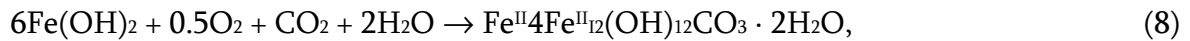
The absence of the clear reflexes of Green Rust I on the XRD-patterns could be related to interaction of this phase in the formation of oxyhydroxides of magnetite without Green Rust accumulation on steel surface. Probably, at pH = 6.5 the development of  $\gamma$ -FeOOH or FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> could run either independently from each other but at pH = 4.0 they were linked into the phase transformation: lepidocrocite–magnetite.

In the presence of cobalt ions in the dispersion medium on steel surface as an additional phase the cobaltiron spinel ferrite could form [29]. Hydrolysis of cobalt ions undergoes within the range of pH 6.6 – 9.2 (by  $C_{\text{Co(II)}} = 1 \text{ mol / dm}^3$ ) and at the pH range from 9.2 to 14.1 cobalt remains as hydroxide in the system [30]. So, in the presence of cobalt ions on steel surface, spinel ferrite (311) was formed during one hour and its intensity picks increased during 24 h. The lepidocrocite appeared only after 24 h from the beginning of the phase formation process. During next 24 h the intensity of spinel ferrite reflexes slowly decreased and that of lepidocrocite reflexes increased. The appearing lepidocrocite on XRD pattern showed the beginning of oxidation ferrous iron into lattice of cobalt–iron spinel ferrite (Co<sup>II</sup>Fe<sup>II</sup>)Fe<sup>III</sup><sub>3</sub>O<sub>4</sub> and developing this process in time. In the presence of cobalt hydroxide, on steel surface the weakly crystallized iron oxyhydroxides – lepidocrocite and goethite were formed. The spinel ferrite peaks were identified on XRD pattern only after 24 h of phase formation.

It should be noted that under experimental conditions the structure of spinel ferrite could contain ferrous iron as well as cobalt cations. But the identity of interplanar spacing of magnetite and cobalt spinel ferrite lattice made it impossible to use X-ray diffraction to divide these structures. Therefore to define the ratio Fe : Co on the surface of spinel ferrite the X-ray fluorescence analysis was used. The influence of the cobalt concentration in the water solution contacting steel on the chemical composition of spinel ferrite was studied within a wide range of  $C_{\text{Co(II)}}$  (from 1 to  $1 \cdot 10^3 \text{ mg / dm}^3$ ). The results showed that at  $C_{\text{Co(II)}} = 1 - 50 \text{ mg / dm}^3$  cobalt cations were not present in the spinel ferrite structure but at  $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^3 \text{ mg / dm}^3$  cobalt to iron ratio on the spinel ferrite surface grew correspondingly from 7 : 93 to 13 : 87 %. So, by varying cobalt concentration in neutral dispersion medium, it is impossible to form nanosized spinel ferrite particles containing different amounts of ferrous iron and cobalt. At pH range from 2.5 to 6.5 and  $C_{\text{Co(II)}} = 100 \text{ mg / dm}^3$  spinel ferrites contain from 4.2 to 8.0 % of cobalt into lattice and at pH > 7.0 cobalt forms separate phases such as oxides and hydroxides.

The formation of the iron–oxygen structures on steel surface due to its contact with aqueous solution of silver nitrate could lead to reducing silver on the surface of iron oxides [31]. The hydrolysis of silver is characterized by formation of silver oxide Ag<sub>2</sub>O and occurs at pH values of 6.2 ( $C_{\text{Ag}^+} = 1 \text{ mol / dm}^3$ ) and 8.2 – 11.2 ( $C_{\text{Ag}^+} = 0.01 \text{ mol / dm}^3$ ) [30]. The partial solubility of silver oxide in aqueous solution results in existence of other forms of silver: Ag<sup>+</sup>, AgOH and Ag(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup> [32]. As XRD-data showed, in the presence of silver ions on steel surface the phases of lepidocrocite and magnetite after 1 h of contact were formed. The intensity of the magnetite reflexes grew faster than that of lepidocrocite but at the stationary state of the system it got down. Due to the interaction of the aqueous solution of silver hydroxide with steel surface, XRD-pattern showed the reflexes of lepidocrocite, goethite, and GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) [33]. After 24 h of conducting the process on the steel surface, the phase of magnetite was identified with intensity reaching a maximum at stationary state of the system (70 h).

The mechanism of formation of iron–oxygen structures on steel surface, probably, lies in the formation of ferrous hydroxide and its transformation in to the Fe(II)–Fe(III) layered double hydroxides and then into phase of lepidocrocite and magnetite [24]:

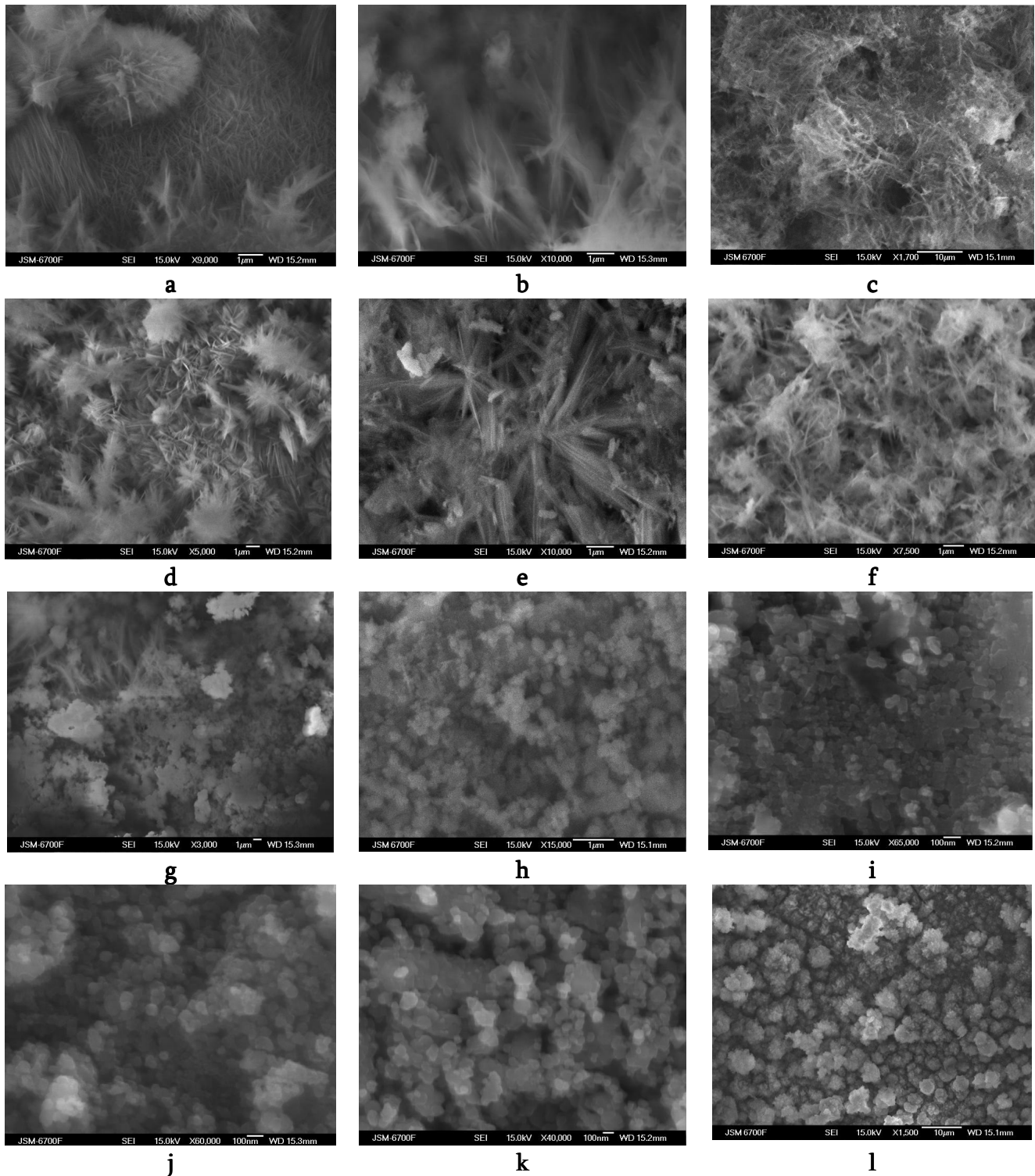


In [34] the influence of the temperature on the process of phase formation, on the composition of surface structures and kinetic regularities of their development in the interface area, i.e. steel – water medium – air, was studied. Analysis of XRD-data showed that in the temperature range from 3 to 70 °C the developing of iron–oxygen structures went in the iron–oxygen structural  $\gamma$ -row as it was found by different pH values and chemical composition of dispersion medium [6, 24].

So, at 3 °C lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH as the only phase was present on the steel surface during the whole experiment. The temperature increase up to 10 °C resulted in appearing magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  as the second phase after 48 h of the process carrying out. At 25 °C after 2 h of the process on the steel surface two phases:  $\gamma$ -FeOOH and  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  were present. During 72 h the reflex intensity of both phases was increasing step-by-step. At 35 °C the quantity of  $\gamma$ -FeOOH was increasing during 10 h, and then it did not change. The quantity of magnetite was growing during 48 h and then it decreased after 72 h of the process. Their first reflexes appeared after 2 h contact of the steel surface with aqueous medium. Under such conditions the phases of Green Rust I and goethite  $\alpha$ -FeOOH were present in the composition of the surface structures. At 50 °C the intensity of  $\gamma$ -FeOOH reflexes was gradually increasing and the intensity of  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  reflexes achieved its maximum after 48 h of contact and then it insignificantly decreased. At 70 °C  $\gamma$ -FeOOH,  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  and a small amount of  $\alpha$ -FeOOH were formed on the steel surface. The quantity of  $\gamma$ -FeOOH and  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  was growing during 9 h and 18 h respectively; in both cases it reached their maximum and then decreased. The biggest  $\alpha$ -FeOOH picks were noticed on XRD pattern after 9 h of the process; its intensity decreased and then later it did not change. In the presence of cobalt ions, the structure of cobalt ferrous spinel ferrite was dominant. The content of  $\gamma$ -FeOOH and Green Rust was insignificant. It was shown that the process of  $\gamma$ -FeOOH formation did not depend on the temperature during initial 5 h of experiment, but after 48 h the  $\gamma$ -FeOOH content sharply decreased in the temperature range from 35 to 70 °C. On the contrary, the  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  content depended on the temperature of the process carrying out. So, after 5 h the differences in picks intensity of  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  depending on the temperature were not big, but after 48 h this regularity grew to 50 °C and then went down. The analysis of the system containing cobalt ions showed some similarity in the behavior of  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  and ferrous cobalt spinel ferrite. So, at 50 °C during 5 h and 48 h the intensity of spinel ferrite pick (311) in the presence of cobalt was only a little less. Formation of hydroxycarbonate Green Rust  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_{12}(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  under experimental conditions (**Figure 3a**) was possible during saturation of the system with ferrous iron, its slow oxidizing on the steel surface, and contact of the steel surface with the air saturated with carbonate species. The above mentioned conditions were described in [35].

**Figure 3** shows the morphology, size and shape of the iron–oxides structures formed on the steel surface at different temperatures. At low temperatures  $\gamma$ -FeOOH particles were needle-shaped (**Figure 3b**). At a higher temperature of the phase formation, the needles of  $\gamma$ -FeOOH were more deformed (**Figures 3c–f**). The magnetite particles were of spherical form and their size was  $\sim 50 - 80$  nm (**Figures 3g–k**). The cobalt ferrous spinel particles were shown in **Figure 3l**.

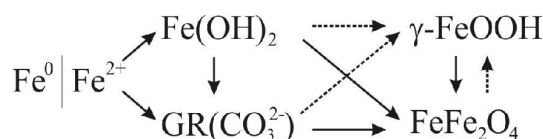




**Figure 3.** SEM images of iron–oxygen structures formed on steel surface in temperature range from 10 to 70 °C:  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  at 35 (a);  $\gamma\text{-FeOOH}$  lepidocrocite at 10 (b), 20 (c), 35 (d), 50 (e), 70 (f); magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  at 10 (g); 20 (h); 35 (i); 50 (j); 70 (k); cobalt ferrous spinel ferrite  $(\text{CoFe})\text{Fe}_2\text{O}_4$  at 25 °C (l).

The analysis of the mechanisms of the phase formation on steel surface showed a few ways possible under experimental conditions. The most probable way related to the formation

of ferrous hydroxide  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  or  $\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})$  LDH and their transformation to lepidocrocite or magnetite (**Figure 4**).



**Figure 4.** The scheme of the phase transformation of surface iron–oxygen structures possible under full and limited oxidation.

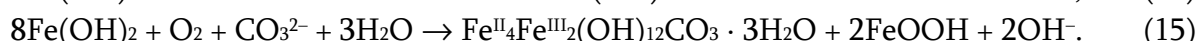
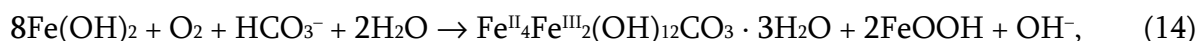
The factors which determine the initial species and chemical reactions in the system were oxidizing conditions and presence of ferrous iron in dispersion medium. So, the oxidizing way was marked by a dashed line. The way of the phase formation in the presence of ferrous iron when the oxidant was limited was marked by a firm line.

***The mechanisms of phase formation under oxidation conditions***

The formation of ferrous hydroxide from ferrous iron in alkaline and in neutral medium:



The formation of hydroxycarbonate Green Rust  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  from ferrous hydroxide:



The oxidation of ferrous hydroxide into lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ :



The oxidation of  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ :



The oxidation of magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ :

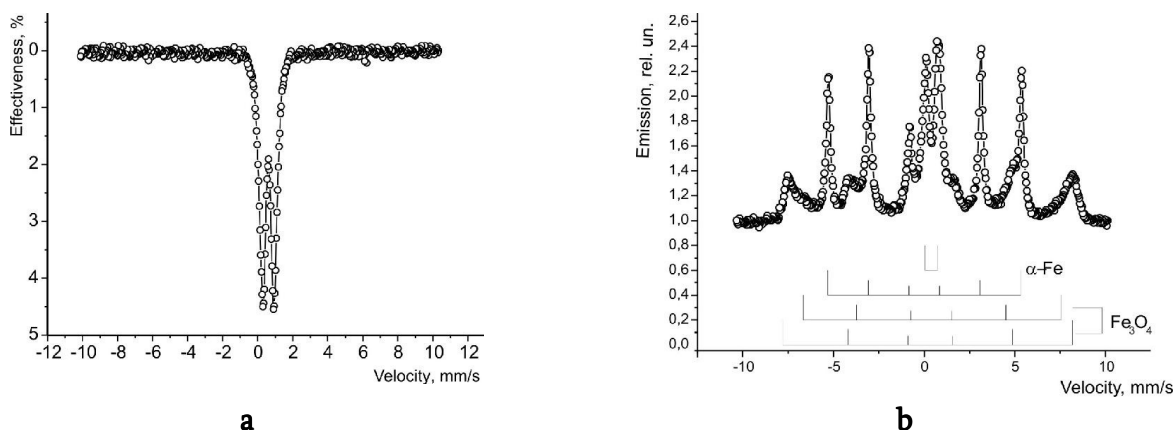


***The mechanisms of phase formation under low oxidation conditions***

Direct transformation of Green Rust to magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ :



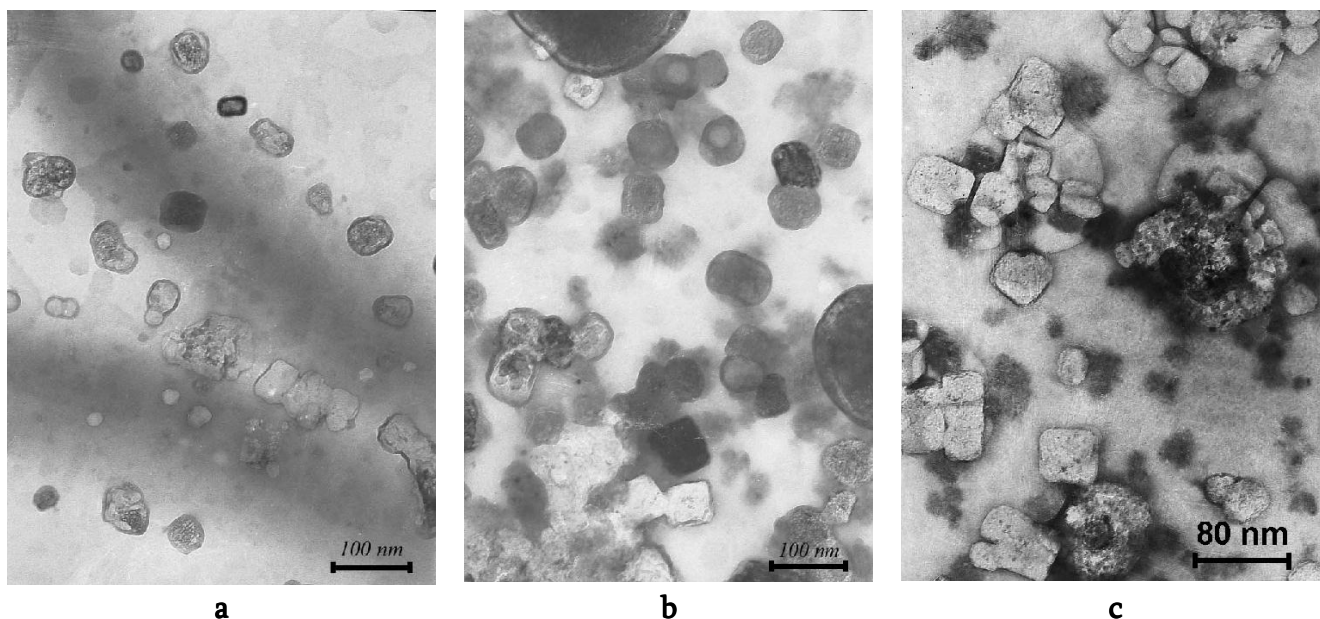
The formation of magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  in the presence of ferrous iron:



**Figure 5.** Mössbauer spectra of lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  (a) and magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  (b) formed on the interface  $^{57}\text{Fe}$  – water dispersion medium – air oxygen.

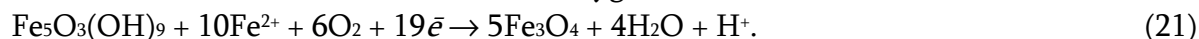
To compare the phase composition of surface structures for the experiment the electrode from  $^{57}\text{Fe}^0$  materials was chosen instead of steel electrode [36]. Data of Mössbauer spectroscopy showed the origin of iron–oxygen seeds depending on pH of dispersion medium. The first reflexes appeared after 4 h at pH values 2.0 and 12.0 (isomer shift  $\delta - 0.3$  and quadrupole splitting  $\Delta - 0.61 - 0.68$  mm / s); after 24 h at pH = 9.2; after 70 h at pH = 4.5, but at pH = 6.0 the origin of seed structures started after 600 h of contact of iron surface with water medium. As initial oxyhydroxide phase lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  could be found (**Figure 5a**). **Figure 5b** shows Mössbauer spectrum of magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  ( $\delta_1 - 0.39$ ,  $\Delta_1 - 0.1$  mm / s,  $H_{\text{eff}} - 505$  kOe;  $\delta_2 - 0.65$ ,  $\Delta_2 - 0$  mm / s,  $H_{\text{eff}} - 475$  kOe) formed on  $^{57}\text{Fe}^0$  surface at pH = 9.2.

Other surface structure which could be formed on steel surface by oxidant accessing was ferrihydrite  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ ) [5, 37]. In our system processes of phase transformation into iron – oxygen structural  $\alpha$ - and  $\gamma$ -rows were related to reactions of dehydration and polycondensation [28]. So it was more likely that the structural  $\alpha$ -row looked as: ferrihydrite  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9 \rightarrow$  goethite  $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow$  hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  or magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ , and by phase transformation the dewater from the lattice took place as well as coagulation structure transformation into condensation–crystallization. **Figure 6** shows TEM images of products of phase transformation in  $\alpha$ -row: ferrihydrite seeds particles (**Figure 6a**), its structural ordering during 2 weeks (**Figure 6b**) and magnetite particles which were formed after 4 weeks from ferrihydrite (**Figure 6c**).



**Figure 6.** SEM images of the products of phase developing in the structural iron–oxygen  $\alpha$ -row: **a** – ferrihydrite seeds (24 hours), **b** – arrangement of ferrihydrite structure during 2 weeks, **c** - magnetite was formed during 4 weeks.

The following reaction describes the phase transformation of ferrihydrite into magnetite in interface area, i.e. steel – water medium – air oxygen:



The specific characters of ferrihydrite synthesis in laboratory conditions, characteristics of crystallography structure and phase transformation were summarized in the review [38].

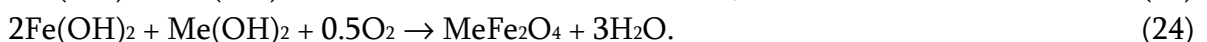
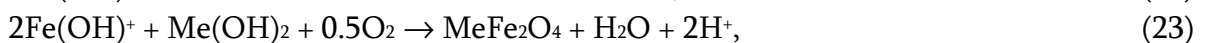
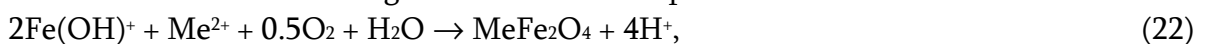


#### 4. The formation of nanosized iron oxides, iron hydroxides, spinel ferrites and composites containing ferromagnetic cores and precious metal shells on steel surface contacting with water dispersion medium and air oxygen

The interest in new simple methods of the ferromagnetic nanoparticle synthesis caused the investigation of the phase formation process in the interface area, i.e. steel – water medium – air oxygen in the presence of different ions in dispersion medium contacting with steel surface. In the presence of *electronegative cations* such as cobalt, zinc, nickel besides the iron oxides and hydroxides the phase of spine ferrites could be formed on steel surface. Such structures can be interesting for practical application in biology and medicine on condition that they will be homogenous, uniform and stable in the environment. Our investigation allowed us to find physicochemical conditions for the formation of the single spinel ferrite phases.

In such systems, the concentration of Co(II) and Zn(II) in the solution played an important role for the phase composition. So, at relatively high concentrations of those ions (100 – 500 mg / dm<sup>3</sup>) the phase of spinel ferrites was dominant, whereas at low concentrations (1 – 10 mg / dm<sup>3</sup>) the most developed phase was magnetite. The peculiarity of the particles formed at low concentrations of cobalt and zinc was their colloidal stability in aqueous medium. Obviously, the aggregative and sedimentative stability was related to changes of electrokinetic potential which depended on electrolyte concentration – aqueous cobalt or zinc solution.

The analysis of colloid-chemical mechanisms of the phase formation on steel surface contacting cobalt chloride aqueous solution showed that the development of structures took place in row Green Rust – iron oxyhydroxides and magnetite or cobalt-ferrous spinel ferrite. The calculation of values of the thermodynamic function for the reactions of phase formation allowed us to suggest the most probable way of the ferrite phase formation [27]. The formation of only such structures took place at the pH value 6.5 – 8.0 with the participation of ferrous mononuclear hydroxide complex Fe(OH)<sup>+</sup> or its hydroxide Fe(OH)<sub>2</sub>, oxygen and either cation or hydroxide of other metal containing in the structure of spinel ferrites:



Under the formation of spinel ferrites according to the reaction (22) the value of Gibbs free energy  $\Delta G_{298^\circ}$ , in kcal / mol, for magnetite was (– 36.8), for cobalt ferrite it was (– 49.5); for the reaction (23) the formation of magnetite was impossible but for cobalt ferrite (– 47.6), whereas for the reaction (24) for magnetite (– 37.3), and for cobalt ferrite (– 48.4). On the other hand, the formation of ferrites may take place at coprecipitation of the iron oxyhydroxides – lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH or goethite  $\alpha$ -FeOOH with divalent cations:



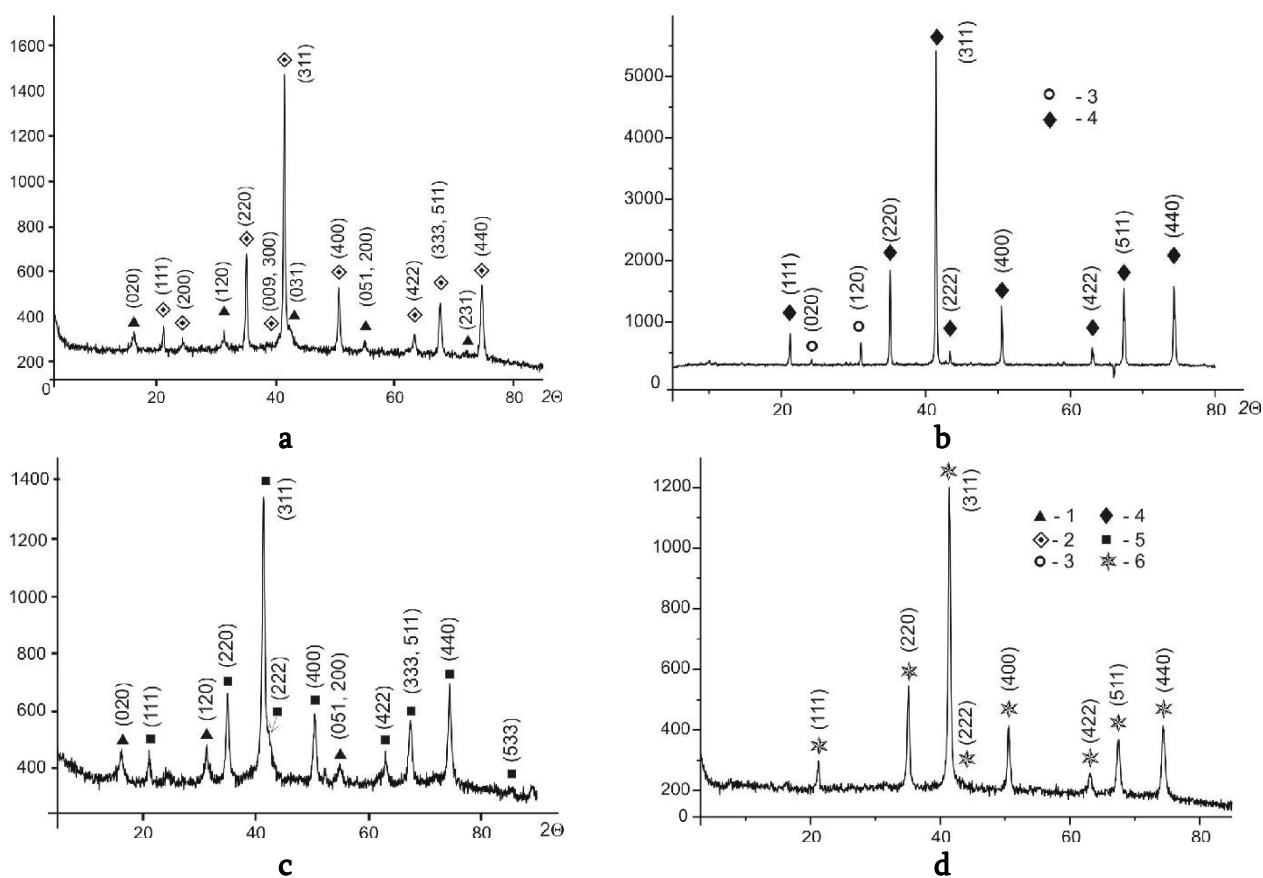
The formation of zinc spinel ferrite went most likely by interaction between iron oxyhydroxide and mononucleare complex ZnOH<sup>+</sup>:



In the presence of nickel ions in dispersion medium, not only nickel ferrite but also nickel oxide and hydroxide were formed on the steel surface. The cause for such difference was related to the values of standard electrode potential,  $E^\circ$ , of metals, consisting: Zn<sup>2+</sup> / Zn = – 0.76, Fe<sup>2+</sup> / Fe = – 0.44, Co<sup>2+</sup> / Co = – 0.28, Ni<sup>2+</sup> / Ni = – 0.25 V with respect to compromise potential of

galvanic couple iron – carbon  $\sim$  ( $-0.24$  V) which is located on the steel surface [28]. So, in case of interaction of the steel surface with electronegative cations the formation of spinel ferrites, such as  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  or more complicated structures as  $(\text{CoFe})\text{Fe}_2\text{O}_4$  took place in the system. But in the presence of the species, such as nickel, with potentials equal to electrode materials (steel), the formation of spinel ferrites was complicated.

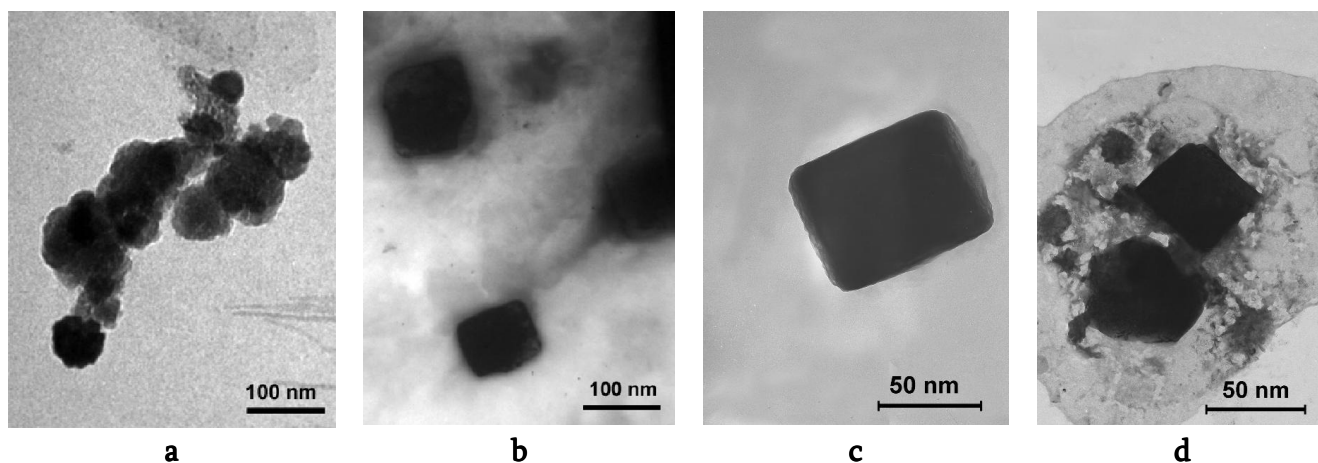
According to the experimental data, under formation of the individual ferrite nanoparticles there were difficulties in stopping the process of phase transformation after the formation of ferrite layer on the steel surface, removing the particles from the steel surface, their treatment and placing in organic or inorganic medium, forming and stabilizing sols. The most important tools under the formation of individual iron oxides and ferrite phases of 3d-metals were the control of oxidation of the steel surface, formation of the layer of Fe(II)-Fe(III) LDH seeds, as well as the addition of small quantities of divalent cations by limited access of oxidant.



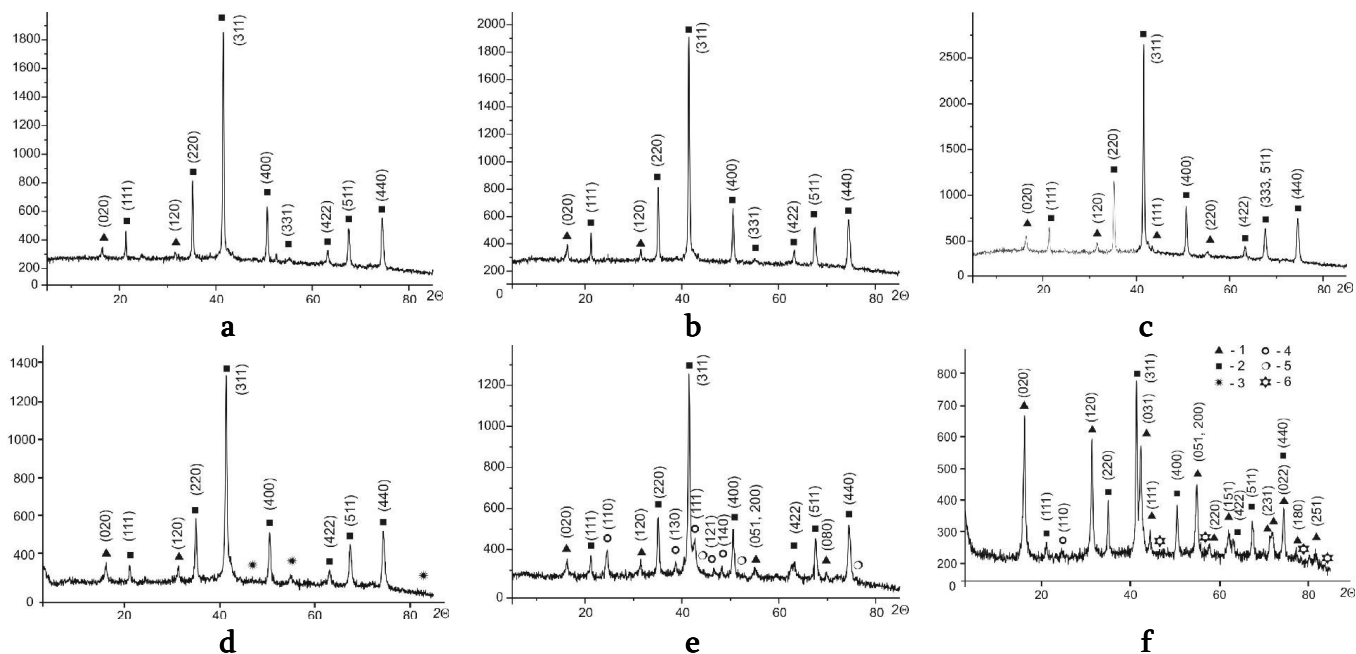
**Figure 7.** XRD-data of the phases formed on the steel surface: **a** – maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , **b** – magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; **c** – cobalt spinel ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; **d** – zinc spinel ferrite  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . The numbers correspond to the phases: **1** – lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ , **2** – maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; **3** – goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ , **4** – magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; **5** – cobalt spinel ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , **6** – zinc spinel ferrite  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

XRD-data of ultra disperse iron–oxygen structures: maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cobalt ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and zinc ferrite  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  are shown in **Figure 7**. The presence of peaks related to lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  or goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$  in the diffraction patterns indicates the oxidation process of ferrous iron in the spinel ferrite lattices. **Figure 8** shows TEM images of

nanoparticles formed on steel surface by its contact with aqueous solution containing ferrous iron, cobalt and zinc chlorides. The peculiarity of the interaction between electropositive ions and steel surface was revealed as the classical exchange reaction between ferrous iron from the lattice of structural iron containing elements of steel and the components of the dispersion medium. This process depended on the pH value and concentration of electropositive metals. As our experimental data showed, at relatively high contents of cuprum-ions ( $> 10 \text{ mg / dm}^3$ ) on the steel surface the metallic cuprum was reduced, whereas at smaller concentrations iron oxyhydroxide and oxide were formed.



**Figure 8.** TEM images of the phases formed on the steel surface: **a** – maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , **b** – magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; **c** – cobalt spinel ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; **d** – zinc spinel ferrite  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

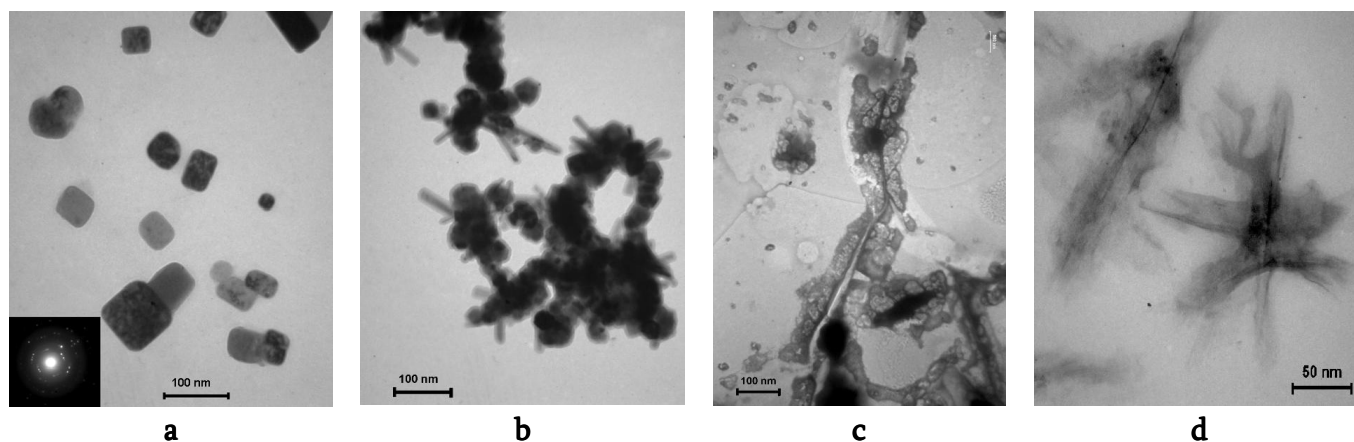


**Figure 9.** The diffraction patterns of ultradisperse minerals formed on the steel surface by its contact with aqueous solutions of: **a** –  $\text{CuCl}_2$  at  $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \text{ mg / dm}^3$  and  $\text{pH} = 6.5$ ; **b** –  $\text{CuCl}_2$  at  $C_{\text{Cu(II)}} = 10 \text{ mg / dm}^3$  and  $\text{pH} = 5.7$ ; **c** –  $\text{AgNO}_3$  at  $C_{\text{Ag(I)}} = 1 \text{ mg / dm}^3$  and  $\text{pH} = 6.5$ ; **d** –  $\text{PtCl}_4$  at  $C_{\text{Pt(IV)}} = 10 \text{ mg / dm}^3$ ; **e** –  $\text{H[AuCl}_4]$  at  $C_{\text{Au(III)}} = 1 \text{ mg / dm}^3$ ; **f** –  $\text{PdCl}_2$  at  $C_{\text{Pd(II)}} = 1 \text{ mg / dm}^3$ . The numbers correspond to the phases: **1** – lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; **2** – magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; **3** – platinum  $\text{Pt}^0$ ; **4** – goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; **5** – aurum  $\text{Au}^0$ ; **6** – palladium  $\text{Pd}^0$ .

According to the data of chemical analysis the presence of precious metals in dispersion medium activated the anodic solution of the iron with agglomeration of ferric and ferrous ions in the dispersion medium [39]. When platinum was added the final concentration of total ferric and ferrous iron became  $40 \text{ mg / dm}^3$  and concentration of ferric iron –  $1 \text{ mg / dm}^3$ ; when argentum was added the concentrations were  $28.5$  and  $0.17 \text{ mg / dm}^3$  accordingly; when palladium was added –  $55.0$  and  $3.36 \text{ mg / dm}^3$ , and in the presence of aurum –  $70.0$  and  $5.2 \text{ mg / dm}^3$ , respectively. The concentration of platinum was decreasing drastically from  $10$  to  $2 \text{ mg / dm}^3$  during  $15$  min and then it gradually decreased to the final concentration slightly above  $0.08 \text{ mg / dm}^3$ . In contrast, the palladium content ( $1 \text{ mg / dm}^3$ ) did not change during  $24$  h and only after  $70$  h it decreased to  $0.06 \text{ mg / dm}^3$ . The initial concentration of aurum ( $1 \text{ mg / dm}^3$ ) was decreasing during several hours to  $0.4 \text{ mg / dm}^3$ , and then it slowly decreased to  $0.07 \text{ mg / dm}^3$  at the end of the phase formation. The argentum content was decreasing from  $10$  to  $0.01 \text{ mg / dm}^3$  during  $15$  min. The initial value of  $\text{pH} = 2.5$  in the systems with platinum, palladium and aurum increased during the process of the phase formation on average to  $\text{pH} = 5.3$  and in the systems with argentum it increased from  $5.0$  to  $9.4$ .

The choice of proper physicochemical conditions to perform the process of the phase formation on steel surface, such as chemical composition and the  $\text{pH}$  value of the dispersion medium, the presence or absence of oxidant, temperature, etc, allowed one to obtain homogeneous ultradisperse iron–oxide minerals or core&shell composites with specific, particularly ferromagnetic, properties. **Figure 9** shows the diffraction patterns of ultradisperse structures formed on the steel surface and in the adjacent layers by the contact of steel with aqueous solution containing electropositive metals in the amounts varying from  $1$  to  $10 \text{ mg / dm}^3$ . As the obtained data show, the process of the phase formation in such system consists of several stages: nucleation of the phase of  $\text{Fe(II)–Fe(III)}$  layered double hydroxides (Green Rust) on steel surface with its further transformation to the phase of magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  after addition of iron oxyhydroxides.

**Figure 10** shows the typical surface structures formed on the steel surface by its contact with aqueous solution containing electropositive metals.



**Figure 10.** The TEM images of iron oxide particles on the steel surface formed in the presence of electropositive metals in the dispersion medium: **a** – argentum, **b** – aurum, **c** – platinum, **d** – palladium.

The mechanism of core&shell structure formation in the interface area, i.e.: steel – water medium – air, is connected with formation of the Fe(II)–Fe(III) LDH seeds on steel surface. Due to the presence of ferrous iron the structure of Green Rust possesses a high reducing activity with respect to the components of the dispersion medium, especially precious metals.

As the literature and our own experimental data show, the interaction between iron oxide structures and the metals from the solution could go differently. For example, the experimental study [40] showed that the addition of the solution containing cuprum, argentum, aurum or mercury into the aqueous suspension of Green Rust results in a space partitioned reaction of oxidation of Green Rust with the formation of iron oxide minerals such as lepidocrocite, goethite or magnetite and the reduction of metals from the dispersion medium with the formation of cuprum, silver and gold particles.

The distinction of our system is in the fact that the red-ox reaction went as a single process and not as two separate processes, as described above [40]. As it was shown in our investigation [31], the addition of argentum nitrate solution, when the Green Rust structures have been formed on the steel surface, leads to formation of composites including the maghemite or magnetite cores and silver shells. The initial mechanism of such interaction was the sorption of ions.

At the same time, the sorption interaction of hydroxy complexes of cuprum and precious metals with iron oxide phases can be observed on the stage of formation of oxyhydroxides either without phase transformations [41, 42] or with the following phase transformation to the phase of corresponding spinel ferrite or magnetite and incorporation of the cations from the dispersion medium to the lattice of iron oxides minerals. The process of sorption can take place on the iron oxide surface [42, 43]. In this case the interaction between the adsorbed cations and ferrous iron in the lattice of magnetite was more probable and the formation of nonstoichiometric complicated oxides or solid solutions was possible.

Having analyzed the kinetics of chemical composition of dispersion medium, XRD-data and TEM images it was possible to assume that, in the system of steel electrode contacting with aqueous solutions of cuprum and precious metals, the process of binding metal ions by iron oxides can be realized according to a mechanism consisting of two consecutive processes.

In the first process cuprum, aurum, argentum, platinum, palladium reduction occurred in the structure of Green Rust with its further transformation to the phase of magnetite partially including the ions into the structure of the iron oxide. That assumption was confirmed by the course of the kinetic curves, where some extremes were observed, which depended on the sudden decrease of the cation concentrations and the content of the surface structures among which the phase of magnetite dominated [39]. In the second process the decrease of the cation concentrations slowed down after the formation of magnetite. Obviously, the subsequent reduction of the remaining metals from the dispersion medium occurred on the surface of magnetite with its partial oxidation to lepidocrocite. This was confirmed by XRD-data. The curves showed the reflexes of oxyhydroxides and the weak reflexes of the reduced metals, simultaneously. Low intensity of the peaks of aurum, platinum, palladium and argentum was explained by their small (at the limits of sensitivity, ~ 5 %) concentrations.

The features of the formation process, structures, properties and prospects of using core&shell structures contained ferromagnetic core (iron oxides) and precious metal (Au, Ag) shell in biology and medicine were summarized in the review [44].



The modification of the surface of iron oxide particles by a layer of precious metal provides them with colloidal stability, which was shown in our recent study [45] by the example of composites maghemite–argentum and maghemite–platinum. This offers one the opportunity of their practical use in investigations of biological systems.

### **5. Medical-biological application of iron–oxygen structures formed in the steel – water dispersion medium – air oxygen systems**

The structures formed in the interface area: steel surface – water medium – air oxygen, are bioactive and have been used in medical biological investigations.

In [46] the suggestion is made about the ability of nanosized iron-oxygen structures to change the activity of metal-containing enzymes: it may occur by the participation of nano-sized iron-oxygen structures in the redox processes of the antioxidant enzymes and low molecular weight antioxidants. Uncontrolled freeradical processes lead to the oxidative stress which comprises harmful biological and physiological phenomena associated or caused by oxidation events. Oxidatively-modified biomolecules have been identified in numerous diseases and pathological conditions, including cardiovascular injury, diabetes, cancer, atherosclerosis and others.

The aim of this research was to create biochemical models for complex studying and screening of nano-sized structures by its biological properties. Particularly, the effect of iron-oxygen structures on enzymatic and non-enzymatic free-radical processes in vitro has been investigated. Biochemical model system in vitro proposed in this work [46] has been successfully used for investigation of the biological activity of ferrihydrite  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$  nano-sized structures as well as its product of phase transformation of goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ . The ferrihydrite  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$  nano-sized structures initiates hydrogen peroxide decomposition in vitro as shown. Ferrihydrite  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$  as well as goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$  nano-sized structures decreases the activity of such antioxidant enzymes as superoxide dismutase as well as catalase in vitro in time dependent manner and only in the presence of vitamin C. Experimental data obtained in this research describe the relationship between oxidation events and biological activity of the nano-sized structures it will contribute to better understanding of the adverse effects and mechanisms of oxidative stress and may lead to practical application of nano-sized structures in biology as well as in medicine.

The investigation [47] was devoted to creation of adequate biochemical methods for detection of biological activity of nanosized iron-oxygen structures such as ferrihydrite  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$  and goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Effect of ferrihydrite and goethite particles on proteins and lipids lay in decreasing of the enzyme proteins activity and increasing of the lipid oxidation in the blood serum in the presence of indicated minerals. The obtained experimental data confirmed that ferrihydrite  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$  and goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$  nanoparticles were able to activate oxidative stress (lipids and proteins oxidation) under certain conditions. The study [48] examined the effects of nanosized ferrihydrite  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$  and goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$  particles in an effort to evaluate the fundamental mechanisms that contribute to their biological activity. Health effect of nanosized ferrihydrite  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$  particles was assessed in the biological liquid such as mice bronchoalveolar lavage lung fluid (BALF) and blood serum by determining lipid

peroxidation in vitro. The increase of the lipid peroxidation in the mice BALF and the mice blood serum in the presence of nanosized iron–oxygen structures and the vitamin C was observed. This test was performed for determination of the nano-sized structures (ferrihydrite  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ ) health effect before transferring of the nano-based technology and nano-materials into the industrial application as well as for the final manufactured products testing.

As the objects of other medical biological investigation both cuprum and cobalt iron spinel ferrites were chosen [49]. The catalytic properties of nanosized spinel ferrites  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , which had been formed on the steel surfaces upon galvanostatic conditions, were studied. Their ability to initiate and keep free radical oxidation in model phosphorus lipid system was shown that it could be applicable for novel diagnostics and target therapy agents developing, anticancer drugs in particular. Cobalt spinel ferrite showed higher catalytic activity in respect of the final products of lipids peroxidation than cuprum spinel ferrite. On the contrary, cuprum spinel ferrite kept flowing of the free radical reaction more efficiently. The possibility of re-activation of the free radical processes with the participation of the tested spinel ferrites was found. Nanoparticles with precious-metal shell and iron core have unique catalytic, optical and magnetic properties, which can be utilized for simultaneous detection and treatment strategies. Several nanocomposites of this type have been synthesized and shown to mediate a variety of potential applications in biomedicine, including cancer molecular optical and magnetic resonance imaging, controlled drug delivery, and photo thermal ablation therapy [50]. The objective of our study [51] was to correlate physicochemical properties of  $\text{Ag}^0/\text{FeFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles with their influence upon a lipid peroxidation process that is a crucial factor in oxidative stress development. The two kinds of nanoparticles obtained ( $0.5$  and  $5.0 \text{ mg} / \text{dm}^3$ ) have revealed different concentration dependence of their catalytic activity upon lipid peroxidation process in the lecithincontaining model system. The data obtained allow regarding  $\text{Ag}^0/\text{FeFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles as promising therapeutic agent for target delivery in various morbid conditions accompanied with tissue and cellular oxidative damage.

## 6. Conclusion

1. As the most important area of the nanosized iron oxide and hydroxide mineral formation the interface, i.e. steel surface – water medium – air, was found. In such conditions the development of iron-oxygen structures was carried out in the structural  $\gamma$ -row: Fe(II)–Fe(III) LDH, lepidocrocite, magnetite, as additional phase of goethite was present in the phase composition. The physicochemical parameters influencing the phase formation were chemical composition and pH value of dispersion medium, as well as temperature and oxidizing regime. Under forced oxidation the ferrihydrite structure could be formed on steel surface.

2. Addition of chemical species of different nature such as heavy metals (Fe(II), Fe(III), Zn(II), Ni(II), Cu(I), Cu(II) et al.) and precious (noble) metals (Ag(I), Au(III), Pt(IV), Pd(II)) in the water dispersion medium diversified the phase composition of nanosized structures by spinel ferrites and core&shells structures containing the ferromagnetic core and precious metal shell. Depending on the electro negative or electro positive cations the mechanisms of phase formation were changed.

3. The nanosized iron-oxygen structures formed in interface area, i.e. steel surface – water medium – air, such as ferrihydrite  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ , goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ , spinel ferrites  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , core&shell particles  $\text{Ag}^0\&\text{FeFe}_2\text{O}_4$  are used in medical biological investigation due to their biological properties (catalytically activity, possibility to influence free radical processes and other).

4. The future investigation will be pointed at the formation of the different iron-oxygen nanostructures with desirable properties and their organic and inorganic sols.

## References

1. O. M. Lavrynenko. Nano Studies. 2011, **4**, 5-20.
2. О. М. Лавриненко. Записки Українського мінералогічного товариства. 2010, **7**, 43.
3. О. М. Лавриненко. Мінералогічний журнал. 2010, **32**, 3.
4. В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2005, **3**, 511.
5. Е. Н. Лавриненко. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2007, **5** (Спецвып. 1), 141.
6. O. M. Lavrynenko, Ya. D. Korol, S. V. Ntetreba, V. A. Prokopenko. Chem. Phys. Technol. Surf. 2010, **1**, 338.
7. T. Yohei, M. Eiichiro, S. Shigeru, O. Yoshinori, K. Takuya, K. Hiroyuki, M. Junichiro, W. Yoshio. Mater. Trans. 2005, **46**, 637.
8. S. Suzuki, E. Matsubara, T. Komatsu, Y. Okamoto, K. Kanie, A. Muramatsu, H. Konishi, J. Mizuki, Y. Waseda. Corr. Sci. 2007, **49**, 1081.
9. J.-M. R. Genin, M. Abdelmoula, Ph. Refait, L. Simon. Hyperfine Interact. 1998, **3**, 313.
10. J. D. Bernal, D. R. Dasgupta, A. L. Mackay. Clay Miner. 1959, **4**, 15.
11. Internal Corrosion of Water Distribution Systems (Cooperative Research Report). 1996, Denver: American Water Works Assisiation.
12. V. H. Grassian. Environmental Catalysis. 2005, Taylor & Francis.
13. Ph. Refait, S. H. Drissi, J. Pytkiewicz, J.-M. R. Genin. Corr. Sci. 1997, **39**, 1699.
14. R. Aissa, M. Francois, C. Ruby, F. Fauth, G. Medjahdi, M. Abdelmoula, J.-M R. Genin. J. Phys. Chem. Solids. 2006, **67**, 1016.
15. M. Abdelmoula, P. Refait, S. H. Drissi, J. P. Mihe, J.-M. R. Genin. Corr. Sci. 1996, **38**, 623.
16. Ch. Leygraf, T. Graedel. Atmospheric Corrosion. 2000, New York: Wiley Interscience.
17. Е. Н. Лавриненко. Нанострукт. материаловед. 2009, **3**, 15.
18. Е. Н. Лавриненко. Нанострукт. материаловед. 2009, **4**, 16.
19. L. Simon, M. Francois, P. Refait, G. Renaudin, M. Lelaurain, J.-M. R. Genin. Solid State Sci. 2003, **5**, 327.
20. Ph. Refait, A. Gehin, M. Abdelmoula, J.-M. R. Genin. Corr. Sci. 2003, **45**, 659.
21. U. Schwertmann, H. Fechter. Clay Miner. 1994, **29**, 87.
22. Ph. Refait, O. Benali, M. Abdelmoula, J.-M. R. Genin. Corr. Sci. 2003, **45**, 2435.
23. R. Srinivasan, R. Lin, R. L. Spicer, B. H. Davis. Coll. & Surf. A: Physicochem. & Engin. Aspects. 1996, **113**, 97.

24. O. M. Lavrynenko, S. V. Natreba, V. A. Prokopenko, Ya. D. Korol. Chem. Phys. Technol. Surf. 2011, **2**, 93.
25. V. A. Prokopenko, O. M. Lavrynenko, S. V. Mamunya, S. N. Budankova. Mater. Sci. Nanostr. 2008, **1**, 59.
26. O. M. Lavrynenko. Naukovi visti NTUU KPI. 2007, **5**, 110.
27. O. M. Lavrynenko. Naukovi visti NTUU KPI. 2008, **3**, 119.
28. О. М. Лавриненко. Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтакту залізо-вуглець (кокс) у водному середовищі (Автореф. дисс. на здобуття наукового ступеня к.х.н. ). 2002, Київ: ІБКХ ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України.
29. O. M. Lavrynenko, S. V. Natreba. Trans. Odessa Polytech. Univ. 2008, **2**, 250.
30. Ju. Ju. Lourier. Reference Book on Analytical Chemistry. 1979, Moscow: Khimiya.
31. O. M. Lavrynenko, S. V. Natreba. Mater. Sci. Nanostr. 2009, **2**, 9.
32. V. A. Nazarenko, V. P. Antonovich, E. M. Nevskaya. Hydrolysis of Metal Ions in Dilute Solutions. 1979, Moscow: Atomizdat.
33. B. C. Christiansen, T. Balic-Zunic, K. Dideriksen, S. L. S. Stipp. In: Proc. 19th Goldschmidt Conf. 2009, Davos, 223.
34. O. M. Lavrynenko, V. Yu. Starchenko, S. V. Natreba, V. A. Prokopenko. Chem. Phys. Technol. Surf. 2011, **2** (in press).
35. H. Tamura. Corr. Sci. 2008, **50**, 1872.
36. О. Н. Разумов, В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко, С. В. Мамуня, А. П. Скоблик. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2007, **5** (Спецвып. 1), 217.
37. Е. Н. Лавриненко. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2008, **6** (Спецвып. 2), 529.
38. О. М. Лавриненко. Мінералогічний журнал. 2011, **33** (in press).
39. O. M. Lavrynenko. Mater. Sci. Nanostr. 2010, **3**, 3.
40. Eds. J. o'Loughlin, S. D. Kelly, K. M. Kemner, R. Csencsits, R. E. Cook. Chemosphere. 2003, **53**, 437.
41. S.-H. Lin, H.-Ch. Kao, Ch.-H. Cheng, R.-S. Juang. Coll. & Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004, **234**, 71.
42. Y. Ran, J. Fu, A. W. Rate, R. J. Gilkes. Chem. Geology. 2002, **185**, 33.
43. A. Uheida, M. Iglesias, C. Fontàs, M. Hidalgo, V. Salvadó, Y. Zhang, M. Muhammed. J. Coll. & Interface Sci. 2006, **301**, 402.
44. Е. Н. Лавриненко, Г. А. Долинский. Нанострукт. материаловед. 2011, **3** (in press).
45. O. M. Lavrynenko, V. I. Schostic, I. M. Astrelin, V. A. Prokopenko, E. A. Maslova. Mater. Sci. Nanostr. 2010, **2**, 3.
46. G. V. Donchenko, V. A. Prokopenko, O. M. Lavrynenko, O. M. Palivoda, A. I. Kuzmenko. In: Mater. 1st Int. Symp. "Supra Molecular and Nanochemistry: Toward Applications". 2008, Kharkov, P1-20.
47. G. V. Donchenko, O. M. Lavrynenko, V. A. Prokopenko, O. M. Palyvoda, A. I. Kuzmenko. In: German-Ukrainian Symp. Nanosci. & Nanotechn.). 2008, Essen: University of Duisburg-Essen, 39.
48. G. V. Donchenko, O. M. Lavrynenko, V. A. Prokopenko, O. M. Palyvoda, A. I. Kuzmenko. In: German-Ukrainian Symp. Nanosci. & Nanotechn.). 2008, Essen: University of Duisburg-Essen, 139.

49. Г. А. Долинский, Е. Н. Лавриненко, И. Н. Тодор, Н. Ю. Лукьянова, В. А. Прокопенко, В. Ф. Чехун. Нанострукт. материаловед. 2010, **1**, 59.
50. M. Melancon, W. Lu, C. Li. Mater. Res. Bull. 2009, **34**, 415.
51. G. A. Dolynskiy, O. M. Lavrynenko. In: 4th Int. Symp. “Interactions between Biogenic and Abiogenic Components in Natural and Anthropogenic Systems. 2011, Saint Petersburg: VVM Publishing, 235.

## MATHEMATICAL CALCULATION OF THE ROLE OF ATTENDANT GRADIENTS IN MRI

K. V. Kotetishvili, K. G. Kapanadze, I. G. Kalandadze, Sh. V. Dekanosidze

Georgian Technical University  
Tbilisi, Georgia  
ketinooo@hotmail.com

Accepted May 26, 2011

### 1. Introduction

It is well known that, Magnetic Resonance Imaging (MRI) is one of the most popular and effective diagnostic methods in the modern medicine. In the everyday practice in MRI all possible kinds of magnetic fields are utilized, namely sick, ordinary and strong, although, mostly the sick fields are considered. In spite of some advantages, that possess the sick magnetic fields in MRI, there may arise some problems being untypical for the ordinary and strong magnetic fields in MRI (0.1 – 10 T). The main differences appear in inhomogeneous magnetic fields due to the presence of attendant gradients being transverse relative to the main field  $\vec{B}_0$ . These transverse components ( $B_z$ ) of the attendant field are created by that gradient coils, which generate themselves the gradients of the needed  $B_z$  pattern. The signed gradients usually are used in MRI during the space coding.

In presented paper the mathematical formulation of the relation between the performed object and the data received by MRI methods is considered.

### 2. Pattern gradients

Magnetic field gradients are widely used in MRI for different purposes: performance of the shear, phase and frequency coding, etc. Let us consider the attendant magnetic field and the increment in the gradient.

### 3. The attendant magnetic field (Maxwell's equations)

Any arbitrary magnetic field ( $\vec{B}(\vec{r})$ ) in free space satisfies Maxwell's equations

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \vec{B}(\vec{r}) &= 0 \\ \operatorname{rot} \vec{B}(\vec{r}) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

As it is seen from (1), the inhomogeneous magnetic field has no one component differing from zero. In general, along the needed  $z$  axis the inhomogeneous magnetic field

$$B_z = G_x x + G_y y + G_z z \quad (2)$$

is received for the gradient coil, when the magnetic field of a magnetic-resonance scanner includes as well the attendant inhomogeneous components  $B_x$  and  $B_y$ :

$$\vec{B} = B_x \vec{e}_x + B_y \vec{e}_y + (B_0 + B_z) \vec{e}_z, \quad (3)$$

where



$$\left. \begin{aligned} B_x &= -\alpha G_z x + G_x z \\ B_y &= (\alpha - 1)G_z y + G_y z \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

where, in turn,  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  and  $\vec{e}_z$  are the vectors pointing the transverse ( $x, y$ ) and the longitudinal ( $z$ ) directions (they are considered relative to the direction of the main magnetic field  $\vec{B}_0$ ). As for  $\alpha$  parameter, it depends on the design (structure) of any definite, specific gradient coil, for example, for the cylindrical coil  $\alpha = 1/2$ .

#### 4. The gradient growth effect

If the period  $T_i$  characterizing the growth or decrement of the magnetic field gradient exceeds the Larmor's frequency  $\gamma B_0 T_i \gg 1$ , then the nuclear spins appear to be in the adiabatic regime. In the alternating case, when  $\gamma B_0 T_i \ll 1$ , the growth or decrement of the magnetic field gradient may not be the adiabatic process. Thus, the orientation of the spin remains unchanged in the process (period) of the gradient growth. After the period of the gradient growth the spins immediately begin precessing around their own magnetic field given by the expression (3).

As an example, for the pattern in the magnetic field of  $1 \mu\text{T}$  the period of the gradient growth approximately equals  $25 \mu\text{s}$  or a little bit more. It is rather sufficient for satisfaction of the adiabatic process regime. Although, for very sick magnetic fields (of few  $\mu\text{T}$ ), the quick (non-adiabatic) switching regime may easily be reached, but with undesirable results.

For both cases (adiabatic and non-adiabatic) Larmor's circular frequency  $\omega$  for the gradient magnetic field given by (3) may be written down as follows:

$$\omega = \gamma \sqrt{B_x^2 + B_y^2 + (B_0 + B_z)^2}, \quad (5)$$

where the longitudinal and transverse components of the gradient created by the magnetic field are given by the expressions (2) and (4).

In the adiabatic regime, when the initial orientation of the nuclear magnetization points in the direction of  $\vec{B}_0$  (along it), during the period of the gradient growth the spins circuit becomes oriented along the direction of the basic magnetic field. Consequently, closer to the end of the growth period the nuclear magnetizations will be arranged along the new direction of the local magnetic field  $\vec{B}$  (given by (3)).

During the period  $T_i$  of the gradient growth the spins will gather within additional space discontinuities with the phase given as follows:

$$\Delta\Phi = \int_0^{T_i} \omega(t) dt, \quad (6)$$

where the time dependence of the local frequency is given by the expression (5).

Note that, the relaxation processes of a tissue may sufficiently affect on the phenomena described above, if the period  $T_i$  of the gradient growth equals or exceeds the tissue relaxation times  $T_1$ ,  $T_2$  or  $T_0^*$ .

#### References

1. J. P. Hornak. The Basics of MRI. 2010.
2. R. Bowtell, P. Robyr. Phys. Rev. Lett. 1996, **76**, 4971.
3. R. M. Weissko, M. S. Cohen, R. R. Rzedzian. Magn. Reson. Med. 1993, **29**, 796.

## TO THE THEORY OF ELECTRON MOBILITY IN FROEHLICH'S MODEL OF THE POLARON

B. A. Kotia

Georgian Technical University  
Tbilisi, Georgia  
Bejankot@hotmail.com

Accepted May 26, 2011

### 1. Introduction

At present strict approaches to the nonequilibrium statistical mechanics problems, particularly, to kinetics of dynamic subsystem interacting with boson field (heat bath) exist. Fundamental approach is developed in works [1, 2] where the exact equation of evolution for the density matrix of subsystem (electron) interacting with bosons (phonons) is obtained and operators of thermostat (bosons) are excluded from this equation. The method of correlation functions and Green functions approach [3] are of considerable importance for investigation of relaxation processes.

Recently, the method of projection operator [4, 5] became widely used.

In the given paper new exact closed equations for two-time equilibrium correlation functions and statistical operator of subsystem interacting with a heat bath are obtained by projection operator technique without using the random phase approximation. The generalized equations of evolution with excluded thermostat operators follow from exact obtained equations in case of weak subsystem–thermostat interaction.

As an application of this approach the uniform theory of Froehlich polaron mobility and conductivity in the wide frequency range of weak external electrical field is developed.

It reproduces the generalized Osaka result [6, 7] at small frequencies and generalized Feynman–Hellwarth–Iddings–Platzman (FHIP) result [8] at high frequencies. Such uniform theory was not developed until now [9].

### 2. Correlation function approach

Let us consider the dynamic subsystem  $S$  interacting with thermostat  $\Sigma$ . Hamiltonian of the whole system ( $S+\Sigma$ ) is taken as

$$H=H_s+H_\Sigma+H_i \tag{1}$$

where  $H_s$ ,  $H_\Sigma$  and  $H_i$  are Hamiltonians of the subsystem, thermostat and the interaction between them, respectively. For example for electron–phonon system we may take

$$H_s=T(\vec{p}), \quad H_\Sigma=\sum_{\vec{k}}\hbar\omega(\vec{k})b_{\vec{k}}^+b_{\vec{k}}, \quad H_i=\sum_{\vec{k}}\{C_{\vec{k}}(S)b_{\vec{k}}+C_{\vec{k}}^+b_{\vec{k}}^+\}, \tag{2}$$

where  $T(\vec{p})$  is kinetic energy of electron with momentum  $\vec{p}$ ,  $\hbar\omega(\vec{k})$  is the energy quantum of boson (phonon) field,  $b_{\vec{k}}^{\dagger}$ ,  $b_{\vec{k}}$  are Bose operators of creation and annihilation of phonon in state  $\vec{k}$ ,  $C_{\vec{k}}(S)$  are the operators attributed to subsystem S (electron).

The equilibrium two-time correlation function for subsystem operators is determined by the relation

$$\langle A_s(t)B_s(0) \rangle = Z^{-1} \text{Tr}_{S\Sigma} B_s(0) e^{-\beta H} e^{iLt} A_s(0), \quad (3)$$

where  $Z = \text{Tr}_{S+\Sigma} e^{-\beta H}$ ,  $\beta^{-1} = K_B T$ ,  $Z = \text{Tr}_{S+\Sigma}$  is the trace over the states of the whole system (S+ $\Sigma$ ) and L is the Lowville superoperator acting on arbitrary operator D as

$$LD = \frac{i}{\hbar} [H, D], \quad e^{iLt} D = e^{\frac{i}{\hbar} Ht} D e^{-\frac{i}{\hbar} Ht} \equiv D(t), \quad L = L_S + L_{\Sigma} + L_i. \quad (4)$$

It is evident from (3) that the dynamics of correlation function can be considered with the help of operators

$$F(t) = Z^{-1} e^{-\beta H} e^{iLt} A_s(0), \quad F(t) = \tilde{F}(t) + \tilde{g}(t), \quad \tilde{F}(t) = PF(t), \quad \tilde{g}(t) = QF(t),$$

where P is the projection operator, which realizes average over the heat bath states

$$P = \rho_{\Sigma} \text{Tr}_{S+\Sigma}(\dots), \quad \rho_{\Sigma} = Z_{\Sigma}^{-1} e^{-\beta H_{\Sigma}}, \quad Z_{\Sigma} = \text{Tr}_{\Sigma} e^{-\beta H_{\Sigma}}, \quad P^2 = P, \quad Q = 1 - P. \quad (5)$$

It is easy to obtain exact equations for operators  $\tilde{F}(t)$  and  $\tilde{g}(t)$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{F}(t) &= iPLP\tilde{F}(t) + iPLQe^{iQLQ\tau} \tilde{g}(0) - \int_0^t d\tau PLQe^{iQLQ\tau} QLP\tilde{F}(t-\tau), \\ \tilde{g}(t) &= e^{iQLQ\tau} \tilde{g}(0) + i \int_0^t d\tau e^{iQLQ\tau} QLP\tilde{F}(t-\tau), \end{aligned} \quad (6)$$

where the second equation (6) represents the integral form of differential equation for operator  $\tilde{g}(t)$  with the initial condition

$$\tilde{g}(0) = Z^{-1} Q e^{-\beta H} A_s(0).$$

First equation (6) is exact, inhomogeneous, non-Markovian equation for operator  $\tilde{F}(t)$  which defines the equation for correlation function (3):

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle A_s(t)B_s(0) \rangle = \text{Tr}_{S+\Sigma} \left\{ B_s(0) \frac{\partial}{\partial t} \tilde{F}(t) \right\}. \quad (7)$$

Inhomogeneous term in this equation describes the evolution of initial (precollision) correlations in time which are caused by interaction between subsystem S and heat bath  $\Sigma$  in the initial time moment  $t = 0$ . If the memory about initial correlations disappears in time, then the effect of collisions asymptotically dominates in evolution. It turns out, however, that in fact, accounting of initial correlations does not contribute to velocity relaxation time of electron interacting with bosons (phonons), but contributes to kinetic coefficient (conductivity).

It is much better to deal with exact homogeneous equation of evolution in which precollision correlations are contained in non-explicit form. To do that, we can use the known integral operator identity

$$e^{-\beta H} = e^{\beta H_0} - \int_0^{\beta} d\lambda e^{-\lambda H_0} H_i e^{\lambda H} H e^{-\beta H}, \quad (8)$$

where  $H_0 = H_S + H_{\Sigma}$ .

Then, it is easy to obtain the system of connected equations for operators  $\tilde{g}(t)$  and  $\tilde{g}(0)$  consisting of the second equation (6) and equation

$$\tilde{g}(0) = -L_Q(t, \beta) \tilde{F}(t) - L_Q(t, \beta) \tilde{g}(t),$$

which follows from (8) and initial condition for  $\tilde{g}(t)$ . Here integral superoperator  $L_Q(t, \beta)$  is introduced as follows

$$L_Q(t, \beta) = \int_0^\beta d\lambda Q e^{-\lambda H_0} H_i e^{\lambda H} e^{-iLt}.$$

Finding from these equations  $\tilde{g}(0)$  and substituting it into first equation (6) we obtain the desired exact homogeneous closed equation for operator  $\tilde{F}(t)$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{F}(t) = & iPLP\tilde{F}(t) - iPLPM_Q(t)[1 + L_Q(t, \beta)M_Q(t)]^{-1}L_Q(t, \beta)P\tilde{F}(t) + \\ & + \int_0^t d\tau PLQM_Q(t)[1 + L_Q(t, \beta)M_Q(t)]^{-1}L_Q(t, \beta)M_Q(\tau)QLP\tilde{F}(t-\tau) - \\ & - \int_0^t d\tau PLQM_Q(\tau)QLP\tilde{F}(t-\tau). \end{aligned} \quad (9)$$

Here the “mass” superoperator  $M_Q(t) = \exp(iQLQt)$  is introduced.

At weak interaction of subsystem S with the heat bath  $\Sigma$  superoperators in equation (9) can be expanded in series on  $L_i (H_i)$  and corresponding terms in (9) and (7) can be calculated with the desired accuracy. It is easy to see that at such an expansion on interaction when  $H_\Sigma$  and  $H_i$  have, for example, the form (2), in equation (7) only averages  $\langle \dots \rangle$  containing the equal numbers of phonon creation and annihilation operators are different from zero and proportional to the products of average occupation numbers for phonons. So, boson (phonon) operators are entirely excluded from equation (7) for correlation function.

Considering weak coupling case when time hierarchy  $t \sim \tau_{rel} \gg \max(t_s, t_\Sigma)$  takes place ( $\tau_{rel}$  is the characteristic time for subsystem relaxation;  $t_s$  is the characteristic time for subsystem S,  $t_s \sim \hbar\beta$  for nondegenerate electron gas,  $t_\Sigma$  is the characteristic time for correlation of heat bath fluctuations), we obtain from (9) in the second order of perturbation theory Markovian kinetic equation for  $\tilde{F}(t)$ . Using then this equation, Hamiltonians (2) and relations

$$PLP = PL_S P, \quad PLQ = PL_i Q, \quad QLP = QL_i P,$$

we can write down the equation (7) for correlation function in following final form

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle A_S(t) B_S(0) \rangle = & \frac{i}{\hbar} \langle A_S(t) [B_S(0), H_S] \rangle - \\ & - \frac{i}{\hbar^2} \int_0^t d\xi \sum_{\vec{k}} \left\{ e^{-i\omega(\vec{k})\xi} N_{\vec{k}}^- \langle A_S(t) \left[ [B_S(0), C_{\vec{k}}^+(S)] C_{\vec{k}}^-(S, \xi) \right]_{-\omega(\vec{k})} \rangle + e^{i\omega(\vec{k})\xi} (1 + N_{\vec{k}}^-) \cdot \right. \\ & \cdot \left. \langle A_S(t) \left[ [B_S(0), C_{\vec{k}}^-(S)] C_{\vec{k}}^+(S, \xi) \right]_{\omega(\vec{k})} \rangle \right\} - \\ & - \frac{i}{\hbar} \int_0^\beta d\lambda \sum_{\vec{k}} \left\{ e^{-i\omega(\vec{k})(t+i\hbar\lambda)} N_{\vec{k}}^- \langle A_S(t) [B_S(0), C_{\vec{k}}^+(S)] C_{\vec{k}}^-(S, t+i\hbar\lambda) \rangle + e^{i\omega(\vec{k})(t+i\hbar\lambda)} (1 + N_{\vec{k}}^-) \cdot \right. \\ & \cdot \left. \langle A_S(t) [B_S(0), C_{\vec{k}}^-(S)] C_{\vec{k}}^+(S, t+i\hbar\lambda) \rangle \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

where

$$\begin{aligned} N_{\vec{k}}^- &= (e^{\beta\hbar\omega(\vec{k})} - 1)^{-1}, & C_{\vec{k}}^-(SZ) &= e^{iL_S Z} C_{\vec{k}}^-(S), \\ [E, D]_{\pm\omega(\vec{k})} &= ED - e^{\mp\beta\hbar\omega(\vec{k})} DE, & C_{\vec{k}}^+(S, Z) &= e^{iL_S Z} C_{\vec{k}}^+(S) \end{aligned}$$

and E, D are arbitrary operators. In equation (10) the phonon operators are excluded.

### 3. Density matrix approach

Let us consider now the situation when at  $t \leq t_0$  the whole system (S +  $\Sigma$ ) described by Hamiltonian (1) is in equilibrium state. Then at the time moment  $t_0$  the external electrical field  $\vec{E}(t)$  acting on subsystem S is switched on, i.e.,

$$H = H_S + H_\Sigma + H_i \quad t \leq t_0,$$

$$H_{S+\Sigma}(t) = H + H_S^{\text{ext}}(t) \quad t > t_0. \quad (11)$$

Here  $H_S^{\text{ext}}(t)$  is the Hamiltonian of external perturbation.

In such a case we will investigate the evolution phenomena with the help of Lowville equation for the statistical operator  $\rho(t, t_0)$  of the whole system

$$\frac{\partial \rho(t, t_0)}{\partial t} + iL_{S+\Sigma}(t)\rho(t, t_0) = 0, \quad (12)$$

where Lowville super operator  $L_{S+\Sigma}(t)$ , corresponding now to Hamiltonian (11) depends on time and acts on arbitrary operator according the rule (4).

Formal solution of equation (12) has the form

$$\begin{aligned} \rho(t, t_0) &= U(t, t_0)\rho_{\text{eq}} & t > t_0, \\ \rho(t, t_0) &= \rho_{\text{eq}} & t \leq t_0, \\ \rho_{\text{eq}} &= Z^{-1}e^{-\beta H}, \end{aligned}$$

where  $U(t, t_0)$  is the superoperator of evolution

$$U(t, t_0) = T_{\text{exp}} \left\{ -i \int_{t_0}^t d\xi L_{S+\Sigma}(\xi) \right\}. \quad (13)$$

$T$  is the operator of chronological ordering.

The evolution (kinetics) of average value of subsystem (S) operator  $A_S$  may be described by means of reduced statistical operator  $\rho_S(t, t_0)$  for subsystem S:

$$\begin{aligned} \langle A_S(t, t_0) \rangle &= \text{Tr}_S(\rho_S(t, t_0)A_S), \\ \rho_S(t, t_0) &= \text{Tr}_\Sigma(\rho(t, t_0)). \end{aligned} \quad (14)$$

Introducing as before projection operators  $P$  and  $Q$  (see (5)) and acting by  $P$  on equation (12), it is easy to obtain the following master equations

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_S(t, t_0) &= -i \text{Tr}_\Sigma L_{S+\Sigma}(t) \rho_S \rho_S(t, t_0) - i \text{Tr}_\Sigma L_{S+\Sigma}(t) M_Q(t, t_0) Q \rho_{\text{eq}} - \\ &- \int_{t_0}^t d\tau \text{Tr}_\Sigma L_{S+\Sigma}(t) Q M_Q(t, \tau) Q L_{S+\Sigma}(\tau) \rho_S \rho_S(\tau, t_0), \\ Q \hat{\rho}(t, t_0) &= Q M_Q(t, t_0) Q \rho_{\text{eq}} - i \int_{t_0}^t d\tau Q M_Q(t, \tau) Q L_{S+\Sigma}(\tau) \rho_S \rho_S(\tau, t_0), \end{aligned} \quad (15)$$

where "mass" superoperator is introduced as

$$M_Q(t, t_0) = T_{\text{exp}} \left\{ -i \int_{t_0}^t d\xi Q L_{S+\Sigma}(\xi) Q \right\}$$

By making use the operator identity (8) we again obtain the closed system of equations for  $Q \hat{\rho}(t, t_0)$  (second equation (15)) and  $Q \rho_{\text{eq}}$ ,

$$Q \rho_{\text{eq}} = -L_Q(t, t_0, \beta) [\rho_S \rho_S(t, t_0) + Q \rho(t, t_0)],$$

where  $L_Q(t, t_0, \beta) = \int_0^\beta d\lambda Q e^{-\lambda H_0} H_i e^{\lambda H} U^+(t, t_0)$  and  $U^+(t, t_0)$  is the superoperator Hermitian conjugated to superoperator (13).

Solving this system of equations with respect to  $Q \rho_{\text{eq}}$  and substituting it into first equation (15) we obtain the exact and completely closed equation for the subsystem statistical operator  $\rho_S(t, t_0)$  of the form

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_S(t, t_0) &= -i \text{Tr}_\Sigma L_{S+\Sigma}(t) \rho_S \rho_S(t, t_0) + \\ &+ i \text{Tr}_\Sigma L_S(t) Q M_Q(t, t_0) [1 + L_Q(t, t_0, \beta) M_Q(t, t_0)]^{-1} L_Q(t, t_0, \beta) \rho_S \rho_S(t, t_0) + \\ &+ \text{Tr}_\Sigma L_{S+\Sigma}(t) Q M_Q(t, t_0) [1 + L_Q(t, t_0, \beta) M_Q(t, t_0)]^{-1} \int_{t_0}^t d\tau L_Q(t, t_0, \beta) M_Q(t, \tau) Q L_{S+\Sigma}(\tau) \rho_S \rho_S(\tau, t_0) - \\ &- \int_{t_0}^t d\tau \text{Tr}_\Sigma L_{S+\Sigma}(t) Q M_Q(t, \tau) Q L_{S+\Sigma}(\tau) \rho_S \rho_S(\tau, t_0). \end{aligned} \quad (16)$$

The initial correlations describes by  $\rho_{\text{eq}}$  are contained in equation (16) in non-explicit form.

#### 4. Froehlich polaron

We will specify now the introduced above Hamiltonians as follows

$$H_S = \frac{\vec{p}^2}{2m}, \quad H_S^{\text{ext}}(t) = -e\vec{E}(t)\vec{r}, \quad \vec{E}(t) = e^{-\varepsilon t}\vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (t > t_0, \varepsilon \rightarrow 0+)$$

$$C_{\vec{k}}^-(S) = V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad C_{\vec{k}}^+(S) = C_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k}\vec{r}}, \quad V_{\vec{k}} = -i \frac{\hbar\omega(\vec{k})}{|\vec{k}|U^{1/2}} \left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)^{1/2},$$

$$U = \left(\frac{2m\omega(\vec{k})}{\hbar}\right)^{1/2}, \quad \alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right) \frac{e^2 U}{\hbar\omega(\vec{k})},$$

where  $\vec{r}$ ,  $e$ ,  $m$  are the radius-vector, electric charge and effective mass of electron in crystal, respectively;  $\vec{E}_0$  and  $\omega$  are amplitude and frequency of external electrical field,  $\alpha$  is the dimensionless constant of electron-phonon interaction,  $V$  is the volume of the system. We will also consider the interaction of electron only with optical frequency mode, i.e.,  $\omega(\vec{k}) = \omega_0$ .

Our aim is to develop the complete theory of conductivity (electron mobility) in linear approximation on  $\vec{E}_0$  ( $\vec{E}_0$  is considered to be small) for the considered Froehlich model. We imply that this theory should be valid in a wide frequency range of applied electric field ( $\omega$  is arbitrary).

To do that we expand the equation (16) up to the second order of perturbation theory on  $H_i$  (linear approximation on  $\alpha$ ) and take into account the mixed term in collision integral of the order  $E_0\alpha$  accounting the influence of varying electric field at high frequencies during the collisions of electron with phonons.

Then we use  $\rho_S(t, t_0)$  in considered approximation and relation (14) to determine the evolution equation for average value of electron current and distribution function. Solving this equation in linear approximation on electric field amplitude we obtain the general expression for electro-conductivity  $\sigma(\omega)$ .

For simplicity we will write down here  $\sigma(\omega)$  in random phase approximation (at  $t \leq t_0$  correlations are absent).

It has the form

$$\sigma_Z(\omega) = \frac{e}{m} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \int d\vec{P} W_{\text{eq}}(\vec{P}) P_Z \exp[-\Gamma_Z(t, \vec{P})] \left[ \frac{\beta e}{m} P_Z + \Gamma_Z^\omega(t, \vec{P}) \right] \quad (\alpha < 1). \quad (17)$$

Here the following definitions are introduced

$$W_{\text{eq}}(\vec{P}) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{\beta \vec{P}^2}{2m}\right],$$

$$\Gamma_Z(t, \vec{P}) = -\frac{2}{\hbar} \sum_{\vec{k}} \frac{K_Z |V_{\vec{k}}|^2}{P_Z} \left\{ (1 + N_0) \frac{1 - \cos[t\Delta^+(\vec{k}, \vec{P})]}{[\Delta^+(\vec{k}, \vec{P})]^2} + N_0 \frac{1 - \cos[t\Delta^-(\vec{k}, \vec{P})]}{[\Delta^-(\vec{k}, \vec{P})]^2} \right\},$$

$$\Gamma_Z^\omega(t, \vec{P}) = \frac{2}{\hbar} \int_0^t d\xi \sum_{\vec{k}} \frac{K_Z |V_{\vec{k}}|^2}{P_Z} \left\{ (1 + N_0) \sin[\xi\Delta^+(\vec{k}, \vec{P})] + N_0 \sin[\xi\Delta^-(\vec{k}, \vec{P})] \right\} \vec{k}\vec{r}(\xi, \omega),$$

$$\Delta^\pm(\vec{k}, \vec{P}) = \frac{\hbar\vec{k}^2}{2m} + \frac{\vec{k}\vec{P}}{m} \pm \omega_0,$$

$$\vec{r}(\xi, \omega) = \frac{ie}{m\omega} \vec{e}_E \left[ \xi + \frac{e^{-i\xi\omega} - 1}{i\omega} \right],$$

where  $\vec{e}_E$  is the unit vector directed along applied electric field.

At small frequencies  $\omega \ll \omega_0$  expression (17) is reduced to generalized Osaka result. If we omit the terms accounting influence of external field on collisions (17) takes the following form at temperatures  $\hbar\omega \ll K_B T \ll \hbar\omega_0$ :



$$\sigma_Z(\omega) = \frac{e^2}{m\omega_0} \frac{\Gamma_Z(\gamma)}{\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + \Gamma_Z^2(\gamma)} \quad (\alpha < 1) \quad (18)$$

$$\gamma = \beta\hbar\omega_0, \quad \Gamma_Z(\gamma) = \frac{2\alpha}{3} N_0(\gamma), \quad N_0(\gamma) = (e^\gamma - 1)^{-1}.$$

The result (18) follows also from the equation (10) for correlation function.

In order to obtain from (17) the result of FHIP type it is necessary to consider the frequency range  $\omega \gg \tau_{\text{rel}}^{-1}(\vec{P})$  ( $\tau_{\text{rel}}(\vec{P}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t}{\Gamma_2(t, \vec{P})}$  is the relaxation time for electron momentum).

At such a condition after some transformations of expression (17) we obtain the following result:

$$\omega^2 \sigma_Z(\omega) = \frac{ie^2}{m} \omega + \frac{e^2 \hbar^{3/2} \omega_0^{3/2} \alpha}{3\sqrt{2\pi} m^{5/2}} \frac{i}{\omega} \int_0^\infty dt (1 - e^{i\omega t}) \left( 2 + 3 \frac{i\omega t}{e^{-i\omega t} - 1} \right) \text{Im} \left\{ \frac{[1 + N_0(\gamma)]e^{i\omega_0 t} + N_0(\gamma)e^{-i\omega_0 t}}{[D(t)]^{3/2}} \right\}$$

$$D(t) = \frac{t^2}{2m\beta} - \frac{i\hbar t}{2m} \quad (\alpha < 1, \omega \tau_{\text{rel}} \gg 1).$$

So, we hope that the proclaimed aim of developing the theory of linear conductivity for polaron in a wide frequency range is achieved.

## References

1. N. N. Bogolubov. Preprint JINR E17-11822. 1978, Dubna.
2. N. N. Bogolubov, N. N. Bogolubov Jr. Theo. & Math. Phys. 1980, **43**, 3.
3. N. N. Bogolubov, N. N. Bogolubov Jr. Introduction in Quantum Statistical Mechanics. 1975, Moscow: Nauka.
4. R. Zwanzig. Physca. 1964, **30**, 1109.
5. V. F. Los'. Repts. Acad. Sci. USSR. 1978, **240**, 1078.
6. V. F. Los'. Theo. & Math. Phys. 1984, **60**, 107.
7. Y. Osaka. Prog. Theo. Phys. 1961, **25**, 517.
8. R. P. Feynman, R. W. Hellwarth, C. K. Iddings, P. M. Platzman. Phys. Rev. 1962, **127**, 1004.
9. F. M. Peeters, J. T. Devreese. Solid State Phys. 1984, **38**, 81.

## ИЗУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ СВЕРХТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ОСАЖДЕНИЯ

В. М. Шулаев<sup>1</sup>, А. Л. Васильев<sup>2</sup>, М. А. Запорожец<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный научный центр  
«Харьковский физико-технический институт»  
Харьков, Украина  
v.shulayev@kipt.kharkov.ua

<sup>2</sup>Научно-технологический комплекс  
«Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий»  
Москва, Россия

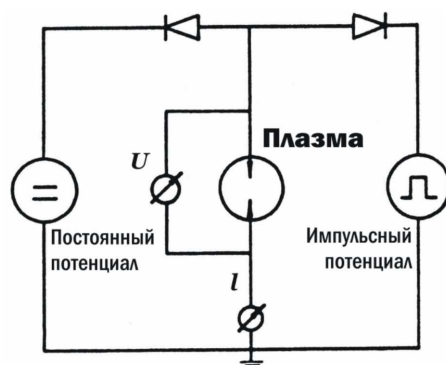
**Принята 30 мая 2011 года**

Из-за своей высокой твердости покрытия нитрида титана нашли широкое применение при изготовлении режущих инструментов и износостойких покрытий. Основной метод синтеза таких покрытий на сегодняшний день это вакуумно-дуговое осаждение [1].

В промышленных и лабораторных установках вакуумно-дуговое нанесение покрытий происходит на подложки, установленные на вращающемся цилиндрическом держателе. Они с определенной скоростью вращения последовательно пересекают осаждаемый плазменный поток, генерируемый вакуумно-дуговым испарителем. Подложка при этом находится под постоянным потенциалом смещения, а синтез покрытий является суперпозицией двух основных одновременно протекающих процессов: осаждение покрытия и распыления фронта осаждения. Покрытие начинает формироваться при постоянном отрицательном потенциале смещения ниже 600 В, и чем ниже величина потенциала смещения, тем выше скорость роста покрытия. При таких условиях синтезируется покрытие кубического нитрида титана сильно нестехиометрического состава  $TiN_y$  с большим дефицитом атомов азота. Это явление связано с распылением более легких атомов азота из поверхностного слоя покрытия, фронт осаждения которого подвергается непрерывной интенсивной бомбардировке ионами титана. Это обстоятельство указывает на важную роль концентрации азота и структурных вакансий в сильно нестехиометрическом кубическом нитриде титана  $TiN_y$  при синтезе твердых покрытий. На диаграммах состояния эту фазу с дефицитом азота могут обозначать по-разному:  $TiN$ ,  $\delta-TiN$ ,  $TiN_x$ ,  $TiN_y$ . Все эти обозначения тождественны. В данной работе нестехиометрический кубический нитрид титана будем обозначать  $TiN_y$  согласно [2]. Эта особенность синтеза сильно нестехиометрического  $TiN_y$  с бомбардировкой фронта осаждения характерна для традиционной технологии [1]. Фаза  $TiN_y$  представляет собой ГЦК кристаллическую решетку полностью заполненную атомами титана. Атомы азота входят в октаэдрические пустоты. Дефицит атомов азота

компенсируется вводом структурных вакансий. Структурные вакансии в покрытиях нестехиометрического кубического нитрида титана, получаемых вакуумно-дуговым способом распределены хаотически (статистически). Покрытия нестехиометрического кубического нитрида титана имеют твердость не выше твердости массивного (монокристаллического) нитрида титана.

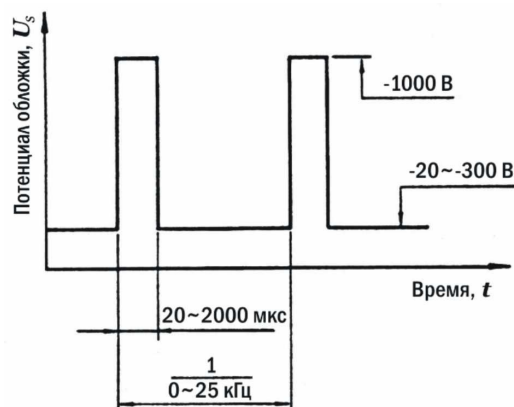
Однако, создав определенные условия, можно получить сверхтвердые покрытия нестехиометрического кубического нитрида титана [3]. Реализация технологии синтеза сверхтвердых покрытий стала возможной после того, как появилась возможность гибкого управления отрицательным потенциалом смещения, приложенного к подложке. Для решения такой задачи была модернизирована серийная установка Булат – 6 [4]. Суть модернизации состояла в оснащении установки генератором высоковольтных импульсов отрицательного напряжения. Он выдает очень высокую мгновенную мощность, обеспечивает короткие времена нарастания и спада напряжения в пределах микросекунды. В такой установке возможно осаждение TiN-покрытий как методом традиционного вакуумно-дугового осаждения, так и методом плазменной ионной имплантации и осаждения, т.е. осаждение в импульсной плазме. В методе плазменной ионной имплантации и осаждения обрабатываемый объект погружается в плазму. В этом случае трехмерный объект – подложкодержатель с образцами включается непосредственно в схему ускорения ионов вместо обычной экстракции выделенного лучевого пучка ионов из стандартного имплантера. На него подается импульсный отрицательный потенциал. В этом случае обрабатываемое изделие становится как бы частью некоего источника ионов в более общем смысле. Здесь ускорение ионов происходит в динамическом самоорганизующемся пограничном слое, который формируется вокруг поверхности обрабатываемого изделия под импульсным отрицательным потенциалом.



**Рисунок 1.** Электрическая схема включения постоянного отрицательного потенциала и однополярного отрицательного импульсного потенциала с изменяемой частотой и амплитудой.

Метод плазменной ионной имплантации и осаждения реализуется при следующей типичной электрической схеме приложения к подложке постоянного отрицательного потенциала и однополярного отрицательного импульсного потенциала с изменяемой частотой и амплитудой (**рисунок 1**). На **рисунке 2** показана типичная временная зависимость комбинированного потенциала. Потенциал обрабатываемого объекта  $U_s$

является суперпозицией постоянного отрицательного потенциала  $U_g$  и однополярного импульсного напряжения  $U_p$ , т.е.  $U_s = U_g + U_p$ .



**Рисунок 2.** Типичные временные зависимости суперпозиции постоянного и импульсного потенциалов.

Новый способ синтеза покрытий получил название метод плазменной ионной имплантации и осаждения (plasma-based ion implantation and deposition – PBII&D) [5].

В процессе роста покрытия через определенные промежутки времени на тонкий слой образующейся новой фазы действует интенсивный тепловой импульс. На сегодняшний день технология синтеза сверхтвердых покрытий опережает научное понимание в них природы сверхтвердого состояния. Поэтому, изучение деталей тонкой структуры этих покрытий является основой для создания новых теоретических представлений о физической природе их сверхтвердости.

Для синтеза сверхтвердых покрытий нестехиометрического кубического нитрида титана использовалась модернизированная установка Булат – 6. Покрытия синтезировали в условиях однонаправленного роста по механизму плазма–твердое тело в стационарном режиме. Подложки закреплялись неподвижно против одного вакуумно-дугового испарителя.

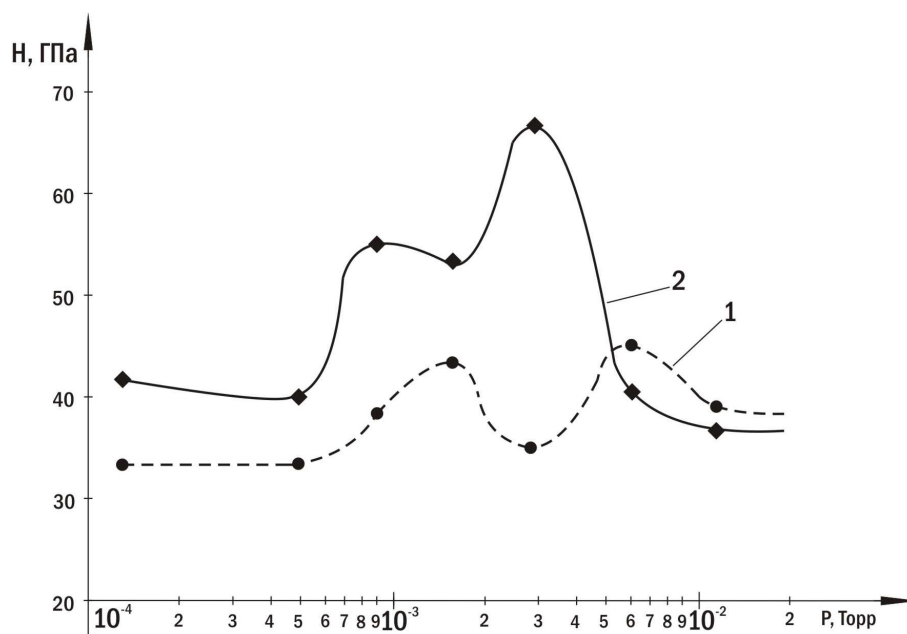
Испаряемый материал – титан марки ВТ1–0. Ток дуги составлял 85 А. Давление азота в камере варьировалось в диапазоне  $10^{-4}$  –  $10^{-2}$  Торр. Расстояние от испарителя до подложки – 250 мм. Материал подложки – закаленная быстрорежущая сталь Р6М5. В процессе синтеза покрытий на подложку подавали однополярные отрицательные импульсы напряжения с амплитудой 2 кВ, длительностью 10 мкс, и частотой 2 кГц с одновременно приложенным к подложке постоянным отрицательным потенциалом смещения 230 В. Толщина покрытий составляла 7 мкм.

Для исследований методами просвечивающей электронной микроскопии изготавливались поперечные срезы образцов с помощью фокусированных ионных пучков. Способы приготовления образцов и методика их исследования в просвечивающем электронном микроскопе Теснаі G230ST ТЕМ/STEM подробно описана [6].

Твердость ( $H_v$ ) покрытий определялась по глубине проникновения индентора в материал покрытия. Автоматическое микроиндентирование проводили с помощью индентора Микрон–Гамма с пирамидой Берковича. Нагрузка в пределах 20 г с автоматически выполняемым нагружением и разгрузением на протяжении 30 с, а также

записью диаграмм нагружения и разгружения в координатах  $F-h$ , где  $F$  – нагрузка на индентор,  $h$  – глубина проникновения индентора в материал покрытия [7].

Твердость покрытий, полученных традиционным вакуумно-дуговым методом при постоянном потенциале подложки 230 В, представлена кривой 1 (**рисунок 3**). Имеет место появление двух слабых пиков прироста твердости (около 40 ГПа) при давлениях  $1.5 \cdot 10^{-3}$  и  $6 \cdot 10^{-2}$  Торр.

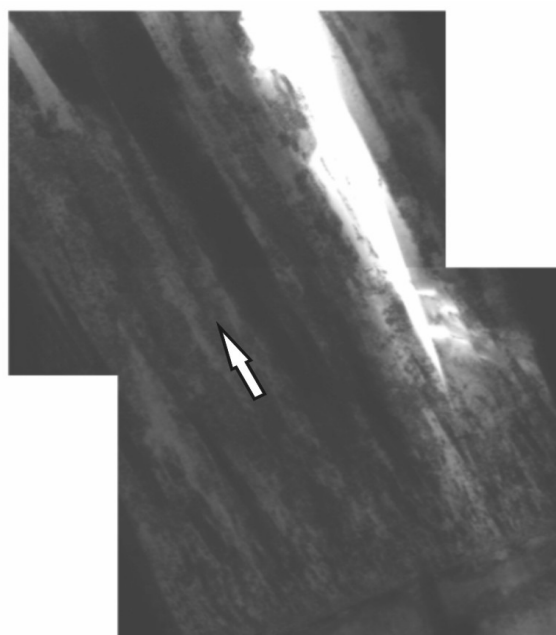


**Рисунок 3.** Твердость TiN-покрытий, полученных при различных давлениях азота: 1 – вакуумно-дуговое осаждение с постоянным потенциалом 230 В, приложенным к подложке; 2 – вакуумно-дуговое осаждение при подаче на подложку высоковольтных импульсов.

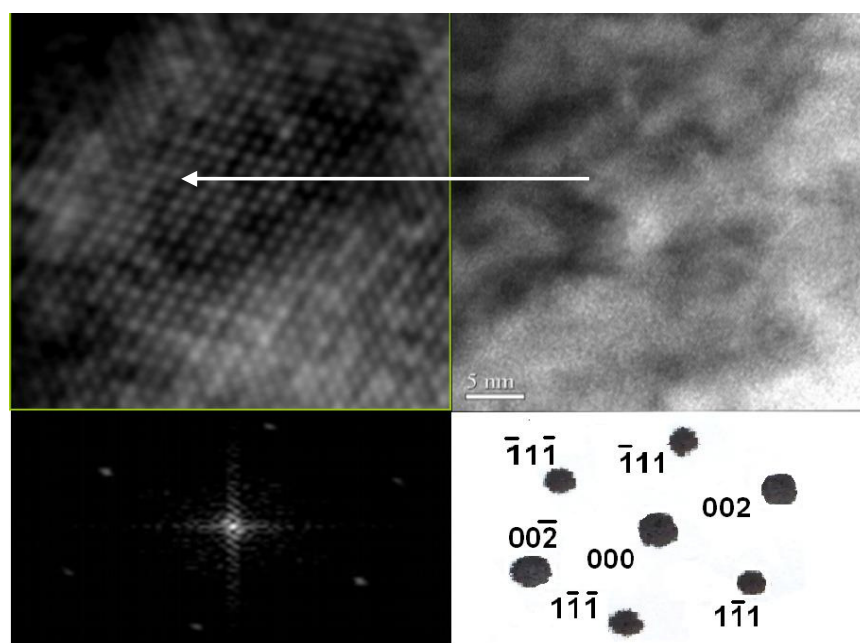
Зависимость изменения твердости TiN-покрытий от давления азота при подаче на подложку высоковольтных импульсов напряжения показана кривой 2 (**рисунок 3**). Все покрытия обладают сверхвысокой твердостью, которая изменяется в диапазоне величин 40 – 69 ГПа. Имеет место также появление двух сильных пиков прироста твердости при давлениях  $7 \cdot 10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-2}$  Торр. Появление пиков смещено в область более низких давлений азота, чем в первом случае.

Синтез покрытий в условиях однонаправленного роста приводит к сильной анизотропии микроструктуры. Покрытия на микроструктурном уровне имеют «колоннообразное» строение (**рисунок 4**). Один линейный размер «колонн» практически совпадает с толщиной покрытия. Линейные размеры в поперечном сечении соответствуют субмикронному и микронному диапазону. Колоннообразная форма элементов микроструктуры покрытий обнаруживается практически у всех исследователей вакуумно-дуговых покрытий нестехиометрического кубического нитрида титана [1]. Поэтому, эффекты, связанные с сильным приростом твердости, по-видимому, могут быть связаны только с возникновением изменений в наноструктуре покрытий, получаемых при наложении к подложке однополярного импульсного потенциала смещения.





**Рисунок 4.** Светлопольное электронномикроскопическое изображение микроструктуры поперечного среза  $TiN_x$  покрытия, которое было утонено фокусированным ионным пучком. Микроструктура «колоннообразная». «Колонны» прорастают на всю толщину от подложки до поверхности покрытия. Стрелкой указано направление роста покрытия.



**Рисунок 5.** Светлопольное электронно-микроскопическое изображение образца нестехиометрического кубического нитрида титана. Стрелкой выделена область упорядоченной субнитридной фазы в режиме прямого разрешения.

Приведены микродифракционная картина от исследуемого участка и сечение обратной решетки, соответствующие микродифракционной картине.

Именно при анализе наноструктуры обнаружилось, существенные отличия в покрытиях, получаемых при разных условиях синтеза. В покрытиях, получаемых методом традиционной технологии, матрица покрытий состояла из нестехиометрического кубического нитрида титана, с «колоннообразной» микроструктурой и статистическим распределением структурных вакансий в неметаллической подрешетке (рисунок 5). В матрице нестехиометрического кубического нитрида титана  $TiN_x$ , синтезируемого при воздействии на фронт осаждения однополярных импульсов напряжения были выявлены упорядоченные области наноразмерного диапазона. Такие упорядоченные области возникают при определенном соотношении азота и структурных вакансий. В нашем случае обнаружены два пика твердости, которые соответствуют, по-видимому, двум упорядоченным субнитридным фазам.

Под воздействием периодических тепловых импульсов на фронт осаждения покрытия в матрице нестехиометрического кубического нитрида титана, имеющего колоннообразную микроструктуру, возникают бездислокационные монокристаллы наноразмерного диапазона в результате фазового перехода «беспорядок-порядок» за счет перераспределения структурных вакансий в неметаллической подрешетке. Именно формирование такого наноструктурного состояния обеспечивает достижение сверхвысокой твердости. Такой процесс структурообразования в сверхтвердых покрытиях нестехиометрического кубического нитрида титана обнаружен впервые.

### Ссылки

1. А. А. Андреев, Л. П. Саблев, В. М. Шулаев, С. Н. Григорьев. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия (Монография). 2005, Харьков: ННЦ ХФТИ.
2. А. И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. 2007, Москва: ФИЗМАТЛИТ.
3. А. А. Андреев, В. М. Шулаев, В. Ф. Горбань, В. А. Столбовой. Физ. инж. поверх. 2006, **4**, 179.
4. В. М. Шулаев, А. А. Андреев, В. П. Руденко. Физ. инж. поверх. 2006, **4**, 136.
5. J. Pelletier, A. Anders. IEEE Trans. Plasma Sci. 2005, **33**, 1944.
6. В. М. Шулаев, А. А. Андреев, И. М. Неклюдов, А. Л. Васильев, О. В. Соболев. Вопр. ат. науки и техн. 2009, **6 (64)**, 254.
7. В. Ф. Горбань, Н. А. Мамека, Э. П. Печковский, С. А. Фирстов. В сб.: Докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи, 1. 2007, Харьков: ХФТИ, 52.

## ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

А. В. Гигинейшвили<sup>1</sup>, З. В. Джибути<sup>1,2</sup>, Н. Д. Долидзе<sup>1,2</sup>, Г. Н. Илуридзе<sup>1</sup>, Т. А. Минашвили<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Грузинский технический университет  
Тбилиси, Грузия

<sup>2</sup>Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили  
Тбилиси, Грузия  
z.jibuti@gmail.com

Принята 31 мая 2011 года

Оптические методы исследования физических свойств полупроводниковых материалов, наряду с другими, всегда играли значительную роль в разработках технологий микроэлектроники. Однако, с появлением материалов нанoeлектроники наиболее совершенной и действенной оказалась оптика с ее способностью без сильного воздействия на вещество, без разрушения его строения, получать надежные сведения о его электрической структуре.

Именно, для наноматериалов немаловажен тот факт, что в отличие от электрических методов, оптические методы являются наиболее дифференцированными и при этом, не настолько чувствительными, чтобы картина осложнялась мешающим действием других – побочных процессов, протекающих в кристаллах.

Поэтому, на сегодняшний день, оптические методы измерений эффективно разрабатываются и применяются для исследования физических свойств материалов и структур нанoeлектроники.

Рассмотрим несколько примеров применения оптических методов измерения физических свойств материалов полупроводниковой электроники:

- Серезной проблемой, сопутствующей формированию полупроводниковых структур, используемых в электронике, являются механические напряжения. Разработка методов оценки характера и величин этих напряжений является одной из важных задач электроники. В работе [1] предложен оптический метод оценки характера и величин внутренних механических напряжений в тонких микро- и нанопленках полупроводникового материала, выращенного на оптически прозрачных подложках. Исследованием оптических спектров края фундаментального поглощения в эпитаксиальных пленках структур «кремний на сапфире» было показано, что эти напряжения имеют характер сжатия и их величина составляет  $\sim 10^9$  Па.
- В работе [2] предложен оригинальный метод, позволяющий найти концентрацию легирующей примеси по величине смещения края оптического поглощения. На примере ZnSe, легированном Ni, определяется концентрация никеля.
- Особенно актуальными являются исследования люминесценции нанопористого Si в связи с возможностью создания на его основе светоизлучающих приборов

оптоэлектроники. Именно изучение спектрального состава и интенсивности фотолюминесценции, а также стабильности оптических характеристик, дали возможность исследователям судить о качестве слоев нанопористого Si [3].

- Одной из важнейших задач современной оптоэлектроники является создание наноструктурированного Si, в котором расстояние между центрами излучательной рекомбинации составляет  $\sim 10$  нм и менее. Анализ спектров фотолюминесценции, зависимость интенсивности и положения пика фотолюминесценции от плотности накачки, позволил авторам работы [4] показать, что кристаллические дефекты могут создавать такую высокую концентрацию центров излучательной рекомбинации с глубокими уровнями в запрещенной зоне, при которой происходит перенос носителей заряда между этими центрами.

- С момента открытия эффективной фотолюминесценции пористого Si при комнатной температуре началось интенсивное исследование его люминесцентных свойств с целью выявления механизма излучения. На основе анализа температурных зависимостей спектров люминесценции было установлено [5], что полоса люминесценции образцов пористого Si, полученных химическим травлением, является суперпозицией двух полос. Одна из них обусловлена рекомбинацией экситонов в аморфных кремниевых нанокластерах размерами меньше 3 мкм, а другая – рекомбинацией носителей заряда через дефекты в окисле.

- В настоящее время, полупроводниковые структуры с фотонной запрещенной зоной, т.н. фотонные кристаллы, привлекают к себе большое внимание с точки зрения их практического применения в новом поколении перспективных оптоэлектронных приборов. Одним из таких материалов является двумерный полупроводниковый фотонный кристалл с гексагональной решеткой субмикрометровых отверстий, изготовленный путем травления планарной структуры GaAs/AlGaAs, содержащей квантовые точки InAs/InGaAs в волноводном слое. Анализом спектров отражения при различных углах падения и поляризации света можно определить структуру фотонных зон [6]. В этой работе зонная структура радиационных мод утечки исследована посредством измерения угловой зависимости интенсивности фотолюминесценции.

- Интерес к исследованию оптических свойств квантовых точек (КТ) обусловлен ярко выраженной практической направленностью и рядом преимуществ таких объектов по сравнению с двумерными квантовыми долинами [7]. Особенностью КТ является: во-первых, возможность управления спектральной полосой фотоотклика путем предварительного заселения дискретных состояний с требуемой энергией переходов; во-вторых, наличие латерального квантования в нульмерных системах снимает запрет на оптические переходы, поляризованные в плоскости фотоприемника, а значит, предоставляет возможность осуществления поглощения света при нормальном падении фотонов; в-третьих, в КТ ожидается сильное увеличение времени жизни фотовозбужденных носителей вследствие т.н. «эффекта узкого фононного горла».

- Для исследования физических свойств многослойных гетероструктур Ge/Si с самоорганизующимися КТ используются такие оптические методы, как измерение: (а) поглощения фотонов инфракрасного диапазона [8, 9]; (б) фотоиндуцированного поглощения поляризованного света – для создания Ge/Si детекторов инфракрасного диапазона [9]; (в) спектров фототока – для создания Ge/Si фотоприемника с КТ, перестраиваемого под ближний и средний инфракрасные диапазоны [10-14]; (г) спектров

фотолюминесценции – для контроля формирования слоев самоорганизующихся КТ, позволяющих определить энергии основного и возбужденных состояний в КТ [9, 12-23].

- Особый интерес к структурам с самоформирующимися наноостровками Ge (Si), возник по двум причинам, это: (а) применение таких структур в полупроводниковых приборах (наблюдаемые от них, вплоть до комнатной температуры, сигналы люминесценции в области длин волн 1.3 – 1.7 мкм используются для передачи данных в оптоволоконных линиях связи); (б) возможность изучения фундаментальных физических явлений, проявляющихся в наноразмерных системах (в частности, исследования оптических свойств островков Ge (Si) позволили выявить особенности излучательной рекомбинации носителей заряда в наноструктурах на основе непрямозонных полупроводников [24]).

- Фундаментальные исследования спектров оптического отражения и бесконтактного электроотражения от слоев AlGaAs с периодически расположенными квантовыми ямами GaAs различной ширины, позволили [25] разработать оригинальную методику, позволяющую определить параметры экситонных состояний в квантовых ямах.

Можно привести еще много примеров использования оптических методов в исследованиях свойств материалов нанoeлектроники, однако вышеприведенных примеров вполне достаточно, чтобы убедиться, что они играют решающую роль в исследованиях физических свойств наноматериалов полупроводниковой электроники.

### Ссылки

1. Z. V. Jibuti, N. D. Dolidze, G. Eristavi. Tech. Phys. 2008, **53**, 808.
2. Ю. Ф. Ваксман, Ю. А. Ницук, В. В. Яцун, А. С. Насибов, П. В. Шапкин. ФТП. 2010, **44**, 149.
3. О. Ю. Шевченко, Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели. ФТП. 2010, **44**, 669.
4. А. А. Шкляев, А. В. Латышев, М. Ичикава. ФТП. 2010, **44**, 452.
5. Н. Е. Корсунская, Т. Р. Стара, Л. Ю. Хоменкова, Е. В. Свеженцова, Н. Н. Мельниченко, Ф. Ф. Сизов. ФТП. 2010, **44**, 82.
6. С. А. Блохин, О. А. Усов, А. В. Нащекин, Е. М. Аракчеева, Е. М. Танклевская, С. Г. Конников, А. Е. Жуков, М. В. Максимов, Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов. ФТП. 2006, **40**, 833.
7. О. П. Пчеляков, Ю. Б. Болховитянов, А. В. Двуреченский, Л. В. Соколов, А. И. Никифоров, А. И. Якимов, Б. Фойхтлендер. ФТП. 2000, **34**, 1281.
8. J. L. Liu, W. G. Wu, A. Balandin, G. L. Jin, K. L. Wang. Appl. Phys. Lett. 1999, **74**, 185.
9. P. Boucaud, V. le Thanh, S. Sauvage, D. Debarre, D. Bouchier. Appl. Phys. Lett. 1999, **74**, 401.
10. G. Abstreiter, P. Schittenhelm, C. Engel, E. Silveira, A. Zrenner, D. Meertens, W. Jäger. Semicond. Sci. Technol. 1996, **11**, 1521.
11. A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, Yu. Yu. Proskuryakov, A. I. Nikiforov, O. P. Pchelyakov, S. A. Teys, A. K. Gutakovskii. Appl. Phys. Lett. 1999, **75**, 1413.
12. P. Schittenhelm, C. Engel, F. Findeis, G. Abstreiter, A. A. Darhuber, G. Bauer, A. O. Kosogov, P. Werner. J. Vac. Sci. Technol. B. 1998, **16**, 1575.
13. S. K. Zhang, H. J. Zhu, F. Lu, Z. M. Jiang, X. Wang. Phys. Rev. Lett. 1998, **80**, 3340.



14. В. Я. Алешкин, Н. А. Букин, Н. Г. Калугин, З. Ф. Красильник, А. В. Новиков, В. В. Постников, Х. Сейрингер. Письма в ЖЭТФ. 1998, **67**, 46.
15. F. Liu, M. G. Lagally. Surf. Sci. 1997, **386**, 169.
16. M. Grassi, M. Alessi, A. S. Capizzi, A. Bhatti, F. Frova, P. Martelli, A. Frigeri, A. Bosacchi, S. Franchi. Phys. Rev. B. 1999, **59**, 7620.
17. E. Mateeva, P. Sutter, M. G. Lagally. Appl. Phys. Lett. 1999, **74**, 567.
18. E. Palange, G. Capellini, L. di Gaspare, F. Evangelisti. Appl. Phys. Lett. 1996, **68**, 2982.
19. X. Wang, Z. Jiang, H. Zhu, F. Lu, D. Huang, X. Liu, C. Hu, Y. Chen, Z. Zhu, T. Yao. Appl. Phys. Lett. 1997, **71**, 3543.
20. C. S. Peng, Q. Huang, Y. H. Zhang, W. Q. Cheng, T. T. Sheng, C. H. Tung, J. M. Zhou. Thin Solid Films. 1998, **323**, 174.
21. P. Boucaud, V. le Thanh, S. Sauvage, D. Debarre, D. Bouchier, J.-M. Lourtioz. Thin Solid Films. 1998, **336**, 240.
22. E. S. Kim, N. Usami, Y. Shiraki. Appl. Phys. Lett. 1998, **72**, 1617.
23. R. Apetz, L. Vescan, A. Hartmann, C. Dieker, H. Luth. Appl. Phys. Lett. 1995, **66**, 445.
24. М. В. Шалеев, А. В. Новиков, Н. А. Байдакова, А. Н. Яблонский, О. А. Кузнецов, Д. Н. Лобанов, З. Ф. Красильник. ФТП, 2011, **45**, 202.
25. В. В. Чалдышев, А. С. Школьник, В. П. Евтихийев, Т. Holden. ФТП, 2006, **40**, 1466.

## МЕТОД ОЦЕНКИ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАМП НАКАЛИВАНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА ДЛЯ ФОТОННОГО ОТЖИГА НАНОСТРУКТУР

З. В. Джибути, Н. Д. Долидзе

Грузинский технический университет  
Тбилиси, Грузия  
Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили  
Тбилиси, Грузия  
z.jibuti@gmail.com, nugo42@mail.ru

Принята 31 мая 2011 года

В настоящее время нарастает интерес к практическому применению импульсного фотонного отжига в технологиях микро- и нанoeлектроники. В микроэлектронике применение импульсного фотонного отжига уже решает исключительно важные технологические проблемы получения: резких границ раздела диффузионных профилей, высококачественных омических контактов, сверхтонких легированных полупроводниковых слоев и р-п переходов, совершенных монокристаллических пленок на аморфных диэлектрических подложках, кристаллических слоев с концентрацией примеси, превышающей на порядки величины термодинамически равновесный предел растворимости. Все перечисленные процессы играют решающую роль при переходе от микро- к нанoeлектронике.

Распространено мнение, что импульсный фотонный отжиг не что иное, как импульсный термический нагрев и поэтому выпускаемые промышленностью установки являются приборами, предназначенными для быстрого, но все-таки термического нагрева. Поэтому в них предусмотрено проведение процессов в вакууме или инертной газовой среде. При этом считается, что они являются средством быстрой передачи тепловой энергии, и полностью игнорируются влияние каких-либо других факторов, сопровождающих такие процессы, например, оптическое поглощение света. Однако, в научной литературе, посвященной данной тематике, результаты ряда экспериментов [1, 2] обращают внимание на немаловажную роль в процессах отжига генерированных светом (в том числе путем селективного поглощения квантов света на различные структурные дефекты) неравновесных носителей заряда, значительно способствующих проведению активационных диффузионных процессов в полупроводниковых структурах. Учет и целенаправленное усиление влияния этих факторов создает возможность проведения процессов отжига при значительно низких температурах без необходимости создания специальных условий (вакуум или инертная газовая среда). Вследствие изложенного, возникает необходимость учета интенсивностей и спектрального распределения света «нагревательных элементов» таких установок.

Так как в большинстве выпускаемых промышленностью установках «нагревательными элементами» являются лампы с вольфрамовой нитью накаливания, а измерение энергии (мощности) излучения осуществляется регулированием подаваемого на лампы напряжения, возникла необходимость создания алгоритма расчета потока фотонов ламп накаливания. Для этого необходимо знать количество квантов, падающих на единицу площади образца за единицу времени. Такая оценка, при использовании лазеров в качестве источника фотонов, приведена в работах [3, 4]. Труднее обстоит дело при использовании некогерентных источников, в том числе, ламп с вольфрамовой нитью накала, поскольку в данном случае для такой оценки необходимо знать число фотонов различной энергии, излучаемых лампой в разных режимах работы.

Мы предлагаем простой алгоритм расчета потока фотонов ламп накаливания, часто используемых, как источники, в фото-стимулированных процессах.

Число фотонов, излучаемых с единицы поверхности ( $1 \text{ см}^2$ ) абсолютно черного тела за секунду при температуре  $T$  в интервале длин волн  $(\lambda, \lambda + d\lambda)$  выражается формулой

$$dn_r(\lambda, T) = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \frac{d\lambda}{\exp\left(\frac{2\pi\hbar c}{kT\lambda}\right) - 1}. \quad (1)$$

Если длину волны выразить в микронах и ввести обозначения

$$x = \frac{kT}{2\pi\hbar c} \lambda, \quad \Phi_r(x) = \frac{1}{x^4 \left( \exp\left(\frac{1}{x}\right) - 1 \right)}, \quad (2)$$

$$x = 0.209 \left( \frac{T}{3000} \right) \lambda, \quad \lambda = 4.79 \left( \frac{3000}{T} \right) x, \quad (3)$$

тогда формула (1) запишется в виде

$$dn_r(\lambda, T) = 3.57 \cdot 10^{20} \left( \frac{T}{3000} \right)^4 \Phi_r(x) d\lambda. \quad (4)$$

Здесь  $k$  – постоянная Больцмана,  $c$  – скорость света в вакууме,  $\hbar$  – постоянная Планка. Нижний индекс  $r$  указывает, что формулы относятся к абсолютно черному телу.

Функция  $\Phi_r(x)$  имеет максимальное значение  $\Phi_{r, \max}(x_{\max}) = 4.777$  при  $x = x_{\max} = 0.255$ , т.е. функция распределения потока фотонов по длине волны (1) максимальна при длине волны  $\lambda = \lambda_{\max}$ , удовлетворяющей условие

$$T\lambda_{\max} = 0.255 \frac{\hbar c}{k} = 3673 \text{ мкм} \cdot \text{град}. \quad (5)$$

(4) представляет аналог закона смещения Вина для функции распределения потока фотонов. Полное число фотонов, излучаемое абсолютно черным телом с  $1 \text{ см}^2$  за секунду, равно:

$$n_r^\infty(T) = \int_0^\infty dn_r(\lambda, T) d\lambda = 3.57 \cdot 10^{20} \left( \frac{T}{3000} \right)^4 \Delta_r(T), \quad (6)$$

$$\Delta_r(T) = \int_0^\infty \Phi_r(\lambda, T) d\lambda = 4.79 \left( \frac{3000}{T} \right) \int_0^\infty \Phi_r(x) dx = 4.79 \left( \frac{3000}{T} \right) \Gamma(x) \zeta(x). \quad (7)$$

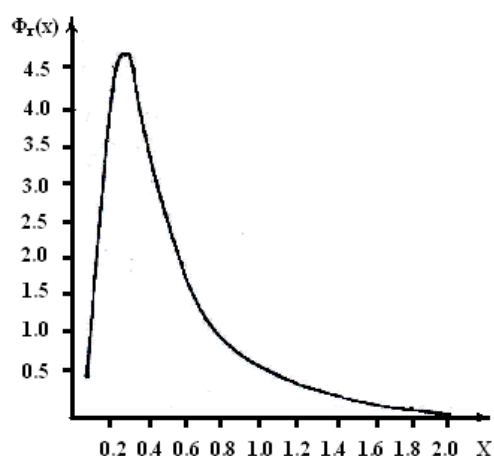
Здесь  $\Gamma(x)$  – функция Эйлера,  $\zeta(x)$  – функция Римана;  $\Gamma(3) = 2$ ,  $\zeta(3) = 1.202$ .

Следовательно,

$$\Delta_r^\infty(T) = 11.52 \cdot \frac{3000}{T}, \quad n_r^\infty(T) = 4.11 \cdot 10^{21} \left( \frac{T}{3000} \right)^3 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}. \quad (8)$$

Верхний индекс  $\infty$  показывает, что результат относится к интервалу длин волн от  $\lambda = 0$  до  $\lambda = \infty$ .

График функции  $\Phi_r(x)$  приведен на **рисунке 1**. Учет связи между длиной волны  $\lambda$  и параметром  $x$  по (3) позволяет, согласно (4), определить  $dn_r(\lambda, T)$  для произвольной температуры  $T$ .



**Рисунок 1.**

Рассмотрим теперь лампу накаливания с вольфрамовой нитью («серое» тело). Отличие от абсолютно черного тела учитывается введением некоторой функции длины волны и температуры  $\varepsilon(\lambda, T)$  (спектральный коэффициент излучения вольфрама), которая определяется экспериментально и обычно задается в виде **таблицы 1** [5].

**Таблица 1.**

$\lambda$	1200 К	1500 К	1800 К	2000 К	2200 К	2500 К	2600 К
0.300	$7.28 \cdot 10^{-12}$	$8.32 \cdot 10^{-9}$	$7.94 \cdot 10^{-7}$	$7.31 \cdot 10^{-6}$	$4.33 \cdot 10^{-5}$	$3.47 \cdot 10^{-4}$	$6.15 \cdot 10^{-4}$
0.380	$1.18 \cdot 10^{-8}$	$2.53 \cdot 10^{-6}$	$7.89 \cdot 10^{-5}$	$4.16 \cdot 10^{-4}$	$1.59 \cdot 10^{-3}$	$7.19 \cdot 10^{-3}$	$1.09 \cdot 10^{-2}$
0.467	$1.73 \cdot 10^{-6}$	$1.14 \cdot 10^{-4}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$	$5.84 \cdot 10^{-3}$	$1.59 \cdot 10^{-2}$	$5.02 \cdot 10^{-2}$	$6.85 \cdot 10^{-2}$
0.665	$7.80 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-2}$	$5.84 \cdot 10^{-2}$	$1.25 \cdot 10^{-1}$	$2.25 \cdot 10^{-1}$	$4.30 \cdot 10^{-1}$	$5.09 \cdot 10^{-1}$
0.800	$7.23 \cdot 10^{-3}$	$6.00 \cdot 10^{-2}$	$1.99 \cdot 10^{-1}$	$3.49 \cdot 10^{-1}$	$5.31 \cdot 10^{-1}$	$8.34 \cdot 10^{-1}$	$9.34 \cdot 10^{-1}$
1.000	$5.29 \cdot 10^{-2}$	$2.32 \cdot 10^{-1}$	$5.42 \cdot 10^{-1}$	$7.83 \cdot 10^{-1}$	1.02	1.32	1.40
1.500	$3.90 \cdot 10^{-1}$	$7.97 \cdot 10^{-1}$	1.13	1.27	1.36	1.41	1.41
1.800	$4.55 \cdot 10^{-1}$	$7.58 \cdot 10^{-1}$	$9.60 \cdot 10^{-1}$	1.03	1.06	1.06	1.05
2.000	$4.84 \cdot 10^{-1}$	$7.27 \cdot 10^{-1}$	$8.60 \cdot 10^{-1}$	$8.90 \cdot 10^{-1}$	$9.04 \cdot 10^{-1}$	$8.81 \cdot 10^{-1}$	$8.66 \cdot 10^{-1}$
2.500	$5.63 \cdot 10^{-1}$	$6.92 \cdot 10^{-1}$	$7.14 \cdot 10^{-1}$	$6.90 \cdot 10^{-1}$	$6.59 \cdot 10^{-1}$	$6.03 \cdot 10^{-1}$	$5.83 \cdot 10^{-1}$
2.000	$5.54 \cdot 10^{-1}$	$5.85 \cdot 10^{-1}$	$5.54 \cdot 10^{-1}$	$5.11 \cdot 10^{-1}$	$4.70 \cdot 10^{-1}$	$4.14 \cdot 10^{-1}$	$3.95 \cdot 10^{-1}$
4.000	$4.22 \cdot 10^{-1}$	$3.77 \cdot 10^{-1}$	$3.14 \cdot 10^{-1}$	$2.77 \cdot 10^{-1}$	$2.46 \cdot 10^{-1}$	$2.03 \cdot 10^{-1}$	$1.92 \cdot 10^{-1}$
$\lambda_{\max}$	2.70	1.60	1.53	1.50	1.45	1.3	1.25
$\Phi_{\max}$	$5.68 \cdot 10$	$8.55 \cdot 10$	1.15	1.27	1.38	1.5	1.53

$\lambda$	2700 K	2800 K	2900 K	3000 K	3200 K	3400 K
0.300	$1.04 \cdot 10^{-3}$	$1.69 \cdot 10^{-3}$	$2.63 \cdot 10^{-3}$	$3.96 \cdot 10^{-3}$	$8.21 \cdot 10^{-3}$	$1.54 \cdot 10^{-2}$
0.380	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$2.27 \cdot 10^{-2}$	$3.13 \cdot 10^{-2}$	$4.19 \cdot 10^{-2}$	$7.05 \cdot 10^{-2}$	$9.79 \cdot 10^{-2}$
0.467	$9.08 \cdot 10^{-2}$	$1.17 \cdot 10^{-1}$	$1.48 \cdot 10^{-1}$	$1.83 \cdot 10^{-1}$	$2.66 \cdot 10^{-1}$	$3.65 \cdot 10^{-1}$
0.665	$5.91 \cdot 10^{-1}$	$6.79 \cdot 10^{-1}$	$7.62 \cdot 10^{-1}$	$8.48 \cdot 10^{-1}$	1.02	1.17
0.800	1.03	1.12	1.21	1.30	1.44	1.55
1.000	1.48	1.54	1.59	1.63	1.69	1.72
1.500	1.40	1.38	1.36	1.34	1.29	1.23
1.800	1.04	1.02	1.01	$9.88 \cdot 10^{-1}$	$9.44 \cdot 10^{-1}$	$9.01 \cdot 10^{-1}$
2.000	$8.53 \cdot 10^{-1}$	$8.35 \cdot 10^{-1}$	$8.19 \cdot 10^{-1}$	$8.02 \cdot 10^{-1}$	$7.61 \cdot 10^{-1}$	$7.20 \cdot 10^{-1}$
2.500	$5.63 \cdot 10^{-1}$	$5.44 \cdot 10^{-1}$	$5.25 \cdot 10^{-1}$	$5.11 \cdot 10^{-1}$	$4.73 \cdot 10^{-1}$	$4.40 \cdot 10^{-1}$
2.000	$3.76 \cdot 10^{-1}$	$3.59 \cdot 10^{-1}$	$3.44 \cdot 10^{-1}$	$3.26 \cdot 10^{-1}$	$2.97 \cdot 10^{-1}$	$2.72 \cdot 10^{-1}$
4.000	$1.81 \cdot 10^{-1}$	$1.71 \cdot 10^{-1}$	$1.61 \cdot 10^{-1}$	$1.52 \cdot 10^{-1}$	$1.36 \cdot 10^{-1}$	$1.22 \cdot 10^{-1}$
$\lambda_{\max}$	1.2	1.15	1.12	1.10	1.09	1.08
$\Phi_{\max}$	1.58	1.60	1.63	1.65	1.70	1.72

В результате для вольфрама взамен (1-3) имеем:

$$dn_w(\lambda, T) = 3.57 \cdot 10^{20} \left( \frac{T}{3000} \right)^4 \Phi_w(x) d\lambda, \quad (9)$$

$$\Phi_w(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) \Phi_r(x). \quad (10)$$

Здесь нижний индекс  $W$  указывает на то, что (9) и (10) относятся к вольфраму.

Графики функции  $\Phi_w(\lambda, T)$  для различных температур (в интервале длин волн 0.3 – 4 мкм, в котором задана  $\varepsilon(\lambda, T)$  [5]) приведены на **рисунке 2** (см. также **таблицу 1**).

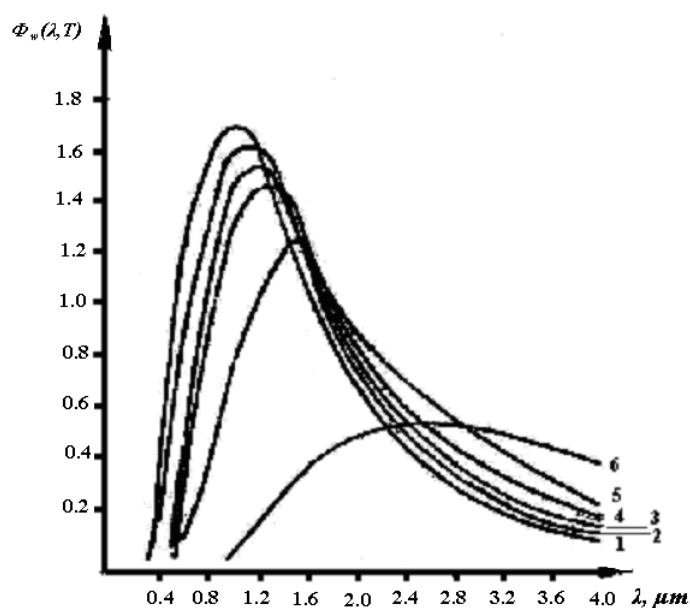


Рисунок 2.

Выражения (9) и (10) определяют число фотонов, излучаемых с  $1 \text{ см}^2$  поверхности вольфрама за секунду в интервале длин волн  $(\lambda, \lambda + d\lambda)$  при температуре  $T$ . Если площадь поверхности нити равна  $S \text{ см}^2$ , то число фотонов, излучаемых лампой в том же интервале длин волн за секунду, равно:

$$dN_w(\lambda, T) = S dn_w(\lambda, T). \quad (11)$$

Площадь поверхности нити накала лампы  $S$  определяем по следующим соображениям. В стационарном режиме при номинальных условиях излучаемая лампой мощность  $W$  должна равняться номинальной мощности лампы  $P_i$ , т.е.

$$W = S \varepsilon_T \sigma T_i^4 = P_i, \quad (12)$$

где  $T_i$  – температура нити накала лампы в номинальном режиме,  $\varepsilon_T$  – некоторая функция температуры, учитывающая отличие излучения вольфрама от излучения абсолютно черного тела (отличие от закона Стефана–Больцмана),  $\varepsilon_{T_i}$  – ее значение при  $T = T_i$ ,  $\sigma$  – постоянная Стефана–Больцмана. Значение общего коэффициента излучения для вольфрама определяется по формуле [5, стр. 295],

$$\varepsilon_T = (1 - \exp(-\gamma T)),$$

где  $\gamma = 1.47 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$  (см. таблицу 2).

Таблица 2.

$T, \text{ K}$	$R_T/R_{293^\circ}$	$\varepsilon_T$	$\Delta_B(T)$	$\Delta_r(T)$	$\delta = \Delta_r(T)/\Delta_B(T)$	$\gamma = (\Delta_r(T)/\Delta_B(T))\varepsilon_{T_H}$
1200	5.65	0.138	1.37	11.14	8.13	2.77
1500	7.36	0.192	1.78	10.80	6.06	2.07
1800	9.12	0.236	2.13	10.60	4.97	1.69
2000	10.33	0.259	2.25	10.35	4.60	1.57
2200	11.57	0.278	2.42	10.15	4.19	1.42
2500	13.47	0.301	2.55	9.70	3.80	1.30
2600	14.12	0.309	2.56	9.65	3.77	1.29
2700	14.76	0.315	2.57	9.60	3.73	1.27
2800	15.43	0.321	2.58	9.50	3.68	1.25
2900	16.10	0.329	2.59	9.40	3.63	1.24
3000	16.77	0.334	2.59	9.20	3.55	1.21
3200	18.15	0.341	2.60	8.80	3.38	1.15
3400	19.53	0.348	2.61	8.50	3.25	1.11

Подставляя (9) в (11) и используя (12), получаем

$$dN_w(\lambda, T) = 7.77 \cdot 10^{17} \frac{P_i}{\varepsilon_{T_i}} \left( \frac{T}{T_i} \right)^4 \Phi_i(\lambda, T) d\lambda. \quad (13)$$

Число фотонов, излучаемое лампой за секунду в интервале длин волн  $(\lambda_1, \lambda_2)$  шириной  $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$  при температуре нити накала  $T$ , равно:



$$\Delta N_W^{(\lambda_1, \lambda_2)} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} dN_W(\lambda, T) = 7.77 \cdot 10^{17} \frac{P_i}{\varepsilon_{T_i}} \left( \frac{T}{T_i} \right)^4 \Delta_W^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T), \quad (14)$$

$$\Delta_W^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_W(\lambda, T) d\lambda. \quad (15)$$

Рассчитанный численным интегрированием  $\Delta_W^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T)$  для длин волн  $\lambda_1 = 0.3$  и  $\lambda_2 = 4$  мкм (оно обозначено через  $\Delta_W(T)$ ) приведены в **таблице 2**. В этой же таблице приведены относительные сопротивления вольфрамовой нити  $R_T/R_{293^\circ}$  для различных температур  $T$ , которые позволяют определить температуру нити накала в режиме работы лампы  $T_p$ . В последних двух строках **таблицы 1** даны максимальные значения функции  $\Phi = \Phi_{\max}$ , соответствующие длинам волн  $\lambda = \lambda_{\max}$ .

На основе вышеизложенного сформулируем следующий алгоритм расчета числа фотонов, излучаемых лампой с вольфрамовой нитью накала за секунду в интервале длин волн  $(\lambda_1, \lambda_2)$  мкм:

1. Определить (измерить) сопротивление лампы в режиме работы  $R_p$  и сопротивление в номинальном режиме  $R_i = U_i^2 / P_i$ , где  $U_i$  – номинальное напряжение;

2. По значениям  $R_p/R_{293^\circ}$  и  $R_i/R_{293^\circ}$ , согласно **таблицы 2**, определить температуры  $T_p$  и  $T_i$ , а также  $\varepsilon_{T_i}$ ;

3. Определить «площадь»  $\Delta_W^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T)$  мкм. Ее можно определить, проведя численное интегрирование кривой, соответствующей температуре  $T = T_p$  на рисунке 2 в интервале длин волн  $(\lambda_1, \lambda_2)$ . Проще это сделать графическим определением отношения «площадей»

$$\nu(T_p) = \Delta_W^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T_p) / \Delta_W(T_p).$$

Очевидно

$$\Delta_W^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T_p) = \nu(T_p) \Delta_W(T_p). \quad (16)$$

Сюда надо подставить  $\Delta_W(T_p)$  из **таблицы 2**;

4. Найти  $\Delta N^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T_p)$ , согласно (14), и туда подставить определенные выше  $T_p$ ,  $T_i$ ,  $\varepsilon_{T_i}$  и  $\Delta_W^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T_p)$ .

В заключение проанализируем следующий вопрос: какую погрешность допустим, если весь расчет провести считая вольфрам абсолютно черным телом.

1. Согласно (4) и (9), отношение потока фотонов с единицы поверхности абсолютно черного тела к потоку от поверхности вольфрама при различных температурах излучающей поверхности (в интервале длин волн 0.3 – 4 мкм) равно  $\delta_T = \Delta_r(T) / \Delta_W(T)$ .

Как видно из **таблицы 2**,  $\delta$  зависит от температуры, причем, как и следовало ожидать, чем ниже температура, тем существеннее отличие  $\delta$  от единицы. Например, при  $T = 1200$  К с единицы поверхности абсолютно черного тела излучается почти на один порядок больше фотонов, чем с единицы поверхности вольфрама при той же температуре ( $\delta(T = 1200 \text{ К}) = 8.13$ ).

2. При расчете  $\Delta N^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T_p)$  с вольфрамовой лампы, если вольфрамовую нить считать абсолютно черным телом, мы должны во всех формулах (9-15) положить

$$\varepsilon_T = 1,$$

$$\varepsilon_T(\lambda, T) = 1, \\ \Delta_W^{(\lambda_1, \lambda_2)} \rightarrow \Delta_r^{(\lambda_1, \lambda_2)}.$$

В результате взамен формулы (14), получаем

$$\Delta N_r^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T) = 7.77 \cdot 10^{17} P_i \left( \frac{T}{T_i} \right)^4 \Delta_r^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T). \quad (14')$$

Введем для лампы величину  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{\Delta N_r^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T)}{\Delta N_W^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T)} = \frac{\Delta_r^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T) \varepsilon_{T_i}}{\Delta_W^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T)}.$$

Значения  $\gamma$  для  $\lambda_1 = 3$  и  $\lambda_2 = 4$  мкм и  $\varepsilon_{T_i} = 0.341$  (для примера мы рассматриваем лампу с номинальной температурой нити накала  $T = 3200$  К) приведены в **таблице 2**. Как видно из этой таблицы, для  $\Delta N$  погрешность, начиная с  $T_p \geq 2500$  К, не превышает 30 %. Это означает, что при расчете числа фотонов лампы накаливания с вольфрамовой нитью, можно с хорошим приближением пользоваться формулой (14'), относящейся к излучению абсолютно черного тела. При этом достаточно пользоваться одной единственной кривой, приведенной на **рисунке 1** (там  $x$  меняется пределах 0 – 2. Площадь под этой кривой равна 2.294. При изменении  $x$  в пределах  $(0, \infty)$  соответствующая площадь равна 2.404 (см. (7)), т.е. ошибка в значении площади из-за ограничения  $x$  не превышает 11 %).

Алгоритм расчета по второму варианту (лампа, как абсолютно черное тело) следующий: пункты 1 и 2 первого варианта (определение  $T_p$  и  $T_i$ ) сохраняются.

Для определения  $\Delta_r^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T)$  поступаем так. Согласно первой формуле (3) определяем  $x_1$  и  $x_2$ :

$$x_1 = 0.209 \left( \frac{T_p}{3000} \right) \lambda_1, \\ x_2 = 0.209 \left( \frac{T_p}{3000} \right) \lambda_2$$

соответствующие длинам волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Затем по кривой на **рисунка 1** графически определяя

$$v_r^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T_p) = \frac{\Delta_r^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T_p)}{\Delta_r(T_p)},$$

очевидно, что

$$\Delta_r^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T_p) = v_r^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T_p) \Delta_r(T_p). \quad (16')$$

Сюда надо подставить  $\Delta_r(T_p)$  из **таблицы 2**. Подставляя (16') в (14') получаем  $\Delta N^{(\lambda_1, \lambda_2)}(T_p)$ .

## Ссылки

1. А. Г. Итальянцев, В. Н. Мордкович, Э. М. Темпер. ФТП. 1984, **18**, 928.
2. З. В. Джibuти, Н. Д. Долидзе, Г. Ш. Нарсия, Г. Л. Эристави. Письма в ЖТФ, 1997, 23, 26.

3. А. В. Двуреченский, Г. А. Качурин, Е. В. Нидаев, Л. С. Смирнов. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. 1982, Москва: Наука.
4. В. Н. Абакумов, Ж. И. Алферов, Ю. В. Ковальчук, Е. Л. Портной. ФТП. 1983, **17**, 2224.
5. Ред. В. С. Кулебякин. Справочная книга по светотехнике: 1. Световые приборы и источники света. 1956, Москва: Издательство АН СССР.

## ЭКСИТОННО–ПЛАЗМЕННЫЙ РЕЗОНАНС В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВЕРХТОНКИХ СЛОЯХ

З. В. Джибути<sup>1,2</sup>, Н. Д. Долидзе<sup>1,2</sup>, Г. Д. Эристави<sup>2</sup>

Грузинский технический университет

Тбилиси, Грузия

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили

Тбилиси, Грузия

z.jibuti@gmail.com, nugo42@mail.ru

Принята 31 мая 2011 года

На сегодняшний день оптические методы, будучи неразрушающими, играют значительную роль в исследованиях физических свойств полупроводниковых материалов наноэлектроники. Исследования спектров оптического поглощения в околокраевой и экситонной областях позволяют изучить природу и оценивать величины внутрикристаллических деформационных напряжений, локальных электрических полей, измерять концентрации легирующей примеси и др. [1-3].

Как известно [4, 5], присутствие в полупроводнике больших концентраций свободных носителей тока ( $n$ ) приводит к значительному изменению фундаментального края поглощения. В Ge, в области края прямых переходов, по мере увеличения концентрации свободных носителей происходит уменьшение и уширение экситонного пика, сопровождающееся его сдвигом в коротковолновую сторону, а также заметным уменьшением коэффициента поглощения в области сплошного спектра. Это изменение является результатом экранирования свободными носителями тока (плазмой свободных носителей) кулоновского электронно–дырочного взаимодействия, которое играет основную роль в формировании тонкой структуры края поглощения.

При этом кулоновский потенциал заменяется экранированным потенциалом, а экранирование носит динамически характер. Задача нахождения вида экранированного кулоновского потенциала в этом случае очень сложна. Поэтому при теоретических оценках экранирование считается статическим или же рассматривается только та область, где экранирование можно считать статическим. Таковой является область концентрации носителей, приводящая к исчезновению экситонного максимума [4]. При статическом экранировании экранированный кулоновский потенциал имеет вид

$$V_r = \frac{e^2}{\epsilon r} \exp\left(-\frac{r}{r_{sh}}\right), \quad (1)$$

где  $r_{sh}$  – радиус экранирования, а  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость.

В классической плазме при выполнении условий

$$kT \gg e^2 / \epsilon r_{sh}^2, \quad r_{sh} \gg n^{-1/3}, \quad (2)$$

где  $n$  – концентрация свободных носителей в плазме, для радиуса статического экранирования можно пользоваться формулой Дебая:

$$r_D = \sqrt{\epsilon kT / 4\pi e^2 n}. \quad (3)$$

Согласно экспериментальной работе [4], при  $T = 4.2\text{ К}$  исчезновение пика прямого экситона в германии происходит при концентрации носителей  $n_c = 5 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$ . Заметное же изменение экситонного пика начинается при концентрации на порядок меньше  $n_c$ , когда экранирование не может считаться статическим, т.к. не выполняется условие

$$\hbar\omega_p \gg E_{ex}, \quad (4)$$

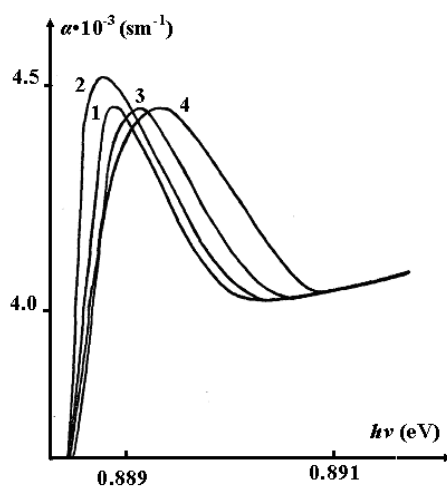
где  $E_{ex}$  – энергия связи экситона,  $\omega_p$  – собственная частота плазмы свободных носителей:

$$\omega_p = \sqrt{4\pi ne/\epsilon m}, \quad (5)$$

$m$  – масса свободных носителей.

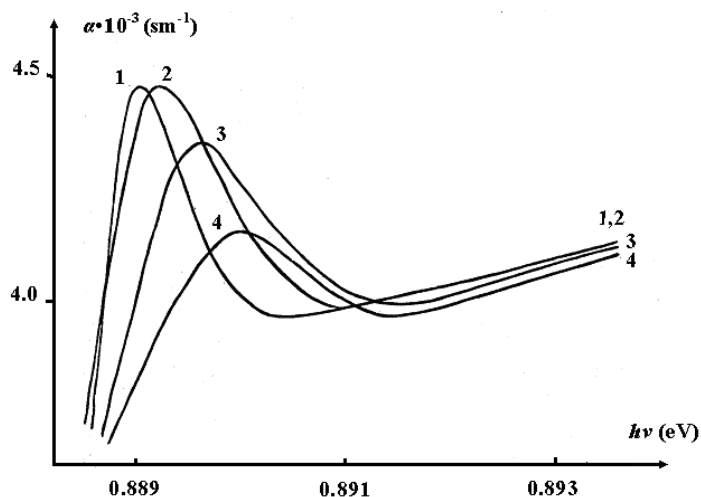
С целью изучения экситонно–плазменного взаимодействия в области концентрации, когда экранирование носит существенно динамический характер, нами было исследовано изменение края поглощения германия, под влиянием свободных носителей тока, создаваемых в образцах низкотемпературным примесным пробоем мелких доноров (As, Sb). Спектры снимались в области края прямых переходов при  $T = 4.2\text{ К}$ . Исследуемые образцы представляли собой плоскопараллельные пластины толщиной 2 – 4 мкм с концентрацией примеси (а)  $N_D = 6 \cdot 10^{14}$ , (б)  $2 \cdot 10^{15}$ , (в)  $8 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$ .

Для прикладывания пробивного поля в образцы вплавлялись омические контакты из In + As. Механическая прочность обеспечивалась одновременным вплавлением контактов в образец и раму из высокоомного германия толщиной 50 мкм. Для предотвращения возникновения тепловых натяжений, рама и образец вырезались в одинаковых кристаллографических направлениях. Ради избежания перегрева образцов в процессе измерения длительность импульсов пробивного поля, составляла 1 – 3 мкс. Экспериментальная установка позволяла снимать спектры поглощения во время приложения импульсов электрического поля. Так как свободные электроны находились в экстремумах зоны проводимости при  $\vec{k} = [111]$ , то полностью устранялись погрешности связанные с заполнением краев зон. Концентрация свободных носителей на разных стадиях примесного пробоя определялась снятием ВАХ низкотемпературного примесного пробоя и геометрией образцов.



**Рисунок 1.** Спектры края поглощения Ge n-типа (образца (а) – Ge : As,  $N_D = 6 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$ ) в области прямых переходов при разных концентрациях свободных носителей тока, созданных примесным пробоем ( $T = 4.2\text{ К}$ ): **1** – без приложенного поля; **2** –  $n = 2 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$  ( $E = 7\text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ); **3** –  $n = 4 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$  ( $E = 10\text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ); **4** –  $n = 6 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$  ( $E = 15\text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

Возможность исследования края поглощения в широком диапазоне концентрации на одном образце повышала точность измерений, так как исключалось влияние неоднородностей по толщине разных образцов. При измерениях оптическая ширина щели монохроматора (МДР-2) составляла  $2 \cdot 10^{-4}$  eV. Экспериментальная установка и методика измерений описаны в [2]. На **рисунке 1** представлены спектры края поглощения образца (а) с  $N_D = 6 \cdot 10^{14}$  cm $^{-3}$ , снятые при  $T = 4.2$  К при разных приложенных полях. Кривая **1** – спектр образца без поля. Так как спектр снят при  $T = 4.2$  К, можно считать, что в образце практически нет свободных носителей. Кривая **2** снята при напряженности  $7$  В · см $^{-1}$ . Концентрация свободных носителей заряда в нем составляет  $n = 2 \cdot 10^{14}$  cm $^{-3}$ . По сравнению с кривой **1**, на кривой **2** экситонный максимум заметно увеличен и сдвинут в длинноволновую сторону. Кривая **3** соответствует концентрации  $n = 4 \cdot 10^{14}$  cm $^{-3}$ . Экситонный максимум этой кривой заметно расширен и слабо, по сравнению с кривой **1**, сдвинут в сторону коротких волн. Дальнейшее увеличение концентрации свободных носителей заряда (кривая **4**) приводит к увеличению сдвига экситонного максимума в коротковолновую сторону спектра вместе с его уменьшением.

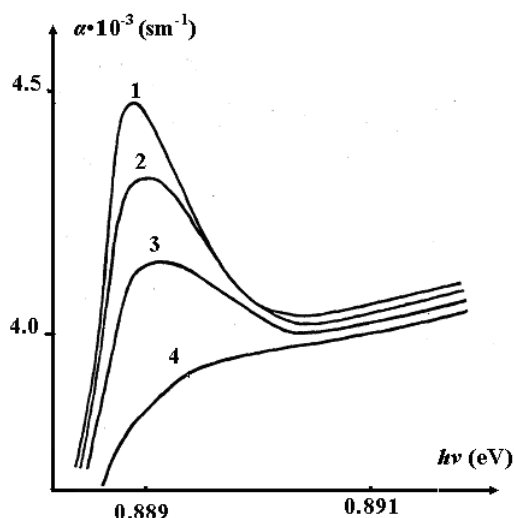


**Рисунок 2.** Спектры края поглощения Ge n-типа (образца (б) – Ge : As,  $N_D = 8 \cdot 10^{15}$  cm $^{-3}$ ) в области прямых переходов при разных концентрациях свободных носителей тока, созданных примесным пробоем ( $T = 4.2$  К): **1** – без приложенного поля; **2** –  $n = 4 \cdot 10^{14}$  cm $^{-3}$  ( $E = 10$  В · см $^{-1}$ ); **3** –  $n = 8 \cdot 10^{14}$  cm $^{-3}$  ( $E = 30$  В · см $^{-1}$ ); **4** –  $n = 1 \cdot 10^{15}$  cm $^{-3}$  ( $E = 60$  В · см $^{-1}$ ).

На **рисунке 2** представлены спектры края поглощения образца (б) с  $N_D = 2 \cdot 10^{15}$  cm $^{-3}$ , снятые при 4.2 К, для разных пробивных полей. Из сравнения **рисунков 1** и **2** следует, что спектры края поглощения образца (б) в интервале концентраций, имеющих место в образце (а), проходят те же стадии изменения, что и спектры образца (а). При этом увеличение экситонного максимума и сдвиг его в длинноволновую сторону на спектре (кривая **2**) образца (б) выражен слабее.

Спектры образца (в) с  $N_D = 8 \cdot 10^{15}$  cm $^{-3}$  представлены на **рисунке 3**. В этом случае наблюдается лишь уменьшение экситонного поглощения. Существует, однако, основание считать, что при столь большой концентрации примесных центров и наличия компенсации пробой первоначально происходит в узких «шнурах», которые расширяются с ростом приложенного напряжения [6]. Об этом свидетельствует постоянство спектров модуляции края поглощения этого образца электрическим полем [5].





**Рисунок 3.** Спектры края поглощения Ge n-типа (образца (в) – Ge : As,  $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) в области прямых переходов при разных концентрациях свободных носителей тока, созданных примесным пробоем ( $T = 4.2 \text{ K}$ ): **1** – без приложенного поля; **2** –  $n = 7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  ( $E = 20 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ); **3** –  $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ( $E = 30 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ); **4** –  $n = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ( $E = 50 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

По нашему мнению наблюдаемое усиление электронно–дырочного взаимодействия связано с эффектом «антиэкранирования», обусловленного эффектом запаздывания перераспределения плотности заряда в плазме по отношению к изменению электрического поля, вызывающего это перераспределение.

Экранирование, как и колебание плазмы, результат ее коллективного поведения, обусловленного далекодействующим характером кулоновских сил, действующих между ее частицами. Причиной такого поведения является тесная связь между плотностью заряда и потенциалом, вытекающим из уравнения Лювилля и Лапласа. Эти уравнения определяют связь между частотой плазменных колебаний и волновым вектором возбуждения, т.е. определяют дисперсионное уравнение плазмы. При малых плотностях возбуждающего заряда в классической плазме это уравнение имеет вид [7]

$$\omega_k^2 = \omega_p^2 + k^2 v_T^2, \quad (6)$$

где  $\omega_k$  – частота возмущенной плазмы,  $v_T$  – тепловая скорость частиц плазмы,  $\vec{k}$  – волновой вектор возбуждения.

При низких температурах и длинноволновых возбуждениях  $\omega_k^2 \approx \omega_p^2$ . Величиной  $\omega_p^2$  в этих условиях можно оценивать скорость реакции плазмы на возмущение, т.е. время требуемое для экранирования. При  $\omega_p \gg \omega_1$ , где  $\omega_1$  есть частота возмущения, экранирование можно считать мгновенным и применять формулу статического экранирования. При  $\omega_p \approx \omega_1$  имеют место эффекты запаздывания. Изучение влияния запаздывания на процесс экранирования, как отмечалось выше, весьма сложная задача.

В духе уравнения Бетте–Сольпитера следует считать, что при экранировании эффективная частота взаимодействия определяется передаваемой энергией. Эта энергия равна нулю при рассеивании на статических зарядах. Соответственно, в этом случае справедлива формула для статического экранирования. Если массы экранируемой и экранирующих частиц близки, то передаваемая энергия составляет заметную часть их кинетической энергии.

Для экситона ( $m_h \geq m_e$ ) эта энергия определяется формулой

$$E_c = \frac{E_{ex}}{1 + m_h/m_e}, \quad (7)$$

где  $m_e$  – масса электрона, а  $m_h$  – масса дырки. Соответствующая частота

$$\omega_1 = E_c / \hbar. \quad (8)$$

условие применимости статического экранирования для экситона имеет вид

$$\omega_p \gg \omega_1. \quad (9)$$

Экранирующая способность плазмы, как известно, характеризуется диэлектрической проницаемостью. В случае экранирования электрических зарядов – это продольная диэлектрическая проницаемость. При рассмотрении задачи об экранировании, удобно ввести Фурье-разложение потенциала. Тогда зависимость потенциала от радиуса сводится к зависимости диэлектрической проницаемости от  $\vec{k}$ . В этом случае, для статической диэлектрической постоянной получаем [7]:

$$\varepsilon(k) = \frac{1}{1 + k^2 r_{ex}^2}. \quad (10)$$

Когда существенны эффекты запаздывания, диэлектрическая проницаемость [7]

$$\varepsilon(k, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - k^2 v_T^2 + i\omega/\tau_{eff}}. \quad (11)$$

Здесь  $i\omega/\tau_{eff}$  – член учитывающий затухание возмущения. В этой формуле, в общем случае, вместо  $v_T$  стоит  $v_s$  – скорость звука в плазме. Однако, при малых плотностях плазмы скорость звука приблизительно равна тепловой скорости  $v_T$ . При  $\vec{k} = 0$ , например, для световой волны в плазме

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2. \quad (12)$$

В этом случае, при  $\omega = \omega_p$  имеет место плазменный резонанс, так как  $\varepsilon(\omega) = 0$ .

При  $\omega \neq 0$  и  $\vec{k} \neq 0$ , согласно (11), область плазменного резонанса определяется из условия  $k^2 v_T^2 \approx \omega^2 \approx \omega_p^2$ . Очевидно, это и будет областью, в которой в экранировании необходимо учитывать эффект запаздывания.

В случае высокочастотного возмущения, когда  $\omega \geq \omega_k$ , в плазме происходит усиление или «антиэкранирование» возмущения, так как в этой области частот, согласно (11), величина продольной диэлектрической проницаемости оказывается меньше 1. Вызвано это условие резонансом между колебаниями плазмы и некоторыми Фурье-компонентами функции возмущения. В случае экситонно-плазменного взаимодействия за частоту возмущения, как отмечалось выше, нужно брать частоту передачи. Поэтому, условие «антиэкранирования» экситона в плазме должно выполняться при  $\omega_1 \geq \omega_k$ .

«Антиэкранирование» экситона заключается в усилении кулоновского взаимодействия между его частицами, что на спектрах края поглощения должно выражаться в возрастании величины экситонного пика и в сдвиге его в длинноволновую область спектра. Такое изменение экситонного пика наблюдается на спектре образца с  $N_D = 6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , поэтому можно предположить, что это связано с «антиэкранированием» экситона. Для убедительности проведем некоторые оценки.

Из представленных спектров образца с  $N_D = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (рисунок 1) следует, что увеличение и сдвиг в длинноволновую сторону экситонного максимума наиболее отчетливо проявляется в случае концентрации носителей  $n = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Температура свободных носителей в условиях эксперимента, согласно [8], равна  $T = 20 \text{ К}$ . При этом, Дебаевская длина экранирования в плазме свободных носителей  $r_D = 900 \text{ \AA}$ , а частота плазменных колебаний –  $\omega_p = 4.2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ . В рассматриваемом случае электроны, составляющие плазму, находятся в долине [111].

Фигурирующий в (11) квадрат скорости частицы  $v_T^2 = kT/m - e^2/\epsilon r_D m = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-2}$ . Известно [8], что коллективное поведение плазмы проявляется только в случае возмущения с длиной волны  $\lambda \geq \lambda_0$ , где  $\lambda_0$  в классической плазме равно  $r_D$ . В рассматриваемых условиях  $\lambda_0 = 900 \text{ \AA}$ , поэтому Фурье-составляющие волновой функции экситона, подвергающиеся влиянию «антиэкранирования» должны иметь порядок величины  $k \sim 1/\lambda_0 \approx 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ . Подставив полученные значения параметров в (7) получим  $\omega_k = 5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ . Что же касается частоты передачи экситона, то она равняется

$$\omega_1 = \frac{E_{ex}}{\hbar} \frac{1}{1 + m_h/m_e} = 6.35 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$$

где  $E_{ex}$  – энергия связи прямого экситона в Ge,  $m_e$  – масса электрона в минимуме [000], а  $m_h$  – масса легкой дырки. Таким образом,  $\omega_1 \geq \omega_k$ .

Подстановкой вычисленных значений параметров в (11) получается

$$\epsilon(k, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - k^2 v_T^2} < 1$$

Это значит, что Фурье-составляющие волновой функции экситона, соответствующие волновым числам  $k \leq 1/r_{ex}$ , усиливаются в рассматриваемых условиях, что приводит к заметному увеличению энергии связи экситона, так как  $k \sim 1/r_{ex}$  ненамного меньше  $3 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ . Спектральный диапазон, в котором наблюдается увеличение поглощения, является весьма широким и захватывает состояния непрерывного спектра. Вероятно, это можно объяснить, если учесть, что область где  $\epsilon(\infty) > \epsilon(\omega_k)$  является довольно широкой, даже без учета затухания плазменных колебаний и столкновений экситона с электронами ( $\epsilon(\infty)$  – высокочастотная диэлектрическая постоянная полупроводника).

## Ссылки

1. З. В. Джибути, Н. Д. Долидзе, Г. Л. Эристави. ЖТФ. 2008, **78**, 135.
2. З. В. Джибути, Н. Д. Долидзе, Б. Е. Цеквава, Г. Л. Эристави. Письма в ЖТФ. 2003, **29**, 26.
3. Ю. Ф. Ваксман, Ю. А. Ницук, В. В. Яцун, А. С. Насибов, П. В. Шапкин. ФТП. 2010, **44**, 149.
4. А. А. Рогачев. В тр.: IX Междунар. конф. по физике п/п-ов. 1968, Москва, 431.
5. V. M. Asnin, G. L. Eristavi, A. A. Rogachev. Phys. Stat. Sol. 1968, **29**, 443.
6. A. L. mc Whorter, R. N. Ridicker. In: Pros. Int. Conf. Semicond. Phys. 1960, Prague, 134.
7. Д. Пайнс. Элементарные возбуждения в твердых телах. 1965, Москва: Мир.
8. Е. И. Заварицкая. Тр. Инст. физики АН СССР. 1967, **37**, 41.

## ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

**З. В. Джибути**

Грузинский технический университет  
Тбилиси, Грузия  
Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили  
Тбилиси, Грузия  
z.jibuti@gmail.com

**Принята 31 мая 2011 года**

Импульсный отжиг – под таким общим названием объединен на сегодняшний день широкий спектр физических процессов, подразумевающих проведение диффузионных процессов в полупроводниковых материалах и структурах за счет кратковременного (от секунд до пикосекунд) внешнего воздействия (световое, пучки электронов, СВЧ, ионов). После опубликования первых работ по данному явлению, последовало бурное развитие научно-технического направления импульсной модификации свойств материалов. На этом пути уже сейчас решаются или уже решены исключительно важные проблемы микроэлектроники. Это – получение высококачественных омических контактов, сверхтонких легированных полупроводниковых слоев и р–п переходов, совершенных монокристаллических пленок на аморфных диэлектрических подложках, кристаллических слоев с концентрациями примеси, превышающей на порядки термодинамически равновесный предел растворимости, на Si монокристаллических слоев АзВ<sub>5</sub> и др.

Развитие современной наноэлектроники ставит сложнейшие задачи перед исследователями. Минимизация размеров элементов интегральных схем достигается не только использованием более совершенной техники, но и введением нетрадиционных технологических методов, позволяющих контролируемо менять физические свойства материала, так как традиционные технологические процессы, основанные на длительных высокотемпературных термовоздействиях не способны решать такие задачи. С этим фактором связан нарастающий интерес к практическому применению импульсного фотонного отжига (ИФО) в технологиях наноэлектроники.

Однако, несмотря на большое количество работ в этой области, механизм протекания ИФО, все еще остается спорным. Исследование механизмов импульсного фотонного (лазеры, различные лампы) отжига началось одновременно с открытием этого эффекта. Сразу же были предложены ряд моделей, как тепловые, так и ионизационные. Эти модели дают возможность разделить и оценить роль таких факторов как термический нагрев, наличие генерированных светом высокой концентрации электронно–дырочных пар, селективного поглощения света на дефекты, импульсного давления и др. [1-14]. Многие исследователи импульсный отжиг рассматривают как кратковременный и

быстрый, но все-таки высокотемпературный нагрев материала [12-14]. Однако, имеется ряд экспериментальных работ не находящих объяснения в рамках этих моделей [15-29]. Установление механизмов процесса импульсного фотонного отжига даст возможность разработать новые, более совершенные, низкотемпературные технологические методы для нанoeлектроники. Несмотря на это уже сегодня можно говорить об особой актуальности применения процессов ИФО в технологиях нанoeлектроники. Рассмотрим несколько таких примеров.

Мелкие и сверхмелкие переходы на основе Si представляют большой интерес для дальнейшего увеличения степени интеграции, быстродействия и надежности интегральных схем, микроэлектронных приборов и различных видов самоупорядоченных микро- и наноструктур [30]. В работе [31] были получены и исследованы мелкие и сверхтонкие  $p^+-n$  и  $n^+-p$  переходы, изготовленные методом стимулированной диффузии Р из фосфоросиликатного стекла и В из боросиликатного стекла в Si при импульсном фотонном отжиге; исследованы их электрические, фотоэлектрические и оптические свойства. Установлены особенности стимулированной диффузии Р и В в приповерхностной области кремния при фотонном отжиге – увеличение коэффициента диффузии на 1 – 2 порядка.

Для практического использования полупроводниковых наноструктур в различных электронных устройствах необходимо научиться добавлять в полупроводники донорные и акцепторные примеси так, чтобы они были однородно распределены на масштабе нескольких нанометров, и чтобы при этом можно было с хорошей точностью контролировать их концентрацию. Известные методы, такие как ионная имплантация и твердотельная диффузия, не позволяют этого добиться. В работе [32] сотрудники University of California at Berkeley и Lawrence Berkeley National Laboratory предложили новый способ «нанолегирования» кремния. Он заключается в следующем. На поверхность кристалла Si наносят монослой органических молекул, содержащих атомы легирующего элемента (например, бора при дырочном легировании или фосфора при электронном легировании). Толщина такого монослоя составляет около 1 нм. Затем проводят ИФО, в результате чего молекулярные структуры разрушаются и примесные атомы проникают в Si. Профиль распределения примесей по глубине регулируется режимом отжига, а их концентрация – химическим составом материала монослоя и размером его молекул (чем он меньше, тем больше концентрация). Авторы [3] с успехом использовали этот метод для легирования нанопроводов Si толщиной около 30 нм, а также для изготовления полевых транзисторов в структурах кремний-на-изоляторе. В принципе, он применим и к другим типам полупроводников, позволяя контролировать электрические характеристики разнообразных полупроводниковых наноматериалов.

Серьезной проблемой, сопутствующей формированию полупроводниковых структур, используемых в электронике, являются внутренние механические напряжения. Эти напряжения связаны как с технологическими дефектами на границах раздела в гетеро- или гомоэпитаксиальных системах [33, 34], так и с созданием областей разупорядочения при использовании радиационных технологий (ионная имплантация, высокоэнергетические электроны, нейтроны) [35]. Так как внутренние механические напряжения оказывают значительное влияние на поверхностное натяжение, структурное совершенство и равномерное распределение электрофизических характеристик пленок по пластине [36], разработка методов оценки характера и величин этих напряжений и их

минимизация является одной из важных задач электроники. В работе [24] исследована природа и оценены величины внутренних механических напряжений в тонких эпитаксиальных пленках КНС (кремний-на-сапфире) структур. Показано, что внутренние механические напряжения величиной  $\sim 10^9$  Па имеют характер сжатия. Исследовано влияние импульсного лазерного и лампового отжига на процессы релаксации внутренних механических напряжений, показано, что при определенных режимах отжига релаксация может достигнуть 90 %. Предложен электронный механизм отжига структурных дефектов, основанный на изменении квантового состояния электронной подсистемы кристалла при импульсном фотонном отжиге.

В работе [37] авторы, исследуя особенности влияния ИФО на электрофизические характеристики структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  с тонкими слоями анодного оксида кремния (с толщиной диэлектрических слоев  $\sim 10$  нм), сформированных на подложках из монокристаллического кремния, показали, что с помощью подбора режимов ИФО можно получить высококачественные структуры для их использования в технологии наноразмерных МОП структур интегральных схем.

Лазерный отжиг широко используется для восстановления структуры тонких полупроводниковых слоев, примесного легирования, обработки тонкопленочных материалов. Воздействие лазерного излучения на полупроводники может приводить к изменениям кристаллической структуры, электрофизических и оптических свойств [38]. Кроме того, изучение воздействия лазерной обработки на полупроводниковые структуры позволяет определить характеристики и структуры дефектов [39]. Особый интерес вызывает возможность модифицирования с помощью лазерной обработки свойств многослойных систем, поскольку при использовании лазерного воздействия имеется возможность селективного отжига отдельных слоев многослойной композиции путем подбора соответствующей длины волны, мощности излучения, что недостижимо при традиционной термообработке [40]. В работе [41] исследовано влияние лазерного излучения на спектры оптического поглощения систем кварц / Si, кварц / Si /  $\text{SiO}_2$  и SiC / Si /  $\text{SiO}_2$ . Выявлены эффекты низкотемпературного управления прозрачностью многослойной структуры.

С развитием широкоформатной микро- и наноэлектроники задача совершенствования технологии получения полупроводниковых пленок на недорогих нетугоплавких подложках остается весьма актуальной. Кристаллизация пленок аморфного кремния с применением печных отжига требует температур от  $550^\circ\text{C}$  и выше и времен до десятков часов. Такие термообработки могут выдержать только дорогие марки стёкол. Для кристаллизации пленок гидрогенизированного аморфного кремния на стеклянных подложках было использовано излучение титан-сапфирового лазера с длительностью импульсов  $< 30$  фс. Исходные пленки выращивались с применением метода плазмохимического осаждения при температурах  $200$  и  $250^\circ\text{C}$ . Структурные свойства исходных и обработанных импульсами лазерного излучения пленок были исследованы с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния света. Найдены режимы полной кристаллизации пленок на стекле с толщинами до  $100$  нм, содержащих до  $20$  ат % водорода, с хорошей однородностью при сканирующих обработках. Обнаружено, что при содержании водорода в пленках  $30 - 40$  ат % процесс кристаллизации неоднороден, наблюдается лазерная абляция некоторых областей пленок [42].



Пленки нитрида кремния находят широкое применение в микроэлектронике [43]. Для их практического использования важно, чтобы широкоформатные подложки, на которые осаждаются пленки были недорогие, а это накладывает ограничение на применение тугоплавких материалов для подложек. Однако, для кристаллизации аморфных кластеров необходима высокая температура. Для многих структур печные отжиги неприемлемы – они требуют высоких температур, от 980 до 1150 °С, и длительности до 5 ч [44, 45]. Решение проблемы состоит в применении импульсных лазерных воздействий. Для кристаллизации аморфных кластеров кремния в пленках  $\text{SiN}_x$  использовались наносекундные [46, 47] или фемтосекундные [48] импульсные лазерные обработки. Были найдены режимы, необходимые для импульсной кристаллизации нанокластеров. Например [48], пленки  $\text{SiN}_x$ : Н разного состава, осажденные на подложки из стекла и кремния с применением плазмо-химического метода при температуре 380 °С, были подвергнуты импульсным лазерным отжигам. Обработки проводились с применением излучения титан–сапфирового лазера с длиной волны 800 нм и длительностью импульса 30 фс. В исходных пленках с молярной долей избыточного кремния  $\sim 1/5$  и выше обнаружены нанокластеры аморфного кремния. Импульсные обработки привели к формированию в данных пленках нанокластеров кремния с размерами 1 – 2 нм.

Кремниевые наноструктуры привлекают в настоящее время исключительно большое внимание исследователей, что делает весьма актуальным разработку методов их создания и модификации. Особенно важно изучить возможности легирования уже сформированных наноструктур методом ионной имплантации. В работе [49] исследовано влияние имплантации ионов бора и последующих стационарных термических или лазерных импульсных (20 нс) отжигов на свойства нанокристаллов Si в  $\text{SiO}_2$ . Как было показано, эффективность лазерных отжигов для постимплантационного восстановления фотолюминесценции выше, по сравнению с длительными термообработками при 1100 °С, что обусловлено возможностью кратковременного плавления нанокристаллов.

Изучая [50] действие мощных наносекундных (20 нс) и фемтосекундных (120 фс) лазерных импульсов на кремниевые наноструктуры, создаваемые ионно-лучевым синтезом в слоях  $\text{SiO}_2$  или осаждением на стеклянные подложки, было показано что наносекундные отжики приводят к появлению полосы фотолюминесценции вблизи 500 нм, а ее интенсивность растет с энергией и числом импульсов. Источниками излучения считаются кластеры атомов Si, сегрегированных из окисла. Наносекундные импульсы позволяют также кристаллизовать аморфные кремниевые нанопреципитаты в  $\text{SiO}_2$ . Сильное легирование способствует кристаллизации. Длительности фемтосекундных импульсов недостаточно для сегрегации избыточного Si из  $\text{SiO}_2$ . Вместе с тем они кристаллизуют тонкие пленки a-Si на стекле. Диапазон энергий обоих типов импульсов, при которых наблюдалась кристаллизация, допускал кратковременное плавление поверхности.

В настоящее время контролируемое управление размерами нанокластеров Ge в кремнии, т.е. достижение однородности распределения нанокластеров по размерам в ансамбле, является весьма актуальной задачей. В работе [51] предложен метод модификации структуры квантовых точек в наноструктурах Ge/Si с применением импульсного лазерного излучения. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что лазерная обработка позволяет уменьшить слоевую плотность

квантовых точек, изменить их состав и увеличить средний размер. Наиболее важным результатом является обнаруженный эффект увеличения однородности параметров квантовых точек в результате наносекундного лазерного воздействия. Так, обработка образца со средним латеральным размером квантовых точек 8 нм (6 монослоев Ge) десятью лазерными импульсами приводит к двукратному уменьшению дисперсии энергетических уровней дырок в массиве квантовых точек.

Видимо можно привести еще не один пример, свидетельствующий об явном преимуществе, а в определенных случаях и незаменимости, применения ИФО вместо традиционного термоотжига в технологиях микро- и нанoeлектроники.

### Ссылки

1. J. A. van Vecten, R. Tsu, F. W. Saris, D. Hoonhout. *Phys. Lett. A.* 1979, **74**, 417.
2. J. A. van Vecten, R. Tsu, F. W. Saris. *Phys. Lett. A.* 1979, **74**, 422.
3. J. A. van Vecten, A. D. Compaan. *Solid State Commun.* 1981, **39**, 867.
4. J. A. van Vecten. In: *Laser and Electron Beam Interactions with Solids* (Eds. B. R. Appleton, G. K. Celler). 1982, New York: Elsevier, 49.
5. В. В. Капаев, Ю. В. Копаев, С. Н. Молотков. *МЭ*, 1983, **12**, 499.
6. Ю. В. Копаев, В. В. Меняйленко, С. Н. Молотков. *ФТТ*. 1985, **27**, 3288.
7. И. Г. Гвердцители, А. Б. Герасимов, З. В. Джибути, М. Г. Пхакадзе. *Поверхность (Физ., хим., мех.)*. 1985, **11**, 132.
8. А. Б. Герасимов, З. В. Джибути, М. А. Куправа, М. Г. Пхакадзе. *Сообщ. АН Грузии*. 1992, **145**, 67.
9. N. D. Dolidze, Z. V. Jibuti, V. N. Mordkovich, B. E. Tsekvava. *Georg. Eng. News*, 2005, **4**, 84.
10. N. D. Dolidze, Z. V. Jibuti, B. E. Tsekvava. *Nano Studies*. 2010, **1**, 161.
11. Z. V. Jibuti, N. D. Dolidze, B. E. Tsekvava. *E-Book: Materials Science and Technologies*. 2010, Nova Publ., Ch. 6.
12. А. В. Двуреченский, Г. А. Качурин, Е. В. Нидаев, Л. С. Смирнов. *Импульсный отжиг полупроводниковых материалов*. 1982, Москва: Наука, 206.
13. И. Б. Хайбуллин. В кн.: *Материалы полупроводниковой электроники*. 1984, Ленинград, 52.
14. И. Б. Хайбуллин, Л. С. Смирнов. *ФТП*. 1985, **19**, 569.
15. В. Н. Абакумов, О. В. Зеленова, Ю. В. Ковальчук, Е. Л. Портной, В. В. Смирницкий, И. А. Соколов. *Письма в ЖТФ*. 1982, **8**, 1385.
16. В. Б. Голубков, З. В. Джибути, М. О. Мдивнишвили, Л. В. Мельник, Д. Н. Размадзе, А. А. Церцвадзе. В тез.: *Докл. IV Респ. конф. мол. ученых и спец. по вопр. МЭ и физики п/п приборов*. 1980, Тбилиси, 151.
17. К. В. Руденко, С. В. Жук, Г. Г. Громов. *ФТП*. 1987, **21**, 1750.
18. Р. Балтрамеюнас, Р. Гашка, Э. Куокштис, Я. Синюс. *ФТП*. 1987, **21**, 2219.
19. А. Г. Итальянцев, В. Н. Мордкович, Э. М. Темпер. *ФТП*. 1984, **18**, 928.
20. M. Lee, H. Lo, A. Aydinli, A. Compaan. *Appl. Phys. Lett.* 1981, **38**, 499.
21. D. H. Auston, C. M. Surko, T. N. C. Venkatesan, R. E. Slusher, J. A. Golovchenko. *Appl. Phys. Lett.* 1978, **33**, 437.

22. N. Dolidze, G. Eristavi, Z. Jibuti. *Geor. Elect. Sci. J.: Phys.* 2009, **1**, 72.
23. A. Bibilashvili, N. Dolidze, Z. Jibuti, R. Melkadze, G. Eristavi. *J. Nanotechnol. Percep.* 2008, **4**, 29.
24. З. В. Джибути, Н. Д. Долидзе, Г. Л. Эристави. *ЖТФ.* 2008, **78**, 135.
25. С. А. Авсаркисов, З. В. Джибути, Н. Д. Долидзе, Б. Е. Цеквава. *Письма в ЖТФ.* 2006, **32**, 55.
26. N. Dolidze, Z. Jibuti, M. Pkhakadze, N. Sikhuashvili. *Bull. Georg. Acad. Sci.* 2004, **169**, 488.
27. Z. Jibuti, N. Dolidze, M. Pkhakadze, M. Kuprava, N. Sikhuashvili, I. Shirypov. *Bull. Georg. Acad. Sci.* 2004, **170**, 63.
28. З. В. Джибути, Н. Д. Долидзе, Г. Ш. Нарсия, Г. Л. Эристави. *Письма в ЖТФ.* 1997, **23**, 26.
29. З. В. Джибути, Н. Д. Долидзе. *Письма в ЖТФ.* 1991, **17**, 41.
30. Н. Т. Баграев, А. Д. Буравлев, Л. Е. Клячкин, А. М. Маляренко, С. А. Рыков. *ФТП.* 2000, **34**, 726.
31. С. Т. Шишияну, Т. С. Шишияну, С. К. Райлян. *ФТП.* 2002, **36**, 611.
32. J. C. Ho, R. Yerushalmi, Z. A. Jacobson, Zh. Fan, R. L. Alley, A. Javey. *Nat. Mater.* 2008, **7**, 62.
33. П. А. Генцарь. *ФТП.* 2006, **40**, 1051.
34. С. П. Светлов, В. Ю. Чалков, В. Г. Шенгуров. *ФТТ.* 2004, **46**, 15.
35. З. В. Джибути, Н. Д. Долидзе, Б. Е. Цеквава, Г. Л. Эристави. *Письма в ЖТФ.* 2003, **29**, 26.
36. Г. В. Беренштейн, А. М. Дьяченко. *ФТП.* 1987, **21**, 164.
37. И. Л. Баранов, Л. В. Табулина, Л. С. Становая, Т. Г. Русальская. *ФТП.* 2006, **40**, 944.
38. В. А. Карачинов. *ФТП.* 1997, **31**, 53.
39. Г. К. Сафаралиев, Ю. Н. Эмиров, М. К. Курбатов, Б. А. Биланов. *ФТП.* 2000, **34**, 929.
40. О. М. Жигалина, Д. Н. Хмеленин, К. А. Воротилов, А. С. Сигов, И. Г. Лебо. *ФТТ.* 2009, **51**, 1398.
41. В. Н. Лисоченко, Р. В. Конакова, Б. Г. Коноплев, В. В. Кушнир, О. Б. Охрименко, А. М. Светличный. *ФТП.* 2010, **44**, 326.
42. В. А. Володин, А. С. Качко. *ФТП.* 2011, **45**, 268.
43. В. А. Гриценко. *УФН.* 2008, **178**, 727.
44. M. Molinari, H. Rinnert, M. Vergnat. *Europhys. Lett.* 2004, **66**, 674.
45. G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, M. A. Green. *J. Appl. Phys.* 2008, **104**, 310.
46. V. A. Volodin, M. D. Efremov, V. A. Gritsenko, S. A. Kochubei. *Appl. Phys. Lett.* 1998, **73**, 1212.
47. Т. Т. Корчагина, В. А. Володин, А. А. Попов, Б. Н. Чичков. *Вестн. МГУ (Сер. физ.).* 2009, **4**, 47.
48. Т. Т. Корчагина, В. А. Володин, В. N. Chichkov. *ФТП.* 2010, **44**, 1660.
49. Г. А. Качурин, С. Г. Черкова, В. А. Володин, Д. М. Марин, Д. И. Тетельбаум, Н. Becker. *ФТП.* 2006, **40**, 75.
50. Г. А. Качурин, С. Г. Черкова, В. А. Володин, Д. В. Марин, M. Deutschmann. *ФТП.* 2008, **42**, 181.
51. В. А. Володин, А. И. Якимов, А. В. Двуреченский, М. Д. Ефремов, А. И. Никифоров, Е. И. Гацкевич, Г. Д. Ивлев, Г. Ю. Михалев. *ФТП.* 2006, **40**, 207.

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Г. Г. Кешелашвили

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили  
Тбилиси, Грузия  
giuli777@gmail.com

Принята 31 мая 2011 года

Принципиальное значение малоразмерных объектов было подчеркнуто нобелевским лауреатом R. F. Feynman в лекции ‘There is plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics’, прочитанной на заседании Американского физического общества в Калифорнийском технологическом институте 29 декабря 1959 года. И только в 80-х годах прошлого века с изобретением сканирующего просвечивающего микроскопа и атомно-силового микроскопа стало возможным изучение наномира, который составляют объекты с линейными размерами от 1 до 100 нм (1 нанометр составляет 1 миллиардную долю метра –  $1 \cdot 10^{-9}$  м). Ученые получили возможность наблюдать крупные органические молекулы, спирали ДНК и изучать структуру материи на атомарном уровне. Наноматериалы благодаря своей структуре, образованной системой наноразмерных объектов, обладают новыми, более ярко выраженными, свойствами, чем традиционные. Сегодня исследования наноструктур являются общим направлением для многих классических научных дисциплин [1-3].

По мнению большинства экспертов, нанотехнология представляет собой не только одну из ветвей высокой технологии, но является и системообразующим фактором экономики XXI века – экономики, основанной на знаниях, а не только на использовании природных ресурсов или их переработке. Новые подходы к проблеме получения материалов с заданными свойствами привлекают все большее внимание специалистов в медицине, фармакологии, энергетике, электронике, химической и нефтехимической промышленности, материаловедении, оптике, экологии – при создании новых видов топлива, новых методов химической и биологической защиты и др. В ближайшее время нанотехнологии станут составной частью повседневной жизни, а во многих областях уже сегодня они надежно закрепились на ведущих позициях (электроника, оптика, косметика, фармакология, материаловедение).

Охват различных сторон нашей жизни, множество отраслей экономики, развивающихся благодаря открытиям нанонауки и достижениям нанотехнологий, уже сегодня впечатляет. Это электронная, косметическая, текстильная промышленность, фармацевтика, защита окружающей среды. Нанотехнологические разработки используют для получения нелиняющих красителей, прозрачных солнцезащитных покрытий на основе оксида цинка, устойчивых к царапинам автомобильных красок, материалов для полупроводниковых приборов повышенной мощности, при создании «чистых» источников энергии, недорогих высокоактивных катализаторов, топливных элементов, в

процессах газификации угля, в производстве материалов для протезирования (имплантанты на основе нанокристаллического гидроксиапатита – аналога костной ткани) и др.

Весь круг подобных проблем делится специалистами на три категории по тем срокам, которые необходимы для получения ощутимых результатов.

Краткосрочные (1 – 5 лет): нанокompозиты, наномембраны и фильтры, катализаторы нового поколения (с содержанием металлов на порядок меньше, чем в ныне используемых), химические и биологические сенсоры, медицинские диагностические приборы, аккумулярующие батареи с увеличенным сроком службы.

Среднесрочные (5 – 10 лет): целенаправленная лекарственная терапия, точная медицинская диагностика, мезо- и микро-мезопористые материалы, высокоэффективные недорогие солнечные батареи, топливные элементы, высокоэффективная технология получения водорода из воды.

Долгосрочные (более 20 лет): молекулярная электроника, введение лекарств сквозь оболочку клетки, оптические средства передачи информации [4].

Нанотехнологиям уделяется огромное внимание, однако экономические аспекты нанотехнологий пока еще недостаточно изучены. В настоящее время делаются попытки оценить, как может повлиять внедрение подобной технологии в производство, насколько сильным будет экономический и производственный эффект. Исследуется возможное влияние этой отрасли на экономический рост и экономическую картину мира в целом – речь идет о новых рынках, появлении товаров и услуг следующего поколения, влиянии нанотехнологий на здоровье человека и окружающую его среду.

Не утихают споры и дискуссии по поводу перспектив развития нанотехнологий. Оценки потенциального рынка составляют несколько триллионов долларов к 2015 году. К рынку нанотехнологий относятся, как технологии применяемые при изготовлении различных материалов, веществ с определенными заданными свойствами, которые востребованы в том или ином виде деятельности, так и нанотехнологии, позволяющие создавать принципиально новые продукты.

Наноматериалы, или промежуточные продукты с применением нанотехнологий, – это всего лишь материалы, которые закупает предприятие для производства конечной продукции. Поэтому важно выявление доли материалов в конечной стоимости продукции. В разных отраслях эта доля отличается. Например, согласно отчетам ведущих производителей в автопроме, стоимость материалов и промежуточных продуктов достигает 60 % в конечной стоимости, тогда как в производстве одежды и обуви – не более 20 %. По оценке, доля материалов и промежуточных продуктов в среднем составляет около 1 / 3 от конечной стоимости товара.

Интересно то, что наноматериалы составляют совсем небольшую долю от всех используемых материалов. Это становится очевидным, если посмотреть, что собой представляют уже существующие нанопродукты. В основном, это покрытия, пленки, порошки, которые добавляют при изготовлении материалов для улучшения потребительских характеристик. Исходя из опросов компаний, производящих продукты с применением нанотехнологий, доля нано в материалах и промежуточных продуктах в среднем составит около 10 %.

Можно получить адекватную оценку мирового рынка нанотехнологий без полупроводников в 2015 году. Принципиально новые продукты составят 5 % ×

1.5 трлн. \$ = 75 млрд. \$, остальные:  $95 \% \times 1.5 \text{ трлн. \$} \times (1 / 3) \times 10 \% = 47.5 \text{ млрд. \$}$ , или суммарно примерно 122.5 млрд. \$ в 2015 году. Доля полупроводников в конечной продукции с применением нанотехнологий составляет 18 – 19 %. Соответственно, адекватная оценка рынка полупроводников с применением нано составляет  $0.185 \times 0.7 \times 2 \text{ трлн. \$} = 259 \text{ млрд.}$  Объем мирового рынка нанотехнологий в целом составит:  $259 + 122.5 = 381.5 \text{ млрд. \$}$ .

Ожидаемая доходность в ближайшие годы пока что остается явно не высокой (менее 15 – 20 %). Тем самым, в ближайшее время средняя доходность инвестирования в нанотехнологии составит не более 10 % годовых, скорее всего, даже меньше 5 %. К тому же, если взять темпы роста продаж в следующие несколько лет такие же, как темпы роста инвестиций за последние годы, а также ожидаемую рентабельность на уровне 15 – 20 %, получим оценку рынка нанотехнологий в 150 – 35 млрд. \$ в 2015 году (доходность 5 – 10 %, окупаемость 10 лет, рентабельность 15 – 20 %). В то же время, в приведенных данных по объему инвестиций в проекты, связанные с нанотехнологиями, не учитываются инвестиции в полупроводники, осуществляемые крупными корпорациями. Исходя из этого, видно, что сопоставимые результаты получаются при средней ожидаемой доходности инвестиций на уровне 3 – 5 %, как предполагалось выше. При оценке рынка нанотехнологий надо обратить внимание и на некоторые нюансы.

Во-первых, если не учитывать полупроводники, наибольшую долю рынка нанотехнологий займут принципиально новые продукты (конечные) в новых отраслях или новых сегментах отраслей. Согласно оценке, 5 % нанотехнологий займут более 60 % рынка к 2015 году, и их доля будет расти в долгосрочной перспективе. Поэтому для определения потенциальных инвестиций необходимо находить те отрасли и те технологии, которые позволят совершить прорыв и создадут новые растущие рынки, например, солнечная энергетика (к прорывным технологиям необходимо относить только те технологии, с помощью которых появляется возможность создать новый рынок, новый крупный сегмент рынка или занять лидирующую позицию на существующем рынке).

Во-вторых, развитие рынка нанотехнологий создаст огромные внешние эффекты для развития всей мировой экономики, по масштабам значительно превосходящие объем рынка нанотехнологий. Этот эффект будет сопоставим с развитием микротехнологий, когда появление и развитие компьютеров, интернета и мобильной связи привело к существенным изменениям мировой экономики, и, конечно же, к более быстрому экономическому росту.

Но если развитие микротехнологий привело к значительному снижению стоимости обработки и передачи информации, то развитие нанотехнологий приведет к значительному увеличению эффективности имеющейся промышленности, а также к окончательному переходу от экономики ресурсов к экономике знаний. То есть, к значительному снижению влияния природных ресурсов на экономику и увеличению влияния человеческого капитала.

Поэтому для государства инвестирование в нанотехнологии действительно принесет огромный экономический эффект, основой которого будет внешний эффект от значительного увеличения эффективности экономики в целом, а не масштабное производство нанотехнологий. В то же время появление принципиально новых продуктов и зарождение новых отраслей создаст возможность для значительного изменения распорядка сил в мире.



Именно оценкой этих двух аспектов (оценкой внешних эффектов и выявлением прорывных технологий) и следует заняться в ближайшей перспективе [5].

Гонку технологий выигрывает не тот, кто больше вложит ресурсов, а тот, кто сможет адекватно оценить влияние на экономику развития рынка нанотехнологий и выберет более эффективную стратегию!

В развитых странах осознание ключевой роли, которую уже в недалеком будущем будут играть результаты работ по нанотехнологиям, привело к разработке широкомасштабных программ по их развитию и государственной поддержке.

Первой страной, оценившей возможности новой науки и выработавшей долгосрочную стратегию развития в этом направлении, стали Соединенные Штаты Америки, где в феврале 2000 года было объявлено о Национальной нанотехнологической инициативе (ННИ), представляющей собой обширную научно-техническую программу. Уже в следующем, 2000 году правительство США запланировало выделить на нанотехнологические исследования около 500 млн. долларов (что означает прирост ассигнований в 1.8 раз) и начало осуществлять целый ряд важных практических мероприятий, направленных на всемерное развитие нанотехнологии. Так, принятая в 2000 году приоритетная долгосрочная комплексная программа ННИ рассматриваемая как эффективный инструмент, способный обеспечить лидерство США в первой половине текущего столетия. В отчете Консультативного комитета по науке и технологиям при президенте США записано: «США не могут позволить себе оказаться на втором месте в этой области. Страна, которая будет лидировать в области разработки и применения нанотехнологий, будет иметь огромное преимущество в экономической и военной сферах в течение многих десятилетий».

Долгосрочные программы приняты Европейским Союзом, Японией, Китаем, Бразилией, ЮАР и т.д. – всего 35 странами. Страны Европейского союза пошли по пути развития научно-технического потенциала путем интеграции усилий всех стран-участников ЕС. Механизмом интеграции стала 6-я, и 7-я Рамочные программы, в бюджете которых на нанотехнологии на период 2007 – 2013 годы выделено 3.5 млрд. евро.

В последние годы в лидеры нанотехнологий стремительно выходит Китай. В пятилетнем плане на 2001 – 2005 годы китайское правительство выделило на становление нанонауки 300 млн. долларов США. В стране быстро увеличивается количество патентов, относящихся к сфере нанотехнологий. Уже в 2003 году по этому показателю Китай занял 3-е место в мире, уступая лишь США и Японии. В настоящее время Китай по целому ряду разработок в области нанотехнологий приблизился или достиг передового мирового уровня.

В ожидании громадного рынка в мире резко возросла инвестиционная активность крупных корпораций. К научным и прикладным разработкам в области нанотехнологий подключились все ведущие мировые университеты. В таких странах, как, например, Германия и Франция, созданы так называемые центры компетенции, идеологически объединяющие десятки научных групп, работающих в тех или иных направлениях нанотехнологии. Наноматериалы, наноинструменты, наноэлектроника, микро-электромеханика и нанобиотехнологии уже приносят коммерческую отдачу [6].

Существует более трех тысяч потребительских и огромное число промышленных продуктов, произведенных с помощью нанотехнологий и пользующихся спросом на мировом рынке.

Реальный вклад нанотехнологий в мировую экономику иллюстрируют следующие цифры – в 2009 году в мире было произведено 1015 продуктов по реальной нанотехнологии. Инвестиции в период 2006–2009 годы возросли на 379 %, с 212 наименований нанопродукции до 1015. Нанотекстиль (115 продуктов) занимает весомое место (~ 10 %). Как и по другим интегральным показателям, лидирующее место за США (540 видов нанопродукции, ~ 50 %), юго-восточная Азия (240), ЕС (154). Из нанопродуктов коллоидное наносеребро в различных видах (259 продуктов, ~ 22 %) занимает ведущее место, углеродные (в том числе фуллерены) – 82 продукта, двуокись титана – 50 продуктов. Фуллерены в настоящее время производятся в мире ~ 500 тонн в год, одностенных и многостенных углеродных нанотрубок ~ 10 тонн в год, наночастиц кремния ~ 100 000 тонн в год, наночастиц двуокиси титана ~ 5000 тонн в год, наночастиц двуокиси цинка ~ 20 тонн в год.

Производство природных и химических волокон, текстиля всех видов и изделий из него традиционного и технического назначения является одним из основных секторов мировой экономики, занимая постоянно место не ниже 5-го в пуле самых необходимых для человека и для техники (она тоже для человека) по валовому обороту, опережая мировой автопром, фармацевтику, туризм и вооружение. Значительная часть химических волокон, текстиля и одежды производится с использованием нано-, био- и информационных технологий, особенно в случае «умного», интерактивного, многофункционального текстиля, прежде всего, для защитной одежды в широком смысле слова. В 1990 году Западная Европа и США производили 40 % всех химических волокон, тогда как в 2007 году – только 12 %. Напротив, Китай в 1990 году производил химических волокон только 8.7 %, а в 2007 году уже 55.8 % от мирового производства, т.е. стал мировым лидером. В целом мировое производство текстиля растет: в 2007 году было произведено текстиля на 4000 млрд. \$, а в 2012 году планируется произвести на 5000 млрд. \$ [7].

Принципиальная особенность нанотехнологической революции состоит еще и в том, что в ее ходе происходит смена парадигмы развития науки. Раньше она шла «сверху вниз», т.е. двигалась в сторону миниатюризации создаваемых предметов. Сейчас идет «снизу», с уровня атомов, складывая из них, как из кубиков, нужные материалы и системы с заданными свойствами. Создание материалов с необходимыми свойствами принесет ощутимые выгоды и в экономии энергетических и материальных ресурсов. Сейчас это особенно актуально, т.к. напряженность в энергетическом обеспечении мира нарастает. Устойчивое развитие цивилизации возможно только в случае стабильного энергетического обеспечения. Будущее энергетики во всем мире сегодня связывается с атомной энергией, термоядерным синтезом, водородной энергетикой и другими нетрадиционными источниками энергии.

Но, развивая энергетику, например, атомную, нельзя забывать о второй стороне медали. С одной стороны, надо строить новые атомные электростанции, с другой — необходимо внедрять новые энергосберегающие технологии, придерживаясь разумного баланса. Говоря об энергосбережении, необходимо активно использовать нанотехнологии, т.е. технологии конструирования объектов, состоящих в пределе из нескольких молекул или даже атомов. Используя нанотехнологии, значительно уменьшаются затраты материалов и энергии. Например. Порядка 20 % всей вырабатываемой на Земле энергии сегодня идет на освещение, но если перейти от ламп к светодиодам (а это нанопродукт),

то расходы энергии на освещение сократятся на порядок. Это равнозначно постройке нескольких новых атомных станций [8].

Сегодня с уверенностью можно сказать что, если государство стремиться занять достойное место в новом постиндустриальном мире, необходимо выработать стратегию создания и развития национальной наноиндустрии и объединить усилия государства, научного сообщества и бизнеса для развития новой наукоемкой экономики XXI века.

### **Ссылки**

1. M. Ratner, D. Ratner. Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea. 2003, Pearson.
2. К. Жоаким, Л. Плевер. Нанонауки – Невидимая революция. 2009, КоЛибри.
3. В. И. Балабанов, И. В. Балабанов. Нанотехнологии: Правда и вымысел. 2010, Эксмо.
4. Е. Трусова. Нанотехнологии – XXI век.  
[http://www.polymery.ru/letter.php?n\\_id=674&cat\\_id=3](http://www.polymery.ru/letter.php?n_id=674&cat_id=3)
5. Консалтинговая компания “Кислород” – Методология оценки рынка нанотехнологий, 2011.  
<http://www.o2consulting.ru/.../metodologiya-ocenki-rynka-nanotehnologij/>
6. Инновационный парк Российского нового университета. Управление научного и инновационного развития – РосНОУ. Нанотехнологии.  
<http://www.techtender.ru/nano/nanoeconom.htm>
7. Г. Е. Кричевский. Технологические уклады (ТУ), экономика нанотехнологий и технологические дорожные карты нанотекстиля (волокна, текстиль, одежда) до 2015 г.  
<http://www.nanonewsnet.ru>
8. М. В. Ковальчук. Российские нанотехнологии. 2007, 1-2, 6.

*ეს სტატია ავტორის მიერ მოხსენების სახით იყო წარმოდგენილი  
პირველ საერთაშორისო კონფერენციაზე “ნანოქიმია – ნანოტექნოლოგიები”  
(2010 წლის 23 – 24 მარტი, თბილისი, საქართველო).  
რედაქტორი*

## **ბორის ნიტრიდის ელემენტარული ნანოსისტემების გეომეტრიული მოდელები**

### **ლ. ჩხარტიშვილი**

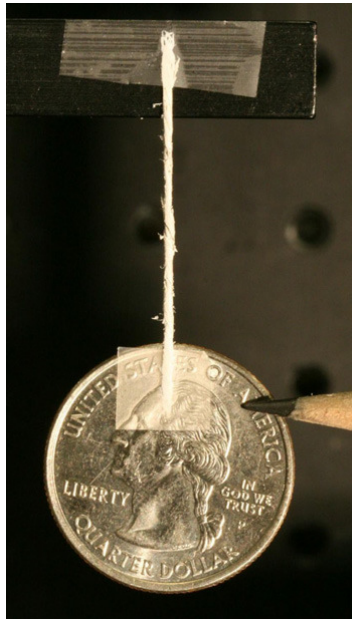
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი  
თბილისი, საქართველო  
chkharti2002@yahoo.com

**მიღებულია 2011 წლის 6 ივნისს**

ბორის ნიტრიდს, რომლის ქიმიური ფორმულაცაა BN, შეუძლია არსებობდეს მრავალ განსხვავებულ, მათ შორის, ფენოვან სტრუქტურულ ფორმაში, როგორცაა ჰექსაგონალური h-BN და რომბოედრული r-BN კრისტალები. მათთვის, შესაბამისად, დამახასიათებელია ორ და სამფენიანი წყობები. გარდა ამისა, არსებობს ტურბოსტრატული მოდიფიკაციაც t-BN, ფენების მოუწყესრიგებელი თანამიმდევრობით. თითოეული ფენა აგებულია წესიერი ექვსკუთხედებისაგან, რომელთა წვეროებიც მონაცვლეობით უკავიათ ბორის B და აზოტის N ატომებს. ამდენად, ფენოვანი ბორის ნიტრიდები გრაფიტის C სტრუქტურულ ანალოგებს წარმოადგენენ. თუ იმასაც მივიღებთ მხედველობაში, რომ ქიმიურ ელემენტთა პერიოდულ სისტემაში ნახშირბადი სწორედ ბორსა და აზოტს შორისაა განლაგებული, აღარ გაგვიკვირდება, რომ პრაქტიკულად ნახშირბადის ნანოსისტემების აღმოჩენისთანავე იქნა ნაწინასწარმეტყველები ბორის ნიტრიდის ნანოსისტემების არსებობაც.

ამჟამად დამუშავებულია ბორის ნიტრიდის ელემენტარული ნანოსისტემების – ნანომილაკებისა და ფულერენების, აგრეთვე მათი კომპლექსების – დიმერების, ბოჭკოების, ფულერიტების, ფულერიდების და ა.შ. მიღების მრავალი ტექნოლოგიური ხერხი, როგორცაა: რკალური განმუხტვა ძნელდნობადი მეტალური ბორიდის ელექტროდის გამოყენებით მოლეკულური აზოტის ატმოსფეროში; კრისტალური ბორის ნიტრიდის ლაზერული დნობა; ჩანაცვლების რეაქცია – აზოტის ნაკადში მაღალ ტემპერატურაზე ნახშირბადის ნანოსისტემების ქიმიური დამუშავება ბორის ტრიოქსიდით ან ტრიქლორიდით; მყარსხეულოვანი პროცესი – დაფქვით ბორის ნიტრიდის ფენოვანი კრისტალის გარდაქმნა ძლიერ მოუწყესრიგებელ ნანო- ან ამორფიზებულ სტრუქტურად და მისი გამოწვა; ბორის ულტრადისპერსიული ამორფული ოქსიდის კარბოთერმული დაშლა და ნიტრირება; ელექტრონული დასხივებით გამოწვეული ბალისტიკური წანაცვლებები ფენოვანი ბორის ნიტრიდის კრისტალებში; ფენოვანი ბორის ნიტრიდის კრისტალების აორთქლება აზოტის ატმოსფეროში; ქიმიურად სუფთა სრულყოფილი ნანოსტრუქტურების ზრდა საფენზე შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე და ა.შ.

ამ მეთოდების მნიშვნელოვანი ნაწილი ნახშირბადული ტექნოლოგიების ტრადიციითაა ნასაზრდოები. უკანასკნელ ხანებში მზარდი ყურადღება ეთმობა ბორის ნიტრიდის ნანოსისტემების მიღებას მძლავრი ლაზერული გამოსხივების გამოყენებით (იხ., მაგალითად, [1]). სულ ახლახან ვაკუუმურ კამერაში ლაზერულად აორთქლებული ბორის ნიტრიდის კონდენსირებით მოხერხდა [2] ერთკედლიანი BN ნანომილაკების ზამბისებრი მასის მიღება მაკროსკოპული რაოდენობით, საიდანაც დაიგრიხა ბორის ნიტრიდის ძაფი (ფიგურა 1).



**ფიგურა 1.** ბორის ნიტრიდის ნანომილაკებისაგან დაგრეხილი მაკროსკოპული სიგრძის ძაფი.

ბორის ნიტრიდის ელემენტარული ნანოსისტემების ფიზიკური თვისებები გარკვეულწილად მსგავსია ნახშირბადის ანალოგიური სტრუქტურების თვისებებისა. შესაბამისად, ანალოგიურია მათი გამოყენების სფეროებიც. ძალზე მცირე სხვაობა სტრუქტურულ პარამეტრებს შორის საშუალებას იძლევა შეიქმნას C/BN ნანოჰეტეროგადასასვლელი, მაგალითად, მრავალკედლიანი ნანომილაკები ან მრავალგარსიანი ფულერენები, რომლებშიც ფენების ერთი ნაწილი გრაფიტისაა, ხოლო მეორე – ბორის ნიტრიდის.

მაგრამ მოქმედებს ორი არსებითად განმასხვავებელი ფაქტორიც: (1) ბორის ნიტრიდის ნანომილაკები და ფულერენები წარმოადგენენ დიელექტრიკებს ან ფართოზონიან ნახევრადგამტარებს (გრაფიტული ნანომილაკებისაგან განსხვავებით, მათი ნახევრადმეტალურობა არ არის მოსალოდნელი), რომელთა აკრძალული ზონის სიგანის დამოკიდებულებაც რადიუსზე იძლევა მთელი რიგი ფიზიკური თვისებების ტუნირების საშუალებას; (2) ბორის ნიტრიდის რეალურ (იგულისხმება სასრულო ზომებისა და დახურული დაბოლოებების მქონე) ნანოსისტემებში არსებობს ძლიერი პიეზოელექტრული ეფექტი, გამოძახილის სიდიდით შესადარისი ვიურციტისებრ კრისტალებთან.

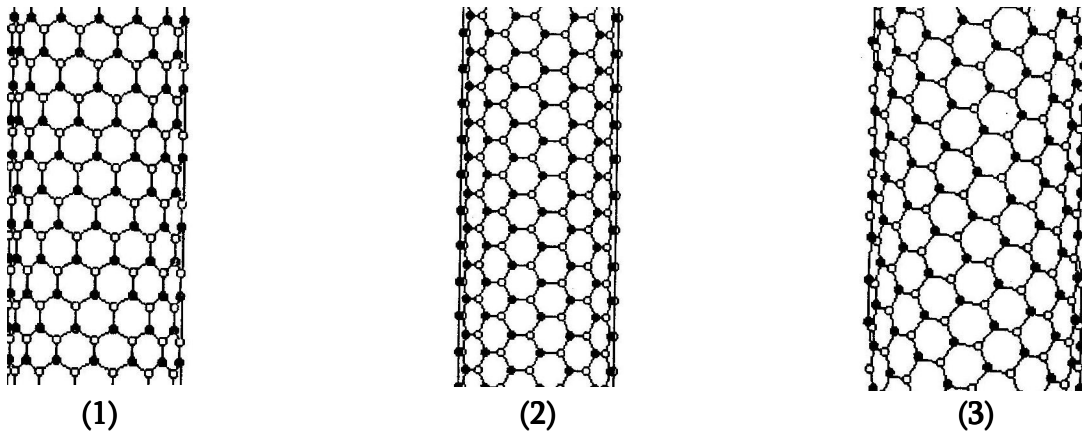
ტექნიკასა და ტექნოლოგიებში ნანომასშტაბური ბორის ნიტრიდის გამოყენების პერსპექტიული სფეროებია: ნანობოჭკოები; ნანოკომპოზიტები; პირო- და



პიეზოელექტრიკები; ძალზე დაბალი სიმკვრივის და ძალზე მაღალი სიმტკიცის მასალები; ჰეტრომოდულარული კერამიკები; ჰიპერალმასები; გიგა- და ტერაჰერცული დიაპაზონის ფონონური ლაზერები და ჰიპერბერის კვანტური გენერატორები; დარტყმის ნანოდემპფერები; მოლეკულური საცრები და ნანომემბრანები; წყალბადის ნანორეზერვუარები; პროტეინის იმობილიზატორები; ელექტრონული ხელსაწყოები ნანოჰეტეროგადასასვლელით; ნანოზომების ველის ტრანზისტორები; მასალები ოპტოელექტრონიკისა და არაწრფივი ოპტიკისათვის და ა.შ.

ნანოსტრუქტურული ბორის ნიტრიდის მიზანმიმართული გამოყენებისათვის უადრესად მნიშვნელოვანია შეგვეძლოს მათი ატომური აღნაგობის ადეკვატური ანალიზური აღწერა. ეს ამოცანა ჩვენს მიერ იქნა გადაჭრილი სათანადო გეომეტრიული მოდელების შემოტანით ბორის ნიტრიდის ისეთი უმარტივესი ნანოსისტემებისათვის, როგორცაა რეგულარული ნანომილაკები და ფულერენები.

როგორც ცნობილია, არსებობენ აკირალური და კირალური ნანომილაკები (ფიგურა 2). რეგულარული, ე.ი. აკირალური – ზიგზაგური ან სავარძლისებრი – ნანომილაკების გეომეტრიული მოდელი [3-6] ეფუძნება სამ დაშვებას: (1) ყველა ატომური კვანძი ძვეს ერთსა და იმავე წრიულ-ცილინდრულ ზედაპირზე; (2) ატომური რგოლები წარმოადგენენ ექვსკუთხედებს ტოლი კუთხეებით, რომელთა წვეროებიც მორიგეობით უკავიათ B და N ატომებს და რომელთა სიბრტყეებიც გარდატეხილია B-N ან B-B და N-N დიაგონალების გასწვრივ; და (3) ყველა B-N ბმის სიგრძე ერთიდაიგივეა, მილაკის ცილინდრული ღერძის მიმართ მათი ორიენტაციის მიუხედავად.



ფიგურა 2. ბორის ნიტრიდის (1) ზიგზაგური, (2) სავარძლისებრი და (3) კირალური ნანომილაკები.

ზიგზაგური  $(n, 0)$  ნანომილაკის ( $n=1,2,3,\dots$ ), როგორც 1D-კრისტალის, ელემენტარული უჯრედი შედგება ღერძის პერპენდიკულარულ სიბრტყეებში მდებარე 4 ატომურ რგოლისაგან. არსებობს რგოლების 2 წყვილი, რომელთაგანაც თითოეული შედგება 2 სიბრტყისაგან  $n$  რაოდენობის B ან  $n$  რაოდენობის N ატომებით. ასე რომ, ამ ნანომილაკის ქიმიური ფორმულაა  $B_{2n}N_{2n}$ . თუ B-N ბმის სიგრძეს აღვნიშნავთ  $d_{(n,0)}$ -ით, მაშინ მესრის მუდმივა იქნება  $3d_{(n,0)}$ .

დადგენილ იქნა თითოეული ატომური კვანძის ცილინდრული  $(\rho, \varphi, z)$  ცხადია, რომ ორივე გვარის ნებისმიერი ატომისათვის  $\rho$  კოორდინატი ემთხვევა ზიგზაგური ნანომილაკის რადიუსს:



$$\rho_B = \rho_N = r_{(n,0)} = \frac{\sqrt{3} d_{(n,0)}}{4 \sin \pi / 2n}. \quad (1)$$

რაც შეეხება  $\varphi$  და  $z$  კოორდინატებს, ისინი ატომური რგოლების პირველი და მეორე წყვილებისათვის, შესაბამისად, ტოლია

$$\varphi_B = \varphi_N = \frac{2l\pi}{n}, \quad (2)$$

$$z_B = \frac{(6m+1)d_{(n,0)}}{2}, \quad (3)$$

$$z_N = \frac{(6m-1)d_{(n,0)}}{2}; \quad (4)$$

და

$$\varphi_B = \varphi_N = \frac{(2l+1)\pi}{n}, \quad (5)$$

$$z_B = (3m-1)d_{(n,0)}, \quad (6)$$

$$z_N = (3m+1)d_{(n,0)}. \quad (7)$$

აქ  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$  და  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  ნომრავენ B და N ატომების წყვილებს ატომური რგოლების მოცემულ წყვილში და საკუთრივ ამ რგოლებს.

ატომური კვანძების აქ მოტანილ კოორდინატებზე დაყრდნობით ანალიზურად გამოვითვლით მოცემულ და ე.წ. ცენტრალურ ( $l = m = 0$ :  $\varphi_B = \varphi_N = 0$ ,  $z = d_{(n,0)}/2$  და  $z = -d_{(n,0)}/2$ ) კვანძებს შორის მანძილის კვადრატს:

$$\frac{({}_{(n,0)}^{lm}B1-{}_{(n,0)}^{00}B1)^2}{d_{(n,0)}^2} = \frac{3 \sin^2 l\pi/n}{4 \sin^2 \pi/2n} + 9m^2, \quad (8)$$

$$\frac{({}_{(n,0)}^{lm}B2-{}_{(n,0)}^{00}B1)^2}{d_{(n,0)}^2} = \frac{3 \sin^2 (2l+1)\pi/2n}{4 \sin^2 \pi/2n} + \frac{9(2m-1)^2}{4}, \quad (9)$$

$$\frac{({}_{(n,0)}^{lm}N1-{}_{(n,0)}^{00}B1)^2}{d_{(n,0)}^2} = \frac{3 \sin^2 l\pi/n}{4 \sin^2 \pi/2n} + (3m-1)^2, \quad (10)$$

$$\frac{({}_{(n,0)}^{lm}N2-{}_{(n,0)}^{00}B1)^2}{d_{(n,0)}^2} = \frac{3 \sin^2 (2l+1)\pi/2n}{4 \sin^2 \pi/2n} + \frac{(6m+1)^2}{4}, \quad (11)$$

$$\frac{({}_{(n,0)}^{lm}B1-{}_{(n,0)}^{00}N1)^2}{d_{(n,0)}^2} = \frac{3 \sin^2 l\pi/n}{4 \sin^2 \pi/2n} + (3m+1)^2, \quad (12)$$

$$\frac{({}_{(n,0)}^{lm}B2-{}_{(n,0)}^{00}N1)^2}{d_{(n,0)}^2} = \frac{3 \sin^2 (2l+1)\pi/2n}{4 \sin^2 \pi/2n} + \frac{(6m-1)^2}{4}, \quad (13)$$

$$\frac{({}_{(n,0)}^{lm}N1-{}_{(n,0)}^{00}N1)^2}{d_{(n,0)}^2} = \frac{3 \sin^2 l\pi/n}{4 \sin^2 \pi/2n} + 9m^2, \quad (14)$$

$$\frac{({}_{(n,0)}^{lm}N2-{}_{(n,0)}^{00}N1)^2}{d_{(n,0)}^2} = \frac{2 \sin^2 (2l+1)\pi/2n}{4 \sin^2 \pi/2n} + \frac{9(2m+1)^2}{4}. \quad (15)$$

სავარძლისებრი ( $n, n$ ) ნანომილაკის ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) 1D-კრისტალის ელემენტარული უჯრედი შედგება ღერძის პერპენდიკულარულ სიბრტყეებში მდებარე 2 ატომური რგოლისაგან. თითოეული რგოლი შეიცავს  $n$  რაოდენობის B და  $n$  რაოდენობის N

ატომს. ეს კი ნიშნავს, რომ სავარძლისებრი ნანომილაკებისათვის ქიმიური ფორმულა იგივეა:  $B_{2n}N_{2n}$ . თუ ახლა B-N ბმის სიგრძეს აღვნიშნავთ  $d_{(n,n)}$ -ით, მაშინ მესრის მუდმივა იქნება  $2\sqrt{3}d_{(n,n)}$ .

ამ შემთხვევაშიც ორივე გვარის ნებისმიერი ატომისათვის  $\rho$  კოორდინატი ემთხვევა ნანომილაკის რადიუსს:

$$\rho_B = \rho_N = r_{(n,n)} = \frac{\sqrt{5 + 4 \cos \pi / 2n} d_{(n,n)}}{4 \sin \pi / 2n}. \quad (16)$$

რაც შეეხება  $\varphi$  კოორდინატს, მის გამოსახატავად სავარძლისებური ნანომილაკის კვანძებისათვის საჭიროა ორი დამატებითი პარამეტრის შემოტანა:

$$\sin \varphi_1 = \frac{2 \sin \pi / 2n}{\sqrt{5 + 4 \cos \pi / 2n}}, \quad (17)$$

$$\sin \varphi_2 = \frac{\sin \pi / 2n}{\sqrt{5 + 4 \cos \pi / 2n}}. \quad (18)$$

საბოლოოდ,  $\varphi$  და  $z$  კოორდინატები, შესაბამისად, პირველი და მეორე ატომური რგოლებისათვის ასე ჩაიწერება:

$$\varphi_B = \varphi_1 + \frac{2l\pi}{n}, \quad (19)$$

$$\varphi_N = -\varphi_1 + \frac{2l\pi}{n}, \quad (20)$$

$$z_B = z_N = \sqrt{3}md_{(n,n)}; \quad (21)$$

და

$$\varphi_B = -\varphi_1 - 2\varphi_2 + \frac{2l\pi}{n}, \quad (22)$$

$$\varphi_N = \varphi_1 + 2\varphi_2 + \frac{2l\pi}{n}, \quad (23)$$

$$z_B = z_N = \sqrt{3}(m + 1/2)d_{(n,n)}. \quad (24)$$

ახლა  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$  და  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  ნომრავენ B და N ატომებს ატომური რგოლების შიგნით და საკუთრივ ამ რგოლებს.

სავარძლისებრ ნანომილაკში მოცემულ და ე.წ. ცენტრალურ ( $l = m = 0$ :  $\varphi_B = \varphi_1$ ,  $\varphi_N = -\varphi_1$  და  $z_B = z_N = 0$ ) კვანძებს შორის მანძილის კვადრატი შემდეგნაირად გამოისახება:

$$\frac{({}_{(n,n)}^{lm}B1 - {}_{(n,n)}^{00}B1)^2}{d_{(n,n)}^2} = \frac{(5 + 4 \cos \pi / 2n) \sin^2 l\pi / n}{4 \sin^2 \pi / 2n} + 3m^2, \quad (25)$$

$$\frac{({}_{(n,n)}^{lm}B2 - {}_{(n,n)}^{00}B1)^2}{d_{(n,n)}^2} = \frac{(5 + 4 \cos \pi / 2n) \sin^2 (2l-1)\pi / 2n}{4 \sin^2 \pi / 2n} + \frac{3(2m+1)^2}{4}, \quad (26)$$

$$\frac{({}_{(n,n)}^{lm}N1 - {}_{(n,n)}^{00}B1)^2}{d_{(n,n)}^2} = \frac{(2 \sin (2l-1)\pi / 2n + \sin l\pi / n)^2}{4 \sin^2 \pi / 2n} + 3m^2, \quad (27)$$

$$\frac{({}_{(n,n)}^{lm}N2 - {}_{(n,n)}^{00}B1)^2}{d_{(n,n)}^2} = \frac{(\sin (2l+1)\pi / 2n + 2 \sin l\pi / n)^2}{4 \sin^2 \pi / 2n} + \frac{3(2m+1)^2}{4}, \quad (28)$$

$$\frac{(\binom{lm}{(n,n)}\text{B}1-\binom{00}{(n,n)}\text{N}1)^2}{d_{(n,n)}^2} = \frac{(2\sin(2l+1)\pi/2n + \sin l\pi/n)^2}{4\sin^2 \pi/2n} + 3m^2, \quad (29)$$

$$\frac{(\binom{lm}{(n,n)}\text{B}2-\binom{00}{(n,n)}\text{N}1)^2}{d_{(n,n)}^2} = \frac{(\sin(2l-1)\pi/2n + 2\sin l\pi/n)^2}{4\sin^2 \pi/2n} + \frac{3(2m+1)^2}{4}, \quad (30)$$

$$\frac{(\binom{lm}{(n,n)}\text{N}1-\binom{00}{(n,n)}\text{N}1)^2}{d_{(n,n)}^2} = \frac{(5 + 4\cos \pi/2n)\sin^2 l\pi/n}{4\sin^2 \pi/2n} + 3m^2, \quad (31)$$

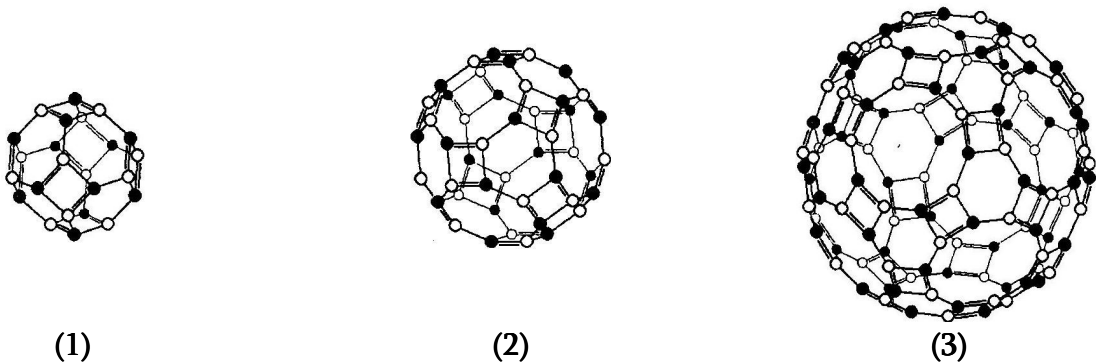
$$\frac{(\binom{lm}{(n,n)}\text{N}2-\binom{00}{(n,n)}\text{N}1)^2}{d_{(n,n)}^2} = \frac{(5 + 4\cos \pi/2n)\sin^2(2l+1)\pi/2n}{4\sin^2 \pi/2n} + \frac{3(2m+1)^2}{4}. \quad (32)$$

ცნობილია, რომ კირალურ ნანომილაკს  $(n, m)$  კიდევ ერთი ინდექსი  $m = 0, \dots, n$  ახასიათებს. ამასთან ერთად, მისი რადიუსი ძვეს იმავე  $n$  ინდექსის მქონე კირალური ნანომილაკების რადიუსებს შორის,  $r_{(n,0)} \leq r_{(n,m)} \leq r_{(n,n)}$ , იზრდება რა მონოტონურად  $m$ -ის მიხედვით. ამ გარემოებათა გათვალისწინებით, აკირალური ნანომილაკების რადიუსების ფორმულებიდან შეგვიძლია ავაგოთ საინტერპოლაციო ფორმულა [7], რომელიც მიახლოებით განსაზღვრავს ბორის ნიტრიდის კირალური ნანომილაკის რადიუსს:

$$\frac{r_{(n,m)}}{d_{(n,m)}} \approx \frac{\sqrt{3 + 2(m/n)(1 + \cos \pi/2n)}}{4\sin \pi/2n}. \quad (33)$$

აქ  $d_{(n,m)}$  აღნიშნავს B-N ბმის სიგრძეს კირალურ ნანომილაკში. კვლავაც ერთადერთი სტრუქტურული პარამეტრის არსებობა გულისხმობს კირალური ნანომილაკის ისეთ გეომეტრიულ მოდელს, რომელშიც კირალური დამახინჯებები მთლიანად სავალენტო კუთხეების ცვლილებით არის განპირობებული.

ჩვენს მიერ შემოთავაზებული [5, 6, 8] ბორის ნიტრიდის რეგულარული ფულერენის (ფიგურა 3) გეომეტრიული მოდელი 4 დაშვებას ემყარება: (1) ყველა ატომური კვანძი ძვეს ერთსა და იმავე სფერულ ზედაპირზე; (2) ატომური რგოლები წარმოადგენენ მრავალკუთხედებს ტოლი კუთხეებით და წვერობის ლუწი რაოდენობით, რომლებიც მორიგეობით უკავიათ B და N ატომებს და რომლებიც ბრტყელია ან გარდატეხილია B-N დიაგონალების გასწვრივ; (3) ყველა ატომის საკოორდინაციო რიცხვი 3-ის ტოლია; (4) ყველა B-N ბმის სიგრძე ერთიდაიგივეა, ფულერენის პოლუსებზე გამავალი ღერძის მიმართ მათი ორიენტაციის მიუხედავად.



ფიგურა 3. ბორის ნიტრიდის რეგულარული ფულერენები: (1)  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ , (2)  $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$  და (3)  $\text{B}_{60}\text{N}_{60}$ .

აკირალური ნანომილაკისაგან განსხვავებით, რომელიც 1D-კრისტალია, რეგულარული ფულერენი მოლეკულაა და მის სტრუქტურას არ ახასიათებს სივრცული პერიოდულობა; ინდექსი ( $n$ ), ორის ნაცვლად, ერთი აქვს ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). მისი ერთადერთი სტრუქტურული პარამეტრი – B-N ბმის სიგრძე აღვნიშნოთ, როგორც  $d_{(n)}$ . ნათელია, რომ ატომთა ასეთი სტრუქტურის გეომეტრიის აღწერა მოსახერხებელი იქნება სფერულ, უფრო ზუსტად კი – გეოგრაფიულ კოორდინატთა სისტემაში ( $r, \varphi, \lambda$ ).

საზოგადოდ, ( $n$ ) ფულერენი შეიცავს  $n+1$  რაოდენობის ურთიერთპარალელურ მერიდიანულ ატომურ რგოლს ჩრდილოეთ ნახევარსფეროში და ამდენივეს – სამხრეთში. მაგრამ თუ ინდექსი  $n$  ემთხვევა 2-ის რაიმე ნატურალურ ხარისხს (ე.ი. თუ  $n = 2^0, 2^1, 2^2, \dots = 1, 2, 4, \dots$ ), მაშინ ეკვატორის სიბრტყის მიმდებარე ორი მერიდიანული სიბრტყე ერთმანეთს ერწყმის ამ სიბრტყეში. რამდენადაც თითოეულ სიბრტყეში  $n$  რაოდენობის B ატომი და  $n$  რაოდენობის N ატომია, ბორის ნიტრიდის რეგულარული ფულერენის ქიმიური ფორმულა იქნება  $B_{2n(n+1)}N_{2n(n+1)}$ . შემოვიტანოთ ინდექსი  $m = \pm 1, \dots, \pm(n+1)$ , რომელიც ნომრავს ურთიერთპარალელურ ატომურ რგოლებს. ატომური კვანძები  $m \neq \pm 1$  სიბრტყეებში წარმოადგენენ წრეწირში ჩახაზულ  $2n$ -კუთხედებს, რომელთა გვერდებიც მონაცვლეობით ტოლია გარკვეული  $d_{B_{n,m}}$  და  $d_{N_{n,m}}$  პარამეტრებისა. მათი მნიშვნელობები შეგვიძლია გამოვითვალოთ, როგორც B და N კვანძების შემაერთებელი დიაგონალები წესიერ  $2k$ -კუთხედში ( $k = 1, 2, 3, \dots$ ), წვეროებში B და N მონაცვლეობით და  $d_{(n)}$  გვერდით. კერძოდ, როდესაც  $m = \pm(n+1)$ , ე.ი. პოლარული წრეწირებისათვის,  $d_{B_{n,m}} = d_{N_{n,m}} \equiv d_{(n)}$ . სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, პოლარული წრეწირები წარმოადგენენ ატომურ რგოლებს წესიერი  $2n$ -კუთხედების ფორმით და  $d_{(n)}$ -ის ტოლი გვერდებით. რაც შეეხება  $m = \pm 1$  სიბრტყეებს, რომლებიც ემეზობლებიან ან და ერწყმიან ეკვატორის სიბრტყეს, მათთვის ამ ორი პარამეტრიდან ერთი ემთხვევა  $d_{(n)}$ -ს, ხოლო მეორე –  $D_{(n)}$  ცალკე უნდა განისაზღვროს. აგებები, რომელთა განხორციელებაც შესაძლებელია  $n$ -ის მცირე მნიშვნელობებისათვის, საფუძველს იძლევა გამოვთქვათ ჰოპოთეზა, რომ ყოველთვის მონახება ან ბრტყელი ან B და N კვანძების შემაერთებელი დიაგონალების გასწვრივ გარდატეხილი ლუწი რაოდენობის წვეროების მქონე წესიერი მრავალკუთხედების ანსამბლი, რომელიც შეავსებს რეგულარული ფულერენის ზედაპირს, დაუფარავი ადგილების დატოვებისა და ურთიერთგადაფარვების გარეშე, და რომ მოცემული ( $n$ )-ისათვის ეს ანსამბლი ერთადერთია.

ცხადია, რომ კოორდინატი  $r$  ყველა ატომური კვანძისათვის დაემთხვევა რეგულარული ფულერენის სფეროს რადიუსს  $r_{(n)}$ :

$$r_B = r_N = r_{(n)}. \tag{34}$$

განედი განისაზღვრება, როგორც

$$\varphi_B = \varphi_N = \operatorname{sgn} m \arccos \frac{r_{n,m}}{r_{(n)}}, \tag{35}$$

ხოლო გრძედი, როგორც

$$\lambda_B = \arcsin \frac{d_{B_{n,m}}}{r_{n,m}} + \pi \left( \frac{(4l - 3 - (-1)^m)}{2n} - 1 \right), \tag{36}$$

და

$$\lambda_N = \arcsin \frac{d_{Nn,m}}{r_{n,m}} + \pi \left( \frac{(4l-3-(-1)^m)}{2n} - 1 \right). \quad (37)$$

აქ  $l = 1, \dots, n$  აღნიშნავს B და N ატომების ნომრებს მოცემულ მერიდიანულ სიბრტყეში,  $r_{n,m}$  კი მერიდიანის რადიუსია:

$$r_{n,m}^2 = \frac{d_{Bn,m}^2 + 2d_{Bn,m}d_{Nn,m} \cos \pi/n + d_{Nn,m}^2}{4 \sin^2 \pi/n}. \quad (38)$$

ამ გამოსახულებში შემავალი პარამეტრები  $d_{Bn,m}$  და  $d_{Nn,m}$ , როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ,  $m = \pm 2, \dots, \pm n$  მერიდიანული რგოლებისათვის შეგვიძლია გამოვითვალოთ, როგორც გარკვეული წესიერი  $2k$ -კუთხედის დიაგონალები  $d_{n,k,j}$  ( $j = 1, \dots, k$ ):

$$\frac{d_{n,k,j}}{d_{(n)}} = \frac{\sin \pi j / 2k}{\sin \pi / 2k}. \quad (39)$$

რაც შეეხება  $D_{(n)}$  პარამეტრს, იგი განისაზღვრება თანაფარდობიდან

$$\frac{D_{(n)}}{d_{(n)}} = \frac{\sin \pi j_B / 2k_B}{\sin \pi / 2k_B} + \frac{\sin \pi j_N / 2k_N}{\sin \pi / 2k_N} - 1, \quad (40)$$

სადაც  $j_B$  და  $j_N$  წარმოადგენენ  $j$  ინდექსის მნიშვნელობებს  $m = \pm 2$  სიბრტყეებში. ჩაწერილი თანაფარდობა, თავის მხრივ, გამომდინარეობს იმ პირობიდან, რომ ამ ორი სიბრტყის უახლოეს ატომებს შორის მანძილი  $\sqrt{2}d_{(n)}$ -ს შეადგენს.

საბოლოოდ, რეგულარული ( $n$ )-ფულერენის რადიუსი  $r_{(n)}$  გამოიანგარიშება შემდეგი ტოლობიდან:

$$\frac{2r_{(n)}^2}{d_{(n)}^2} = 1 + \frac{1}{8 \sin^2 \pi/n} \left( \frac{\sin \pi j_B / 2k_B}{\sin \pi / 2k_B} + \frac{\sin \pi j_N / 2k_N}{\sin \pi / 2k_N} \right)^2. \quad (41)$$

რადიუსის გამოთვლის აღწერილი სქემა ანალიზურია და ზოგად შემთხვევას შეესაბამება. მაგრამ თუ  $n = 2^0, 2^1, 2^2, \dots$ , მაშინ ხერხდება უშუალოდ მივიღოთ ფულერენის რადიუსის ანალიზური გამოსახულება:

$$\frac{r_{(n)}^2}{d_{(n)}^2} = \frac{1}{\sin^2 \pi / 2n} \left( \frac{3}{4} + \frac{\cos \pi / 2n}{\sqrt{2}} \right). \quad (42)$$

დიდი ინდექსების ზღვარში,  $n \gg 1$ , ასეთი რეგულარული ფულერენის რადიუსი თავად ინდექსის პროპორციული გამოდის:

$$\frac{r_{(n)}}{d_{(n)}} \approx \frac{\sqrt{3 + 2\sqrt{2}}}{\pi} n. \quad (43)$$

ამ, ინდექსის დისკრეტული მნიშვნელობებისათვის მიღებული, ასიმპტოტური გამოსახულების სიმარტივე საფუძველს გვაძლევს ვივარაუდოთ, რომ იგი სამართლიანი იქნება ყველა დიდი ზომის რეგულარული ფულერენისათვისაც.

მოტანილი თანაფარდობების გამოყენებით მიღებულ იქნა ბორის ნიტრიდის რეგულარული ფულერენის ნებისმიერ ორ ატომურ კვანძს შორის მანძილის კვადრატის ანალიზური გამოსახულებები:

$$\begin{aligned} (B n, m', l' - N n, m'', l'')^2 &= 2r_n^2 - 2 \operatorname{sgn} m' m'' \sqrt{(r_{(n)}^2 - r_{n,m'}^2)(r_{(n)}^2 - r_{n,m''}^2)} - \\ &- (d_{Bn,m'} d_{Nn,m''} + d_{Nn,m'} d_{Bn,m''}) \frac{\cos(4(l'-l'') + (-1)^{m'} + (-1)^{m''})\pi / 2n}{4 \sin^2 \pi / 2n} + \end{aligned}$$

$$+ (d_{B n, m'} d_{B n, m''} - d_{N n, m'} d_{N n, m''}) \frac{\sin(4(l'-l'') + (-1)^{m'} + (-1)^{m''})\pi/2n}{2 \sin \pi / n}, \quad (44)$$

$$\begin{aligned} (N n, m', l' - B n, m'', l'')^2 &= 2r_n^2 - 2 \operatorname{sgn} m' m'' \sqrt{(r_{(n)}^2 - r_{n, m'}^2)(r_{(n)}^2 - r_{n, m''}^2)} - \\ &- (d_{N n, m'} d_{B n, m''} + d_{B n, m'} d_{N n, m''}) \frac{\cos(4(l'-l'') - (-1)^{m'} - (-1)^{m''})\pi/2n}{4 \sin^2 \pi / 2n} + \\ &+ (d_{N n, m'} d_{N n, m''} - d_{B n, m'} d_{B n, m''}) \frac{\sin(4(l'-l'') - (-1)^{m'} - (-1)^{m''})\pi/2n}{2 \sin \pi / n}, \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} (B n, m', l' - B n, m'', l'')^2 &= 2r_n^2 - 2 \operatorname{sgn} m' m'' \sqrt{(r_{(n)}^2 - r_{n, m'}^2)(r_{(n)}^2 - r_{n, m''}^2)} - \\ &- (d_{B n, m'} d_{B n, m''} + d_{N n, m'} d_{N n, m''}) \frac{\cos(4(l'-l'') + (-1)^{m'} - (-1)^{m''})\pi/2n}{4 \sin^2 \pi / 2n} + \\ &+ (d_{B n, m'} d_{N n, m''} - d_{N n, m'} d_{B n, m''}) \frac{\sin(4(l'-l'') + (-1)^{m'} + (-1)^{m''})\pi/2n}{2 \sin \pi / n}, \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} (N n, m', l' - N n, m'', l'')^2 &= 2r_n^2 - 2 \operatorname{sgn} m' m'' \sqrt{(r_{(n)}^2 - r_{n, m'}^2)(r_{(n)}^2 - r_{n, m''}^2)} - \\ &- (d_{N n, m'} d_{N n, m''} + d_{B n, m'} d_{B n, m''}) \frac{\cos(4(l'-l'') - (-1)^{m'} + (-1)^{m''})\pi/2n}{4 \sin^2 \pi / 2n} + \\ &+ (d_{N n, m'} d_{B n, m''} - d_{B n, m'} d_{N n, m''}) \frac{\sin(4(l'-l'') - (-1)^{m'} + (-1)^{m''})\pi/2n}{2 \sin \pi / n}. \end{aligned} \quad (47)$$

შემუშავებული გეომეტრიული მოდელების და ასევე კვაზიკლასიკური მიდგომის [9] გამოყენებით გამოთვლილ იქნა [3-17] იზოლირებული ჰექსაგონალური ფურცლის, ერთ- და მრავალკედლიანი ნანომილაკების, ერთ- და მრავალგარსიანი ფულერენების სივრცული და ელექტრონული სტრუქტურების მახასიათებლები, როგორცაა ფურცლის, ნანომილაკის კედლის, ფულერენის გარსის სტრუქტურის პარამეტრები და ფენებს შორის მანძილები, აკრძალული ზონის სიგანე და ა.შ. ილუსტრაციისათვის აქ მხოლოდ ორ შედეგზე შევჩერდებით.

ბორის ნიტრიდის დიდი ( $n \gg 1$ ) რეგულარული  $(n+3)$ - და  $(n)$ -ფულერენების რადიუსების სხვაობა  $r_{(n+3)} - r_{(n)} \rightarrow 3\sqrt{3 + 2\sqrt{2}} d_{(n \gg 1)} / \pi$ -ის ტოლი გამოდის. თუ აქ ასეთ ფულერენებში B-N ბმის სიგრძეს შევცვლით რეალური h-BN-ის კრისტალის ფენებში ბმის სიგრძის გაზომილი მნიშვნელობით,  $d_{(n \gg 1)} \rightarrow 1.4457 \text{ \AA}$ , მაშინ მივიღებთ  $r_{(n+3)} - r_{(n)} \rightarrow 3.3329 \text{ \AA}$ -ს, რომელიც ძალზედ ახლოსაა (ოდნავ მცირეა) ასეთ კრისტალებში ფენათაშორის მანძილთან  $3.3306 \text{ \AA}$ . მაშასადამე, ბორის ნიტრიდის დიდ მრავალგარსიან ფულერენებში მეზობელ გარსებს შორის ინდექსების სხვაობა ყოველთვის 3-ის ტოლი იქნება. სავარაუდოდ, ბორის ნიტრიდის დიდი რეგულარული ფულერენის რადიუსის საინტერპოლაციო ფორმულა ცხადი სახით გვაძლევს იმ კავშირს, რომელიც ბორის ნიტრიდის ნებისმიერ ფენოვან სტრუქტურაში არსებობს ფენისშიდა და ფენათაშორისი ბმების სიგრძეებს შორის.

ბორის ნიტრიდის ნანომილაკებში B-N ბმის სიგრძე შეფასდა, როგორც  $1.5542 \text{ \AA}$ , რომლის ფარდობითი გადახრაც ზემოთ მოტანილი ექსპერიმენტული მნიშვნელობიდან 7 %-ს არ აღემატება. ამ ცდომილების ნაწილი უცილობლად საწყისი კვაზიკლასიკური მიახლოების გამოყენებით უნდა იყოს განპირობებული და არა – გეომეტრიული მოდელით. დიდი ზომის ნანომილაკების ბმის მოლური ენერგია  $22.95 \text{ eV}$  გამოდის. თუ ამ ენერგიას გადავიანგარიშებთ სამგანზომილებიანი ფენოვანი კრისტალისათვის, მივიღებთ სიდიდეს  $(3 / 5) \times 22.95 \text{ eV} = 13.77 \text{ eV}$ , რომელიც საკმაოდ ახლოსაა არსებული



გაზომების და სხვა შეფასებების ინტერვალის შუაწერტილთან 13.75 eV. გამოთვლილი ნულოვანი რხევების მოლური ენერგიაც, 0.31 eV, საკმაოდ კარგად ეთანხმება სხვა შეფასებების საშუალოს, 0.28 eV.

საბოლოოდ იმ დასკვნამდე მივდივართ, რომ შემოთავაზებული გეომეტრიული მოდელების ძირითადი დაშვებები რეალისტურია და, შედეგად, მათი გამოყენება საკმაოდ ეფექტურია ბორის ნიტრიდის ელემენტარული ნანოსისტემების თვისებების წინასწარმეტყველებისათვის.

### დამოწმებანი

1. L. L. Sartinska, A. A. Frolov, A. Yu. Koval', N. A. Danilenko, I. I. Timofeeva, B. M. Rud'. *Matj. Chem. Phys.* 2008, **109**, 20.
2. M. W. Smith, K. C. Jordan, Ch. Park, J.-W. Kim, P. T. Lillehei, R. Crooks, J. S. Harrison. *Nanotechnology.* 2009, **20**, 505604.
3. ლ. ს. ჩხარტიშვილი. В сб.: Харьковская нанотехнологическая ассамблея – 2006. Том 2: Тонкие пленки в оптике и наноэлектронике (Ред. И. М. Неклюдов, В. М. Шулаев). 2006, Харьков: НИЦ «ХФТИ» – ИПП «Контраст», 367.
4. ლ. ს. ჩხარტიშვილი. *Нанострукт. материаловед.* 2009, **1**, 33.
5. L. Chkhartishvili. In: *Proc. 4th Int. Boron Symp.* (Eds. Konuk A., Kurama H., Ak H., İphar M.). 2009, Eskişehir: OGU, 161.
6. L. Chkhartishvili. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009, **176**, 012014.
7. ლ. ს. ჩხარტიშვილი, თ. მ. ბერბერაშვილი. *Нанострукт. материаловед.* 2010, **3**, 20.
8. ლ. ს. ჩხარტიშვილი. В сб.: Харьковская нанотехнологическая ассамблея – 2008. Том 2: Наноматериалы – Наночастицы и наноструктурные функциональные покрытия, объемные наноматериалы (Ред. И. М. Неклюдов, В. М. Шулаев). 2008, Харьков: НИЦ «ХФТИ», 23.
9. ლ. ჩხარტიშვილი. *Квазиклассическая теория основного состояния вещества.* Тбилиси: Технический университет, 2004.
10. L. Chkhartishvili, D. Lezhava, O. Tsagareishvili. *J. Solid State Chem.* 2000, **154**, 148.
11. ლ. ს. ჩხარტიშვილი, დ. თ. ლეჯავა. *Тр. ГТУ.* 2001, **6 (439)**, 87.
12. L. Chkhartishvili. In: *Proc. 2nd Int. Boron Symp.* (Eds. H. Özdağ, H. Akdaş, V. Bozkurt, M. İphar). 2004, Eskişehir: OGU, 165.
13. L. S. Chkhartishvili. *Phys. Solid State.* 2004, **46**, 2126.
14. L. S. Chkhartishvili. *Phys. Solid State.* 2006, **48**, 846.
15. L. Chkhartishvili. *Proc. TSU (Phys.).* 2006, **40**, pp. 130.
16. ლ. ჩხარტიშვილი, თ. ბერბერაშვილი. *Nano Studies.* 2010, **2**, 15.
17. L. Chkhartishvili, I. Murusidze. *Nano Studies.* 2010, **2**, 183.

## CURRENT CARRIERS SCATTERING IN SEMICONDUCTORS WITH INHOMOGENEITIES OF VARIOUS TYPES

N. Kekelidze<sup>1,2,3</sup>, E. Khutsishvili<sup>1</sup>, L. Gabrichidze<sup>1</sup>,  
D. Khomasuridze<sup>2</sup>, B. Kvirvelia<sup>3</sup>, N. Kobulashvili<sup>1</sup>

<sup>1</sup>F. Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science  
Tbilisi, Georgia

elzakhutsishvili@yahoo.com

<sup>2</sup>Georgian Technical University  
Tbilisi, Georgia

<sup>3</sup>I. Javakhishvili Tbilisi State University  
Tbilisi, Georgia

**Accepted June 6, 2011**

### 1. Introduction

Investigation of semiconductors with different types of inhomogeneities presents not only independent interest for semiconductor materials science, but it is interesting because disordered regions usually reach nanometer size range. Physical properties of semiconductors alter with the presence of disordered regions nanometer size.

Studies of the transport properties of semiconductors have shown that there might observe various types of inhomogeneity of different origin, which can introduce an appreciable contribution to the mobility. One type of inhomogeneity appears in doped and compensated semiconductors [1]. The inhomogeneities here are associated with a non-uniform distribution of impurity ions. Another class of inhomogeneous semiconductors is semiconductors irradiated by high-energy particles [2]. Such irradiation creates disordered regions in the sample. These are clusters of defects with typical size of  $10^{-6}$  cm. The inhomogeneities arise not only at irradiation with high-power particles but at the growth of crystals as well. Independently of crystal growth methods there always exists this or that inhomogeneity, disordered areas.

Among definitely inhomogeneous semiconductors are also polycrystals. Here, inhomogeneities are theoretically represented by barriers at the crystalline boundaries [3]. All of the inhomogeneities types listed above are caused by random space distribution of impurity ions and electrons and have electrostatic nature. The main peculiarity of these kinds of inhomogeneities is that they modulate the semiconductors energy bands in a way, so that the optical energy gap remains invariable.

There may be another type of inhomogeneity connected with random space fluctuations of the composition [4], so-called inhomogeneous semiconductor alloy. For such type of inhomogeneity the potentials modulating the conduction and valence band edges will be different in amplitude and in sign [5].

In spite of their apparent versatility all inhomogeneities have one common feature: their modulating potential is mainly large-scaled. Various types of inhomogeneities in semiconductors can be described in terms of a unified model of semiconductor with energy bands modulated by a large-scale random potential [5]. The semiconductors crystals contained disordered areas of different origin are usually of low-quality, what was verified by the low values of carriers' mobility. Sufficient attention has to be given to the effects of inhomogeneities blocking current carriers flow. The commonly encountered problem is one when inhomogeneity is large enough to change considerably the semiconductor properties compared with a homogeneous material. Their effect mainly depends on the temperature range and impurity doping level. It has been concluded [5] that large-sized structure imperfections have an effect on properties mainly in high-resistant materials, but in low-resistant materials – inhomogeneities on the distribution of impurities. At certain conditions the properties of these disordered areas can be surprisingly distinguished from the properties of matrix and have strong effect on their properties. Semiconductor properties with such inhomogeneous distribution of defects along the bulk of crystals differ substantially from the properties of crystals with the same number of defects but distributed uniformly along the volume. Though such crystals are considered as unsuitable material for production of many electronic devices, in some extent these disordered materials are used in special solid-state devices of microelectronics [6-8].

The main question at theoretical consideration of current carriers scattering is to analyze the inhomogeneity electrostatic potential  $V(r)$  modulating the energy bands in semiconductors. The general characteristics of potential  $V(r)$  are inhomogeneity of amplitude, potential distribution function and characteristic spatial extent of inhomogeneity. The most important is how the inhomogeneity general characteristics of potential  $V(r)$  depends on and under what conditions they will be large enough to change considerably the semiconductors properties compared with a homogeneous material. Presently, experimental knowledge concerning such materials is quite rudimentary with a few exceptions. This paper is devoted mainly to researching of electrical properties in semiconductors with disordered areas.

## 2. Disordered areas of technological origin

Among the various possible types of inhomogeneities in semiconductors the most frequently occurring ones are of technological origin. Independently of crystal growth methods there always exists this or that inhomogeneity, disordered areas. Obviously growing of strictly homogeneous crystals is practically impossible, especially III–V type semiconductor compounds in comparison with Ge and Si.

We will discuss the nature of inhomogeneities, of technological origin in n-InP. Research of large-scale type defects effect on III–V compounds, particularly on InP electrical properties is of high interest. It is important, that just at growing of InP crystals we get the greatest number of defects because of extremely high phosphorus vapor pressure reaching several tens of atmospheres and causing great technological difficulties. In addition, the mass of P atoms is twice lighter than the mass of As atoms. So, there is possible the formation of more effective disordered areas in growing process of InP than that of, for example, in InAs. InP

crystals containing disordered regions may serve as a suitable material for investigation of the electrical properties of disordered regions. Experimental samples (**Table 1**) of n-type indium phosphide crystals grown by zone melting (sample 1) and the pulling (sample 2) methods have been researched.

**Table 1.** Electrical properties of n-InP at 300 K before irradiation.

Sample #	Current carriers concentration $n$ , $\text{cm}^{-3}$	Specific resistance $\rho$ , $\text{ohm} \cdot \text{cm}$	Current carriers mobility $\mu$ , $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$
1	$1.5 \cdot 10^{16}$	0.57	741
2	$1.2 \cdot 10^{16}$	0.14	3700

The crystals contained disordered areas of technological origin and were of low-quality, with understated values of current carriers' mobility. It has been found that after irradiation of n-type InP crystals with fast neutrons and high-energy electrons the carriers mobility increased strongly instead of expected decrease and the current carriers concentration decreased by several orders. It is presumed, that irradiation leads to the decay of disordered areas, determining anomalous low values of current carriers mobility, scattering the current carriers on their space charge. Thereby the measurements data of electrical properties and behavior of electrons in InP are in many ways essentially different from the ones in the common perfect semiconductors of the Si, Ge or III-V type and cannot be explained or predicted by the conventional semiconductor theory. Experimental results on temperature-dependent carriers mobility can be well interpreted by using the theoretical model presented in [2, 5] for materials with disordered areas and have been applied to analyze our experimental results. The effect of the disordered regions appears to play a crucial role.

Disordered areas are surrounded with potential wells of sufficient depth and width. Therefore, they considerably influence on the electrical properties, in particular, they change strongly the Hall mobility. The well generally acts as an isolated nonconductive void. To estimate their contribution in the first approximation it is assumed, that mobility connected with scattering on the disorders is determined by the equation:

$$\frac{1}{\mu_{dis}} = \frac{1}{\mu_{before}} - \frac{1}{\mu_{after}},$$

where  $\mu_{dis}$  – mobility connected to the scattering on the disordered areas;  $\mu_{before}$  – mobility before irradiation,  $\mu_{after}$  – mobility after irradiation.

The experimental values of  $\mu_{dis}$  determined from equation were compared with the mobility  $\mu_{dis}$  defined by the scattering on the space charge regions and calculated according to [5] theoretical treatment. A comparison of experimental data with theory provided the possibility of determining parameters of disordered regions in InP crystals. Calculations of  $\mu_{dis}$  for n-InP samples have given a satisfactory agreement of the theory with the experimental data when the parameters of disordered areas in n-InP samples at 300 K are the following (**Table 2**).

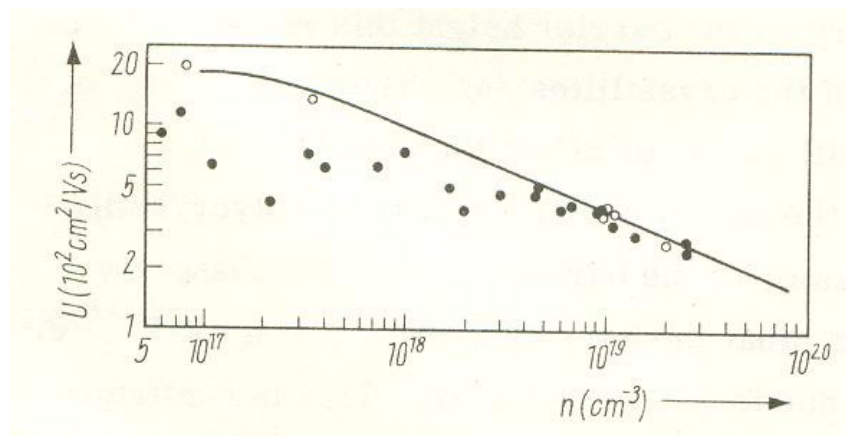
**Table 2.** Parameters of disordered areas in n-InP samples at 300 K.

Sample #	Geometric radius of disordered area $r_{dis}$ , cm	Distance Between voids, cm	Concentration of disordered areas $N_{dis}$ , cm <sup>-3</sup>	Quantity of atoms in disordered area	Effective radius of disordered area $r_{eff}$ , cm
1	$6.2 \cdot 10^{-7}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	$4.6 \cdot 10^{18}$	$2.0 \cdot 10^4$	$3.6 \cdot 10^{-7}$
2	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{16}$	$1.6 \cdot 10^6$	$1.8 \cdot 10^{-6}$

The calculations have shown that configuration of electrostatic potential around disordered region creates an isolated area effective radius (radial size of the affected region) of which is the same order as the radius of disordered region and exceeds considerably the lattice parameter of InP. So the presence of large scale disordered areas leads to forming of big space charged areas surrounding inhomogeneities and appearance of potential wells enough depth and width to influence significantly on the bulk electrical properties of crystals.

### 3. Polycrystallinity effect

The properties of semiconductors are mainly studied on single-crystalline materials. However, for some technical purposes semiconductor materials of polycrystalline form are used. Germanium is an ideal material for revealing the polycrystallinity effect on the electrical properties of a semiconductor, as its crystals of desired structure and properties are readily obtainable. The experimental concentration-dependence of the mobility in the investigated samples is shown in **Figure 1**.

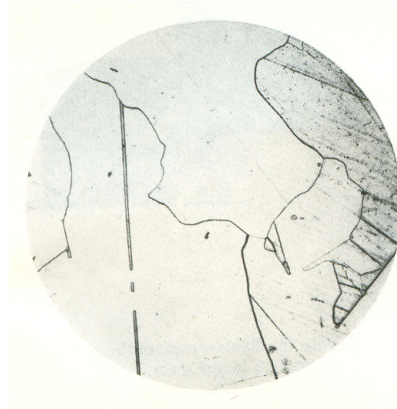


**Figure 1.** Concentration-dependence of the Hall mobility of arsenic-doped Ge at room temperature:  $\circ$  – single crystals,  $\bullet$  – polycrystals. The curve corresponds to single crystals.

The mobility data of polycrystalline germanium samples are below the mobility curve for single crystals in the range of carriers' concentration  $n < 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . At higher  $n$  there is no difference in the value of the mobility of poly- and single-crystalline samples. Such an effect of the polycrystalline structure might depend on various reasons.

In comparison with single-crystals the presence of grains might cause additional scattering on grain boundaries and on structure defects and therefore results in a decrease of the mobility. It is a well known fact that such a scattering mechanism takes place if the length of the carriers mean free path  $l$  is in the order of the crystal grain size [9] in polycrystalline material. Our estimations on the basis of the experimental mobility data show that at  $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  in germanium  $l \approx 10^{-6} \text{ cm}$ , which is much less than the crystalline grains in samples.

Approximate estimations show that the average size of grains  $d$  varies in the range of  $10^{-1}$  to  $10^{-3} \text{ cm}$ . The characteristic microstructure of a polycrystalline sample of Ge is given in **Figure 2**.



**Figure 2.** Characteristic microstructure of polycrystalline arsenic-doped Ge.  $\times 80$ .

At  $n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  by increasing the doping level the contribution of lattice and ion scattering is increased, what leads to a sharp decrease of  $l$ . Thus in the whole investigated range of carriers' concentration  $l \ll d$ . Therefore, carriers scattering on grain boundaries and on structure defect must not be considered.

Another reason, which might have an effect on the semiconductor properties connected with polycrystallinity is the additional barrier resistivity. As the doping level is increased the barrier height will decrease and the space-charge region will narrow at the grain boundaries. Because of the exponential dependence of the resistivity of the grain boundary on the barrier height this resistivity will decrease faster than the resistivity of the crystallites [3]. Thus at  $n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  the region near the grain boundary will no longer affect the conductivity.

The concentration dependence of the experimental mobility in polycrystalline germanium correlates with the character of the barrier resistivity change by doping. Consequently, we may assume that the barrier presence at  $n < 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  contributes to the mobility decrease due to polycrystallinity. This is confirmed by our estimations of the mobility decrease by increasing the number of grains in the region  $n < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Thus by increasing the number of grains up to 20 on  $1 \text{ cm}^2$  of the sample area the mobility will decrease by  $\sim 50 \%$ .



Another important mechanism connected with the presence of grains is the effect of a possible accumulation of a parts of the impurities on the grain boundaries of polycrystals. Therefore, the fact that the electrical resistance in poly- and single-crystals of Ge does not differ at  $n > 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , denotes the insignificance of the effect.

On the basis of these findings we can conclude that the existing carriers scattering theories developed for single-crystalline semiconductors only, are applicable to polycrystalline samples at high doping levels ( $n > 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) as well.

When  $l \geq d$  carriers scattering on grain boundaries and on structure defect introduces an appreciable contribution to the mobility in addition to barrier resistivity at the crystalline boundaries.

#### 4. Inhomogeneous semiconductor alloys

Such type of inhomogeneity, disorder scattering for the first time was observed in SiGe semiconductor alloys [10]. Disorder scattering contribution to the electron mobilities was revealed also for a number of III–V compound alloys [4]. Calculations of this contribution have been made using an expression originally derived by Brooks [4]. According to Brooks in disordered alloy the composition changes from one region to other one at the expense of statistical fluctuations. This causes energy bands deformation, peaks and dips at the edge of bands, which looks like deformation potential in theory of scattering by thermal vibration of lattice atoms. So “alloy” scattering can be considered as “frozen” scattering by thermal vibration of lattice. The feature of “alloy” scattering is that at low level of carriers’ concentration its contribution to the mobility increases with increase of alloy components content. At high level of carriers’ concentration the mobility does not depend on alloy components content and scattering is defined by ionized impurities. This mechanism of scattering is revealed not only in SiGe and III–V compound alloys but in the case of neutral impurities.

The problems relating to the current carriers scattering on the neutral impurities in semiconductors have been studied long ago [11-15]. It should be noted that only Erginsoy’s work [11] obtained extensive acceptance among the applied approaches to the problem of neutral impurity scattering. But experimental data concerning the current carriers scattering on the neutral impurity atoms still have not found sufficient explanation [15] within the limits of the model [11], which is being widely used in many works. In [15], there have been shown that disagreement between the theory and experimental data of the current carriers scattering on the neutral impurity atoms by using the model [11], which is based on the model of the current carriers scattering by neutral hydrogen-type atoms, does not amount to several percents but several orders.

The same results have been obtained at the consideration of the scattering on the neutral atoms of Sn in SiGe semiconductor alloys [16]. Carrier mobility in Sn-doped SiGe (85 at % Si) alloys has been determined at doping levels from  $4.3 \cdot 10^{19}$  to  $1.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (0 – 0.21 at % Sn) using 300 K electrical measurements. The hole mobility has been shown to decrease with increasing Sn concentration. Comparison of experimental data with theoretical predictions suggests that the Sn atoms in SiGe alloys behave neither as neutral nor as ionized scattering

centers. Estimates indicate that at Sn concentrations from  $4.3 \cdot 10^{19}$  to  $1.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , the scattering of current carriers is mainly due to the disordered Sn distribution.

It has turned out that mobility connected with the scattering on neutral impurity atoms according to the theory [11] is much smaller than experimental mobility, related to the current carriers scattering on the neutral impurity tin atoms in SiGe alloys. So, this problem is actual at the consideration of transport phenomenon in semiconductors, especially in III–V semiconductor compounds, particularly, in indium phosphide. Therewith in the case of III–V crystals, particularly in InP, the neutral center can turn out to be more effective because of the large dielectric constant for these materials.

In this paper we have described the special features of the current carriers scattering on the electrically neutral impurity atoms in InP compound. The obtained samples were n-type.

A study of current carriers' mobility in the n-InP crystals performed in the range of 4.2 – 300 K has shown, that temperature-dependence of the mobility appears as a result of two processes competition: scattering on the impurity ions and neutral impurity atoms. Extent of impurity ionization depends on temperature. A change of temperature changes the relation between the number of the ionized and the neutral centers. We have performed comparison of the contribution of charged and neutral impurities to mobility. The first process dominates at higher temperatures, the second one at lower temperatures. The scattering is strongly influenced by neutral impurities in the temperature range of 4.2 – 30 K. We have calculated the carriers disorder scattering expected in the temperature range of 4.2 – 30 K using the theory of “alloy” scattering and have shown this scattering mechanism as an essential. So impurity neutral atoms in InP scatter not only as neutral centers, but there appears an additional mechanism of disorder scattering.

## References

1. B. Shklovski, A. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. 1984, Berlin: Springer.
2. B. R. Gossick. *J. Appl. Phys.* 1959, **30**, 1214.
3. T. T. Kamins. *J. Appl. Phys.* 1971, **42**, 4357.
4. L. Makowski, M. Glicksman. *J. Phys. Chem. Solids*. 1973, **34**, 487.
5. A. Y. Shik. *Electrocomponent Science Monographs, Volume 9: Electronic Properties of Inhomogeneous Semiconductors*. 1995, Gordon & Breach Publ.
6. S. Baranovski. *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics & Optoelectronic*. 2006, John Wiley & Sons.
7. I. Kuznetsova, T. Meier, S. T. Cundiff, P. Thomas. *Phys. Rev. B*. 2007, **76**, 153301.
8. I. Kuznetsova, N. Gögh, J. Förstner, T. Meier, S. T. Cundiff, I. Varga, P. Thomas. *Phys. Rev. B*. 2010, **81**, 075307.
9. A. I. Ansel'm. *Introduction to the Theory of Semiconductors*. 1978, Moscow: Nauka.
10. A. Levitas. *Phys. Rev.* 1955, **99**, 1810.
11. C. Erginsoy. *Phys. Rev.* 1950, **78**, 1013.
12. K. Zeeger. *Semiconductor Physics*. 1973, Wien: Springer Verlag.

13. V. L. Bonch–Bruevich, S. G. Kalashnikov. *Physics of Semiconductors*. 1977, Moscow: Nauka.
14. P. Norton, T. Braggins, H. Levinstein. *Phys. Rev. B*. 1973, **8**, 5632.
15. V. G. Jakeli. *Charge Impurity States and Kinetic Phenomena in Semiconductors* (Doct. Diss. in Phys.-Math. Sci.). 1995, Tbilisi: TSU.
16. E. V. Khutsishvili, N. P. Kekelidze, V. G. Jakeli, M. O. Pagava. *Inorg. Mater.* 2006, **42**, 398.

## ONION-LIKE CARBON IN MICROWAVE APPLICATIONS

P. Kuzhir<sup>1</sup>, A. Paddubskaya<sup>1</sup>, S. Maksimenko<sup>1</sup>, O. Shenderova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belarus State University  
Institute for Nuclear Problems  
Minsk, Belarus  
sergey.maksimenko@gmail.com  
<sup>2</sup>International Technology Center  
Raleigh, USA

Accepted June 10, 2011

### 1. Introduction

Among different fillers, the nano-sized forms of carbon, such as carbon black, carbon fibers, exfoliated graphite, carbon nanotubes (CNTs) and onion-like carbon, turned out to be especially attractive for the design of EM materials giving the benefit of both lightweight and chemical inertness [1-17]. Note also that in these ranges, due to increasing utilization in EM materials of novel nanostructures, the classical electromagnetic compatibility (EMC) [18] faces new problems, while traditional electromagnetic methods gain new life in their application to new objects.

On the way to new advanced EMC materials, the goal is to achieve the synergy of well-known properties of host polymers, with new potentialities originating from the fillers and providing the multifunctionality of the coatings and tailoring their properties. Also it is important that individual nanocarbon inclusions could display non-monotonic frequency dependence of the EM response in some frequency ranges caused by the finite-size effects and provide therefore a resonant EM response of the composite as a whole (for CNTs, see [16] and references therein). It means that the individual inclusions cannot be regarded as producing a small perturbation of the EM field. Even more, the individual inclusion interaction within the nanocomposite is not limited to the multiple EM scattering as in the case of macroscopic systems. Quantum mechanical effects come into play, drastically influencing the polarizability of the constituting particles and thus modifying the classical picture of the composite EM response. In addition, the inter-element conductivity and consequently, the percolation effect in nanocomposites are governed by electron tunneling through the contact potential barrier (multi-channel in general case), which is irrelevant in macroscopic case; see Ref. [19] for the case of tunneling in multi-walled CNTs. Hence, adequate physical analysis of such a composite is possible only by utilizing the nanoelectromagnetics approach [20], where the boundary-value problem is raised and solved in accordance with the quantum transport problem. One more principal peculiarity of the nanocomposites is their structural disorder: the shape, size and spatial localization of the individual fillers fluctuate and the fluctuations must be accounted for both at the simulations of the nanocomposite EM response and at the engineering of composites properties.

There are many possibilities to control electromagnetic properties of nanocarbon-based composites, and therefore to manage their EM shielding abilities, ranging from the alteration of the topology and polarizability of individual constituents to control electromagnetism of assemblies of nanocarbon clusters, dielectric response of the host matrix and its affinity to carbon fillers. In the present paper we focus on the EM properties of novel technological material – onion-like carbon [21-27] and OLC-based polymer composites.

Recently, several results have been arguing for promising shielding capabilities of onion-like carbon at microwave, infrared and terahertz frequencies, see [8-12], for experimental observations and for the theory [9, 28-30]. These articles demonstrated that OLC – stable defected multi-shell fullerene obtained by thermal transformation of nanodiamonds (ND) – are promising nanostructures for the use as fillers for the manufacture of wide-band electromagnetic composite materials. An interesting feature specific to OLCs comes from their ability to form agglomerates, often covered by common graphitic mantle, leading to a so-called pod-of-peas geometry [9]. Typical size of the OLC agglomerates, depending on the method of OLC preparation, lies within 100 – 200 nm [26, 27].

Quantum-chemical calculations [22], together with features observed in the X-ray emission spectra of OLCs [26, 27], indicate that onions produced by ND annealing at an intermediate temperatures (1400 – 1900 K) have holes in their internal shells. That structure can be explained by deficiency of carbon atoms arranged to the diamond cubic structure in order to be transformed into perfect spherical graphitic shells during annealing. As a result, non-perfect fullerene-like inner shells are formed. Hence, structural defects (*sp*-hybridized carbon atoms constituted the boundaries of holes in the spherical graphitic shells and dangling bonds) are concentrated in the inner cores of the OLCs and are well protected from the ambient by the outer, more defect-free shells and interact with an external electromagnetic field, contributing to the overall EM attenuation.

Since the average size of a primary OLC particle is about 4 – 7 nm, OLC possesses higher dispersability as compared with carbon nano-onions produced, for example, by electric arc discharge in water, with average size of primary particles of 25 – 30 nm [25]. We expect that OLC due to their lightness will allow reducing significantly the weight of the coatings while keeping high EM attenuation efficiency.

A potential advantage of OLC is the availability of relatively low-cost fabrication technology. However, in order to succeed in the design and fabrication of OLC-based polymer films as effective EM coatings, specific scientific and engineering problems must be solved, such as technology optimization of the OLC incorporation into host matrix and their dispersing in specific solutions, achieving evaluation of the affinity of carbon particles with corresponding polymer molecules. The present paper reports also on the dielectric spectroscopy of OLC-based polymer films as a tool for exploring these particular problems while developing a new family of effective wide-band electromagnetic materials with improved thermal stability as a main task.

## 2. Experimental details

The precursor nanodiamonds were synthesized at high pressure and high temperature conditions within a shock wave during detonation of carbon-containing explosives with a negative oxygen balance. The particles were extracted from the detonation soot by oxidative

removal of non-diamond carbons using strong oxidizers. Following the procedure described in [21], OLC materials were produced by annealing of ND powder in vacuum at high temperature. Controllable graphitization in vacuum of the explosive nanodiamond within the temperature range 1200 – 1900 K allows producing of the  $sp^2 / sp^3$  composites. ND with the size of primary particle ~ 8 – 10 (De-series) and 4 – 5 nm (Dd-series) were obtained from “Alit” (Kiev, Ukraine [<http://www.alit.kiev.ua/products.htm>]) and FGUP ALTAI (Biysk, Russia [<http://www.frpc.risp.ru/uda/index.shtml>]), correspondingly. As annealing temperature is increased the ratio between diamond core and outer defective curved graphitic shells ( $sp^2 / sp^3$  nanocomposites) decreases, finally resulting in OLC structure. Due to the aggregation of primary ND its annealing products (OLC particles) are organized into aggregates with joint defective graphene shells covering several primary OLC cores. Content of iron impurities in OLC does not exceed 0.1 wt %.

OLC of Dd and De types were produced as follows. First, ND powder was heated with rate  $5^\circ / \text{min}$  in argon flow  $35 \text{ cm}^3 / \text{min}$  up to  $850^\circ \text{C}$  and was annealed at this temperature for 1 hour. Then the sample was annealed at high vacuum ( $10^{-6}$  torr) at temperatures 1400 (De-1400, Dd-1400), 1600 (De-1600, Dd-1600) and 1800 K (De-1800, Dd-1800), correspondingly. Cooling was done at a rate  $20^\circ / \text{min}$  down to  $500^\circ \text{C}$  using diffusion pump. Packed density of OLC powder samples changes from 0.306 to  $0.530 \text{ g} / \text{cm}^3$  as compared to initial ND sample.

The size (volumetric) distribution of particles in OLC samples has been measured in N,N-Dimethylformamide (DMF) by means of photon correlation spectroscopy using Nicomp 380 ZLS PCS Spectrometer. The average size of the OLC aggregates is 85 nm for Dd-1800 sample and 180 nm for De-1800. For OLC, DMF can be considered as the universal solvent. Thus, the observations of larger aggregates for De-series of OLC as compared to Dd-series reflect the real difference in size of the aggregates.

OLC / PMMA composites were prepared via coagulation technique described in [31, 32]. NMP and DMF were chosen as solvents for dispersion of OLC due to their high ability to solvate nanocarbon particles and stabilize corresponding suspension during ultrasonication [33, 34]. A calculated amount of OLC was dispersed in 60 ml of NMP using horn sonicator with frequency 22.5 kHz and power up to 900 W (InLab Il-6.3, Russia) during 10 minutes. After sonication, 40 ml of the PMMA / DMF solution with PMMA concentration  $0.05 \text{ g} / \text{l}$  was added to OLC suspension and the mixture was additionally sonicated during 10 minutes. After this procedure black dispersion of OLC (100 ml) was quickly poured into 800 ml of distilled water ( $50 - 60^\circ \text{C}$ ) under vigorous stirring using magnetic stirrer. Immediately after mixing with water, PMMA began to precipitate from solution forming amorphous deposit with color varying from light-gray to intensively black (depending on OLC content in composite). Precipitated deposit was filtered using Buchner funnel with paper filter, washed with distilled water for 5 – 7 times and dried on filter in air. Composites were additionally dried using vacuum pump and water bath, milled and used for the preparation of polymer films with hot-pressing technique. Composite films were produced via hot-pressing of milled powders of dried composites at  $200^\circ \text{C}$  using hydraulic pressing apparatus with loading up to 2 tons. Finally produced films were uniformly black regardless of OLC content with thickness 0.5 mm and diameter up to 60 mm.

OLC / epoxy samples were prepared as follows. Epoxy resin was dissolved with acetone (1 : 10) and calculated amount of OLC powder was distributed in resulting mixture using



ultrasonicator for 10 minutes. Produced suspension was placed in drying oven and heated at 40 – 45 °C overnight for removal of acetone residues. Dried epoxy resin was mixed with hardener (1 : 1) and pressed between polished Teflon disks with 0.5 mm spacer. Produced plates were removed from Teflon surface, cut in pieces and used for future investigations without additional treatments.

The uniformity of distribution of the OLC fillers in the OLC-based polymer samples was studied by optical microscopy, SEM and TEM. Fabricated coatings demonstrate good quality and nanocarbon inclusions are reasonably well dispersed. While the size of OLC agglomerates in highly dissolved suspension is lower than 200 nm, coagulation, e.g. of PMMA and OLC solution in DMF with higher concentration, leads to the formation of larger agglomerates with the size up to 5 to 20 – 30 microns, which are clearly observed as dark contrast objects on optical micrographs.

The microwave measurements were provided by scalar network analyzer R2–408R (ELMIKA, Vilnius, Lithuania) set including sweep generator, waveguide reflectometer and indicator unit (personal computer). The EM response of samples as ratios of transmitted / input ( $S_{21}$ ) and reflected / input ( $S_{11}$ ) signals has been measured within 26 – 37 GHz frequency range (Ka-band). The frequency stability of the oscillator was controlled by frequency meter and was as high as  $10^{-6}$ . The power stabilization is provided on the level of  $7.0 \text{ mW} \pm 10 \mu\text{W}$ . Measurement range of EM attenuation is from 0 to – 40 dB. Basic measurement errors of EM attenuation over the range 0 – 25 dB and – 25 – 40 dB are  $\delta A = \pm(0.6 + 0.06A)$  and  $\delta A = \pm(-0.4 + 0.1A)$  correspondingly, where  $\delta A$  is the margin of error and  $A$  is the measured EM attenuation. The accuracy has been controlled by repetitive measurements for different orientations of the sample in the waveguide cross-section. When polymer films have been analyzed, the cured specimens were cut precisely to the waveguide cross-section  $7.2 \times 3.4 \text{ mm}$ .  $S$ -parameters were measured by subsequent inserting specimen into waveguide. The measurements were performed with free-standing polymer films.

### 3. Experimental

Estimation of density of states of carriers at Fermi level  $N(E_F)$  in OLC was based [10] on the approximation of the temperature dependence of conductivity expression was carried out for different series of OLC produced from ND of different vendors. The increase of the annealing temperature from 1400 up to 1900 K leads to increase of the density of states at Fermi level and consequently increasing of the carrier concentration. Some variation of density of states at the Fermi level was observed for OLC of different size of agglomerate, being slightly larger for larger aggregates. Thus, we can operate density of states at Fermi level  $N(E_F)$  in investigated samples via variation of the annealing temperature, choice of background of preparation of initial nanodiamonds and using of the specific fractions of onion like carbon.

The permittivity of the investigated composites were reconstructed, as presented in **Table 1**, from the transmittance and reflectance measured in a rectangular waveguide with a cross section  $a \times b$  (in  $x$  and  $y$  directions correspondingly) using the following procedure:

$$T = \frac{2(k_{z2}/k_z)}{2(k_{z2}/k_z) \cos(k_{z2}\tau) + i[(k_{z2}/k_z)^2 + 1] \sin(k_{z2}\tau)}, \quad (1)$$

$$R = \frac{-j[(k_{z2}/k_z)^2 - 1]\sin(k_{z2}\tau)}{2(k_{z2}/k_z)\cos(k_{z2}\tau) + j[(k_{z2}/k_z)^2 + 1]\sin(k_{z2}\tau)}, \quad (2)$$

where  $\tau$  is the thickness of the nanocarbon based layer,  $k_z$  is the longitudinal wave number,  $z$  is the direction along the waveguide, numbers  $k_{z(1,3)} = \pi\sqrt{4a^2 - \lambda^2}/\lambda a$ ,  $\lambda$  is the free space wavelength,  $k_{z2} = \pi\sqrt{4\epsilon a^2 - \lambda^2}/\lambda a$ ,  $\epsilon$  is the complex permittivity of the investigated sample  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ . Reflectance ( $R$ ), absorbance ( $A$ ), and transmission ( $T$ ) of the EM radiation on the sample can be determined as follows:  $R = S_{11}^2$ ;  $T = S_{21}^2$ ;  $A = 1 - R - T$ .

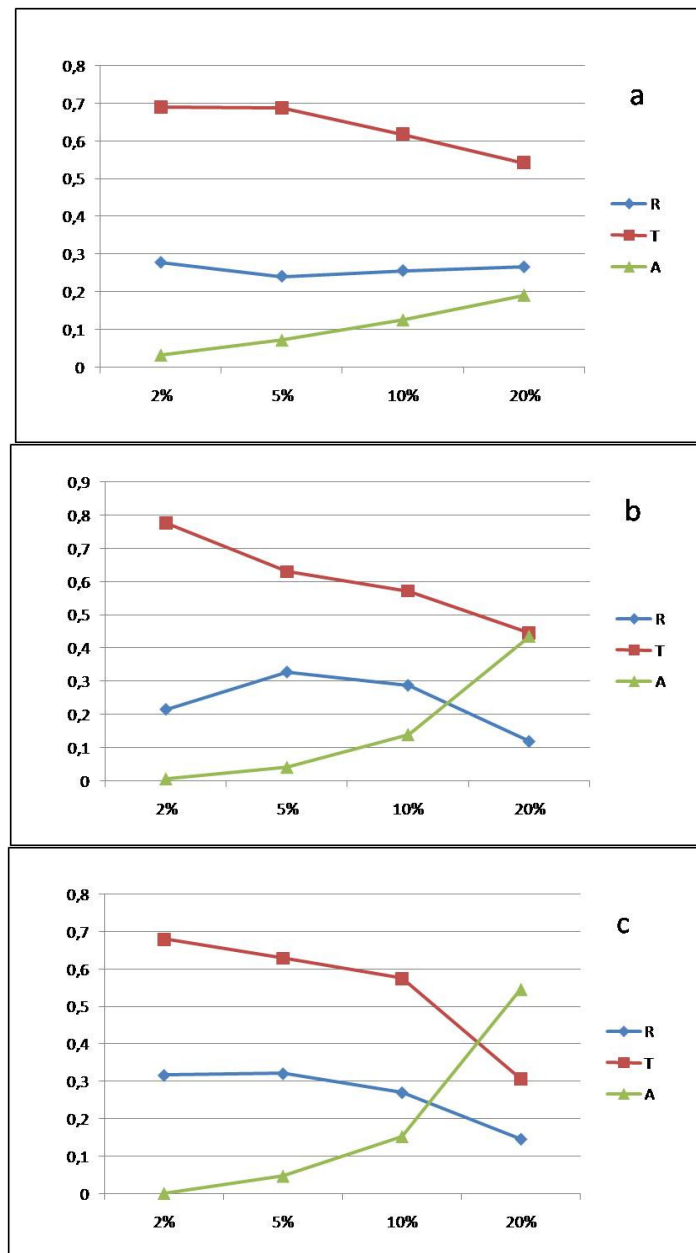
**Table 1.** Dielectric permittivity at 30 GHz for the Dd-series OLC annealed at different temperatures and incorporated into PMMA in different concentrations.

$\epsilon'$		Concentration of OLC, wt. %			
		$\epsilon''$	2,0	5,0	10,0
Annealing temperature, K	1400	2,58 0,05	2,36 0,11	2,44 0,19	2,89 0,38
	1600	1,98 0,01	2,94 0,07	3,68 0,26	5,08 0,88
	1800	2,59 0,01	2,85 0,08	3,88 0,28	7,01 1,39

The thickness of OLC / PMMA and OLC / epoxy samples used for microwave analysis were between 0.4 to 2 mm. All results collected using scalar analyser for transmitted / input ( $S_{21}$ ) and reflected / input ( $S_{11}$ ) signals within 26 – 37 GHz were recalculated through the procedure of dielectric permittivity reconstruction (1) and (2) for the same thickness in 2 mm of EM coating.

Finding a way to manage the high-frequency conductivity of OLC fillers and their possibility to attenuate the electromagnetic signal in microwave frequency range as much as possible, the series of PMMA samples with 2 – 20 wt % of OLC inclusions annealed at different temperatures were analyzed. The maximal values of EM attenuation  $S_{21}$  in – 34 and –32 dB were observed for Dd-1800 and De-1800 series of OLC correspondently embedded in PMMA in 20 wt %. It has been found (see **Figure 1**) that raising the annealing temperature leads to enhanced absorption ability of OLC based composites, which is in perfect agreement with the results for DC conductivity measurements. Indeed, OLC annealed at 1400 K do not demonstrate valuable EM attenuation: even 20 wt % of OLC provide only 19 % of microwave signal absorption and 26 % of reflection. At the same time Dd-1600 produced at 1600 K absorbs already 40 % of microwaves being incorporated in PMMA within the same percentage. Dd-1800 fabricated at 1800 K absorbs practically 60 % of microwave energy at 20 wt % concentration. This property of OLC correlates with the observed increase of density states of conductive electrons in OLC material produced at high temperature [10]. The reason is that OLC with the dielectric diamond core inside, being  $sp^3 / sp^2$  composite (samples annealed at 1400 and 1600 K), transforms step-by-step into onions, when annealing temperature is 1800 K. The increase of annealing temperature does not only promote ND core graphitization but also results in the formation of more perfect prolonged conductive tracks within OLC agglomerates.

The reflection ability of OLC annealed at different temperature is actually the same on the level of 20 % demonstrating slightly non-monotonous dependence on concentration for OLC annealed at intermediate temperature 1600 K (see **Figures 1b** and **1a**).



**Figure 1.** EM absorption ( $A$ ), reflection ( $R$ ) and transmission ( $T$ ) of OLC / PMMA composites at 30 GHz versus OLC concentration; OLC of Dd-type were annealed at 1400 (a), 1600 (b) and 1800 K (c).

As was shown in Ref. [32], EM attenuation in Ka-band provided by 0.8 mm thick layer of OLC powders is strongly dependent on the OLC cluster size, being significantly higher for De-series (OLC of De-type is characterized by the larger average cluster size). This conclusion is in good agreement with our theoretical prediction for OLC polarizability to be dependent linearly on the OLC cluster volume [29]. Both experimental results and theoretical estimates [29] coincide with the increase of conductivity of OLC powder produced from nanodiamonds

having larger average size of the nanocarbon aggregates [10]. This behavior can be described as follows: the increase of OLC mean aggregate diameter results in the formation of more perfect prolonged conductive tracks within OLC material. At the same time, the increase of the average cluster size of nanocarbon inclusions into PMMA did not result in increase of EM absorption (see **Table 2**).

**Table 2.** EM absorption, reflection and transmission of OLC / PMMA composites at 30 GHz for OLC of Dd- and De-series, annealed at 1800 K and different concentrations of the inclusions.

Dd 1800 De 1800	Concentration of OLC, wt.%			
	2	5	10	20
R	0,317 0,271	0,321 0,310	0,271 0,310	0,147 0,215
T	0,680 0,720	0,630 0,621	0,575 0,586	0,307 0,436
A	0,002 0,009	0,049 0,069	0,154 0,104	0,547 0,349

Indeed, on the one hand OLC with larger mean cluster size demonstrate slightly higher conductivity [10]. On the other hand, OLC particles characterized by smaller average cluster size (the average size of the OLC aggregates is 85 nm for Dd-1800 sample and 180 nm for De-1800) demonstrates significantly lower percolation threshold [35]. That is Dd-1800 and De-1800 fillers within 10 wt % in PMMA demonstrate the same EM response (see **Table 2**), but Dd-1800-based polymer sample with 20 wt % of nanocarbon inclusions being close to a percolation threshold corresponding to this type of OLC demonstrates maximal possible EM absorption, whereas De-1800-based polymer will reach maximal values of EM attenuation when OLC content will reach approximately 25 wt %. This peculiarity of OLC and OLC-based composites has to be taken into account when effective EM shielding materials fabricated.

In order to reveal the influence of the host polymer on the EM properties of OLC-based coatings in Ka-band, the EM response of the same type of OLC (Dd-1800) incorporated into epoxy and PMMA within the same weight percentage was compared in **Table 3**.

**Table 3.** EM absorption, reflection and transmission of OLC / PMMA and OLC / epoxy composites at 30 GHz and different concentrations of OLC of Dd-1800 type.

PMMA Epoxy	Concentration of OLC, wt.%		
	2	5	10
R	0,317 0,332	0,321 0,246	0,271 0,110
T	0,681 0,624	0,630 0,580	0,575 0,572
A	0,002 0,044	0,048 0,173	0,154 0,318

One can see that the EM reflection provided by OLC is higher when they are embedded into PMMA host matrix, but EM absorption increases when OLC incorporated into epoxy.

Finally, 10 wt % of nanoonions of Dd-1800 type provide the same attenuation of microwave signal being embedded into both PMMA and epoxy resin, but the contribution of reflection and absorption mechanisms is different. That is OLC of different types, depending on the synthesis conditions (first of all on the surface chemistry), have different affinity for the host polymer: we suppose that higher adhesion of polymer and OLC agglomerates provide formation of more homogeneous distribution of OLC within polymer matrix resulting in higher reflection ability of OLC-based polymer composite. At the same time, high adhesion could lead to increase of the contact resistivity and decrease conductivity of composite as a whole [36]. A detailed dielectric analysis within the wide temperature range is needed to study the problem of interactions between the fillers and the polymer molecules; structural relaxation process in the given polymers composites, the influence of the OLC concentration on the dielectric properties and how it is effected by the percolation phenomena, interactions inside OLC aggregates, and structure of the interface between OLC and polymer matrix.

#### 4. Conclusions

It is proved that EM response of the OLC fillers can be tailored through the alternation of the electrical conductivity within OLC aggregate via variation of the annealing temperature and use of OLC aggregates with smaller or larger sizes. The latter can be controlled through the fractionation of initial nanodiamond material and selection of the fraction with the largest aggregate sizes used for OLC production. The reported results demonstrate that OLC is an interesting candidate for EMC material applications in the microwave frequency range. EM characteristics of nanocarbon composites in microwaves were found to be sensitive to the OLC type and synthesis conditions.

#### Acknowledgement

This work was supported in part by the ISTC project B-1708.

#### References

1. S. Subramoney. *Adv. Mater.* 1998, **10**, 1157.
2. C. A. Grimes, C. Mungle, D. Kouzoudis, S. Fang, P. C. Eklund. *Chem. Phys. Lett.* 2000, **319**, 460.
3. N. Das, D. Khastgir, T. Chaki, A. Chakraborty. *Composites, Part A: Appl. Sci. Manuf.* 2000, **31**, 1069.
4. M. Sharon, D. Pradhan, R. Zacharia, V. Puri. *J. Nanosci. Nanotech.* 2005, **5**, 2117.
5. Ch. L. Holloway, M. S. Sarto, M. Johansson. *IEEE Trans. Electromagn. Comp.* 2005, **47**, 833.
6. Y. Hu, O. A. Shenderova, Z. Hu, C. W. Padgett, D. W. Brenner. *Reps. Prog. Phys.* 2006, **69**, 1847.

7. N. Li, Y. Huang, F. Du, Y. He, X. Lin, H. Gao, Y. Ma, F. Li, Y. Chen, P. C. Eklund. *Nano Lett.* 2006, **6**, 1141.
8. S. A. Maksimenko, V. N. Rodionova, G. Ya. Slepyan, V. A. Karpovich, O. Shenderova, J. Walsh, V. L. Kuznetsov, I. N. Mazov, S. I. Moseenkov, A. V. Okotrub, Ph. Lambin. *Diam. Rel. Mater.* 2007, **16**, 1231.
9. R. Langlet, Ph. Lambin, A. Mayer, P. P. Kuzhir, S. A. Maksimenko. *Nanotechn.* 2008, **19**, 115706.
10. V. Kuznetsov, S. Moseenkov, A. Ischenko, A. Romanenko, T. Buryakov, O. Anikeeva, S. Maksimenko, P. Kuzhir, D. Bychanok, A. Gusinski, O. Ruhavets, O. Shenderova, Ph. Lambin. *Phys. Stat. Sol. B.* 2008, **245**, 2051.
11. N. N. Gavrilov, A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, V. L. Kuznetsov, S. I. Moseenkov. *Tech. Phys. Lett.* 2009, **35**, 85.
12. P. P. Kuzhir, D. S. Bychanok, S. A. Maksimenko, A. V. Gusinski, O. V. Ruhavets, V. L. Kuznetsov, S. I. Moseenkov, C. Jones, O. Shenderova, Ph. Lambin. *Solid State Sci.* 2009, **11**, 1762.
13. I. Mazov, V. Kuznetsov, S. Moseenkov, A. Usoltseva, A. Romanenko, O. Anikeeva, T. Buryakov, P. Kuzhir, S. Maksimenko, D. Bychanok, J. Macutkevic, D. Seliuta, G. Valusis, J. Banys, Ph. Lambin. *Phys. Stat. Sol. B.* 2009, **246**, 2662.
14. P. Kuzhir, A. Paddubskaya, D. Bychanok, A. Nemilentsau, M. Shuba, A. Plushch, S. Maksimenko, S. Belucci, L. Coderoni, F. Micciulla, I. Sacco, G. Rinaldi, J. Macutkevic, D. Seliuta, G. Valusis, J. Banys. *Thin Solid Films.* 2011, **519**, 4114.
15. T. Kampfrath, K. von Volkmann, C. M. Aguirre, P. Desjardins, R. Martel, M. Krenz, C. Frischkorn, M. Wolf, L. Perfetti. *Phys. Rev. Lett.* 2008, **101**, 267403.
16. G. Ya. Slepyan, M. V. Shuba, S. A. Maksimenko, C. Thomsen, A. Lakhtakia. *Phys. Rev. B.* 2010, **81**, 205423.
17. D. Seliuta, I. Kašalynas, J. Macutkevic, G. Valušis, M. V. Shuba, P. P. Kuzhir, G. Ya. Slepyan, S. A. Maksimenko, V. Ksenevich, V. Samuilov, Q. Lu. *Appl. Phys. Lett.* 2010, **97**, 073116.
18. C. R. Paul. *Introduction to Electromagnetic Compatibility.* 1992, New York: Wiley.
19. M. V. Shuba, G. Ya. Slepyan, S. A. Maksimenko, C. Thomsen, A. Lakhtakia. *Phys. Rev. B.* 2009, **79**, 155403.
20. S. A. Maksimenko, G. Ya. Slepyan. In: *The Handbook of Nanotechnology: Nanometer Structure Theory, Modeling, and Simulation* (Ed. A. Lakhtakia). 2004, Bellingham: SPIE Press, 145.
21. V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Yu. V. Butenko, I. Yu. Malkov, V. M. Titov. *Chem. Phys. Lett.* 1994, **222**, 343.
22. F. Banhart, T. Füller, Ph. Redlich, P. M. Ajayan. *Chem. Phys. Lett.* 1997, **269**, 349.
23. E. D. Obraztsova, M. Fujii, S. Hayashi, V. L. Kuznetsov, Yu. V. Butenko, A. L. Chuvilin. *Carbon.* 1998, **36**, 821.
24. A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, V. L. Kuznetsov, Yu. V. Butenko, A. L. Chuvilin, M. I. Heggie. *J. Phys. Chem. A.* 2001, **105**, 9781.
25. N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, G. A. I. Amaratunga. *Nature.* 2001, **414**, 506.



26. V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko. In: NATO Sci. Ser. – Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond (Eds. D. Gruen, O. Shenderova, A. Vul). 2005, Amsterdam: Springer, 199.
27. V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko. In: Ultrananocrystalline Diamond – Synthesis, Properties and Applications (Eds. O. Shenderova, D. Gruen). 2006, Norwich: William–Andrew Publ., 405.
28. A. Mayer, Ph. Lambin, R. Langlet. Appl. Phys. Lett. 2006, **89**, 063117.
29. R. Langlet, A. Mayer, N. Geuquet, H. Amara, M. Vandescuren, L. Henrard, S. Maksimenko, Ph. Lambin. Diam. Rel. Mater. 2007, **16**, 2145.
30. F. Moreau, R. Langlet, Ph. Lambin, P. Kuzhir, D. Bychanok, S. Maksimenko. Solid State Sci. 2009, **11**, 1752.
31. F. Du, J. Fischer, K. Winey. J. Polymer Sci. – Part B: Polymer Phys. 2003, **41**, 3333.
32. P. Kuzhir, S. Maksimenko, D. Bychanok, V. Kuznetsov, S. Moseenkov, I. Mazov, O. Shenderova, Ph. Lambin. Metamaterials. 2009, **3**, 148.
33. F. Inam, H. Yan, M. J. Reece, T. Peijs. Nanotechn. 2008, **19**, 195710.
34. C. A. Furtado, U. J. Kim, H. R. Gutierrez, L. Pan, E. C. Dickey, P. C. Eklund. J. Am. Chem. Soc. 2004, **126**, 6095.
35. D. S. Bychanok, S. I. Moseenkov, V. L. Kuznetsov, P. P. Kuzhir, S. A. Maksimenko, O. V. Ruhavets, A. V. Gusinski, O. Shenderova, Ph. Lambin. J. Nanoelectr. Optoelectr. 2009, **4**, 257.
36. P. Kuzhir, V. Ksenevich, A. Paddubskaya, T. Veselova, D. Bychanok, A. Plusch, A. Nemilentsau, M. Shuba, S. Maksimenko, S. Bellucci, L. Coderoni, F. Micciulla, I. Sacco, G. Rinaldi. Nanosci. Nanotechn. Lett. 2011 (in press).

## SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES BY *STREPTOMYCES GLAUCUS* 71MD

T. Kalabegishvili<sup>1,2</sup>, E. Kirkesali<sup>1</sup>, A. Rcheulishvili<sup>1</sup>, I. Murusidze<sup>2</sup>, D. Pataraya<sup>3</sup>,  
M. Gurielidze<sup>3</sup>, G. Tsertsvadze<sup>4</sup>, V. Gabunia<sup>5</sup>, D. Gvarjaladze<sup>2</sup>, L. Lomidze<sup>2</sup>

<sup>1</sup>I. Javakhishvili Tbilisi State University  
E. Andronikashvili Institute of Physics  
Tbilisi, Georgia  
kalabegi@yahoo.com

<sup>2</sup>Ilia State University  
Institute of Applied Physics  
Tbilisi, Georgia

<sup>3</sup>Georgian Agrarian University  
S. Durmishidze Institute of Biochemistry and Biotechnology  
Tbilisi, Georgia

<sup>4</sup>Georgian Technical University,  
Republic Center for Structure Researches  
Tbilisi, Georgia

<sup>5</sup>I. Javakhishvili Tbilisi State University  
P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
Tbilisi, Georgia

Accepted June 10, 2011

### 1. Introduction

The use of microorganisms in the synthesis of nanoparticles emerge as an eco-friendly and exciting approach. In recent years a great attention has been paid to microbial technologies of nanoparticles production [1, 2]. Microbial cells have developed specific mechanisms for interacting with inorganic ions in the surrounding aqueous environment. Sometimes these microbial processes result in inorganic precipitation, both intracellularly and extracellularly.

Various microorganisms (bacteria, yeast, fungi) are known to synthesize gold nanoparticles [3, 4]. The produced nanoparticles have different size and shape. Nanoparticles formed by some microbial processes are composite materials and consist of inorganic component and special organic matrix (proteins, lipids, or polysaccharides) and they have unique chemical and physical properties different from the properties of nanoparticles formed by conventional routes and by other microorganisms even when they are incubated in the same medium under the same conditions. So it is important to screen new classes of microbes for

their ability to synthesize nanoparticles of gold with technologically important properties. The ability of synthesis silver nanoparticles by some microorganisms was studied earlier [5].

In this study the bacterial strain *Streptomyces glaucus* 71MD was examined. It was found that this strain successfully produces gold nanoparticles of different sizes and shapes from aqueous solutions containing gold ions.

## 2. Materials and methods

The bacterial strain *Streptomyces glaucus* 71MD isolated from the rhizosphere of soybeans grown in Georgia creates spirally twisted sporophores. Spore envelope is smooth, aerial mycelium is bluish-green. It develops a melanoid pigment.

On a synthetic nutrient medium, the bacteria grow well. Their colonies and nutrient medium are colorless, aerial mycelium is weakly developed light blue.

From carbohydrate sources the strain *Streptomyces glaucus* 71MD uptakes starch, dulcitol, mannitol, glucose, lactose and sodium citrate. It doesn't uptakes fructose, xylose, galactose, maltose, glycerol, sodium lactate and cellulose. From nitrogen sources it uptakes  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , peptone, leucine, asparagine [6, 7].

The contents of medium of the optimal growth of actinomycete *Streptomyces glaucus* 71MD is:  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (0.05 %),  $\text{MgSO}_4$  (0.05 %),  $\text{NaCl}$  (0.05 %),  $\text{KNO}_3$  (0.1 %),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.001 %), starch (2 %), yeast extract (0.03 %),  $\text{pH} = 7.5$ . In this nutrient medium the bacteria were grown in 250 ml Erlenmeyer flasks under aerobic conditions at permanent shaking of suspension and at the temperature of 28 – 30 °C,  $\text{pH} = 7 - 8$ . The biomass was harvested by centrifugation. The obtained biomass was washed twice in distilled water and placed into 250 ml Erlenmeyer flasks with 100 ml aqueous solution  $\text{HAuCl}_4$  (chloroauric acid) of  $10^{-3}$  M concentration. The bacteria were kept in the nutrient within the temperature range 28 – 30 °C for different periods of time (1 – 10 days) and the synthesized gold nanoparticles were studied. For spectrophotometric study, both the suspension and supernatant obtained after centrifugation were used. Centrifugation was done for 20 min at 12 000 g.

After lyophilization [8], the biomasses obtained in such a way were studied by atomic absorption spectrometry (AAS). The amount of gold was measured both in dry samples and in supernatants. In addition, suspensions and supernatants were studied by transmission electron microscope (TEM), and the lyophilized samples by the X-ray diffraction (XRD) method. For UV-Vis spectral analysis 2 ml samples were taken and absorbance was measured.

ACS-reagent grade was purchased from Sigma (St. Louis, MO, USA).

The UV-Vis of the solutions were recorded on a spectrophotometer "Cintra 10e" (GBC Scientific Equipment Pty Ltd, Australia), wavelength range 190 – 1100 nm.

XRD measurements of bacterial samples were made on a "Dron-2" diffractometer. X-ray tube BCV-23 with Cu anode ( $\text{Cu } K_\alpha - \lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) was used as a source of irradiations; Ni foil with a thickness of 20  $\mu\text{m}$  was used for filtration of irradiation; the rate of detector was  $2^\circ / \text{min}$ , the interval of intensity was 1000 impulse / min and the time constant was 2 s.

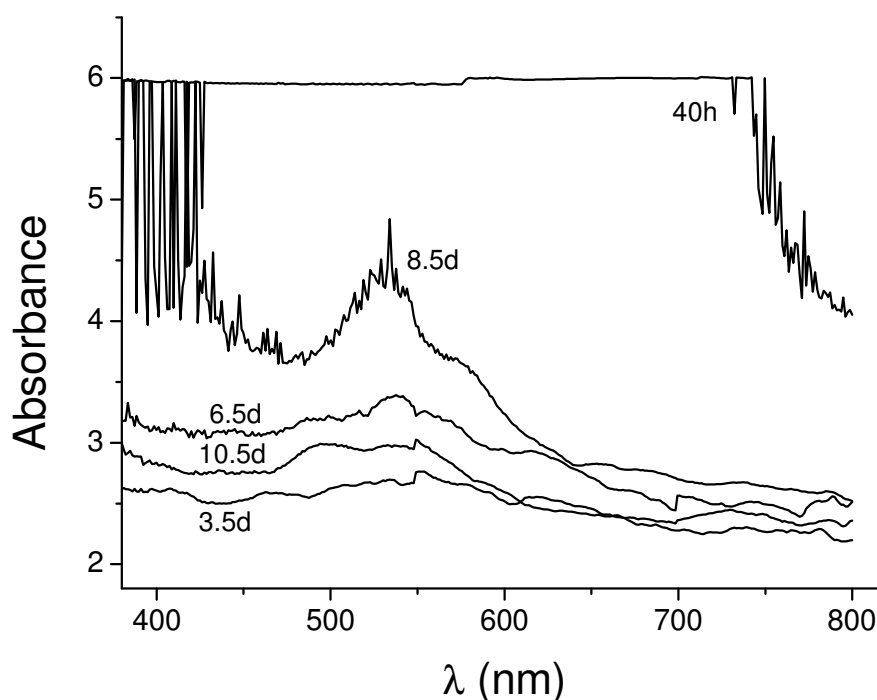
TEM was performed using the JEOL SX-100 equipment (Japan) operating at 100 kV. The TEM studies were done at  $50\,000 \times$  magnification. Samples were prepared by placing a drop of

solution of gold nanoparticles on carbon-coated TEM grids. The films on TEM grids were allowed to dry at room temperature before analysis.

For AAS of bacterial samples a flame spectrometer “Beckman-495” was used, the measurement was carried out at the wavelength of gold resonance line  $\lambda = 242.8$  nm.

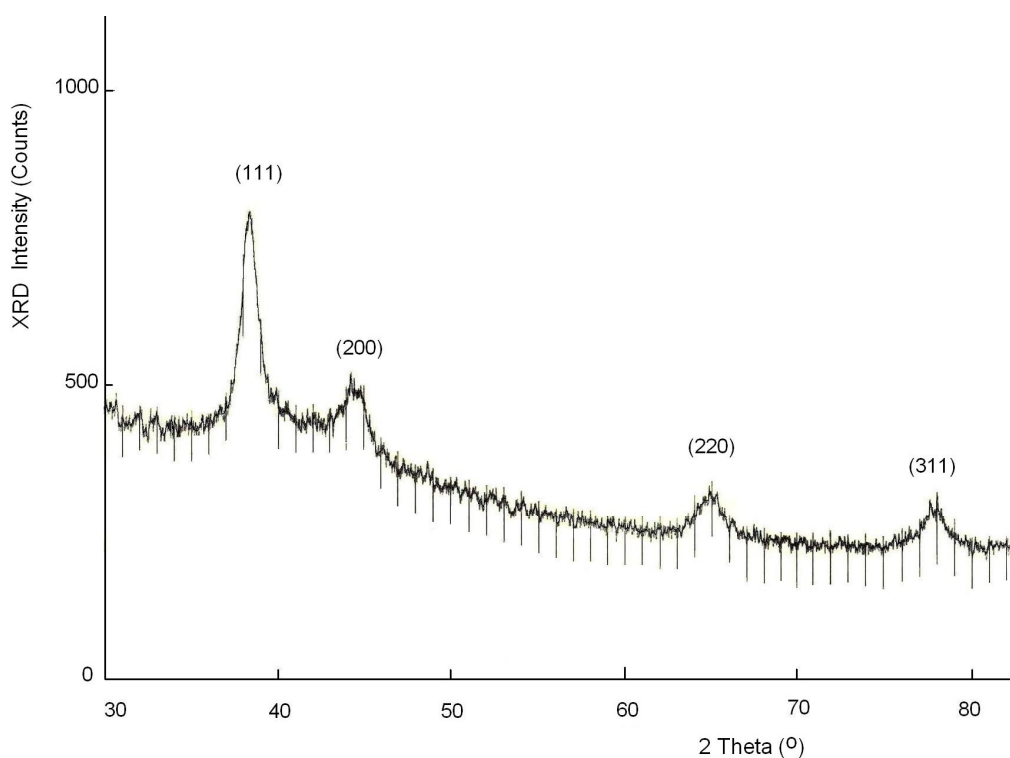
### 3. Results and siscussion

Addition of actinomycete *Streptomyces glaucus* 71MD biomass to chloroauric acid led to formation of gold nanoparticles. In **Figure 1** UV-Vis spectrum recorded from this strain in  $\text{HAuCl}_4$  solution after different time is presented. The observation of peak at 530 nm indicates the extracellular synthesis of gold nanoparticles.

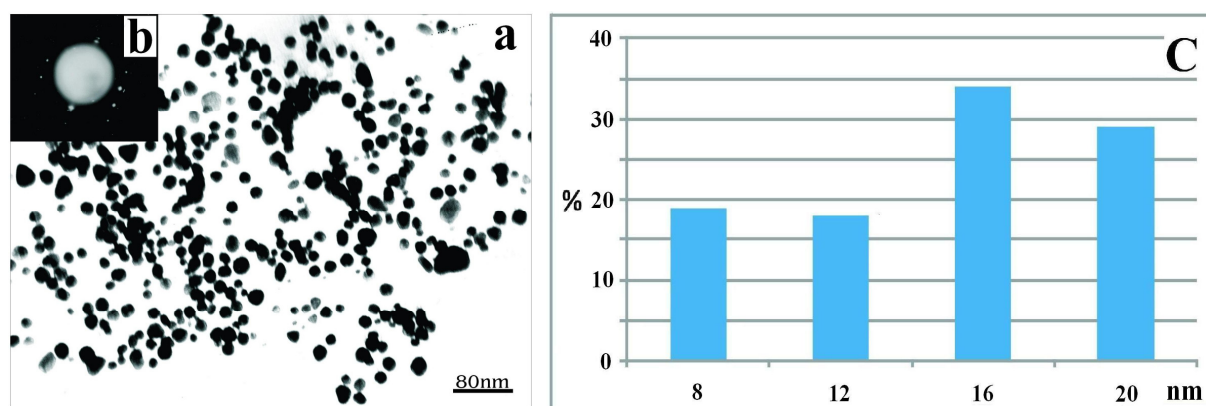


**Figure 1.** UV-Vis spectra recorded as a function of time of reaction of aqueous solution of  $10^{-3}$  M  $\text{HAuCl}_4$  with *Streptomyces glaucus* 71 MD.

As it is seen from **Figure 1**, during the interaction of this strain with the solution for less than 40 hours, more gold nanoparticles are formed than for several days. In [5], the similar strain *Streptomyces spp* 211A bacteria was used by us for synthesis of silver nanoparticles, the amount of which peaks within several days. Thus, even for similar bacteria, conditions for nanoparticle synthesis differ.



**Figure 2.** Diffractogram of *Streptomyces glaucus* 71MD biomass after exposure of  $10^{-3}$  M  $\text{HAuCl}_4$  aqueous solution for 40 hours.

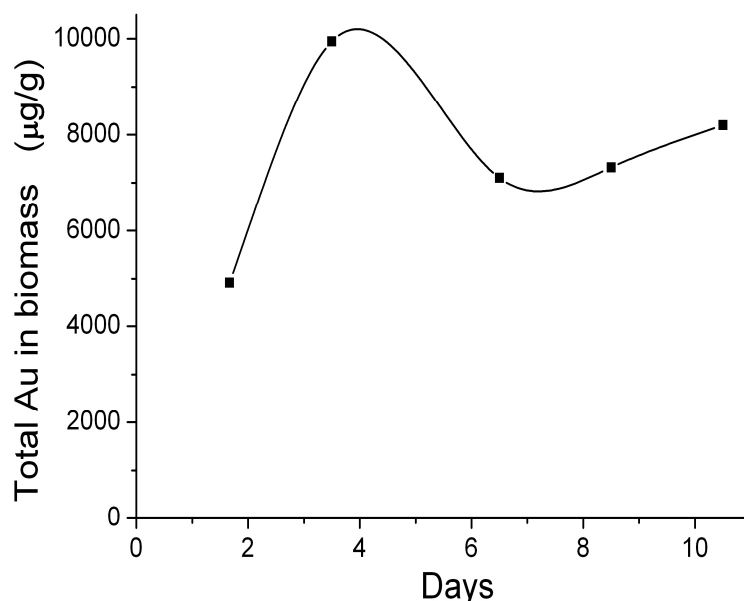


**Figure 3.** (a) – TEM micrograph recorded from drop-cast films of gold nanoparticles solution formed by the reaction of chloroauric acid solution with *Streptomyces glaucus* 71MD biomass; (b) – Selected area diffraction pattern recorded from the gold nanoparticles; (c) – Particle size distribution histogram.

In **Figure 2** as an example, the XRD pattern of gold nanoparticles synthesized by treating of *Streptomyces glaucus* 71MD with chloroauric acid aqueous solution for 40 hours is presented. The diffraction patterns correspond to the amorphous structure of gold particles. However, a number of Bragg's reflections corresponding to face centered cubic (fcc) structure of gold are also seen here: four characteristic peaks (111), (200), (220) and (311). The results obtained

clearly shows that gold nanoparticles formed by reduction of Au(III) ions by *Streptomyces glaucus* 71MD are crystalline in nature and they are produced in general extracellularly.

**Figure 3** shows the TEM image recorded from the drop-cast film of gold nanoparticles synthesized after reaction the chloroauric acid solution with *Streptomyces glaucus* 71MD biomass for 40 hours. Here the patterns correspond to the fcc structure of gold nanoparticles. The particle size histogram shows that size of gold nanoparticles range from 8 to 20 nm with average size 15 nm.



**Figure 4.** Total amount of Au in the lyophilized samples of *Streptomyces glaucus* 71MD.

**Figure 4** shows the total amount of gold in the samples where *Streptomyces glaucus* 71MD was exposed to  $\text{HAuCl}_4$  for different periods of time. AAS method was used to examine the lyophilized samples.

As it is seen from the figure, the greatest amount of gold is contained in *Streptomyces glaucus* 71MD biomass interacting with the solution of chloroauric acid during 3.5 days.

#### 4. Conclusion

The examined actinomycete *Streptomyces glaucus* 71MD produces gold nanoparticles (with sizes in the 8 – 20 nm range) extracellularly when embedded in chloroauric acid solution. This offers a great advantage over an intracellular process of synthesis in various scientific and technological applications.



### Acknowledgements

This work was financially supported by the Ukrainian Science and Technology Centre (STCU Grant # 4744).

Authors are grateful to Drs. E. Ginturi, N. Kuchava and N. Bagdavadze for their help with sample preparation.

### References

1. S. Edelstein, R. C. Cammarata. Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications. 1996, IOP Publ.
2. S. K. Das, E. Marsili. Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 2010, **9**, 199.
3. S. S. Shankar, A. Rai, B. Ankamvar, A. Singh, A. Ahmad, M. Shastri. Nature Mater. 2004, **3**, 482.
4. Z. Sadowski. Biosynthesis and Application of Silver and Gold Nanoparticles. 2009, Wroclaw University of Technology, 257.
5. N. Tsibakhashvili, T. Kalabegishvili, V. Gabunia, E. Ginturi, N. Kuchava, N. Bagdavadze, D. Pataraya, M. Gurielidze, D. Gvarjaladze, L. Lomidze. Nano Studies. 2010, **2**, 179.
6. T. Berishvili, M. Garuchava, M. Gurielidze, Ch. Kakhniashvili, D. Pataraya. Bull. Georg. Acad. Sci. 2002, **165**, 122.
7. D. T. Pataraya, M. A. Gurielidze, T. A. Berishvili, N. T. Cholokava, G. V. Zaalishvili, T. R. Urushadze, R. M. Khvedelidze. Ann. Agrar. Sci. 2009, **7**, 2.
8. L. M. Mosulishvili, V. S. Nadareishvili, N. E. Kharabadze, A. I. Belokobylsky. 1980, URSS Patent No 779765.

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ФЕРРО- И ФЕРРИМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ИХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Дж. В. Церцвадзе

Грузинский технический университет  
Тбилиси, Грузия

Принята 27 июня 2011 года

Имеется три типа магнитных эффектов: диамагнетизм, парамагнетизм и кооперативный магнетизм, т.е. ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм.

Основную причину возникновения магнетизма следует искать во взаимодействии электронов с магнитными полями и взаимодействии электронов друг с другом. Электроны можно представить как малые круговые токи; в веществе происходит взаимодействие между орбитальными электронами и магнитном полем.

Помимо орбитального движения, электрон имеет спин, обуславливающий возникновение магнитного момента самого электрона. Электроны занимают энергетические состояния последовательно, причем в каждом состоянии могут быть только два электрона, обладающие противоположными спинами. Следовательно, в атомах с четным числом электронов спиновый магнетизм полностью скомпенсирован. Поэтому приложение магнитного поля вызывает лишь возмущение орбит электронов, так что внутреннее магнитное поле сохраняется неизменным.

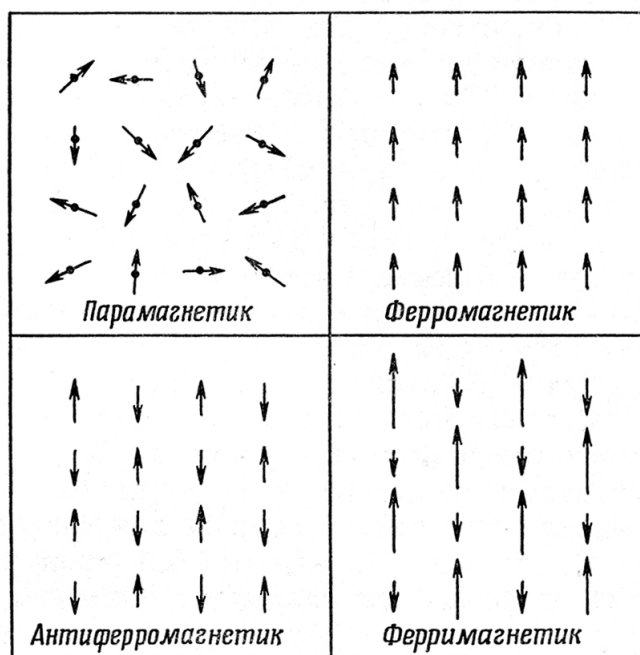
Если число электронов в атомах вещества является нечетным или если среди электронных оболочек атома имеются такие, на которых спины электронов не скомпенсированы (например, *d*-оболочка в переходных металлах), атом может обладать результирующим магнитным моментом, благодаря наличию неспаренных или некомпенсированных спинов электронов. Такие атомы называются магнитными, а система далеко отстоящих друг от друга атомов, подвергнутая действию магнитного поля, обнаруживает некоторую степень ориентации атомных магнитных моментов.

Если магнитные атомы находятся в таком тесном контакте друг с другом, что соседние атомы могут обмениваться магнитными электронами, можно наблюдать кооперативное взаимодействие, при котором спины всех магнитных электронов в решетке принимают одинаковое направление и магнитные моменты электронов оказываются очень сильно связанными. Эта самопроизвольная намагниченность характерна для ферромагнитных материалов.

Френкелем [1] и Гайзенбергом [2] была разработана квантово-механическая теория обменного электростатического взаимодействия электронов ферромагнетиков, из которой следует, что энергетически выгодным состоянием является такое, при котором спиновые магнитные моменты электронов выстраиваются параллельно, образуя области самопроизвольной намагниченности, т.е. домены. В этой теории предполагается, что два соседних атома как бы обмениваются электронами, вследствие чего появляется так

называемая обменная энергия, приводящая к параллельной ориентации спиновых магнитных моментов, т.е. к ферромагнетизму.

Обменное взаимодействие между магнитными атомами часто может быть непрямым и осуществляется через промежуточный немагнитный атом, например, кислорода или серы. При некоторых условиях взаимодействие между магнитными атомами в веществе может привести к антипараллельному расположению спинов соседних атомов. Это явление называется антиферромагнетизмом. Таким образом, мы имеем вещество с взаимно проникающими решетками одинаковых магнитных ионов или атомов с намагниченностью в прямо противоположных направлениях; действие их взаимно компенсируется, так что результирующего магнитного момента нет. Наконец, две взаимно проникающие решетки могут иметь антипараллельную намагниченность разной величины, так что остается результирующий магнитный момент в направлении более сильной магнитной подрешетки. Этот нескомпенсированный антиферромагнетизм называется ферримагнетизмом. Различные виды расположения спинов, схематически показаны на **Фигуре 1**.



**Фигура 1.** Модели совокупностей магнитных атомов.

Намагниченность насыщения ферромагнитных материалов зависит от числа нескомпенсированных спинов в магнитных атомах. В ферромагнитных металлах – железе, кобальте и никеле – измеренные магнитные моменты соответственно равны 2.2, 1.7 и 0.6 спиновых моментов (в электронных единицах или магнетонах Бора). Если бы, однако, магнетизм  $d$ -электронов проявлялся полностью, как это имеет место в изолированных атомах, эти значения должны были бы составить 4, 3 и 1, соответственно (при этом было принято, что в никеле имеется один электрон проводимости, а в железе и кобальте – по два, которые не дают вклада в магнетизм). Отсюда видно, что для металлов атомная теория не дает правильной величины магнитного момента. До сих пор ведется активная

дискуссия по поводу объяснения этого расхождения, однако ясно, что оно связано с перекрытием полосы проводимости и  $d$ -полосы. Этот вопрос в настоящее время непрерывно исследуется. Некоторые авторы объясняют наблюдаемые значения магнитных моментов тем, что одна часть атомов в рассматриваемых металлах связана антиферромагнитно, а другая – ферромагнитно, что и дает наблюдаемый магнитный момент. Для никеля положение несколько проще, чем для железа и кобальта. По-видимому, некоторые электроны  $d$ -полосы участвуют в проводимости, что дает в результате 0.6 магнитного электрона на атом в  $d$ -полосе.

Для ферромагнитных и ферримагнитных материалов характерна высокая индукция насыщения, которая медленно уменьшается с повышением температуры, а затем резко падает, достигая нулевого значения при некоторой характеристической температуре, известной как точка Кюри. Ферромагнитные вещества во многих отношениях ведут себя как ферромагнетики, обнаруживая независящую от поля намагниченность насыщения и фиксированную точку Кюри (термин «ферромагнетизм» часто применяется для обозначения как ферро-, так и ферримагнетизма). Антиферромагнетики ведут себя во многих отношениях подобно парамагнетикам, поскольку две антипараллельные магнитные подрешетки компенсируют действие друг друга; эти вещества обнаруживают лишь слабый магнетизм, который зависит от приложенного магнитного поля. Однако при определенной температуре антипараллельная ориентация спинов разрушается, что сопровождается аномалиями удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости. Температура, при которой антиферромагнитное вещество теряет антипараллельную ориентацию спинов в подрешетках и становится парамагнитным, называется точкой Нееля.

Магнитные свойства ферро- и ферримагнитных веществ можно использовать для исследования их строения. Определение антиферромагнитных характеристик иногда можно использовать как дополнение к уже имеющейся информации. Кроме того, об этих свойствах следует также помнить и потому, что антиферромагнетизм проявляется в ряде металлов, например в марганце и хrome. Антиферромагнетизм имеет большое значение в тех случаях, когда антиферромагнитное вещество взаимодействует с ферромагнетиком, с которым оно находится в тесном контакте.

Обменное взаимодействие между электронами соседних магнитных атомов в ферромагнетиках и ферримагнетиках приводит к тому, что индивидуальные магнитные моменты всех атомов в таком материале принимают определенную ориентацию и материал приобретает спонтанную намагниченность при отсутствии внешнего поля. На первый взгляд, это находится в противоречии с тем фактом, что при нормальных условиях даже ферромагнитные материалы не обнаруживают внешней магнитной поляризации. Этот кажущийся парадокс был разрешен в 1907 году Вейссом [3], указавшим, что ферромагнетик всегда разбит на некоторое количество микроскопических областей – доменов. Внутри каждый домен намагничен до насыщения, но домены ориентированы в различных направлениях таким образом, что во внешнем пространстве их магнитные моменты компенсируются, и тело не обнаруживает внешней намагниченности. Это имеет крайне важное значение для изучения материалов. Действительно, существует ряд методов, позволяющих наблюдать стенки доменов, т.е. области, разделяющие домены с разным направлением намагниченности, причем изучение спонтанной намагниченности насыщения может дать интересные сведения о структуре материала. Кроме того, большое

значение при исследовании структуры материалов могут иметь положение и плотность расположения стенок доменов, а также их характерные особенности.

Особенное взаимодействие между электронами соседних атомов, которое приводит к упорядочению векторов намагниченности всех соседних атомов, является основной составляющей магнитной энергии образца. Однако магнитное обменное взаимодействие не совсем изотропно и связано с кристаллографическими направлениями в образце. Установлено, что легкость, с которой достигается намагниченность насыщения, различна при намагничивании вдоль различных направлений в кристалле. Если в решетке имеется одно какое-либо преимущественное направление, например, если она гексагональная или тетрагональная, возникает очень сильная анизотропия обменной энергии и часто наблюдается отчетливо выраженное преимущественное магнитное направление. Вполне понятно, что определение магнитной анизотропии может явиться чувствительным показателем структуры кристалла. Энергия намагничивания и энергия анизотропии изменяются с температурой, и в точке Кюри анизотропия, так же как и намагниченность, естественно, исчезает.

#### Ссылки

1. Ya. I. Frenkel. Z. Physik. 1928, **49**, 31.
2. W. Heisenberg. Z. Physik. 1928, **49**, 619.
3. P. Weiss. J. Phys. Rad. 1907, **6**, 661.

## О ПОЛУЧЕНИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЙ БОРА

Д. Л. Габуня, А. А. Гачечиладзе, А. Г. Микеладзе,  
О. А. Цагарейшвили, Л. С. Чхартишвили

Институт металлургии и материаловедения им. Ф. Тавадзе  
Тбилиси, Грузия  
d\_gabunia@hotmail.com

Принята 1 июля 2011 года

В последнее время нанокристаллические материалы стали объектами интенсивного изучения. Перспектива использования их уникальных физических и химических свойств в различных видах современной техники стимулировало исследование, поиск и создание нового класса материалов с нанокристаллической структурой.

Элементарный бор в настоящее время широко используется для синтеза боридов широкого класса и различного назначения, как самостоятельный полупроводник или материал для легирования полупроводников с целью создания различных электронных устройств и высокотемпературных термоэлементов. Особенно привлекательным является то, что стабильные изотопы бора радикально различаются рядом своих характеристик. Поэтому материалы, приготовленные на их основе могут успешно применяться в электронике как для создания нейтронопрозрачных полупроводниковых устройств, стойких против деградации их характеристик, так и для получения радиационностойких материалов, успешно применяемых в атомной энергетике, авиакосмической технике и других областях. Расчеты показывают, что созданные на основе бора покрытия могут значительно уменьшить вес нейтронопоглощающих материалов при сохранении уровня их защитных свойств [1]. Как известно, наноматериалы могут обладать целым рядом уникальных свойств, которые не проявляются в обычном состоянии вещества. В этом отношении интерес заслуживает и бор с нанокристаллической структурой.

Известны разработанные и используемые в настоящее время широко распространенные физические и химические способы получения нанокристаллических материалов: распыление, конденсация из газовой фазы, механическое измельчение, разложение солей, осаждение растворов, водородное восстановление металлов и оксидов и др. К сожалению, количество работ, освещающих вопросы получения, исследования свойств и применения нанокристаллического бора до настоящего времени довольно ограничено. В этой связи рассмотрение ранних и более современных работ по получению и исследованию свойств ультрадисперсного (нанокристаллического) бора, безусловно является актуальным.

Структура и особенности свойств мелкокристаллических порошков бора, полученных различными методами, исследовались и ранее. Хотя в то время термин



«наноструктурные материалы» и «наноструктуры» не были приняты и поэтому такие материалы в основном рассматривались как ультрадисперсные порошки.

В настоящее время, возросший интерес к наноматериалам и наночастицам, в том числе и к нанокристаллическому бору, обусловил актуальность рассмотрения и необходимость осмысления под современным углом знаний результатов, полученных исследователями ранее. В этом аспекте интересно рассмотреть работы, в которых получали бор различных модификации, хотя акцент на их нанокристаллическую структуру не делался. Предлагаемая работа не претендует на исчерпывающий анализ существующих литературных данных по получению ультрадисперсного (нанокристаллического) бора. Это скорее попытка выделить из информационного массива те результаты, которые подтверждают возможность получения нанокристаллических структур различных модификации бора.

Принято считать, что бор может существовать в виде аморфного порошка и четырех основных кристаллических –  $\alpha$ - и  $\beta$ -ромбоэдрической и  $\alpha$ - и  $\beta$ -тетрагональной – модификациях. Структура  $\alpha$ -ромбоэдрической модификации (с параметрами решетки  $a = 4.908 \pm 0.003$  и  $c = 12.567 \pm 0.070$  Å) описана в [2], а  $\alpha$ -тетрагональной модификации (с параметрами  $a = 8.75$  и  $c = 5.06$  Å) определена в [3]. Расшифровка сложной  $\alpha$ - и  $\beta$ -ромбоэдрической структур проведена в [4]. Параметры решетки для  $\beta$ -ромбоэдрической модификации  $a = 10.9440$  и  $c = 23.8111$  Å, а для  $\beta$ -тетрагональной –  $a = 10.12$  и  $c = 14.14$  Å [5]. Наиболее стабильной модификацией считается  $\beta$ -ромбоэдрическая, получаемая лишь в результате переплава ( $\sim 2200$  °C) или высокотемпературного ( $> 1600$  °C) отжига аморфного бора. Структурной единицей решетки элементарного бора всех модификации является электронно-дефицитный икосаэдр, состоящий из 12 атомов бора.  $\alpha$ -ромбоэдрический бор содержит в элементарной ячейке 12 атомов,  $\alpha$ -тетрагональный – 50,  $\beta$ -ромбоэдрический – 105 [4], а  $\beta$ -тетрагональный – 192 [5]. Наиболее крупным структурным образованием элементарной ячейки  $\beta$ -ромбоэдрического бора является субъячейка  $B_{84}$ , типа фуллерена углерода  $C_{72}$ , с той разницей, что в субъячейку бора дополнительно внедрен икосаэдр с 12 атомами бора [2].

Каждый атом икосаэдра связан с 5 другими атомами того же икосаэдра. Следует отметить, что полные икосаэдры соединяются мостиковыми атомами, и что кроме них встречаются икосаэдры, сращенные между собой общим ребром или гранью. Поэтому большинство атомов бора связано хотя-бы еще с 1 атомом. В результате получается, что среднее координационное число атомов бора в регулярных узлах указанных структур всегда близко к 6. Оказывается, что реальные кристаллы элементарного бора и высокобористых соединений стабилизированы собственными точечными дефектами – междоузельными атомами и вакансиями – таким образом, что дефицит валентных электронов был устранен. В результате у каждого атома бора получается в среднем 6 соседей. Эффект стабилизации, например, в чистом кристалле  $\beta$ -ромбоэдрического бора приводит к тому, что в элементарной ячейке с 105 регулярными узлами в действительности содержатся  $\sim 106.5$  атомов [6].

Обычно аморфные порошки различных веществ рассматриваются как конгломерат частиц с неупорядоченной структурой. Однако, в [7] предполагается, что вопреки такой неупорядоченности в аморфном боре существует икосаэдрическое расположение атомов. Представляет интерес рассмотрение литературных данных по кристаллизации аморфного бора с учетом указанного обстоятельства.

В работе [8] сообщается о появлении в продуктах пиролиза смеси чистого  $\text{BBr}_3$  и  $\text{H}_2$  на танталовую проволоку в интервале температур 900 – 1300 °С кроме аморфного бора, монокристаллов  $\alpha$ - и  $\beta$ -ромбоэдрического бора, а также  $\beta$ -тетрагонального бора.

Позднее, исследуя процесс восстановления  $\text{BCl}_3$  на поверхности пироуглерода, автор работы [9] также подтвердил, что в образующуюся в первую очередь непрерывном слое аморфного бора появляются объединяющиеся зародыши и кристаллы, в виде скоплений, представляющих  $\alpha$ - и  $\beta$ -ромбоэдрической бор; начиная с 900 °С могут образовываться и кристаллы тетрагонального бора.

При получении бора газотранспортными реакциями [10] было установлено, что при температурах ниже 800 образуется аморфный бор, в интервале температур 800 – 1150 –  $\alpha$ -ромбоэдрический, между 1100 – 1500 – различные нестехиометрические бориды, чаще всего кристаллы тетрагонального бора, а выше 1500 °С образуются кристаллы  $\beta$ -ромбоэдрического бора.

Нагревая аморфный бор при остаточном давлении  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  мм рт. ст. уже при температуре 1000 °С в работе [11] был обнаружен переход аморфного бора в  $\beta$ -ромбоэдрическую модификацию. Однако повышение давления аргона до 50 мм рт. ст. подавляло процесс кристаллизации.

Изучая процесс кристаллизации аморфного бора авторы [12] указали о возникновении субоксида бора  $\text{B}_3\text{O}_2$ , которое предшествует выше 1270 °С образованию  $\alpha$ -ромбоэдрического бора. В [13] было установлено, что при нагревании в вакууме уже выше 1200 °С наблюдаются довольно хорошо сформировавшаяся фаза  $\beta$ -ромбоэдрического бора.

Исследование процесса осаждения галогенидов или гидридов бора на горячую подложку показало, что в зависимости от температуры подложки можно получить мелкодисперсные – размером порядка 3 нм [14] и 1.5 – 1.7 нм частицы  $\alpha$ -ромбоэдрического бора [15].

В пиролитическом боре, обработанном в вакууме при 1100 °С существенных структурных изменений не происходит [16]. Однако уже при 1200 °С и определенной выдержке формируется структура  $\alpha$ -ромбоэдрического бора. При дальнейшем росте температуры до 1350 °С на диффрактограммах появляются линии  $\beta$ -ромбоэдрического бора. Фазы  $\alpha$ - и  $\beta$ -ромбоэдрического бора существует до 1400 °С, а затем линии  $\alpha$ -ромбоэдрического бора резко пропадают, тогда как линии  $\beta$ -ромбоэдрического бора растут с повышением температуры и продолжительности выдержки. Хотя для полного перехода аморфного бора в  $\beta$ -ромбоэдрическую структуру необходимо расплавление материала [17].

Рентгенографическое исследование влияния отжига электролитического бора в интервале температур 1000 – 1750 °С показало, что с увеличением температуры и времени отжига количество выделенной фазы  $\beta$ -ромбоэдрического бора растет [18].

Авторы работы [19] утверждают, что отжиг образцов при температуре 1300 °С в течении 2 часов дает начало перекристаллизации «аморфного» бора в  $\beta$ -ромбоэдрическую модификацию, а при 1400 °С перекристаллизация завершается. Однако это утверждение не соответствует результатам, полученным другими авторами позднее.

Кристаллизация ультрадисперсного (размеры частиц  $< 200 \text{ \AA}$ ) порошка элементарного бора, полученного плазмохимическим восстановлением трихлорида бора водородом, исследовалась авторами работы [20] методом высокоразрешающей

электронной микроскопии. Было показано, что ультрадисперсный порошок бора характеризуется аморфным строением частиц, состоящих из статистически распределенных икосаэдров и их плоских коагулянтов. Нагрев частиц в вакууме выше 800 °С приводил к полной кристаллизации аморфных частиц в  $\beta$ -ромбоэдрическую модификацию, минуя  $\alpha$ -ромбоэдрическую форму.

Считается, что примеси в исходном материале играют важную роль в процессе кристаллизации аморфного бора. В частности, наличие оксида  $B_2O_3$  инициирует образование субоксида бора  $B_{13}O_2$ , изоморфного  $\alpha$ -ромбоэдрическому бору, металлические же примеси, наоборот, мешают образованию  $\alpha$ -ромбоэдрического бора и ускоряют превращение электролитического аморфного бора в  $\beta$ -ромбоэдрический [12].

В целом, анализ результатов по кристаллизации аморфного бора, полученного различными методами, подтверждает зависимость результатов процесса от чистоты исходного материала и условия кристаллизации (температуры подложки, температуры и времени термообработки).

В работе [20] установлено, что икосаэдры в аморфном боре связаны друг с другом осью симметрии третьего порядка. Идеальная структура аморфного бора представляет собой тетраэдрическую координацию икосаэдров. Разупорядочение идеальных структур аморфного бора заключается в появление двойных и тройных икосаэдров.

Учитывая, что в аморфном боре, вопреки неупорядоченности структуры, существует икосаэдрическое расположение атомов и все модификации бора содержат икосаэдры, составленные из 12 атомов бора, авторы работы [12] приходят к заключению, что образование той или иной модификации при кристаллизации аморфного бора является процессом упорядочения икосаэдрических группировок атомов бора частично модулируемом внутренними (чистота, дисперсность) и внешними (атмосфера, температура, скорость нагрева) условиями эксперимента, т.е. условиями кристаллизации.

Структура бора, полученного осаждением из паровой фазы, являлась предметом интенсивного исследования. Внимание к этой важной проблеме до сих пор не ослабевает. Причиной является возможность формирования всех структурных модификаций бора отдельно или почти одновременно в зависимости от технологических условий получения. К настоящему времени установлено решающее влияние температуры подложки, увеличение которой увеличивает вероятность образования промежуточных, а также  $\beta$ -фаз в кристаллическом состоянии. Авторы работы [14] считали, что появление кристаллических фаз в борной оболочке непрерывной нити не является характерным свойством и что основная масса бора находится в «аморфном» – мелкокристаллическом состоянии. В дальнейшем с усовершенствованием технологии степень кристалличности повысилась. Появляются чаще всего тонкодисперсные фазы  $\alpha$ - и  $\beta$ -ромбоэдрического бора в кристаллическом состоянии. В зависимости от термической обработки стало возможным управлять степенью зернистости и фазовым составом.

Фазовый состав волокон бора в значительной степени определяется не только температурой, но и диаметром нити. В толстых образцах в поверхностных слоях чаще обнаруживаются  $\alpha$ - и  $\beta$ -тетрагональные модификации в крупнокристаллическом состоянии с некоторой радиальной текстурой.  $\beta$ -ромбоэдрическая модификация в основном находится в мелкодисперсном состоянии, которому по структурному фактору соответствуют наиболее сильные отражения в виде дифракционных колец. Размер рассеивающих кристаллов  $\sim 50 \text{ \AA}$ .

На наш взгляд наиболее важной работой освещающей вопросы получения наноструктурного бора является [21]. В ней отмечается, что рентгенограмма борного волокна, полученного термическим разложением галогенидов на нагретую вольфрамовую нить (13 мкм) всегда содержит 4 широких дифракционных кольца, соответствующие межплоскостным расстояниям 4.3, 2.5, 1.7 и 1.4 Å. В предположении, что кольца представляют собой отдельные дифракционные максимумы, был определен размер кристаллитов, оказавшийся равным  $\sim 20$  Å. Эти результаты дали основание автору предположить, что осажденный бор имеет микрокристаллическую  $\beta$ -ромбоэдрическую, а не аморфную, структуру. Было показано, что электронограмма мелких частиц дробленых борных волокон давали картину типичную для плоскостей (0001) монокристаллического  $\beta$ -ромбоэдрического бора, тогда, как на их же рентгенограммах обнаруживали характерные аморфные кольца. Это позволило сделать вывод о том, что волокно не является аморфным, а имеет ориентированную слоистую кристаллическую ( $\beta$ -ромбоэдрическую) структуру. Таким образом можно считать, что в работе [21] впервые показана возможность получения нанокристаллического бора  $\beta$ -ромбоэдрической модификации осаждением галогенидов бора на нагретую подложку.

Процессы диспергирования материалов для получения ультрадисперсных порошков достаточно хорошо изучены [22, 23]. Однако в этих работах акцент на получение и исследование наноструктурных порошков не ставился, хотя ряд результатов подтверждал наличие в продуктах измельчения нанокристаллических структур.

Вопросы диспергирования, получения и классификации порошков кристаллического бора, исследование особенностей структуры и свойств приводилась в работах [24-27]. Не вдаваясь в подробности изложения проведенных исследований следует отметить, что авторы наблюдали изменение структуры при механическом диспергировании бора различными методами (ударом и истиранием) [24, 26]. При измельчении и классификации порошкообразного кристаллического бора было отмечено, что в декантированной дисперсной взвеси, образовавшейся в результате растворения в дистиллированной воде фракции меньше 2 мкм, полученного истиранием  $\beta$ -ромбоэдрического бора, были обнаружены очищенные от «аморфизированного» слоя микрочастицы  $\beta$ -ромбоэдрического бора [28].

Учитывая существование нижнего предела диспергирования вещества,  $0.7 \cdot 10^{-5}$  см [29], предполагается, что измельчением можно получить наночастицы бора размером порядка 70 нм.

При рентгенографическом исследовании мелкодисперсных фракции диспергированного кристаллического бора, в зависимости от размольного воздействия в продуктах измельчения  $\beta$ -ромбоэдрического бора обнаруживаются различные фазы:  $\beta$ -ромбоэдрического бора и субоксида бора – при ударном воздействии;  $\alpha$ -тетрагонального бора и  $\beta$ -тетрагонального бора с сильно разупорядоченной структурой как в объеме, так и в поверхностных слоях частиц – при истирании. Это можно объяснить как их наличием непосредственно в объеме материала, так и резким увеличением химической активности разупорядоченных внешних поверхностей частиц  $\beta$ -ромбоэдрического бора, и окислением в условиях локального перегрева при размольном воздействии в процессе механического измельчения [30]. Однако в то же время, следует отметить, что при измельчении в вакууме и при низких температурах ( $-196$  °C) [25] показано появление в продуктах измельчения т.н. «аморфизированной» части. Это

указывает то обстоятельство, что температуры, развивающиеся при измельчении истиранием и наличие кислорода, с которым бор активно реагирует, не должны стать причиной появления ультрадисперсной, т.н. «аморфизированной» части: такая часть как-бы присутствует в боре (например, в виде нестабильной составляющей фазы на границах зерна бора, являющейся также концентратором различных примесей). Эти и другие примесные фазы существуют непосредственно в массе измельчаемого  $\beta$ -ромбоэдрического бора. Они могут образовываться на границах растущих зерен. Концентрация примесей в такой «аморфизированной» части и ее выделение из общей массы продуктов измельчения используется как метод очистки бора от примесей [31, 32].

Многообразные метастабильные структурные формы наблюдаются при получении пленок бора в процессе осаждения на подложку при термическом разложении галогенидов или гидридов, осаждением бора из паровой фазы испаренного в высоком вакууме или сверхбыстрым охлаждением из жидкого состояния.

Получению пленок или нитей бора методом осаждения галогенидов или гидридов бора на подложку посвящено большое количество работ.

Так, методом испарения кристаллов бора в вакууме получены пленки бора [33]. Нагрев для испарения осуществлялся с помощью электронного пучка, сфокусированного специальными молибденовыми экранами. Скорость испарения была 200 – 300 Å / мин. В качестве подложки использовали кварц, слюду, сапфир, стекло. Полученные пленки имели толщину 900 – 1000 Å. Большинство пленок, полученных при осаждении на холодной подложке, имели аморфную структуру. Электронно-микроскопическое исследование не выявляло кристалличность пленки. Анализ полученных дифракционных колец и расчет соответствующей функции радиального распределения показал, что в аморфных пленках бора наиболее часто встречаются характерные для икосаэдров бора межатомные расстояния 1.78 и 2.88 Å. Кажущаяся аморфность полученных пленок не была связана наложением дифракционных картин дефектов упаковки, так как они при электронно-микроскопическом исследовании не обнаруживались. После отжига аморфных пленок при 1000 °С в течении 3 часов на электронном микроскопическом изображении обнаруживались кристаллики размерами 100 – 500 нм и на соответствующих электронограммах появлялись четкие дифракционные кольца. В зависимости от параметров отжига и температуры подложки можно регулировать степень кристалличности и структурное состояние.

Исследуя пленки бора, полученные конденсацией в высоком вакууме авторы [34] показали, что в зависимости от температуры отжига в интервале 300 – 650 °С структуры полученных пленок аморфные. В случае 650 – 700 – тетрагональная, при 730 – 800 тетрагональная и одновременно отсутствует гало, а при 950 – 1100 °С –  $\beta$ -ромбоэдрическая.

На дифрактограммах конденсатов аморфного бора, отожженных при 800 °С, на фоне размытых гало отчетливо обнаруживаются острые линии, принадлежащие  $\beta$ -ромбоэдрической модификации бора. Температура начала превращения существенно зависит от условий препарирования и изменяется от 800 до 1200 °С. Гало исчезают после отжига в течении 1 ч при 1200 °С. Отжиг конденсатов, при температуре > 1000 °С, имеющих структуру тетрагонального бора, сопровождается образованием  $\alpha$ - и  $\beta$ -ромбоэдрических модификаций. С повышением температуры препарирования концентрация  $\beta$ -ромбоэдрической модификации увеличивается.



Таким образом, вакуумным испарением бора можно получить как аморфные, так и мелкокристаллические пленки бора различной модификаций, приобретающие в настоящее время значение для электронной техники и нетрадиционной энергетики.

Для получения пленок бора с нанокристаллической структурой можно использовать и метод сверхбыстрой закалки из жидкого состояния [35]. Быстрое затвердевание расплава при скорости охлаждения  $10^{-6}$  град/с сопровождается рядом структурных и морфологических эффектов, таких как измельчение зерна, повышение концентрации структурных дефектов (точечных и планарных), образование разных фаз от монокристаллического состояния до аморфного. Эти материалы характеризуются уникальным сочетанием физических, механических и химических свойств.

Применяются различные схемы закалки из жидкого состояния – прокатка, центрифугирование и захлопывание летящей жидкой капли. Толщина получаемых пленок в зависимости от видов и параметров закалки колеблется в пределах 20 – 100 мкм.

Пленки бора, полученные быстрым охлаждением из жидкого состояния, имели мелкокристаллическое строение с многочисленными дефектами и отчетливо выраженной дисперсией внутренних напряжений [35]. Подавляющая часть всего объема материала принадлежит наиболее стабильной  $\beta$ -ромбоэдрической модификации бора. Однако, наблюдались и другие распространенные модификации бора. На электронограммах часто фиксировались прерывистые дифракционные кольца, показывающие потерю дальнего порядка, в то же время – наличие определенной степени кристалличности наноструктурных фаз. Размер кристаллитов, определенный и по диффузности колец составляет 50 – 100 Å.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что определение структуры частиц различных модификации бора, образовавшихся в результате отжига аморфного бора, осаждения галогенидов или гидридов, конденсации пленок, сверхбыстрой закалки и диспергирования в основном проводилось рентгенографическими методами. Это не позволяло уточнить их геометрические размеры.

Трудности в получении бора определенной модификации в первую очередь связаны с электронным механизмом образования ее решетки. В частности то, что неустойчивая конфигурация валентных электронов изолированного атома бора имеет тенденцию к достройке этой конфигурации до более стабильной и квазистабильной. Исключительная способность к захвату валентных электронов разнообразных примесных атомов определяет многообразие структур бора, зависящее от условия образования, стабилизирующие или нарушающее различной конфигурации электронов [36].

Механизм полиморфизма вакуумных конденсатов бора объясняется в [37]. При невысоких температурах подложки ( $< 700$  °C) часть атомов не успевает пристроиться к икосаэдрам и они оказываются «замурованными» растущим конденсатом. Эти атомы определяют каким образом икосаэдры связаны друг с другом. При отсутствии дальнего порядка в расположении «обособленных» атомов формируется аморфный бор. При 730 – 900 °C упорядочение облегчается и наличие упорядоченно расположенных «обособленных» атомов способствует формированию тетрагональной модификации. Наиболее простая  $\alpha$ -ромбоэдрическая, структура не содержит «обособленных» атомов и поэтому при вакуумной конденсации не образуется.

При температуре подложки 950 – 1100 °C формируется стабильная  $\beta$ -ромбоэдрическая модификация. При более высоких температурах возможна диффузия



атомов подложки в бор, могущая приводить к образованию боридов, изоструктурных тетрагональному бору [10]. Однако в исследованных конденсатах бора при температуре подложки < 900 °С концентрация вольфрама не превышала 0.003 ат %. Следовательно, атомы вольфрама из подложки практически не диффундируют в бор. Это дает основание считать, что обнаруженные в работе аморфная, тетрагональная и  $\beta$ -ромбоэдрическая модификации являются полиморфными формами чистого бора, а не соединениями с высоким содержанием бора.

Рассмотренные данные подтверждают возможность появления наноразмерных структурных частиц различных модификации бора при сравнительно низких температурах. Они также свидетельствуют о зависимости появления определенной модификации бора с электронным механизмом их образования [36] и условиями кристаллизации.

С учетом современных представлении о структуре бора [38-41] на основе первопринципных теоретических расчетов было предсказано существование двумерных гексагональных структур бора, в которых атомы бора располагаются не только в вершинах правильных шестиугольников, но и в их центрах. Очевидно, что в такой гексагональной сетке у каждого атома бора по 6 ближайших соседей. Эти структуры могут существовать в форме гладких и волнистых «листов», цилиндрически или сферически изогнутых нанотубулярных и фуллереновых поверхностей [38-41].

В последние годы успешно были синтезированы также трехмерные наносистемы, которые используют структуры всех известных кристаллических модификаций бора. Это нанопроволки, наноленты, наноремни и т.д. В настоящее время имеется целый ряд теоретических и экспериментальных подтверждений стабильности подобных наносистем бора, а также предложений по их применениям в технике [42].

Наличие такого разнообразия возможных наносистем бора естественно ставит проблему о получении нанокристаллических образцов обычных кристаллических модификации бора, в которых наноразмеры кристалликов должны проявить совершенно новые свойства бора. Как видно из обзора, шаги в этом направлении были предприняты еще в 60–80-ые годы минувшего века. Но получаемые тогда образцы, конечно же, не именовались нанокристаллами.

Работы по получению нанокристаллов бора не прекращались и продолжают поныне. Задача исследователей – дать новый импульс экспериментальным работам по получению нанокристаллов заданных модификации бора и определению областей их применения.

## Ссылки

1. O. Tsagareishvili, L. Chkhartishvili, D. Gabunia, A. Gachechiladze, S. Shalamberidze, L. Gabunia, M. Tushishvili. In: Proc. 4th Int. Boron Symp. 2009, Eskişehir, 257.
2. B. F. Decker, I. S. Kasper. Acta Cryst., 1959, **12**, 503.
3. L. Hoard, R. E. Huges, D. E. Sands. J. Am. Chem. Soc. 1958, **80**, 4507.
4. R. E. Huges, C. H. L. Kennard, D. B. Sullenger, H. A. Weacklim, D. E. Sands, I. L. Hoard. J. Am. Chem. Soc. 1963, **85**, 361.
5. C. P. Talley, S. La Placa, B. Post. Acta Cryst. 1960, **13**, 271.

6. E. D. Jemmis, D. L. V. K. Prasad. *J. Solid State Chem.* 2006, **179**, 2708.
7. A. R. Badian. In: *Boron, Preparation and Properties*, 3. 1970, Warsaw: PWN, 143.
8. E. Amberger, K. Ploog. *J. Less-Comm. Met.* 1971, **23**, 21.
9. A. Luque. *Comp. Rend. Acad. Sci.* 1972, **274**, 286.
10. L. Hoard, A. E. Newkirk. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, **82**, 70.
11. I. S. Gillespie. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, **88**, 2423.
11. Я. А. Угай, Н. Е. Соловьев, Е. М. Авербах, А. Н. Порфенов. В сб.: *Бор, получение, структура и свойства*. 1974, Москва: Наука, 18.
12. Р. М. Пирцхалайшвили, И. А. Байрамашвили, Т. В. Самкурашвили, Г. П. Ломидзе, Ш. А. Лоладзе, Н. И. Гудушаури. В сб.: *Бор, получение, структура и свойства*. 1974, Москва: Наука, 23.
13. P. F. Lindquist, M. L. Hammond, R. N. Bragg. *Phys. Stat. Sol.* 1966, **17**, 25.
14. А. Ф. Жигач, А. И. Цирлин, Е. А. Щетилина, В. М. Романов, Т. В. Федоров, Э. Г. Шафронович, Н. М. Балагурова. В сб.: *Бор, получение, структура и свойства*. 1974, Москва: Наука, 147.
15. И. А. Баирамашвили, Т. Г. Накашидзе, Ю. И. Солоев, А. Е. Хулелидзе., *Неорг. матер.* 1984, **20**, 409.
16. Д. Л. Габуня. *Некоторые особенности выращивания и свойств кристаллов  $\beta$ -ромбоэдрического бора (Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. к.т.н.)*. 1975, Тбилиси: ГПИ.
17. К. П. Цомая, Ф. Н. Тавадзе. В сб.: *Бор, получение, структура и свойства*. 1974, Москва: Наука, 66.
18. Н. М. Otte, Н. А. Lipsitt. *Phys. Stat. Sol.* 1966, **13**, 439.
19. П. Д. Кервалишвили, Э. Р. Кутелия, Т. А. Дзиграшвили, Р. Н. Деканосидзе, В. И. Петров. *ФТТ*, 1985, **27**, 1414.
20. Т. Г. Накашидзе. *Сообщ. АН ГССР*, 1988, **130**, 297.
21. Ф. Уовнер. В кн.: *Современные композиционные материалы*. 1970, Москва: Мир, 304.
22. Г. С. Ходоков. *Физика измельчения*. 1972, Москва: Наука.
23. И. Д. Морохов, Л. И. Трусков, С. П. Чижик. *Ультрадисперсные металлические среды*. 1977, Москва: Атомиздат, 264.
24. К. П. Цомая, Р. Р. Швангирадзе. *ФММ*, 1960, **10**, 791.
25. К. П. Цомая, Г. В. Самсонов, Ф. Н. Тавадзе. *Порошк. металлур.* 1973, 3(**123**), 81.
26. К. П. Цомая, Ф. Н. Тавадзе, В. В. Уваров, Д. Л. Габуня, Э. А. Кнышев, В. А. Кобяков. *Порошк. металлур.* 1975, 2(**146**), 87.
27. Д. Л. Габуня, О. А. Цагарейшвили, А. А. Гачечиладзе, Г. Ф. Тавадзе. Тез. докл. 5-й Междунар. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях». 2008, Киев: ИПМ, 115.
28. K. P. Tsomaya, G. V. Samsonov, F. N. Tabadze. *Less-Comm. Met.* 1976, **47**, 249.
29. Т. Н. Какушадзе. *Электронная теория металлов*. Тбилиси, 1954.
30. Т. Ш. Бадзагуа. *Структура, состав и свойства продуктов механического измельчения  $\beta$ -ромбоэдрического бора (Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. к.т.н.)*. 1990, Тбилиси: ИММВ.
31. Патент № 3531106 (США), 1970.
32. Патент № 1272810 (Великобритания), 1972.

33. Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цагарейшвили, Н. А. Зоидзе, М. Е. Антадзе, А. Г. Хведелидзе. В сб.: Нитевидные кристаллы и неферромагнитные пленки. 1970, Воронеж: ВПИ, 239.
34. Л. С. Палатник, А. А. Нечитайло, А. А. Козьма, М. Я. Фукс, К. П. Цомая. В сб.: Бор, получение, структура и свойства. 1974, Москва: Наука, 139.
35. Г. Ф. Тавадзе, Д. В. Хантадзе, Г. В. Цагарейшвили, Ф. Н. Тавадзе. В сб.: Бор, получение, структура и свойства. 1974, Москва: Наука, 145.
36. Г. В. Самсонов, Г. В. Цагарейшвили. В сб.: Бор, получение структура и свойства. 1974, Москва: Наука, 5.
37. Л. С. Палатник, А. А. Козьма, А. А. Нечитайло, М. Я. Фукс, К. П. Цомая. Кристаллография. 1975, **20**, 197.
38. I. Boustani. Int. J. Quan. Chem. 1994, **52**, 1081.
39. I. Boustani. Chem. Phys. Lett. 1995, **240**, 135.
40. I. Boustani. J. Solid State Chem. 1997, **133**, 182.
41. I. Boustani. Surf. Sci. 1997, **370**, 355.
42. L. Chkhartishvili. In: Boron – Compounds, Production and Application. 2010, New York: Nova Sci. Publ. Inc., Ch. 6.

## GROWTH OF GERMANIUM NITRIDE NANOWIRES

D. Jishiashvili, Z. Shiolashvili, N. Makhatadze, L. Kiria, A. Jishiashvili, V. Gobronidze

Georgian Technical University  
V. Chavchanidze Institute of Cybernetics  
Tbilisi, Georgia  
d\_jishisashvili@gtu.ge

Accepted July 6, 2011

### 1. Introduction

Nanowire based devices are considered nowadays as one of the most promising alternatives to conventional microelectronic devices, which can promote further shrinking of device sizes and increase their functionality. The unique properties of one dimensional (1D) nanowires arise due to their low dimensionality and hence by quantum-mechanical properties and surface dominated features. From the technological point of view they have one more advantage. Due to high aspect ratios the length of nanowires lay in the micrometer range reaching even millimeter sizes. Such “large” elements can be easily handled and manipulated when building different nanodevices and circuits.

Germanium nitride has attracted much attention in recent years due to its unique properties [1, 2] and potential applications in different devices. It can be used as a thin film material for the passivation of different semiconductors in metal-insulator-semiconductor (MIS) devices [3-5], effective nonoxide photocatalyst for overall water splitting [6] and stable negative electrode material for Li-ion batteries [7]. A new cubic spinel-structured phase of  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  ( $\gamma$ -phase) is harder than sapphire and can be used as a hard material [8]. As for the growth of one-dimensional nanostructures, there are only two papers dealing with  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  nanobelts and nanowires (NWs) [9, 10] produced at temperatures exceeding 800 °C. In this work we investigate the initial stage of growth and the structure of  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  nanowires produced at temperatures below 580 °C.

### 2. Experimental

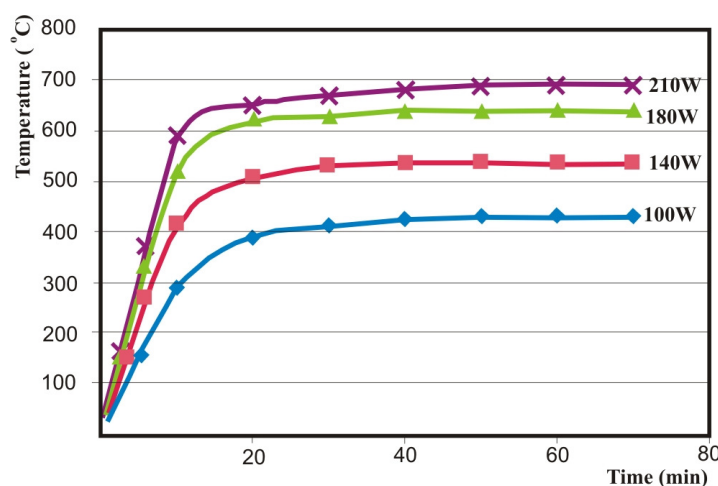
Germanium nitride nanowires (NWs) were grown on the surface of a single-crystal Ge source. It was established that the surface orientation of the source has no influence on the growth process. However, most of experiments were performed using the (111) oriented 2 mm thick Ge sources placed on the bottom of the vertical quartz tube and heated up to 580 °C using the external resistive furnace. The quartz tube was first evacuated down to  $4 \cdot 10^{-5}$  Torr and then filled-in with  $\text{N}_2\text{H}_4$  vapor, which was containing 3 mol. % of water. The details of technology are presented elsewhere [11].

The morphology and structure of NWs were studied using FEI Quanta FEG 600 Scanning Electron Microscope (SEM) and Philips CM200 FEG Transmission Electron Microscope (TEM). XRD data were taken on a Shimadzu XRD-6000 diffractometer. All these measurements were made at the Nancy University (Laboratoire de Physique des Materiaux, UMR CNRS No. 7556, Université de Nancy 1, Boite Postale 239, 54506V andevre-les-Nancy Cedex, France).

### 3. Results and discussions

After evacuation the reactor chamber was filled in with  $N_2H_4 + H_2O$  mixture to the net pressure of  $\sim 10$  Torr at room temperature. The pressure value was dominated by the saturated pressure of  $N_2H_4$  as its content greatly exceeded that of  $H_2O$ . At temperatures close to  $480^\circ C$  the reactivity of water prevailed over that of  $N_2H_4$  and most chemical reactions led to the oxidation of the Ge source. At elevated temperatures the Ge surface served as catalysts and  $N_2H_4$  was decomposed through the fast chain reactions, forming active transient nitrogen precursors ( $NH_2$ ,  $NH$ ,  $N$ ) until finally the stable  $N_2$  and  $H_2$  molecules were formed [12].

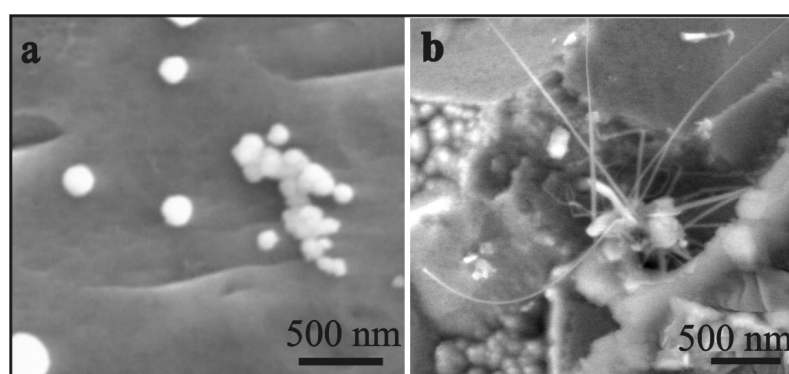
After the furnace was switched on, the source temperature  $T_s$  was gradually rising and then stabilized reaching the saturation value (**Figure 1**). The temperature ramps depended on the applied power and varied from  $28^\circ C / min$  at  $130 W$  ( $T_s = 500^\circ C$ ) to  $36^\circ C / min$  at  $160 W$  ( $T_s = 580^\circ C$ ). The selected temperature range is insufficient to melt or sublimate neither Ge with the melting temperature of  $T_m = 936^\circ C$ , nor its dioxide  $GeO_2$  ( $T_m = 1220^\circ C$ ) or nitride (sublimation of  $Ge_3N_4$  starts at  $850^\circ C$ ). Considering the interaction of Ge with ambient vapor one may conclude, that the only volatile species which can be produced in this temperature range are GeO monoxide molecules. GeO molecules can be easily produced due to interaction of Ge with water and they readily sublime even at  $400^\circ C$  [13]. We suppose that the whole Ge mass transfer in our growth processes is accomplished through these volatile GeO species.



**Figure 1.** The dependence of Ge source temperature on the applied power.

SEM image of Ge source surface annealed for 4 hours at  $480^\circ C$  in hydrazine vapor with 3 mol. % water is shown in **Figure 2a**. The white balls with diameters ranging from 80 to 400 nm are scattered all over the Ge surface. According to XRD and Auger analysis (the results are not presented) only Ge and oxygen atoms are found at the surface and the diamond like Ge

source is the only existing crystalline phase. The shape of particles indicates that before solidification they were molten drops which do not wet the Ge source. Their spherical shapes may be explained by the action of surface tension force, which shrinks the drop when it is in a molten state. It was mentioned earlier that 480 °C is insufficient for melting Ge or GeO<sub>2</sub>. However, it is well known that depending on composition, the off-stoichiometric oxides and nitrides may have sufficiently low melting temperature [14, 15]. The low melting point of spherical compounds in **Figure 2a** may be explained by the formation of suboxide GeO<sub>x</sub> clusters. Analyzing the results of XRD and Auger-spectroscopy it becomes clear that the observed XRD peaks are characterizing the Ge (111) source surface and oxygen is concentrated in balls, consisting of amorphous Ge suboxides which were formed from the molten droplets. It is obvious that at 480 °C the activity of water molecules diluted in hydrazine prevails over nitriding ability of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.



**Figure 2.** Formation of GeO<sub>x</sub> clusters on the Ge source surface annealed in hydrazine containing 3 mol. % H<sub>2</sub>O at 480 °C (a) and at 500 °C (b).

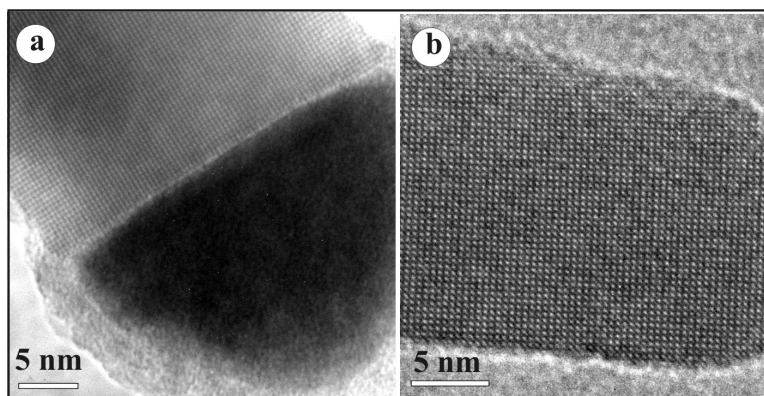
**Figure 2b** presents the SEM image of the Ge source annealed in hydrazine at 500 °C. This temperature is sufficient for nitrogen precursors to react with Ge or GeO forming germanium nitride and its nuclei at the surface of GeO<sub>x</sub> cluster and the nitride nanowires start to grow originating from these ball-shaped clusters. The formation of nitride nuclei may proceed through direct reaction between the solid cluster surface and nitrogen precursors or between these precursors and volatile GeO molecules after their adsorption on the surface of GeO<sub>x</sub> cluster. It is worth noting that hydrogen is one of the end products of hydrazine decomposition. It actively reduces the GeO<sub>x</sub> surface [16] and produces the pure Ge which may be transformed into Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the presence of hydrazine vapor, or may be mixed with GeO<sub>x</sub> forming on the surface of GeO<sub>x</sub> cluster the local Ge droplets. Pure Ge may be produced also due to the phase separation in monoxide which follows the reaction: 2GeO = Ge + GeO<sub>2</sub>.

It is clear that 500 °C is the minimum temperature at which the growth of nanowires starts. At this stage following components exist at the surface of Ge source: GeO<sub>x</sub> ball-shaped clusters with local Ge droplets or local small areas with high Ge content; gaseous GeO and hydrogen molecules; nitrogen precursors (N, NH, NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) which have enough energy to react with all previously listed Ge containing components to form Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

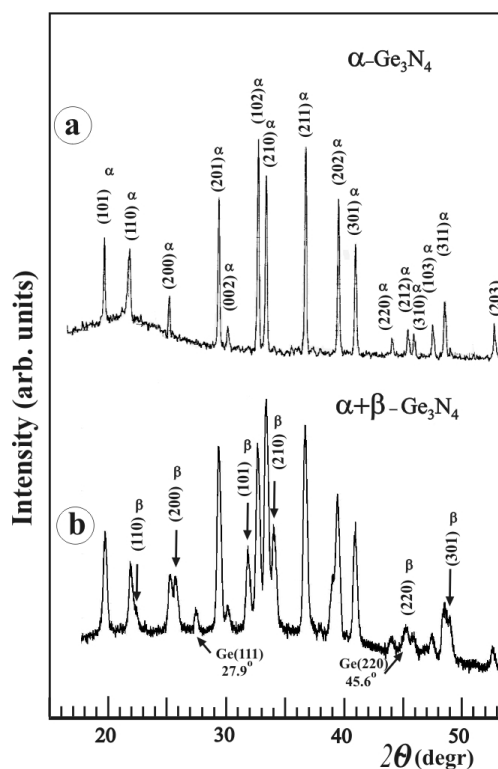
Further investigations reveal that depending on the source temperature the growth of NWs may proceed by two mechanisms. At low temperatures, not exceeding 530 °C the Ge-rich droplets serve as self-catalysts for the well known vapor-liquid-solid (VLS) growth of Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NWs. The droplets are actively adsorbing nitrogen precursors and GeO molecules which are



easily reduced to Ge in the presence of hydrogen, supplying the droplet with Ge. The liquid catalyst droplet is oversaturated with nitrogen which leads to precipitation of a solid  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  and the growth of nanowires. The catalyst droplet at the top of the germanium nitride nanowire and the growth front can be clearly seen in **Figure 3a**. The VLS mechanism needs low energy budget and dominates at temperatures close to 500 °C. The detail of this growth process was considered in [11].



**Figure 3.** HRTEM images of  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  nanowire with a catalyst tip grown by the vapor-liquid-solid mechanism (a);  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  nanobelt grown by the vapor-solid method (b).



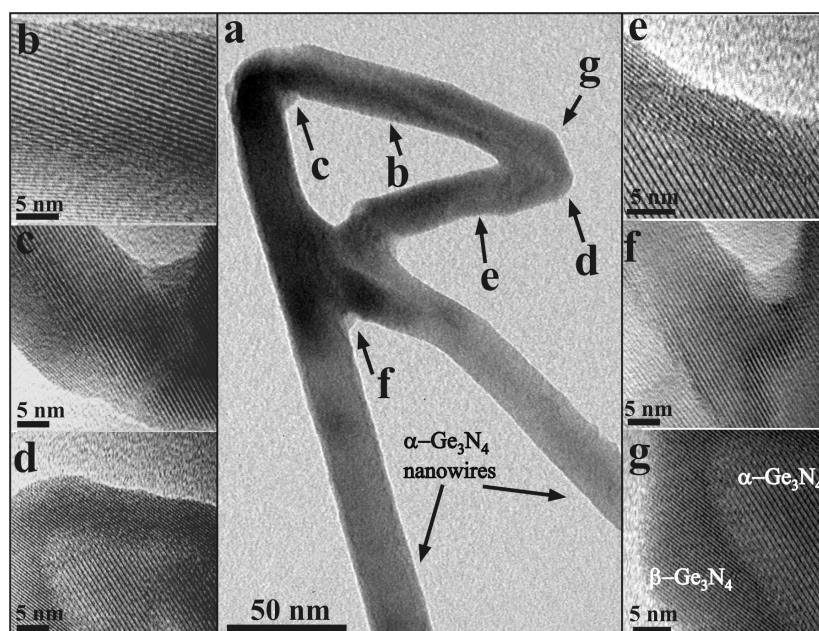
**Figure 4.** XRD patterns of  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  nanowires scrapped-off (a) and attached (b) to the Ge source.

At elevated temperatures exceeding 550 °C the nitride may be easily formed at the surface by direct reaction between gaseous  $\text{GeO}$  molecules and nitrogen precursors leading to the vapor-solid (VS) growth mechanism. However, the grown nanostructures are mostly nanobelts or faceted nanowires as it is shown in **Figure 3b**. The high resolution TEM image of

the VS grown nanobelt proves its single crystal structure (**Figure 3b**). The selected area electron diffraction patterns of nanostructures grown by VLS and VS mechanisms show the presence of only alpha phase germanium nitride. No NWs with the phase other than  $\alpha$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> were observed in several tens of TEM experiments.

A micrometer range layer of NWs were formed at the Ge source surface after several hours of growth. This layer was thick enough to be analyzed by X-Ray diffraction method.

All peaks in the XRD pattern of nanowires scrapped off the substrate were assigned to planes of  $\alpha$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase, as is seen in **Figure 4a**. However, if XRD patterns were taken from NWs which were still attached to the Ge source, then in addition to alpha phase the presence of a small amount of  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase was found together with weak peaks attributed to Ge source underneath. The same situation was observed in [17] for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NWs. The mixture  $\alpha$ - and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was found by XRD, while only  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was detected by TEM investigation. In [17] the authors left this phenomenon without any explanation.



**Figure 5.** TEM image of Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanowire root (**a**); HRTEM images of points marked on (**a**) with arrows and letters (**b-g**).

To shed light on this phenomenon we performed an additional TEM experiments aimed at the analysis of roots from which the NWs stem. **Figure 5** represents one of such roots. It consists of a triangle close loop and two downward directed branches of Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NWs. The loop was initially attached to the GeO<sub>x</sub> cluster. The high resolution (HR) TEM analysis was applied to points marked with arrows and letters from “b” to “g”. The corresponding HRTEM pictures are presented in **Figures 5(b-g)**. As can be seen from this figure, the loop comprises several different phases with clearly defined boundaries. More detailed investigation reveal that  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phases coexist in the loop. An examples in **Figures 5b,d,g** show that the outer phases have the  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> structure while the inner belongs to  $\alpha$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. In contrast to this the downward directed NWs have a single crystal structure of  $\alpha$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. It seems that at the initial stage both  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phases are formed at the surface of GeO<sub>x</sub> cluster. However, the  $\beta$ -phase blocks the one dimensional growth of nanowires and remains on the surface of a cluster, while the  $\alpha$ -phase grows in the form of 1D nanostructure. To our knowledge at present

only two published papers [9, 10] deal with 1D germanium nitride structures. In [10] only  $\alpha$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanowires were obtained, while in another publication [9]  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanostructures were grown. This indicates that the absence of  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NWs in our experiments may be attributed to the growth method, rather than to any structural restrictions.

#### 4. Conclusions

The hydrazine vapor was used for producing Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanowires on the surface of the Ge source in the temperature range of 500 – 580 °C. The growth of nanowires was observed at source temperatures beginning from 500 °C, which is by 300 °C lower than the temperature stated in other publications. At relatively low temperatures up to 530 °C the NWs were growing through the VLS mechanism with Ge-enriched catalyst droplet at the end. At elevated temperatures up to 580 °C the growth was accomplished through the vapor-solid mechanism and Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanobelts were produced. The NWs grown with both methods exhibited the  $\alpha$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> structure. The nucleation of Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was performed on the surface of GeO<sub>x</sub> cluster by the formation of both  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phases. However, the one dimensional vapor-solid growth was observed only for  $\alpha$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase.

#### References

1. Sh. L. Zhang, W. Wang, E. H. Zhang, W. Xiao. Phys. Lett. A. 2010, **374**, 3234.
2. M. Yang, S. J. Wang, Y. P. Feng, G. W. Peng, Y. Y. Sun. J. Appl. Phys. 2007, **102**, 013507.
3. M. Yang, S. J. Wang, G. W. Peng, R. Q. Wu, Y. P. Feng. Appl. Phys. Lett. 2007, **91**, 132906.
4. R. R. Lieten, S. Degroote, M. Kuijk, G. Borghs. Appl. Phys. Lett. 2007, **91**, 222110.
5. M. Yang, S. J. Wang, Y. P. Feng, G. W. Peng, Y. Y. Sun. J. Appl. Phys. 2007, **102**, 013507.
6. K. Maeda, N. Saito, D. Lu, Y. Inoue, K. Domen. J. Phys. Chem. C. 2007, **111**, 4749.
7. G. Amatucci, N. Pereira. US Patent WO/2002/078106, 2002.
8. M. S. Somayazulu, K. Leinenweber, H. Hubert, P. F. mc Millan, G. H. Wolf. In: Science and Technology of High Pressure (Proc. AIRAPT-17). 2000, Hyderabad: Universities Press, 663.
9. Y. H. Gao, Y. Bando, T. Sato. Appl. Phys. Lett. 2001, **79**, 4565.
10. T. Xie, Z. Jiang, G. Wu, X. Fang, G. Li, L. Zhang. J. Cryst. Growth. 2005, **283**, 286.
11. D. Jishiashvili, V. Kapaklis, X. Devaux, C. Politis, E. Kutelia, N. Makhatadze, V. Gobronidze. Z. Shiolashvili. Adv. Sci. Lett. 2009, **2**, 40.
12. D. Dirtu, L. Odochian, A. Pui, I. Humelnicu. Centr. Eur. J. Chem. 2006, **4**, 666.
13. D. Jishiashvili, Z. Shiolashvili, V. Gobronidze, I. Nakhutsrishvili. In: Proc. Int. Symp. & Exhib. Adv. Pack. Mater. 2002, US.
14. G. Xu, Z. Li, J. Baca, J. Wu. Nanoscale Res. Lett. 2010, **5**, 7.
15. S. Noor Mohammad. Nano Lett. 2008, **8**, 1632.
16. Ch. J. Sahle, M. Zschintzsch, Ch. Sternemann, J. von Borany, A. Mücklich, A. Nyrow, N. M. Jeutter, R. Wagner, R. Frahm, M. Tolan. Nanotechn. 2011, **22**, 125709.
17. W. Yang, Zh. Xie, H. Miao, L. Zhang, H. Ji, L. An. J. Am. Chem. Soc. 2005, **88**, 466.

**О ВОЗМОЖНОСТИ И ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОЙ  
РЕАЛИЗАЦИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕДИНИЦЫ ДЛИНЫ ДЛЯ  
ЛИНЕЙНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ В МИКРО- И НАНОДИАПАЗОНЕ**

**А. Г. Данелян<sup>1</sup>, Ю. П. Мачехин<sup>2</sup>, Д. И. Гарибашвили<sup>3</sup>, И. Р. Ломидзе<sup>4</sup>,  
С. А. Мкртычян<sup>1</sup>, В. А. Данелян<sup>1</sup>, С. В. Шоташвили<sup>1</sup>, М. В. Лашаури<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Национальное агенство Грузии по стандартам, техническим регламентам и метрологии  
Институт метрологии  
Тбилиси, Грузия  
adanelyan@mail.ru

<sup>2</sup>Харьковский национальный университет радиоэлектроники  
Харьков, Украина

<sup>3</sup>Грузинский технический университет  
devigar@mail.ru

<sup>4</sup>Университет Грузии  
Тбилиси, Грузия  
lomiltsu@gmail.com

**Принята 10 июля 2011 года**

Повышение точности линейных измерений в нанометровом диапазоне является одной из актуальных проблем нанометрологии, требующей решения целого комплекса задач, включающего в себя нахождение новых методов прецизионных измерений длин и линейных перемещений при измерениях и позиционировании в нанодиапазоне [1]. Указанные проблемы становятся особенно острыми, когда размеры измеряемых объектов, перемещений меньше (часто и существенно меньше) длины волны стабилизированного лазера, которая используется в качестве меры длины в лазерных интерферометрах перемещений (в настоящее время являющихся основным средством линейных измерений в нанотехнологиях). При этом возникают требования высокой разрешающей способности (р.с.) линейных измерений, практически равной по абсолютному значению р.с., реализуемой в эталоне единицы длины. Возникают требования обеспечения линейной шкалы в нанометровом и прилегающем к нему диапазонах, обеспечения стабильности и воспроизводимости результатов измерений. Известны проблемы, связанные с передачей с максимальной точностью размеров единиц длины и других физических величин в нанодиапазон, вопросы прослеживаемости измерений, т.е. связи средств измерений, находящихся у потребителей, работающих в нанодиапазоне, с определениями единиц измерений, которые приняты в Международной системе СИ (для обеспечения единства измерений). Вопросы единства измерений являются актуальными при современной

международной глобализации науки и экономики, чтобы измерения, выполненные в Тбилиси, воспроизводились (при идентичных условиях) с такой же точностью и в Батуми, и в Нью-Йорке, и в Брауншвейге, и в Париже, и в Лондоне и т.д. Чтобы можно было бы осуществлять взаимный обмен технологиями и результатами измерений.

Нанометрология линейных измерений присутствует в неявном виде в подавляющем большинстве методов и средств обеспечения единства измерений физико-химических параметров и свойств объектов нанотехнологий, таких, как механические, оптические, электрические, магнитные, акустические и т.д. Во многих случаях необходимо осуществлять прецизионное пространственное позиционирование зонда измерительного устройства в место требуемого съема измерительной информации. При этом диапазон линейного сканирования по каждой координате может простирается от нескольких нанометров до сотен микрометров (и возможно даже до миллиметров), а требуемые точность и разрешающая способность могут составлять в ряде случаев сотые (а иногда уже и тысячные) доли нанометра. Этим всем объясняется, что прецизионные линейные измерения в нанодиапазоне приобретают особую важность.

Известно, что максимальная точность измерений в любом виде измерений определяется в первую очередь определением принятой единицы измерений, методом практической реализации этого определения в эталоне данной единицы измерения, и далее на разных стандартизированных уровнях точности измерений и диапазонах измерений методами передачи размера единицы, воспроизводимой эталоном, к стоящим иерархически на более низких уровнях образцовым и рабочим средствам измерений в разных диапазонах (и поддиапазонах) измерений данной физической величины.

Существующие до 1983 года определения единицы длины – метра – были основаны на использовании в качестве меры длины – длины волны стабилизированного по частоте источника оптического излучения. При этом для прецизионного воспроизведения или измерения длин применялись методы интерферометрии перемещений. С 1927 года в качестве меры длины была принята длина волны красной линии кадмия. А в 1960 году на 11-ой Генеральной конференции по мерам и весам (ГКМВ) в качестве эталонной длины волны для линейных измерений при воспроизведении единицы длины – метра – была принята длина волны изотопа криптона  $^{86}\text{Kr}$ , соответствующая переходу между уровнями  $2p_{10}$  и  $5d_5$ . Эта оранжевая спектральная линия излучения  $^{86}\text{Kr}$  была существенно более стабильной и узкой по сравнению с красной линией кадмия. Это позволило практически на 2 порядка повысить точность воспроизведения метра (абсолютная погрешность воспроизведения метра была уменьшена до  $10^{-8}$  м).

Успехи квантовой электроники и радиоспектроскопии позволили в 1967 году на 13-ой ГКМВ принять новое определение единицы времени – секунды: «Секунда – 9192631770 периодов излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома  $^{133}\text{Cs}$ ».

Эти два обстоятельства дали основание метрологам для следующих рассуждений: одно и то же физическое явление – спектральная линия – положено в основу для воспроизведения двух основных единиц – длины и времени. Нельзя ли в таком случае найти такую спектральную линию и методы, которые позволили бы одновременно воспроизводить единицы и длины и времени? По существу, была поднята проблема единства измерений длины и времени. Напомним, что нестабильность частоты



излучения спектральной линии  $^{133}\text{Cs}$  (9.192 ГГц – радиодиапазон) в 1967 году была порядка  $10^{-10}$ , а нестабильность частоты вышеуказанного излучения оптического диапазона  $^{86}\text{Kr}$  была порядка  $10^{-8}$ . Поэтому решение этой проблемы виделось в нахождении источника оптического излучения со стабильностью частоты (длины волны) излучения по крайней мере не хуже, чем стабильность частоты  $^{133}\text{Cs}$ .

Создание первых стабилизированных по частоте лазеров (например, стабилизированных по поглощению в метане, йоде, или другим молекулярным или атомным реперам), позволило в середине 60-х – начале 70-х годов применить такие лазеры в качестве источников излучения в интерферометрах перемещений, положив начало лазерной интерферометрии перемещений (ЛИП). Развитие методов ЛИП позволило уже в конце 80-х годов довести (уменьшить) среднее квадратичное отклонение воспроизведения единицы длины до  $2.5 \cdot 10^{-11}$  и при этом неисключенной систематической погрешности порядка  $10^{-9}$ .

Отметим, что в области прецизионных линейных измерений, вскоре после появления лазеров, наметилась и другая тенденция, которая оказалась связанной с проблемой единства измерений длины и времени. «Возмутителем спокойствия» в этом направлении стал один из «отцов» квантовой электроники Ч. Таунс, который в 1961 году изложил (см. [2]) свои взгляды и рекомендации следующим образом. «Методами квантовой электроники, по-видимому, возможно осуществить умножение частоты от радиодиапазона до видимой и ультрафиолетовой части спектра. Следует напомнить, что физики еще никогда не производили непосредственного измерения частоты видимого или инфракрасного излучений. Вместо этого они измеряют длину волны и затем вычисляют частоту, зная скорость света с точностью до  $10^{-6}$ . Умножение частоты вплоть до частот видимого излучения позволит непосредственно измерить эти частоты и выразить их в единицах времени. Сейчас наш эталон длины определен через длину волны видимого света. Следовательно, измерение его частоты позволит сразу определить скорость света с той же точностью, с которой определена длина.

Если частоты оптического диапазона будут измерены с точностью, лучшей, чем  $10^{-8}$ , т.е. с точностью, с которой в настоящее время определена длина, то длина и время будут связаны настолько тесно через скорость света, что отдельные эталоны длины и времени окажутся, по-видимому, нецелесообразными. *За основную единицу можно было бы принять время, которое может быть измерено и определено более точно, а единицей длины считать величину, которая получается умножением некоторого интервала времени на скорость света».*

Следуя этим рекомендациям, в Национальном бюро стандартов США (сегодня Национальный институт стандартов и технологий США – NIST, Боулдер, США), в Дивизионе времени и частоты группа под руководством К. Ивенсона (K. Evenson) в 1972 году завершила эксперимент по созданию первого в мире радиооптического моста, умножением радиочастоты 9.192 ГГц сигналов первичного цезиевого стандарта частоты до оптической частоты (ближнего ИК диапазона) 88.376 ТГц. Эта частота соответствовала одной из линий излучения (с длиной волны 3.39 мкм), стабилизированного по метану He–Ne лазера [3]. В этом тонком и сложном эксперименте, требующем очень высокого искусства и интуиции экспериментаторов, впервые в истории была измерена частота спектральной линии монохроматического оптического излучения, при этом с точностью до  $10^{-10}$ . В этом же эксперименте была измерена длина волны этой же линии He–Ne лазера



сравнением на эталонном метре с длиной волны  $^{86}\text{Kr}$  (эталонного источника) с погрешностью до  $3 \cdot 10^{-9}$ .

После подробного анализа результатов и условий проведения этих экспериментов и дискуссий в течение 11 лет в комитетах и организациях Международного бюро мер и весов (МБМВ), в 1983 году на 17-ой ГКМВ было решено принять значение фундаментальной физической константы – скорости света в вакууме  $c$  абсолютной постоянной  $c = 299792458$  м/с (без погрешности). Это значение представляло собой округленное значение результатов измерений, проведенных в нескольких разных метрологических центрах. Этой же резoluцией было принято новое определение единицы длины, действующее и сегодня: «Метр есть расстояние, которое проходит свет в вакууме за время  $1/c = 1/299792458$  секунды». Согласно этому определению, единицу длины следует воспроизводить не методами лазерной интерферометрии перемещений, а путем измерения (или воспроизведения) интервала времени прохождения светом измеряемого пространственного интервала, как это рекомендовал Ч. Таунс.

Принятое определение метра является фундаментальным определением единицы физической величины. Оно базируется на установленном и неизменном значении скорости света. Более простого и универсального определения единицы длины, как через скорость электромагнитной волны и времени ее прохождения, предложить уже невозможно. Однако, в данном определении не конкретизируется, каким образом все-таки технически реализуется эта величина. В то же время известно, что в метрологии недостаточно одного определения единиц измерений. Необходимо показать еще и методы их воспроизведения, т.е. как ими пользоваться на практике. Другими словами, если единица физической величины имеет определение, то требуется описание метода и условий ее воспроизведения в эталоне единицы данной физической величины. Определение единицы должно содержать описание процесса измерения, с помощью которого устанавливается единица (в нашем случае единица длины). Такой подход давно принят в практике МБМВ. Но в случае единицы длины в 1983 году было сделано исключение. Новое определение метра исходя из выражения  $L = c\Delta t$  требует воспроизведение временного интервала порядка  $\Delta t = 3.335640951948 \cdot 10^{-9}$  секунды с неопределенностью порядка  $10^{-19} - 10^{-20}$  секунды (чтобы это воспроизведение оказалось сравнимым по точности и разрешающей способности с возможностями лучших известных интерференционных методов, применяемых для измерений длин). При этом неопределенность воспроизведения единицы длины – метра – будет порядка  $10^{-11}$  м. Но воспроизведение (измерение) таких *коротких временных интервалов с такой точностью* ( $10^{-19} - 10^{-20}$  с) до настоящего времени оказалось очень проблематичным. Эти сложности определили ситуацию, что с 1983 года практической реализации этого (прямого) определения единицы длины так и не было.

Поэтому уже на 17-ой ГКМВ было рекомендовано для воспроизведения единицы длины использовать эталонные длины волн нескольких стабилизированных по частоте лазеров (стандартов оптических частот), регламентированных новым определением метра. Другими словами, несмотря на принятое определение единицы длины, 17-ая ГКМВ рекомендовала *воспроизводить размер единицы длины* не по измерению интервала времени прохождения светом воспроизводимого пространственного интервала, а косвенно – по счету длин волн стабилизированного по частоте лазера (длина волны которого известна с высокой точностью). Это относится и к прецизионным линейным

измерениям. Но такой подход автоматически возвращает к применению методов ЛИП. Поэтому во всех ведущих метрологических центрах, даже обладающих самыми современными технологиями и хорошими финансовыми возможностями, единицу длины воспроизводят на базе эталонных длин волн стабилизированных лазеров (регламентированных новым определением метра), используя современные интерференционные измерительные системы. В свою очередь и интерференционные методы ограничены возможностями фотометрии (которые при сверхпрецизионных линейных измерениях не обеспечивают четкую фиксацию сотых долей полосы интерференционной картины). По-видимому этим объясняется то, что *ожидаемая* минимальная неопределенность измерения длины (даже при применении частотно-стабилизированных лазеров и самых современных интерференционных систем) ограничена значением порядка  $10^{-11}$  м.

До последнего времени не было реальных предложений, которые позволили бы с требуемой точностью практически реализовать прямое определение метра (по измерениям интервалов времени). Об этом свидетельствует, например, публикация [4], автор которой считает вообще ошибочным принятие этого определения единицы длины. С другой стороны, в некоторых публикациях (например, в [5]) отмечается, что по-видимому достигнут предел повышения точности измерения длин методами ЛИП. Возможно, эти рассуждения (в [4], [5] и других источниках) не имели бы принципиального значения, если бы развитие науки и техники не требовало бы повышения точности линейных измерений. И это, в первую очередь, для линейных измерений в нанотехнологиях.

После 1983 года, благодаря выдающимся успехам лазерной спектроскопии высокой разрешающей способности, были разработаны уникальные методы лазерного охлаждения, а также захвата одиночных атомов или ионов в ловушки. В 1997 году за эти исследования и разработки была присуждена Нобелевская премия. Основываясь на этих методах было достигнуто охлаждение сначала до температур порядка 0.0002 К, а через несколько лет и до  $10^{-7}$  К. На базе охлажденных и заключенных в ловушки одиночных ионов или атомов были созданы стабилизированные по частоте лазеры, которые стали стандартами прецизионных оптических частот (СОЧ). Перечень таких современных стандартов оптических частот, с характеристиками стабильности частоты излучения и длины волны в вакууме, приведен на web-странице МБМВ [www.bipm.org/en/publications/mep.html](http://www.bipm.org/en/publications/mep.html). Этот список по мере новых достижений в этой области постоянно дополняется. Отметим, что характеристики стабильности частоты такого типа СОЧ стали весьма близкими к характеристикам стабильности цезиевого эталона частоты (нестабильность частоты которого в настоящее время определяется значением порядка  $5 \cdot 10^{-16} \tau^{-1/2}$ ). Например, в NIST-е создан СОЧ на основе охлажденного одиночного иона ртути  $^{199}\text{Hg}^+$  (частота излучения  $\nu = 1.064 \cdot 10^{15}$  Гц, длина волны  $\lambda = 282$  нм), имеющего кратковременную нестабильность частоты порядка  $1 \cdot 10^{-15} \tau^{-1/2}$  и долговременную нестабильность частоты порядка  $3 \cdot 10^{-15}$  год $^{-1}$  [6]. В центре эталонов Германии (PTB) создан СОЧ на основе охлажденного одиночного атома кальция  $^{40}\text{Ca}$  (частота излучения  $\nu = 455.986 \cdot 10^{12}$  Гц, длина волны  $\lambda = 657$  нм), имеющий кратковременную нестабильность частоты порядка  $4 \cdot 10^{-15} \tau^{-1/2}$  и долговременную нестабильность частоты  $\sim 8 \cdot 10^{-14}$  год $^{-1}$ . Сказанное дополним информацией из интернета, что в известной объединенной лаборатории Боулдерского университета JILA и NIST группой Jun Ye создан и находится в процессе

исследований лазер на основе глубокоохлажденных (до температуры 200 нК) и задержанных в ловушку одиночных атомов стронция  $^{87}\text{Sr}$ . Предварительные его исследования показали, что такой лазер обладает рекордной стабильностью (порядка  $2 \cdot 10^{-17} - 3 \cdot 10^{-17}$ ), превосходящую характеристики цезиевого эталона NIST. Сейчас ведутся исследования по созданию на основе такого лазера атомных оптических часов следующего поколения.

Отметим также, что одновременно с этими достижениями по созданию указанных выше лазеров (СОЧ), велись очень интенсивные исследования, связанные с фемтосекундными (фс) лазерами и с включением на выходе такого лазера нелинейных «дырчатых» световодов. Эти исследования привели к созданию синтезаторов спектров оптических частот – оптических «гребенок» (comb), синхронизированных от первичного эталона частоты. При помощи указанных «гребенок» оказалось возможным измерить абсолютные частоты стабилизированных лазеров с точностью до 15-го знака [7]. За эти исследования J. Hall и T. Hänsch в 2005 году были удостоены Нобелевской премии.

Исходя из приведенной информации, понятно, что значение длины волны излучения в вакууме каждого из этих СОЧ можно определить с точностью до 15 знака (и, возможно, уже даже до 17 знака). Однако, как показала практика, методы ЛИП с применением даже таких лазеров (длина волны которых известна с точностью до 15 знака) до настоящего времени не позволили достичь точности линейных измерений, лучше, чем  $10^{-11}$  м, т.е. точность определения длины волны практически не может быть реализована для повышения точности воспроизведения единицы длины. Точность линейных измерений, достигнутая методами ЛИП, хуже ожидаемой (на 4 порядка!!!). Представляется, что становится все более актуальной необходимость разработки метода практической реализации прямого определения единицы длины (по измерению интервала времени прохождения светом пространственного интервала), поскольку время (и частота) является величиной, которая измеряется с наивысшей точностью.

В то же время, развитие нанотехнологий (в первую очередь наноэлектроники) уже требует на практике повышения р.с. линейных измерений в некоторых производственных процессах. Так, в работе [8], говоря о метрологии в нанодиапазоне, говорится о планируемых (по годам) достижениях точностей линейных измерений, требуемых для развития производства электронных компонентов. Эта информация в [9] приведена из Международной дорожной карты для полупроводниковой промышленности ITRS [9, 10]. Согласно [9], к 2010 году планировалось работать с технологическими узлами с критическими размерами порядка 50 нм и требовалось достижение разрешающей способности (р.с.) измерений порядка 0.0024 нм. А к 2018 году планируется работать уже с технологическими узлами имеющими критические размеры порядка 7 нм [10]. Соответственно, р.с. таких измерений должна быть лучше, чем 0.001 нм.

Такое положение с линейными измерениями для нанодиапазона и планами развития производства определяет активность исследований метрологов по повышению точности и разрешающей способности линейных измерений для нанотехнологий, по разработке новых методов измерений, которые требуются сегодня и в ближайшем будущем.

Одним из направлений таких исследований (которое мы условно назовем «фазовым») является усовершенствование методов лазерной интерферометрии – фазометрии. На основе этих методов создан эталонный интерферометрический

компаратор в Российском научно-исследовательском Центре исследований свойств поверхности и вакуума – НИЦПВ (руководитель П. А. Тодуа). Этот лазерный интерферометрический измеритель перемещений представляет собой систему измерения разности фаз между оптическими сигналами (излучения стабилизированного лазера), распространяющимися в опорном и измерительном каналах интерферометра. Исследования и проблемы этой системы описаны в [11]. Сообщается, что разрешающая способность (р.с.) измерений, достигнутая в данном эталоне, порядка 0.1 нм. Представляется, что р.с. такой системы можно было бы повысить, если создать на ее базе компенсационную фазоизмерительную схему. В такой системе для автоматической компенсации изменений фазового сдвига излучения стабилизированного по частоте лазера (при перемещениях в процессе измерений отражателя интерферометра) можно использовать регулируемый волоконно-оптический фазовращатель предложенный и исследованный авторами настоящей работы [12, 13]. А в качестве фазового нуля-органа можно применить фазо-частотный компаратор, описанный в [14-16], также предложенный авторами данной работы. Но это предложение требует проверки на практике (в соответствующих условиях). По нашей предварительной оценке, с применением предложенных нами устройств в таком ЛИП возможно достижение разрешающей способности порядка 1 – 6 пикометров (при линейных измерениях до 1 см).

Другое направление указанных исследований связано с использованием перестраиваемого интерферометра Фабри–Перо (ИФП), который вводится дополнительно в схему лазерного интерферометра перемещений (ЛИП). Источником эталонного оптического излучения в этой схеме ЛИП должен быть стабилизированный по частоте лазер (например, He–Ne–J<sub>2</sub> лазер). В схему такого ЛИП вводится также и дополнительный плавно перестраиваемый по частоте лазер (например, полупроводниковый лазер), излучение которого вводится в резонатор указанного ИФП. ИФП представляет собой высокочувствительный узкополосный частотный фильтр оптического диапазона, пропускающий через свой перестраиваемый резонатор только определенные частоты оптического излучения (соответствующие механической настройке резонатора ИФП). Подвижный отражатель резонатора ИФП механически связан с отражателем (зондом), перемещаемым в измерительном канале ЛИП. Перестройка резонатора ИФП в такой измерительной системе осуществляется в процессе измерения при наведении отражателя (зонда) измерительного канала ЛИП на начало и конец измеряемого объекта, синхронно с перемещением этого зонда. При этом производится также и перестройка частоты излучения дополнительного лазера до достижения резонансной частоты в ИФП. Такого типа система была создана в Институте научного приборостроения (Брно, Чешская Республика) [17]. В данной измерительной системе для измерений частоты лазерного излучения перестраиваемого лазера (в процессе перестройки резонатора ИФП) применено оптическое гетеродинирование. Частота излучения перестраиваемого лазера измеряется по биениям, получаемым в результате смешивания излучения перестраиваемого лазера на выходе ИФП с излучением частотно-стабилизированного лазера ЛИП. По двум частотам, соответствующим положениям отражателя (зонда) ЛИП при наведении на начальную и конечную точки измеряемого объекта, и зная характеристики резонатора ИФП, определяется искомое значение перемещения. Как сообщается в [17], при измерении перемещений на 400 нм, неопределенность измерений составила 0.05 нм.

Отметим, что исследования по применению ИФП в схеме ЛИП проводятся и в NIST (Dr. John R. Lawall) [18]. Но, дополнительно, в схеме должен быть использован синтезатор спектра оптических частот на фемтосекундном (фс) лазере. Насколько нам известно (из кратких аннотаций из интернета), в NIST-е ожидают этим методом достичь р.с. измерений линейных перемещений порядка 1 пикометр = 0.001 нм в диапазоне перемещений 0 – 50 мм. Аналогичная с [18] система с ИФП и синтезатором оптического линейчатого спектра на фс-лазере исследуется и в японском центре стандартов и технологий AIST [19].

Третье направление (которое мы условно назовем «частотно-временным»), предложено нами [20]. На наш взгляд, это направление представляет собой возможность практической реализации прямого определения единицы длины (которое можно реализовать хотя бы в нанодиапазоне), которое до настоящего времени не было реализовано. Для обоснования и оценки, насколько рационален и отвечает современным тенденциям наш подход, целесообразно привести выдержку из Нобелевской лекции по физике 2005 года Дж. Л. Холла [21], одного из самых авторитетных специалистов в области измерений времени и частоты, который получил Нобелевскую премию за достижения именно в этой области (за «скачок точности измерений на несколько порядков»!): *«Время представляет собой величину, которую мы можем измерить с наибольшей точностью»*!; поэтому оно всегда привлекало определенный класс посвященных исследователей. Однако теперь различные датчики и управляющие микропроцессоры переводят регистрацию многих физических параметров в измерения частоты, что добавляет огромное число ученых из других областей, желающих добраться в своих измерениях до мельчайших деталей».

Учитывая, что время наиболее точно измеряемая величина, J. Hall подчеркивает целесообразность применения методов измерений времени и частоты для других областей измерений.

Принятое в 1983 году определение единицы длины отвечает этой тенденции. Предложенное нами направление по повышению точности и разрешающей способности линейных измерений в нанодиапазоне также отвечает этой тенденции (с использованием при этом принятой фундаментальной физической константы – скорости света).

В работе [1] рассматривались возможные факторы, ограничивающие точности методов ЛИП. Были указаны некоторые неустраняемые факторы, которые могут внести погрешности для таких измерений. В первую очередь – факторы, связанные с фотоприемником, который в системах ЛИП является фазовым детектором. При разных уровнях сигналов в этих детекторах происходит нелинейное искажение измеряемого фазового сдвига, что вносит большую погрешность в результат линейных измерений. В [1] отмечалось, что через фотоприемник без искажений может передаваться только частота и говорилось о целесообразности частотного метода измерений линейных наноразмеров, чтобы информационным параметром, поступающим на фотоприемник, была бы частота. Была приведена условная упрощенная структурная схема устройства, реализующего этот частотный метод на основе полностью оптического генератора импульсов света, построенного на замкнутой регулируемой оптической задержке (ОЗ), а также с применением прерывателя света светом. Эта схема показана на **Рисунке 1** [1, 20].

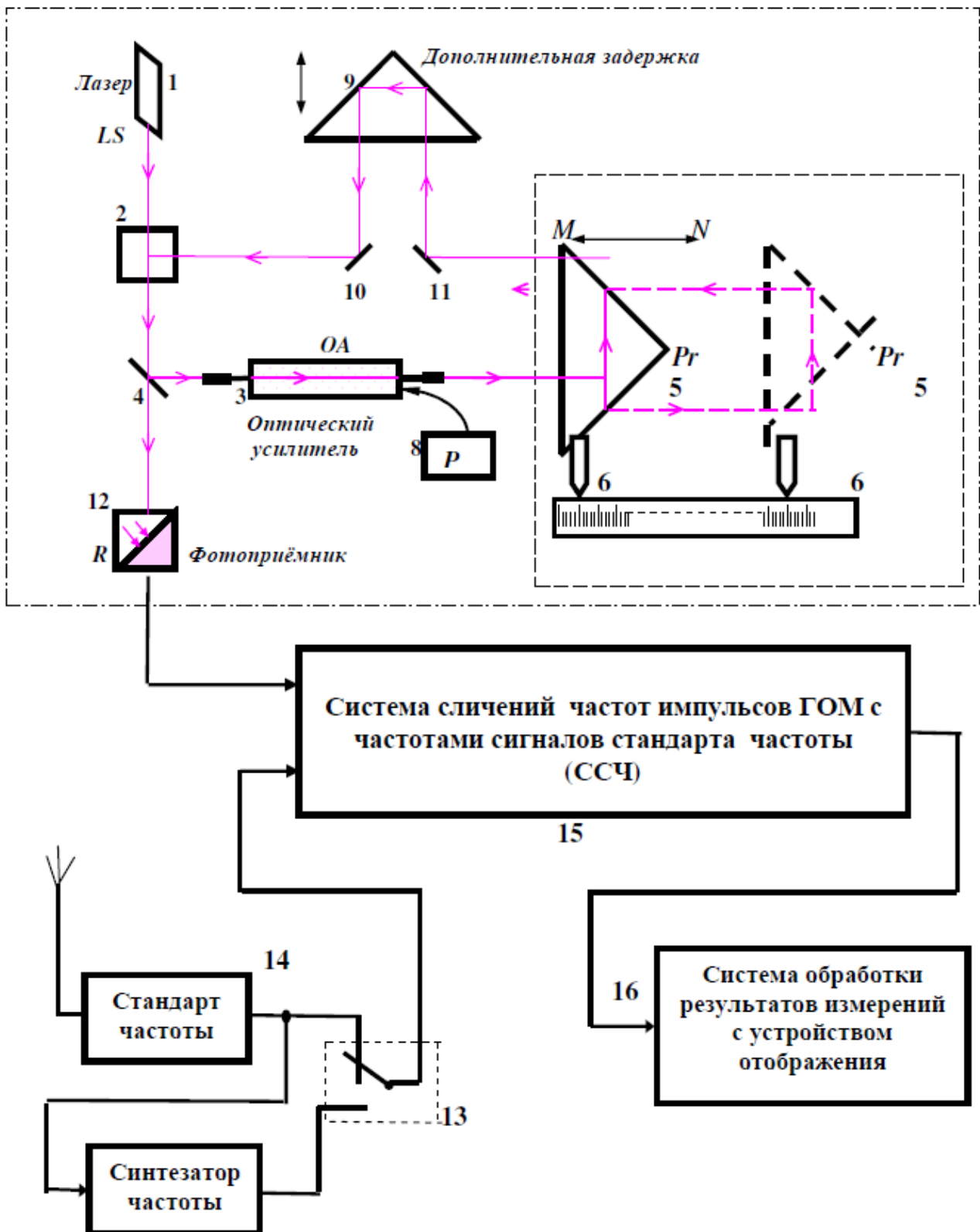


Рисунок 1.

На этой схеме измерительный канал представляет собой генератор прямоугольных импульсов света, построенный на основе замкнутой регулируемой оптической задержки (ОЗ). Точнее – это генератор-формирователь оптического меандра (ГОМ). При включении



генератора, излучение лазера **1**, пройдя прерыватель света светом **2**, разделяется на светоделителе **4** на два луча. Один из выходных лучей этого светоделителя пройдя через компенсатор потерь лазерного излучения **3** (оптический усилитель), направляется на подвижный отражатель **5**, от которого отраженный луч света попадает на управляющий вход прерывателя света светом **2**, таким образом полностью заполняя лазерным излучением контур ОЗ. С момента поступления луча света на вход прерывателя **2** прерывается прохождение через прерыватель света **2** излучения, поступающего от лазера **1**. Но контур замкнутой ОЗ в этот момент полностью «заполнен» светом (лазерным излучением), который со скоростью света «вытекает» из замкнутой задержки, поддерживая отсутствие лазерного излучения на выходе прерывателя светом света **2**. Это будет продолжаться до тех пор, пока все излучение из замкнутой задержки не поступит на управляющий вход прерывателя света светом **2**, т.е. до момента, когда на управляющем входе прерывателя света светом лазерного излучения уже нет. С этого момента излучение лазера **1** вновь начинает заполнять замкнутый контур ОЗ. Это заполнение вновь прекращается, когда распространяющееся через контур ОЗ излучение, достигнув управляющего входа прерывателя света светом **2**, прервет прохождение излучения лазера **1** через прерыватель света **2** и т.д. В итоге описанная система непрерывно генерирует (формирует) импульсы света, длительность которых равна паузе между соседними импульсами. Другими словами, эта схема должна формировать (генерировать) импульсы света с длительностью  $T_i = L/c$  и паузой между соседними импульсами  $T_p$ , также равной  $T_p = L/c$ , где  $L$  – оптическая длина контура ОЗ, т.е. в описанной системе генерируется оптический меандр, временные характеристики которого однозначно определяются размерами замкнутого контура ОЗ. Приведенное ниже выражение (1) отражает однозначную связь между длительностью генерируемого импульса света  $T_i$ , частотой повторения этих импульсов  $f$  и расстоянием  $L$ , которое проходит плоская электромагнитная волна в рабочем плече ГОМ

$$f = \frac{1}{2T_i} = \frac{c}{2L}. \quad (1)$$

При дальнейшем рассмотрении учтем, что оптическая длина  $L$  и геометрическая длина  $l$  связаны соотношением  $L = nl$ , где  $n$  – показатель преломления.

Если призма  $Pr$  (отражатель **5**) жестко связана с устройством наведения на измеряемый объект (УНИО) **6** (например, с микроскопом или зондом), положения которого, определяющие начальную и конечную точки воспроизводимого (или измеряемого) пространственного интервала, определяют также и изменения интервала времени, проходимого светом, эта система может быть использована для измерений длин. При изменении положения призмы  $Pr$ , воспроизводимая (или измеряемая) длина  $\Delta l$  может быть определена по изменению частоты генерируемых импульсов. Используя выражение (1), легко показать, что искомое значение длины  $\Delta l$  (значение расстояния между двумя положениями призмы  $Pr$ , при наведении устройства наведения **6** на точки, ограничивающие измеряемый объект **7**) определяется выражением:

$$\Delta l = \frac{c}{4n}(T_2 - T_1) = \frac{c}{4n} \left( \frac{1}{f_2} - \frac{1}{f_1} \right) = \frac{c(f_1 - f_2)}{4n f_1 f_2}, \quad (2)$$

а интервал времени  $\Delta t$ , в течение которого свет проходит между этими точками, равен

$$\Delta t = \frac{1}{4n}(T_2 - T_1) = \frac{1}{4n} \left( \frac{1}{f_2} - \frac{1}{f_1} \right) = \frac{f_1 - f_2}{4n f_1 f_2}, \quad (3)$$

где  $f_1$  и  $f_2$  – значения частот импульсов, генерируемых в ГОМ, соответствующие начальному и конечному положению призмы **Pr**,  $T_1$  и  $T_2$  – периоды повторения этих импульсов, а  $n$  – значение показателя преломления среды в которой перемещается призма **Pr** (перемещения отражателя **5** желательно проводить в вакууме).

Как следует из сказанного, изменение длины контура замкнутой задержки (или изменение интервала времени прохождения светом ее замкнутого контура) можно измерять по изменениям частоты повторения импульсов, генерируемых в такой системе, т.е. частота становится величиной, связывающей длину контура ОЗ и время задержки. Эту частоту можно сличать с частотами сигналов эталона частоты.

На базе этой схемы нами была сделана оценка разрешающей способности (р.с.) измерений, которую можно достичь в данной системе (с учетом при этом характеристик серийно выпускаемых компараторов частот, которые могут быть применены при этих измерениях). Значение этой р.с. оказалось порядка 0.0003 нм, т.е. значительно лучше, чем для известных методов ЛИП.

Обратим внимание еще и на следующее. Важной задачей нанометрологии является передача в нанодиапазон размеров единиц измерений физических величин, принятых в системе СИ по их определению или воспроизводимых действующими первичными эталонами. В работах [8, 22] поднимается вопрос о прослеживаемости измерений, т.е. о связи средств измерений, находящихся у потребителей, с определениями единиц измерений, которые приняты в Международной системе СИ. Эта связь организуется путем иерархической передачи вниз размеров единиц от первичных эталонов через неразрывную цепь сравнений, когда каждый уровень передачи имеет неопределенность, возрастающую по мере удаления от вершины этой иерархии.

Отметим, что предложенный нами частотный метод должен обеспечить одноступенчатую передачу размера эталонной частоты от первичного эталона времени и частоты до рабочих средств измерений, без потерь точности на промежуточных ступенях (передавая эталонную частоту через радиоканалы). В работе [23] нами были показаны преимущества нашего метода в отношении вопроса прослеживаемости.

При исследованиях и анализе возможности практической реализации предложенного нами частотного метода и устройства возникла необходимость решения некоторых технических проблем. Например, решение практической реализации схемы прерывателя света светом, который включен в контур замкнутой ОЗ. В [20] и некоторых наших других публикациях такой прерыватель предлагалось выполнить с использованием эффекта оптического поляризационного гашения. С учетом такого решения схемы прерывателя света светом и других технических решений, ниже предлагается определенная предварительная модернизация описанного выше устройства, реализующего описанный частотный метод измерений, которая может позволить упростить конструкцию, сохранив его точностные характеристики.

Обратимся к **рисунку 1** и вспомним приведенное выше выражение (2). Если со сканирующим или другого типа микроскопом (или любым другим устройством наведения на измеряемый объект – УНИО) жестко связать подвижный элемент контура ОЗ (угловокый отражатель **5** на **рисунке 1** или отражающее зеркало), при перемещении

которого изменяется длина контура ОЗ, то при перемещении этого элемента будет изменяться и частота генерируемых импульсов света. По изменениям частоты импульсов при установке УННО на начальную и конечную точки измеряемого объекта можно определить измеряемое перемещение устройства УННО  $\Delta l$ , связанное с размером объекта. Напомним, что если  $f_1$  – частота импульсов света ГОМ, соответствующая установке УННО на начальную точку измеряемого объекта, а  $f_2$  – частота импульсов света при установке УННО на конечную точку, и если считать, что изменение частоты импульсов  $\Delta f = f_2 - f_1$ , то в этом случае изменение длины контура ОЗ (т.е. измеряемое перемещение УННО)  $\Delta l$  определяется из выражения (2), которое перепишем в виде:

$$\Delta l = \frac{c}{4n} \left( \frac{1}{f_2} - \frac{1}{f_1} \right) = \frac{c(-\Delta f)}{4nf_1(f_1 + \Delta f)} = \frac{c}{4n} \frac{(-\Delta f / f_1)}{f_1(1 - (-\Delta f / f_1))}, \quad (4)$$

где  $c$  – значение скорости света в вакууме,  $n$  – показатель преломления изменяемого участка контура ОЗ, через который распространяется лазерное излучение в контуре.

Если для определенности считать, что при наведении УННО на конечную точку измеряемого объекта длина контура ОЗ увеличивается, в этом случае частота  $f_2 < f_1$ , и значение  $\Delta f < 0$  (отрицательно).

Пусть при наведении УННО на начальную точку измеряемого объекта имеется возможность (регулировкой длины ОЗ) установить частоту  $f_1$  импульсов света ГОМ, равную одной из принятых стандартных эталонных частот  $f_{st}$  (например,  $f_{st} = 5$  или 10 МГц). Указанную регулировку (подстройку) длины ОЗ можно осуществить, например, перемещением призмы **9** дополнительной задержки, показанной на **рисунке 1**. В этом случае для измерений небольших изменений частоты  $\Delta f$  относительно  $f_{st}$  можно использовать компараторы частоты, применяемые для прецизионных частотных измерений. Применение этих компараторов целесообразно при измерении наноразмеров. В [23] были приведены некоторые основные характеристики частотного компаратора типа VCH-314 ([www.vremya-ch/html\\_rus/product/314htm](http://www.vremya-ch/html_rus/product/314htm)): верхний предел измерения относительной разности частот  $\Delta f / f_{st}$  (при значениях  $f_{st} = 5$  или 10 МГц) определяется значением  $1 \cdot 10^{-6}$ . В двухканальном режиме измерений погрешность составляет  $10^{-14} - 10^{-16}$  (в зависимости от времени измерений). Если в частотном измерителе наноразмеров установить значение частоты  $f_1 = f_{st} = 5$  МГц, измеряемые компаратором VCH-314, относительные изменения частоты должны позволить определить изменения длины ОЗ  $\Delta l$  в пределах от 0.0003 до 15 мкм, т.е. может быть охвачен почти весь нанодиапазон. И это возможно с разрешающей способностью порядка 0.3 – 0.5 пикометра. А в случае определенной доработки компаратора (например, как это предложено в [18]), верхний предел измерения наноразмеров этим методом можно довести до 150 мкм. Представляется целесообразным в случае применения компаратора выражение (4) переписать в виде:

$$\Delta l = \frac{c}{4n} \frac{\Delta f / f_{st}}{f_1(1 - \Delta f / f_{st})}. \quad (5)$$

Одной из технических проблем, связанных с практической реализацией описанного в [1] частотного метода измерения наноразмеров, является требуемая регулировка длины контура ОЗ при приведении частоты  $f_1$  импульсов света ГОМ (соответствующей начальной точке измеряемого объекта) к стандартной частоте  $f_{st}$

эталона частоты. Для этого в [20] предлагалось в контур ОЗ ввести дополнительную регулирующую оптическую задержку. Разумеется, эта дополнительная оптико-механическая система существенно усложняет конструкцию и возможности частотного измерителя.

В настоящей работе нами предлагается в контур ОЗ дополнительную регулирующую оптическую задержку не вводить. А при наведении УНИО на начальную точку измеряемого объекта для приведения частоты  $f_1$  генерируемых импульсов света ГОМ к стандартной частоте  $f_{st}$  использовать возможности гетеродинирования. При этом длина контура ОЗ может быть установлена в определенных пределах оптимальной и без жестких требований к ее величине.

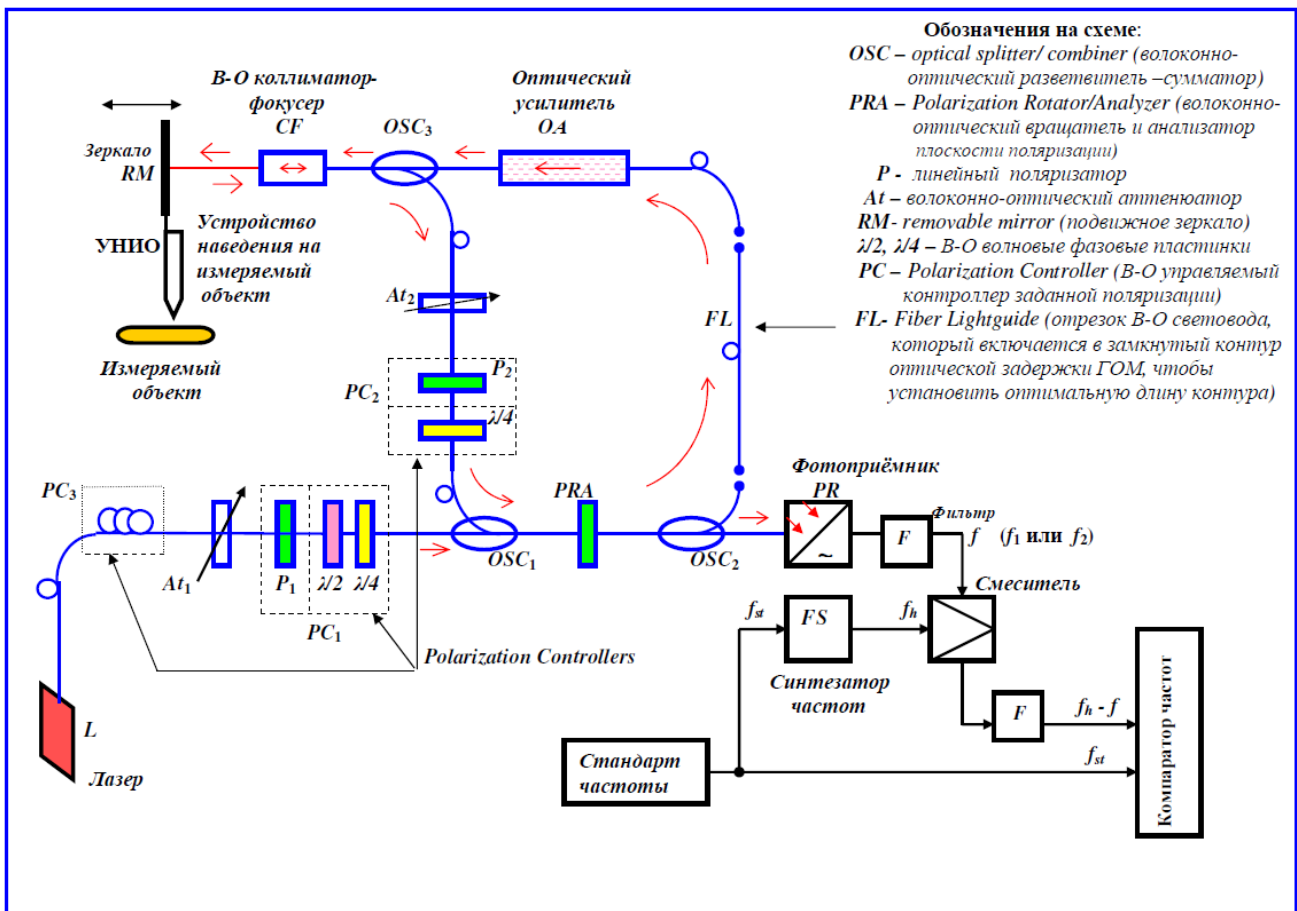


Рисунок 2.

Отсутствие подвижных элементов в контуре ОЗ (за исключением подвижного зеркала **RM** – см. **рисунок 2**) позволяет замкнутый контур ОЗ и всю оптическую часть устройства выполнить на волоконно-оптических (ВО) компонентах. Это существенно облегчает конструкцию частотного измерителя наноразмеров, упрощенная структурная схема которого приведена на **рисунке 2** (на котором приведены пояснения ко всем обозначениям на схеме). Как видно из **рисунка 2**, излучение непрерывного лазера **L** (имеющего выход в одномодовый световод) через регулируемый ВО аттенюатор **At** и ВО поляризационный контроллер **PC**1 вводится в замкнутый контур оптической задержки схемы ГОМ, построенной на ВО компонентах. Указанный замкнутый контур на **рисунке 2**

образован элементами, включенными последовательно по ходу распространения лазерного излучения в контуре: *OSC*<sub>1</sub>, *PRA*, *OSC*<sub>2</sub>, *FL*, *OA*, *OSC*<sub>3</sub> (в прямом направлении), ВО коллиматор фокусер *CF* (в прямом направлении), подвижное зеркало *RM* (в прямом и обратном направлении), *CF* и *OSC*<sub>3</sub> (оба в обратном направлении), ВО аттенюатор *At*<sub>2</sub> и ВО поляризационный контроллер *PC*<sub>2</sub>, и далее замыкается на ВО разветвителе-сумматоре *OSC*<sub>1</sub> (через второй вход *OSC*<sub>1</sub>). Схему прерывателя на эффекте поляризационного гашения образуют элементы *At*<sub>1</sub>, *PC*<sub>1</sub> и ВО сумматор *OSC*<sub>1</sub> (первый ее вход) и *At*<sub>2</sub>, *PC*<sub>2</sub> и ВО сумматор *OSC*<sub>1</sub> (ее второй вход), из которых уже совмещенное в *OSC*<sub>1</sub> линейно-поляризованное излучение вводится в анализатор *PRA*. Формируемые в результате эффекта поляризационного гашения прямоугольные импульсы света выводятся из контура ГОМ через разветвитель *OSC*<sub>2</sub> на фотоприемник *PR*, и через него эти импульсы с частотой  $f$  (это частоты  $f_1$  или  $f_2$ , о которых говорилось выше) поступают в схему преобразования частоты, в которой в качестве генератора гетеродина используется синтезатор частоты *FS*, синхронизированный от эталона частоты. Частота  $f_h$  сигналов синтезатора частот *FS* устанавливается такой, чтобы частота преобразованных выходных сигналов (разностная частота) равнялась выбранной стандартной частоте  $f_h - f_1 = f_{st}$ , где  $f_{st}$  – стандартная частота, которую целесообразно применить в частотном измерителе наноразмеров. Можно легко показать что в случае, если выполняется условие,  $f_h > f_1 > f_2$ , при преобразовании частот значение разности частот импульсов света  $\Delta f = f_2 - f_1$  (по которому измеряется перемещение УНИО) не изменяется по величине, но знак  $\Delta f$  при преобразовании меняется на обратный. При этом, для измерения перемещения УНИО, используя при этом компаратор частот (например, VCH-314, который с высокой точностью измеряет значения  $\Delta f / f_{st}$ ), применимо приведенное выше выражение (5).

В рассматриваемом устройстве существует еще одна техническая проблема, связанная с синхронизацией фаз оптических излучений при перемещении подвижного элемента замкнутого контура ГОМ, суммируемых в сумматоре *OSC*<sub>1</sub>, для поддержки устойчивого оптического гашения. У авторов данной работы есть предложения по техническому решению этой задачи. На **рисунке 2** это решение не показано. На эту тему готовится заявка на патент и отдельная публикация. Решение этой ключевой проблемы позволит окончательно решить вопрос возможности осуществления описанной системы.

Практическая реализация предлагаемого частотного измерителя наноперемещений, на наш взгляд, позволит создать серьезную альтернативу методам ЛИП, и помимо нанотехнологий сможет найти применения в технике физического эксперимента, связанной с измерениями наноразмеров (например при исследованиях новых квантовых эффектов), гравитационных исследованиях, геофизике (геодинамике) и др.

Оценка возможности заметного повышения разрешающей способности и точности в предлагаемой системе по сравнению с методами ЛИП уже дает основание говорить о целесообразности исследований в этом направлении. Отметим и некоторые другие преимущества предлагаемого метода и системы. Это – возможность выполнения измерений в статическом режиме (устанавливая зонд лишь в конечные точки измеряемого объекта), а не в динамическом режиме, как это осуществляется методами ЛИП, когда измерения возможно проводить только в процессе перемещения отражателя, т.е. преимущество в простоте измерений. Возможность организации одноступенчатой

метрологической прослеживаемости. Возможность создания более простых с точки зрения технологического изготовления и настройки механических узлов и устройств.

В процессе этих исследований будет показана возможность практической реализации определения единицы длины в нанодиапазоне, и определена верхняя граница измеряемых длин, до которой будет работать предложенный метод.

### Ссылки

1. А. Г. Данелян, В. А. Данелян, Р. Р. Канкия, С. А. Мкртычян, С. В. Шоташвили, Д. И. Гарибашвили, И. Р. Ломидзе. Nano Studies. 2010, **2**, 31.
2. Ч. Таунс. В сб.: Лазеры. 1963, Москва: ИИЛ, 448.
3. K. M. Evenson, J. S. Wells, F. R. Petersen, B. L. Danielson, G. W. Day, R. L. Barger, J. L. Hall. Phys. Rev. Lett. 1972, **29**, 1346.
4. Н. И. Колосницын. Измер. тех. 2002, **3**, 71.
5. Б. С. Могильницкий, А. С. Толстикова, В. Я. Черепанов. Измер. тех. 2004, **8**, 9.
6. Th. Udem, S. A. Diddams, K. R. Vogel, C. W. Oates, E. A. Curtis, W. D. Lee, W. M. Itano, R. E. Drullinger, J. C. Bergquist, L. Hollberg. Phys. Rev. Lett. 2001, **86**, 4996.
7. S. A. Diddams, D. J. Jones, J. Ye, S. T. Cundiff, J. L. Hall, J. K. Ranka, R. S. Windeler. IEEE Trans. Instr. Measur. 2001, **50**, 522.
8. M. T. Postek. Proc. SPIE. 2002, **4608**, 84.
9. ITRS – International Technology Roadmap for Semiconductors, 2003:  
<http://public.itrs.net/>
10. R. J. Hocken, M. L. Schattenburg. In: Proc. IMECO, 2006:  
<http://www.imeko.org/publications/wc-2006/PWC-2006-PL-010u.pdf>
11. С. А. Дарзнек, Ж. Желкобаев, В. В. Календин, Ю. А. Новиков. Тр. Инст. общ. физ. им. А. М. Прохорова РАН. 2006, **62**, 14.
12. А. Г. Данелян, А. Л. Кавалов, Н. Н. Подорожняк, Н. Н. Ставцев. Патент РФ № 2011998, 30.04.1994.
13. Д. И. Гарибашвили, А. Г. Данелян, В. А. Данелян, Г. В. Датиашвили, А. Л. Кавалов, С. А. Кравченко, В. В. Фоменков. Измер. тех. 1997, **2**, 26.
14. ა. დანელიანი, გ. დათიაშვილი, დ. დარბაშვილი, ა. კავალოვი, ვ. დანელიანი. საქართველოს პატენტი გამოგონებაზე № P1801, 06.11.1997.
15. А. Г. Данелян, Д. И. Гарибашвили, Ю. П. Мачехин, В. А. Данелян. Прикл. РЭ. 2003, **2**, 117.
16. A. Danelyan, D. Garibashvili, Yu. Machekhin, S. Mkrtichyan, Yu. Paroshin, S. Shotashvili. Bull. Georg. Acad. Sci. 2004, **170**, 89.
17. O. Cip, J. Lazar, F. Petru. Frequency Method of Sub-Nanometer Distance Measurement Using the Optical Resonator and Tunable Semiconductor Laser:  
[www.ursi.org/Proceedings/ProcGA02/papers/p1309pdf](http://www.ursi.org/Proceedings/ProcGA02/papers/p1309pdf)
18. J. R. Lawall. J. Opt. Soc. Am. A. 2005, **22**, 2786.
19. T. R. Schibli, K. Minoshima, Y. Bitou, F.-L. Hong, H. Inaba, A. Onae, H. Matsumoto. Opt. Expr. 2006, **14**, 5984.



20. ა. დანელიანი, ი. მაჩეხინი, დ. ღარიბაშვილი, ვ. დანელიანი, რ. კანკია, ს. მკრტიჩიანი, ს. შოთაშვილი. საქართველოს პატენტი გამოგონებაზე – დადებითი გადაწყვეტილება პატენტის გაცემაზე № 225 / 01, 17.03.2011.
21. Дж. Л. Холл. УФН. 2006, **176**, 1353.
22. Ю. А. Новиков, А. В. Раков, П. А. Тодуа. Тр. Инст. общ. физ. им. А. М. Прохорова РАН. 2006, **62**, 3.
23. A. G. Danelyan, D. I. Garibashvili, R. R. Kankia, S. A. Mkrtichyan, S. V. Shotashvili. Measur. Tech. 2009, **52**, 1159.

## ABOUT SOME NOVEL NANOSENSORS AND NANOSENSORY SYSTEMS

P. J. Kervalishvili, T. M. Berberashvili, L. A. Chakhvashvili

Georgian Technical University  
Tbilisi, Georgia  
tamo.berberashvili@yahoo.com

Accepted July 23, 2011

Concern over the consequences of harsh environmental pollution, particularly in nuclear power engineering and military base sites rise to an increasing demand for suitable means of monitoring a number of radioactive sources enriched gases, vapors at and around the occupational exposure limits. For instance, radioactive pollutants generated directly or indirectly, as a result of nuclear waste influence on different substances working in nuclear power stations (water, gases, metals, etc.) or existing nearby radioactive materials places.

The need is for devices that can achieve the necessary sensitivity at a cost that will not prohibit their widespread deployment and with the capabilities to provide quantitative information as well as alarm functions.

The development of new range of sensor materials has provided devices with enhanced selectivity and sensitivity for harsh, radioactive waste polluted environment monitoring.

There is now a widespread need for low cost means of detecting and monitoring of nuclear radiation, electrical and thermal properties of number of substances of harsh environment.

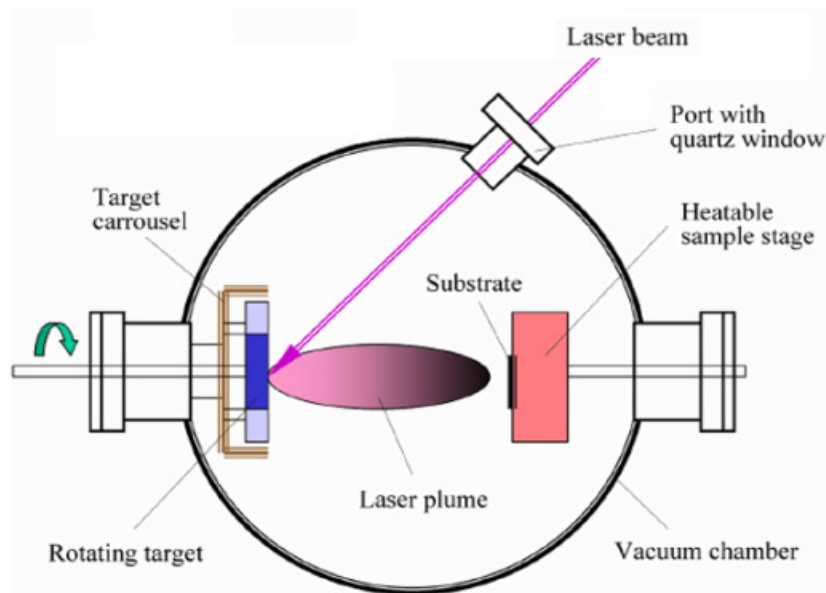
Today, nuclear radiation detection systems exist utilising a variety of solid state detectors. The solid state detectors are based on semiconductor material such as silicon, germanium, cadmium telluride, zinc oxide, etc. A major advantage of such detection systems is their extremely high energy resolution. That is, they are very good at determining exactly what the energy of the incident radiation is. A disadvantage is cost: the detectors are quite expensive as are their required electronics [1-3].

During the Cold War era, there were two major competitive research groups making gamma and neutron radiation detectors (sensors): Lawrence Berkeley National Laboratory Semiconductor Detector Group and the USSR's Middle Machinery Ministry (comprising I. Kurchatov Institute of Atomic Energy, State Institute of Rare Metals – Giredmet, Institute of Radiation Technologies and Devices, etc). Both competitors were focused on the development of semiconductor-based nuclear radiation detectors and their applications. The best sensor material for gamma radiation sensors was, and still is, ultra pure Ge and Si or Ge doped by Ga impurities with acceptor concentration up to  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . For neutron radiation measurement the B isotopes contained Si crystals and thin films were prepared [4-7].

Nowadays, due to issues of nuclear non-proliferation and international security, new and much stricter requirements for nuclear radiation sensors and sensor systems have been created. The issue of developing novel sensors compliant with the new requirements poses interesting

technical challenges for researchers and engineers. The new sensors need to rely on one or more sensing mechanisms and produce a signal that indicates the nuclear / ionizing radiation value. It is also necessary to operate by so called smart or intelligent sensor systems, in order to have precise measurement information about nuclear / ionizing radiation.

In order to develop high sensitive gamma and neutron radiation measuring devices the laser-plasma technology of semiconductor thin nanostructured films was elaborated [8]. The scheme of laser-plasma process for pure and doped by boron isotopes nanosensory materials for sensitive elements is shown on the **Figure 1**.



**Figure 1.** The scheme of laser-plasma deposition process.

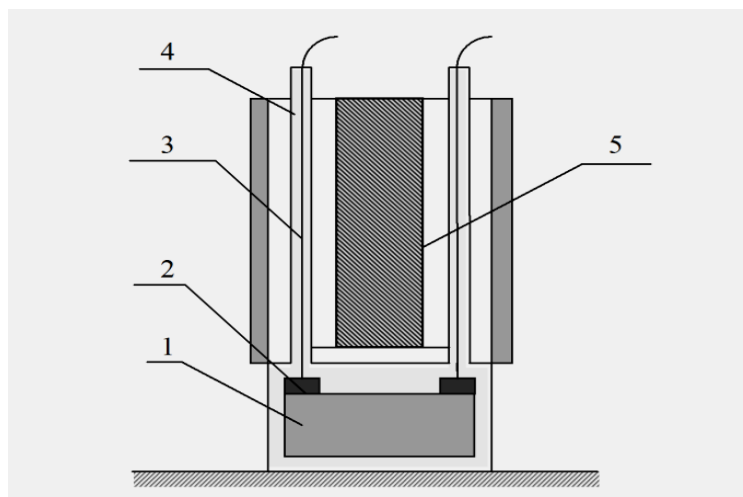
During last decades the novel nuclear radiation sensory materials were successfully developed [9]. The main physical effects which were basis for novel sensors and sensory systems elaboration dedicated to boron isotopes properties, and particular  $^{11}\text{B}$  isotope very small cross section of neutron capture and  $^{10}\text{B}$  isotope of very high neutron capture cross section in wide spectrum of neutron energy range. Following boron and its compound physical and chemical properties and high mechanical and chemical strength in various corrosive media novel boron-based nanosensory elements for temperature and neutron sensory devices could operate in harsh environment. Using the boron electronic parameters – boron is a wide-range high temperature semiconductor with a prohibited energy zone of about 1. eV; boron carbide ( $\text{B}_4\text{C}$ ) and some other boron rich compounds have a similar forbidden energy gap, which defines their electrical resistance – it is suitable to build up sensory devices and sensory systems which can meet new strict requirements for strong and precise measuring instruments for nuclear radiation.

The possibility to change the isotope content in almost every concentration range, allows to improve the radiation resistance of boron based sensors and nanosystems. One more advantage of boron and its compounds is the possibility to create sensor elements from ceramic, thin films and melting technologies, which make it possible to obtain different material properties and element sensitivities.

Several different approaches exist to producing sensor elements from boron and its compounds: powder metallurgy, ceramic technologies, sintering hot compaction, self-

propagation high-temperature synthesis, and gasostatic pressing. Using such approaches the compact pellets made of boron, boron carbide and aluminium dodecaboride, etc. were produced. Typically, the pellets had a cylindrical or thick disk shape, high density, low concentration of metallic impurities, and room temperature electrical resistance in the range  $10^6 - 10^8 \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ .

One of the simplest example of sensory device made from above mentioned boron or boron carbide pellets is shown on the **Figure 2**.



**Figure 2.** Boron enriched material based sensory instrument: (1) Disk-shaped plate containing boron; (2) Nickel ohmic contacts; (3) Electrodes; (4) Chemically resistant lacquer (to protect sensor element, contacts and electrodes from moisture and corrosive medium effects); (5) Sensor body.

Modern molecular nanotechnology methods and tools make possible to manipulate of nano scale disorders and create principally new materials and devices for information technologies operating as charge, and spin degree of freedom of carriers. The central task of such researches is creation of nano structured materials with different electro magnetic properties and among them ferromagnetic semiconductors the basic substances for spin transport process organization.

Physical effects are totally changed when the scale of the system decreases from micro to nano and pico related to alterations in the electronic band structure of the metal particle due to its small size and the presence of a high fraction of co-ordinately and electronically unsaturated atoms. They allow building novel molecular (quantum) devices that exploit electron spin, and magnetic storage of the computing machine relies on the magnetic properties created by electron's spin.

At the same time by these approaches it is possible to define the link between matter and information which is most evidently manifested by the molecular constitution in building molecules connecting in given order. The initial formation directs the synthesis of sequences, which logically are not random; there is an optimization of structure within the system. Such optimization should be expressed in terms of fuzzy entropy and it relates directly to the definition of information. Formation of the models of this kind of system is based on two types of bindings between atoms and structural elements (molecules).

The most essential mechanisms, responsible for the transport properties, electronic and magnetic structures of these alloys are served as basis for creation of practical spinelectronic

sensory devices. The giant magnetostriction effect also is connecting with quantum properties in usual composites with magnetic particles of size by order of 100 – 300 nm.

Other possibility of application of magnetic nanocomposites is connected with the effect of the giant negative magnetoresistance. Practical applications of these materials are connected with their giant sensitivity to mechanical pressure and deformations because conductivity of such materials is determined basically by quantum process of the electrons tunneling between the conducting nanoparticles. The probability of such process exponent-like depends on the interparticle distances [10].

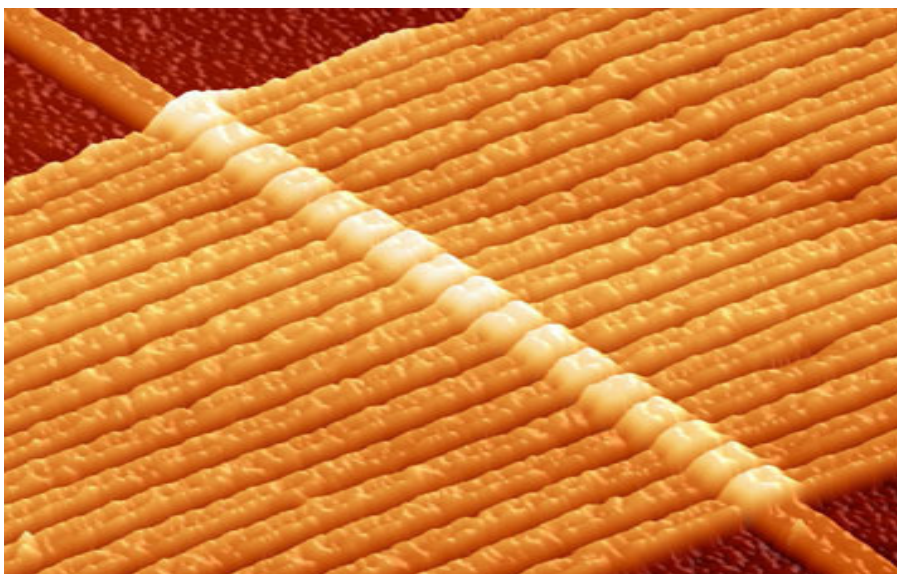
Another interesting application of magnetic quantum processes in semiconductors is memory resistant sensors known as memristors [11]. On the basis of Hodgkin–Huxley model of the axon and a thermistor at constant ambient temperature there were described memristive systems in terms of energy storage and observed their electrical characteristics which are match resistive random-access memory and phase-change memory [12, 13]. The first, as the name “memory resistor” implies, is for a type of non-volatile random access memory, or NVRAM. Such a memory would have very useful properties, in that it would not ‘forget’ the data that it stores when the power is turned off. We think that NVRAM made with the types of memristor materials that are currently being studied by many groups around the world could be a strong competitor to the flash memory market in about five years. The great thing is that the various metal oxides that have been identified as having a memory function are highly compatible with present chip fabrication facilities, so they can be made in existing foundries without a lot of changes being required. Another interesting application is as an ‘artificial synapse’ in a circuit designed for analog computation. Interest in the memristor revived in 2008 when an experimental solid state version was reported by R. Stanley Williams of Hewlett Packard [14]. The article was the first to demonstrate that a solid-state device could have the characteristics of a memristor based on the behavior of nanoscale thin films. The device neither uses magnetic flux as the theoretical memristor suggested, nor stores charge as a capacitor does, but instead achieves a resistance dependent on the history of current. For some memristors, applied current or voltage will cause a great change in resistance. Such devices may be characterized as sensors by investigating the time and energy that must be spent in order to achieve a desired change in resistance. Here we will assume that the applied voltage remains constant and solve for the energy dissipation during a single switching event. For a memristor to switch from  $R_{on}$  to  $R_{off}$  in time  $T_{on}$  to  $T_{off}$ , the charge must change by  $\Delta Q = Q_{on} - Q_{off}$ . To arrive at the final expression, substitute  $V = I(Q)R(Q)$ , and then  $\int dQ/V = \Delta Q/V$  for constant  $V$ . This power characteristic differs fundamentally from that of a metal oxide semiconductor transistor, which is a capacitor-based device. Unlike the transistor, the final state of the memristor in terms of charge does not depend on bias voltage. Normally metal dioxide memristive sensory device is composed of a thin semiconductive film between two 5 nm thick electrodes. Initially, there are two layers to the metal dioxide film, one of which has a slight depletion of oxygen atoms. The oxygen vacancies act as charge carriers, meaning that the depleted layer has a much lower resistance than the non-depleted layer. When an electric field is applied, the oxygen vacancies drift, changing the boundary between the high-resistance and low-resistance layers. Thus the resistance of the film as a whole is dependent on how much charge has been passed through it in a particular direction, which is reversible by changing the direction of current. Since the device displays fast ion conduction at nanoscale, it is considered a nanoionic sensor.

Memristance is displayed only when both the doped layer and depleted layer contribute to resistance. When enough charge has passed through the memristor that the ions can no longer move, the device enters hysteresis. Memory applications of thin-film oxides had been an area of active investigation for some time. Although the memristor is a major discovery for electrical engineering theory, it has yet to be demonstrated in operation at practical speeds and densities, and shows switching operation at only  $\sim 1$  Hz. Although the small dimensions of the device seem to imply fast operation, the charge carriers move very slowly, with an ion mobility of  $10^{-10}$   $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ .

Recently discovered spin memristive systems are based on physical phenomena that resistance is caused by the spin of electrons in one section of the device pointing in a different direction than those in another section, creating a “domain wall”, a boundary between the two states. Electrons flowing into the device have a certain spin, which alters the magnetization state of the device. Changing the magnetization, in turn, moves the domain wall and changes the device’s resistance.

The mechanism of memristive behavior in spin memristive nanosystems is based entirely on the electron spin degree of freedom which allows for a more convenient control than the ionic transport in nanostructures. When an external control parameter (such as voltage) is changed, the adjustment of electron spin polarization is delayed because of the diffusion and relaxation processes causing a hysteresis-type behavior. This result was anticipated in the study of spin extraction at semiconductor / ferromagnet interfaces, but was not described in terms of memristive behavior. On a short time scale, these structures behave almost as an ideal memristor. This result broadens the possible range of applications of semiconductor spintronics and makes a step forward in future practical applications of memristive nanosensory systems.

Although not described using the word “memristor”, a study was done of bilayer oxide films based on manganite for non-volatile memory by researchers at the University of Houston in 2001 [15]. Some of the graphs indicate a tunable resistance based on the number of applied voltage pulses similar to the effects found in the titanium dioxide memristor materials described in the Nature paper “The missing memristor found” [16].



**Figure 3.** An image of a circuit with 17 memristors captured by an atomic force microscope. Each memristor is composed of two layers of  $\text{TiO}_2$  connected by wire.



Solid-state memristors (**Figure 3**) can be combined into sensory devices for different applications, and they could replace transistors in future computers, taking up a much smaller area. They can also be fashioned into non-volatile solid-state memory, which would allow greater data density than hard drives. As non linear resistive elements memristors should appear in devices of programmable logic, signal processing, neural networks, and control systems.

Recently, it was also shown that the electronic circuit subjected to a train of periodic pulses learns and anticipates the next pulse to come, similarly to the behavior of slime molds *Physarum polycephalum* subjected to periodic changes of environment. Such a learning circuit-sensor may find applications, e.g., in pattern recognition [17].

Nano micro sensor systems integrate and interface multiple core technologies and related devices to implement a variety of functions. They can be implemented through scalable homogeneous, or heterogeneous hardware integration technologies, in order to advance the miniaturisation, functionality and reliability of the sensor, processor, actuator and communication functions. Power autonomy (consumption and supply) is a common issue. In the medium term, there is growing industrial interest to integrate nanosensors in smart (intelligent) microsystems, mainly due to an increase in sensitivity, device simplification and associated cost reduction.

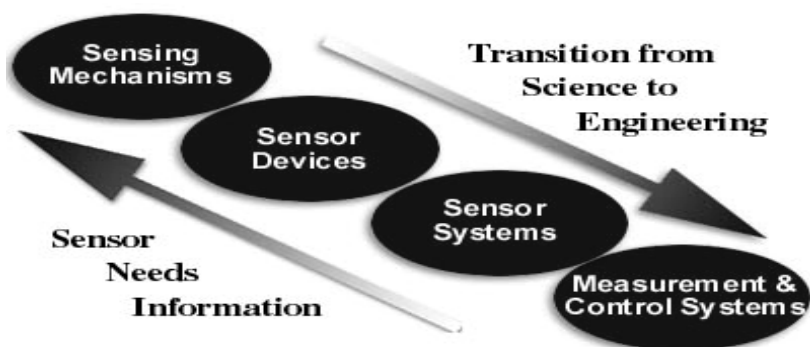
Among the benefits of the smart sensor are: the wealth of information that can be gathered from the process to reduce downtime and improve quality; complete knowledge of a system, subsystem, or component's state at the right place and time enables the ability to make 'optimal' process control decisions; ability to communicate information beyond the basic feedback signals that are derived from its application. Smart sensors can self-monitor for any aspect of their operation, including photo eye dirty, out of tolerance, or failed switch; intelligent sensory device must monitor itself and its surroundings and then make a decision to compensate for the changes automatically or alert someone for needed attention.

Intelligent sensors have numerous advantages. As the cost of embedded computing power continues to decrease, "smart" devices will be used in more applications. Internal diagnostics alone can recover the investment quickly by helping avoid costly downtime.

Inexpensive networks, sensors and sophisticated control are moving the decision-making to the point-of-action, and value added functions in software are driving the diffusion of embedded systems in an ever broader range of applications. Recent trends in embedded systems design include enhanced components and model-based methodologies, or high-confidence systems able to overcome the challenge of complexity and the resulting low productivity. Computing systems are moving to multi-core and polymorphic architectures where radical rethinking of systems software, programming paradigms and abstractions are needed to overcome complexity. Engineering large distributed systems increasingly requires cooperative networked control systems, and optimization and decision support methods and tools, which are used to modernize physical infrastructures, to control complex processes, and to monitor and control systems performance.

The development bubble chart represents the range of sensors and sensory systems capabilities and activities and covers the span from underlying science to the engineering developments required to deliver devices, instruments, and systems. At the same time, the existence of integrated technologies facilitates the transfer of information for improvement of appropriate sensing mechanisms and devices.

Sensing mechanisms (**Figure 4**) generally are based on natural effects and interactions that allow detection and measurement of different parameters such as: free carrier generation in materials, optical scintillation, optically active defect creation in detectors, etc. In accordance, sensory devices should detect and measure any outdoor influence activating by environment. The sensor will rely on one or more sensing mechanisms and produce a signal that indicates different electromagnetic influence value.



**Figure 4.** Sensor technology overview.

Sensor system typically includes a sensor with associated components (frequently electronics and user input / output devices) that can convert the sensor's raw signal to usable information on a target. These may be stand alone instruments or a sensor module for incorporation in a more comprehensive system.

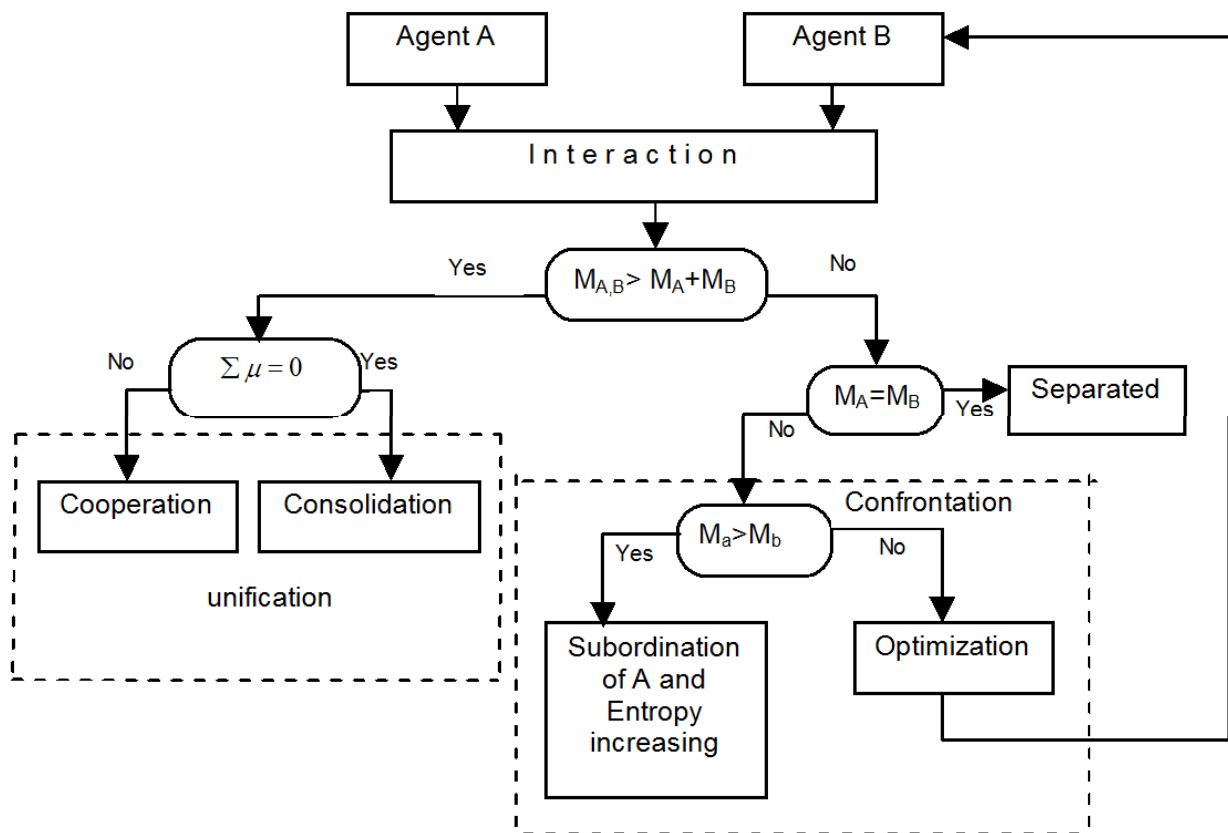
Many problems require widespread dispersal of vast numbers of sensors for effective sensing (this is called sensorization of the system be monitored). Until now, the sensors in the sensory network have been assumed to be connected up conventionally, and the work done on developing such sensory networks has focused on the technical aspects, such as whether they should be connected to a central data gathering point wirelessly, electrically or with optical fibres. Recently we proposed a novel approach based on biomimetic assembly of component units, such as the way in which sensory neurons are connected in a living organism this has the advantage of being able to deal with problems of in principle unlimited complexity, whereas the conventional approach suffers from a "complexity ceiling" [18].

The theory of self-organization modelling has grown out of a variety of disciplines, including thermodynamics, cybernetics and computer science. Self-organization can be defined as the spontaneous creation of a globally coherent pattern out of local interactions. The dynamics of a self-organizing system are typically non-linear. The system's complexity can be described with respect to the viewpoint of modelling of multiple interacting agents that are conditioned by the existence of high dimension, fuzzy factors, respectively with very high degree of freedom of behaviour. Problems which are difficult or impossible for an individual agent or monolithic system to solve, cannot be described without a systems approach such as living systems analysis, autopoiesis, socio-cybernetics, synergetics and complexity theory [19].

Generally, every multi-agent system or its components can be considered as a so-called neural model. The "axon-dendrite model" is an example of a multi-agent system which can be represented in the form of a multidimensional graph. System behaviour is determined in the area of external and internal freedom. The connection between neurons is realized by synapses. As a result of synapses there takes place the merging of neurons, creation of a new ensemble

that consists of synergic-entropic union. Every synapse or interaction between any two clusters forms the new united cluster, which provokes redistribution of synergy-entropy, its balance and fitness. Compatibility of the synapses is the necessary condition of neuron graph unity.

For multi sensory networks for environment monitoring it is very suitable to use approach based on fuzzy entropy, which is according to compatibility of the synapses. System stability or homeostasis in the given moment of time is determined as the difference of graph synergism and entropy. Analysis shows that the process of attraction and repulsion between agents can be described by nonlinear increasing or decreasing of synergy. Notably, self-organizing of multi-agent systems can be realized in the following sequence: Confrontation → Cooperation → Consolidation. The behaviour of a multi-agent system can be represented by the algorithm below (Figure 5).



**Figure 5.** Example of modelling of multi-agent system behaviour.

These are the destructive (antagonistic or confrontational) and beneficial (cooperative) interaction forms. The very essence of any synergistic behaviour is that the two parts both benefit, and in larger systems all participants should benefit. In each given case the realization of the following versions of optimization is possible by criterion of the stability maximization.

The main focus of this topic is the development of artificial intelligence control modules and networks, which provide the possibility of building highly effective sensory networks for environmental monitoring.

During recent years, the use of intelligent systems in different industrial networks has increased substantially, providing a new perspective through their ability to handle large amounts of data and simulate complex models. Applications of artificial intelligence include

screening, risk assessment, data management, swarm analyze, detection of signals, control of data access and credibility, and security management. The most common applications of smart sensor networks include support vector machines, Bayesian approaches, logistic regression, artificial neural network, fuzzy logic and genetic algorithms, expert systems and intelligent agents, ant colony and particle swarm optimization. They are often used in combination with each other.

The agents interact (communicate, coordinate, negotiate) with each other, and with their environment. Each interaction between any two agents can be described by certain fuzzy entropy, which as a result evaluates the current state of the system. The state of network is conditioned by behavioural vectors of agents, which, from one's part, is defined from axon-dendrite model of every neuron. Any optimization action of the system can be described as a transition from one state to another one, which is closely related with the changing of entropy.

The introduced new concept of entropy as an internal behavioural incompatibility (resistibility), or antagonism between disoriented agent's behavioural vectors, represents a novel approach for sensory systems management and control. In the given context, the criterion of system risk or security is associated with stability, and in systemological viewpoint with the idea of fitness-function. Building a model and its optimization is possible by the criterion of entropy minimization. With the viewpoint of optimization it may be convenient to use heuristic algorithms of synergetic (neural) graph reconfiguration for the purpose of the entropy minimization [20].

Entropy-based optimization (EO) algorithm, as an evolutionary method, creates an agent-based market model, which is populated with thousands of agents each with their own technical trading rule. EO then evolves this model step-by-step while entropy decreases. After all iterations the model's configuration evolves according to an entropy gradient, i.e. agent-based market model structure is transformed from one configuration into another.

## Conclusions

The unique properties of well known semiconductors: germanium, silicon, metal oxides, etc. are reachable by precise doping of different impurities (boron isotopes, 3d metals, etc.) makes possible to establish of different high sensitive devices, and among them gamma and neutron radiation sensors of high resolution; temperature sensors working in harsh environment; resistive nanosensors with memory, and others.

These smart instruments should be integrated in recently developing intelligence networks including quantum information technologies based ones, which determine their high sensory characteristics and possibility of precise management and control in wide spectrum of applications.

## References

1. C. Canta, M. Cisternino, F. de Cristofaro, C. Malvicino. In: Proc. Sensor' 95 Cong. 1995, Nuremberg, 159.
2. V. Vlasov. In: Proc. Sensor' 97 Cong., 2. 1997, Nuremberg, 135.

3. P. Kervalishvili. In: Proc. Int. Conf. MMEM' 04 – Georg. Eng. News. 2004, **3** (Spec. Issue), 152.
4. P. Kervalishvili, G. Gavrilov. In: Proc. SU Conf. “Novel Physical Principles of Analytical Devices Fabrication”. 1980, Kiev: KPI Press, 14.
5. P. Kervalishvili, G. Karumidze, G. Kalandadze, S. Shalamberidze. Sensors & Actuators A. 1993, **36**, 43.
6. Yu. A. Bykovskii, P. Kervalishvili, I. N. Nikolaev. Tech. Phys. Lett. 1993, **19**, 457.
7. P. Kervalishvili, G. Kalandadze, G. Karumidze. Semicond. 1978, **12**, 1145.
8. P. Kervalishvili, S. Shalamberidze, G. Esadze, P. Porta. Le Vide, les Couches Minces. 1993, **267**, 189.
9. G. Kalandadze, I. Bairamashvili, P. Kervalishvili, A. Eristavi. In Coll. Repts.: Georg. Symp. Project Development & Conversion. 1995, Tbilisi, 103.
10. P. Kervalishvili. In: Int. Conf. “Material Science Day”. 2009, Tbilisi: CNRS-TSU, 14.
11. S. Bush. Electronics Weekly. 2008, 05-02.
12. L. Chua. IEEE Trans. Circ. Theo. 1971, **18**, 507.
13. J. Tour, T. He. Nature. 2008, **453**, 42.
14. M. di Ventra, Yu. Pershin, L. Chua. Proc. IEEE. 2009, **97**, 1717.
15. Sh. Liu, N.-J. Wu, X. Chen, A. Ignatiev. In: Electric Pulse. 2001, Presentations.
16. D. Strukov, G. Snider, D. Stewart, S. Williams. Nature. 2008, **453**, 80.
17. T. Saigusa, A. Tero, T. Nakagaki, Y. Kuramoto. Phys. Rev. Lett. 2008, **100**, 018101.
18. P. Kervalishvili, B. Meparishvili, G. Janelidze. In: Summary Proc. 21st CODATA Int. Conf. “Scientific Information for Society – from Today to the Future”. 2008, Kyiv: NTUU-KPI.
19. P. Kervalishvili, B. Meparishvili. Georg. Chem. J. 2010, **10**, 169.
20. P. Kervalishvili, B. Meparishvili. In: ERA-2 Proc. The Contribution of Information Technology in Science, Economy, Society & Education. 2008, T.E.I. PIREAUS, 453.

## ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ЛАЗЕРНОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ

Т. И. Павлиашвили, Т. Л. Калабегшвили, В. Г. Квачадзе

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили  
Институт физики им. Э. Андроникашвили  
Тбилиси, Грузия  
kalabegi@yahoo.com, vkvachadze@yahoo.com

Принята 23 сентября 2011 года

### 1. Введение

Явление интерференции света впервые было объяснено Т. Юнгом на основе волновых представлений в 1802 году. Он же ввел термин «интерференция». Интерференционные измерения внесли огромный вклад в развитие оптики. Эти методы широко применяются в самых разнообразных областях науки и техники.

В классической (долазерной) интерферометрии использовались в основном твердотельные и газоразрядные источники света. Когерентность волнового поля этих источников имеет весьма ограниченные пространственные и временные параметры при фиксированной интенсивности излучения. В качестве примера применения классической интерферометрии можно назвать интерференционный дилатометр и прибор для измерения шероховатости поверхности, названный академиком В. П. Линником микроинтерферометром [1].

С изобретением лазеров оптическая интерферометрия изменилась кардинально. Лазеры, обладая высокой мощностью излучения, при высоких значениях пространственной и временной когерентности, обеспечили новые функциональные и метрологические возможности оптической интерферометрии. Появились новые методы интерференционных измерений, такие как, голографическая интерферометрия и спекл-интерферометрия [2].

### 2. Лазерные дилатометры

Изменение геометрических размеров под воздействием температуры, фундаментальное свойство, присущее большинству материалов. Учет теплового расширения тел необходим практически во всех отраслях техники и технологий,



использующие детали и компоненты, функционирующие при переменных температурах. Точные измерения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) необходимы также в случае фундаментальных исследований, например, при образовании точечных дефектов или фазовых превращениях в физике твердого тела и при решении вопросов прикладного характера, в частности, при изучении возможностей новых конструкционных материалов [3].

Температурные коэффициенты линейного расширения тел можно измерять интерферометрами. Исследования показали, что требуемую точность при измерении удлинений можно достичь использованием лазерных интерференционных методов. Возможен вариант прибора, когда исследуемый образец является основой для интерферометра Фабри–Перо. Одним из отражателей интерферометра является торец исследуемого образца. При нагревании образца длина плеча интерферометра изменяется, что фиксируется традиционным способом. При удлинении образца меняются собственные частоты интерферометра. Перестраивая частоту излучения лазера по максимуму пропускания, определяют величину удлинения образца. Следует отметить, что дилатометры такого типа достаточно сложны в эксплуатации. Усложнения вызываются тем, что они требуют изготовления интерферометра Фабри–Перо на основе исследуемого материала, что не всегда возможно. К недостаткам следует также отнести ограниченный диапазон рабочих температур прибора. Современные дилатометры позволяют измерять ТКЛР с погрешностью  $10^{-8} - 10^{-9}$  [2].

### **3. Измерение механических напряжений в тонких пленках**

В последние годы резко возросли требования к интегральным микросхемам. Интегральные схемы (ИС) представляют собой сложные многослойные системы, состоящие из полупроводникового кристалла, электропроводящих, диэлектрических и защитных слоев, существенно отличающихся своими физико-механическими, химическими и электрофизическими характеристиками. Распределение механических напряжений в интегральных схемах и полупроводниковых приборах является совокупностью напряжений, возникающих на различных стадиях изготовления интегральных схем [4].

В общем случае, в многослойных интегральных структурах имеет место сложное напряженно-деформированное состояние. В большинстве случаев механические напряжения в слоях интегральных схем оказывают существенное влияние на качество ИМС. Механические напряжения вызывают в элементах интегральных схем нарушения и в результате происходят механические и электрофизические изменения.

Известно, что механические напряжения являются причиной растрескивания и отслаивания слоев и приводят к появлению дислокационной структуры в полупроводниковой подложке. Механические напряжения в приповерхностном слое полупроводниковых пластин приводят к изменению структуры энергетических зон полупроводника и, соответственно, отклонению электрических параметров элементов интегральных схем [5].

Исследования показали, что механические напряжения в интегральных структурах чаще всего вызываются температурными и структурными факторами [5].

Изучение внутренних напряжений в диэлектрических пленках показало, что они в основном вызывается термическими факторами.

Термические напряжения возникают из-за различия коэффициентов температурного расширения подложки и пленки. Структурные напряжения, в отличие от термических, проявляются, в основном, в процессе синтеза пленки и определяются условиями ее роста. Структурные напряжения, возникающие в диэлектрических пленках, уменьшаются после термического отжига, что очевидно связано с удалением точечных дефектов и увеличением плотности пленки. Эффект термообработки усиливается по мере повышения температуры. Однако, повышение температуры термообработки возможно до определенного предела, зависящего от природы материала пленки. Термоотжиг пленок, склонных к кристаллизации при температурах выше оптимальной, приводит к появлению микротрещин и пор. Например, при термообработке пленки  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале температур 400 – 800 и 600 – 800 °С соответственно, переходят из аморфного состояния в кристаллическое. Следует также отметить, что величины внутренних напряжений в диэлектрических пленках зависят не только от условий нанесения, но и от природы материала пленок [6].

#### 4. Напряженные состояния в гетеропереходах

В гетеропереходах качество границы между двумя материалами определяется соотношением постоянных их кристаллических решеток. Когда эти постоянные близки по значению, как в случае гетеропереходов типа  $\text{GaAs} - \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , для которых различия в значениях постоянных решетки не превышают 0.2 % во всем диапазоне измерений  $x$ , и коэффициенты теплового расширения почти совпадают, возникающие на поверхности контакта напряжения незначительны. Но в случае когда гетеропереходы образуются из материалов, постоянные решеток которых отличаются значительно (до 6 %), как например в системе  $\text{GaAs} - \text{InGa}_{1-x}\text{As}$ , переходы характеризуются значительными механическими напряжениями. Такие напряженные слои проявляют целый ряд новых свойств и эффектов, которые уже используются в разнообразных оптоэлектронных приборах, например в лазерах на квантовых ямах и электрооптических модуляторах [7].

Возникло новое направление, получившее название эпитаксии напряженных слоев. Следует отметить, что при эпитаксиальном выращивании постоянная решетки выращиваемого слоя несколько изменяется, что получило название псевдоморфного роста [7]. Возникающие в растущем слое механические напряжения приводят к интересным эффектам, например, к снятию вырождения тяжелых и легких дырок в валентной зоне материала. Причины такого поведения материала следует искать в том, что зонная структура твердых тел очень чувствительна не только к изменению размеров элементарных ячеек решетки, но и их симметрии.

Гетероструктуры типа  $\text{SiGe}$  являются механически напряженными структурами, так как разница в значениях постоянных кристаллических решеток кремния и германия

достигает 4 %. Такие структуры нашли ряд интересных технических применений, в частности, в высокочастотных транзисторах и инфракрасных фотодетекторах [7].

Традиционно, в микроэлектронной технологии при изготовлении интегральных структур механические напряжения относили к дефектам структуры и всячески старались максимально снизить их. Однако, в последнее время появилось сообщение, что с помощью внутренних напряжений можно значительно повысить подвижность носителей в приповерхностных слоях полупроводника и тем самым увеличить быстродействие прибора. Корпорация Intel уже применяет этот метод при производстве микропроцессоров, приводящее к увеличению быстродействия до 20 – 25 % [8].

В литературе описано много методов измерения внутренних напряжений в тонких пленках. Одним из методов измерения механических напряжений в пленках является лазерная интерферометрия, обладающая высокой точностью [9]. Для этой цели часто используется He – Ne лазер ( $\lambda = 632.8$  нм). Впервые этот метод был применен Финеганом и Гоффманом [10]. Так как подложки имеют разную плоскостность, они предварительно отбираются, а после стравливания пленки используются как профили сравнения. Процесс измерения прогиба подложки с пленкой проводится путем сравнения его с длиной волны стабилизированного по частоте лазера. В этом случае одним зеркалом интерферометра является исследуемая подложка с пленкой. Смещение зеркала на половину длины волны излучения соответствует одной полосе интерференционного поля. Число полос подсчитывается фотоэлектронной системой, а измеряемая длина перемещения вычисляется путем умножения значения половины длины волны лазера на число полос [11]. Измерения прогиба подложки проводится два раза: с пленкой и без пленки, и определяется максимальный прогиб подложки  $\Delta y = \Delta y_1 - \Delta y_2$ .

Теория упругости для пластин в условиях равновесия дает следующее соотношение между изотропным напряжением в диэлектрической пленке и результирующей деформацией:

$$\sigma = \frac{d^2}{6t} \frac{E}{(1-\nu)} \frac{2\Delta y}{R^2}, \quad (1)$$

где  $\Delta y$  – максимальный прогиб подложки,  $d$  – толщина подложки,  $t$  – толщина пленки,  $R$  – радиус подложки,  $E$  – модуль Юнга подложки, а  $\nu$  – коэффициент Пуассона подложки.

При одноосности механических напряжений по толщине пленки, и в предположении, что эта толщина значительно меньше толщины подложки, напряжения в пленке  $\sigma$  вычисляются по формуле:

$$\sigma = \frac{Ed^2}{6rt}, \quad (2)$$

где  $r$  – радиус кривизны подложки.

При выводе этих соотношений предполагается, что адгезия между пленкой и подложкой достаточно сильная. Ввиду того, что механические напряжения в пленках вычисляются по измеренной деформации, то в этом приближении упругие постоянные пленки не фигурируют. Это может породить заметную погрешность, если наблюдается большая разница модулей Юнга пленки и подложки, так как они составляют единую изгибаемую систему [10]. Формулы (1) и (2) справедливы, пока изгиб остается значительно меньше толщины подложки.

Соотношение (1) справедливо для изотропных подложек. Для кристаллических подложек оно справедливо только в некоторых случаях. Например, для монокристаллической подложки с кубической решеткой, в частности для кремния с кристаллографической ориентацией (111) модуль Юнга не зависит от направления в плоскости подложки [12]. Для измерения механических напряжений в пленках часто используется интерферометр Майкельсона. В этом интерферометре можно наблюдать как интерференционные кольца равного наклона, так и полосы равной толщины. Характер наблюдаемой интерференционной картины определяется взаимной установкой зеркал. Так как получение колец равного наклона требует чрезвычайно точной установки отражающих плоскостей зеркал параллельно, то в интерферометре Майкельсона чаще наблюдают полосы равной толщины.

Лазерные интерференционные методы являются одними из точных, хотя эта точность ограничена величиной  $\lambda/2$ , где  $\lambda$  – длина волны лазерного луча (в случае использования He – Ne лазера составляет 632.8 нм). В последнее время в микроэлектронной технологии широко используется метод химического осаждения пленок из растворов, позволяющих создание пленок сложного состава и структуры, получение которых методом газофазного осаждения затруднено или невозможно. Среди этих соединений – так называемые органо-неорганические пленки. Метод осаждения пленок из растворов позволяет в широком диапазоне изменять свойства формируемых пленок, сочетая свойства неорганических (хорошая адгезия, твердость, температурная стойкость) и органических (пластичность, гидрофобность, низкая диэлектрическая проницаемость). Такая методика изготовления пленок получило широкое распространение для создания различных материалов с уникальными свойствами для прикладных задач [13]. По этой же технологии возможно получение наноструктурированных пленок для различных применений. Изучение физико-механических свойств этих материалов настоятельно требует использования более чувствительных лазерных интерференционных методов.

## **5. Интерференционные методы исследования диффузионных процессов в полимерах**

Разработка новых полимерных материалов с заданными свойствами является важной задачей. Актуальной является и привлечение новых методов исследования, позволяющих контролировать синтез и свойства материалов, регулировать процессы, протекающие в материалах.

К таким процессам относится явление массопереноса и диффузионные процессы в полимерных средах. Полимерные прозрачные объекты являются фазовыми объектами, поскольку они изменяют (пространственно модулируют) преимущественно фазовый рельеф оптической волны, прошедшей через этот объект. Применение лазерных источников света позволило усовершенствовать классические методы интерферометрии и разработать новые методы исследования диффузионных процессов в прозрачных полимерных системах. Исследование свойств фазовых объектов проводится как методами оптической интерферометрии, так и голографическими методами [14].

Для исследования двумерных объектов в классических методах в основном используются интерферометры Маха–Цандера и Фабри–Перо, обладающие симметричным распределением показателя преломления, а для фазовых объектов, имеющих несимметричные распределения показателя преломления, используется метод голографической интерферометрии. В работе [14] проведено исследование процессов растворимости и диффузии полимера с помощью интерферометра Майкельсона. Исследовался полимер – волокнистый диацетат целлюлозы, а в качестве растворителя использовался нитрометан.

В одно из плеч интерферометра устанавливалась кювета с исследуемым волокном. В кювету заливался растворитель и по изменению формы интерференционных полос исследовались процессы растворения и диффузии компонентов.

Изменения интерференционной картины фиксировались цифровой фотокамерой через определенные интервалы времени и подвергались последующей компьютерной обработке.

Эксперименты были проведены в интервале температур 25 – 45 °С. Было показано, что для этой цели успешно можно использовать лазерный интерферометр Майкельсона.

Использование цифровой фоторегистрации с последующей компьютерной обработкой данных позволяет контролировать кинетику процесса диффузии полимера в жидком нитрометане и получать информацию о кинетике изменения показателя преломления и концентрации среды, а также коэффициентов диффузии полимера в процессе массопереноса [14].

## **6. Лазерная интерферометрия в нанотехнологиях**

Интенсивное развитие нанотехнологии, которая оперирует наноразмерными объектами, потребовало метрологического обеспечения измерений в нанодиапазоне. Линейные измерения в этой области являются главенствующими. Измерения можно условно разбить на два диапазона: измерения больших длин (длина объекта много больше длины волны излучения) и измерения малых длин (длина объекта порядка или меньше длины волны излучения).

Если при использовании лазерной интерферометрии в измерениях больших длин нет принципиальных затруднений и ограничено лишь пространственно-временной когерентностью источника излучения, при измерении наноразмерных объектов требуются принципиально новые решения.

В результате фундаментальных и прикладных исследований, выполненных авторами в работе [15] была решена задача создания основ метрологического обеспечения измерений длины в диапазоне 1 – 1000 нм, основанная на принципах зондовой микроскопии и лазерной интерферометрии-фазометрии. Разработаны алгоритмы измерения параметров профиля элементов микро- и наноструктур и пакет компьютерных программ для автоматизации таких измерений [7].

В настоящее время измерения геометрических параметров нанобъектов проводятся с помощью растровых электронных (РЭМ), сканирующих зондовых (СЗМ) и атомно-силовых (АСМ) микроскопов.

Принципы и конструкцию сканирующего туннельного микроскопа в 1981 году предложили Г. Бинниг и Т. Рорел, работавшие в то время в филиале IBM в Цюрихе. В 1986 году Г. Бинниг изготовил атомно-силовой микроскоп. Эти микроскопы широко используются для изучения и измерения нанообъектов. Очевидно, что эти приборы только тогда могут считаться полноценными измерительными устройствами, когда их параметры будут калиброваны, аттестованы и будут контролироваться во время измерений. Сертификация этих приборов есть подтверждение соответствия параметров этих микроскопов требованиям технических регламентов и стандартов нормативных документов [16].

С развитием нанотехнологий ужесточаются требования к линейным измерениям. В ведущих научных центрах ведутся интенсивные исследования для увеличения разрешающей способности лазерной интерферометрии. Такие работы начаты и в Грузии. Авторами работы [17] предложен новый альтернативный частотно-временной метод измерения длины и линейных перемещений. По предварительным расчетам, метод должен позволить достичь разрешающей способности измерений лучше чем 0.001 нм [17].

Бурное развитие нанотехнологий сопровождается открытием и применением новых квантовых эффектов, таких как эффект одноэлектронного туннелирования, квантовый эффект Холла и квантовые интерференционные эффекты.

Важным применением квантового эффекта Холла стала метрология. Начиная с 1990-ых годов в качестве эталона электрического сопротивления стали использовать измерения, относящиеся к «плато» Холла для поперечного сопротивления  $R_k$ :

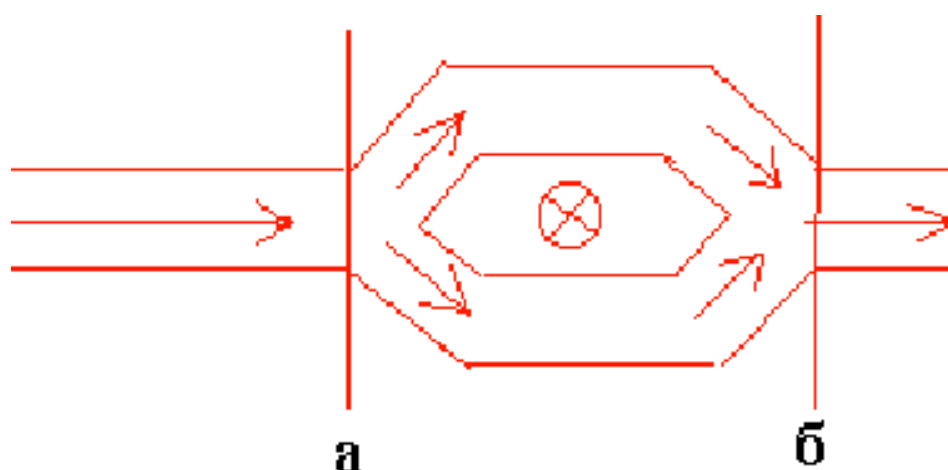
$$R_k = \frac{h}{e^2} = 25812.807572 \text{ Ом.}$$

Эта величина получила название постоянной Клитцинга и была рекомендована в качестве единицы сопротивления Международным консультативным комитетом после рассмотрения наилучших экспериментальных данных 1998 года. Точность измерения на два порядка выше точности, получаемой при определении значения единицы Ом на стандартных эталонах электрического сопротивления [7].

## 7. Квантовые интерференционные эффекты

Взаимодействие электронных волн в наноразмерных структурах может сопровождаться интерференцией. Благодаря наличию у электронов заряда появляется возможность управлять ими с помощью локального электростатического или электромагнитного поля и таким образом влиять на распространение электронных волн. Еще в 1959 году Я. Ааронов и Д. Бом предположили, что волновая функция электрона в твердом теле имеет фазовый множитель, величиной которого можно управлять магнитным полем. Этот эффект был действительно обнаружен в 1985 году сотрудником фирмы IBM Веббом [7]. На **рисунке 1** показана схема этого эксперимента. Пучок электронов, испускаемый из источника, в плоскости «**a**» расщепляется таким образом, чтобы он огибал магнитный поток с двух сторон. В плоскости «**b**» электронные пучки сливаются и электронные волны интерферируют. Относительная фаза электронов в двух пучках определяется магнитным потоком.





**Рисунок 1.** Схема эксперимента для измерения интерференции при эффекте Ааронова–Бома.

При изменении магнитного потока будет меняться интерференционная картина и, следовательно, проводимость структуры. Впервые эффект Ааронова–Бома наблюдался в цепи, состоящей из тонкого металлического золотого кольца с двумя токоподводами. Интерференционную картину можно также управлять электростатическим методом [18].

Известно, что размеры наноструктур сравнимы с длиной свободного пробега электронов. Это приводит к тому, что носители заряда свободно проходят через наноструктуру без рассеивания на дефектах, примесях, фононах. В таких структурах фазы электронных волн сохраняются на протяжении всего пути и весьма естественно появление эффектов фазовой интерференции. В объемных материалах длина свободного пробега электронов намного меньше, чем размеры структуры и электроны рассматриваются как классические заряженные частицы.

В современных полевых приборах, например, в полевых МОП-транзисторах, расстояние исток–сток и длина затвора становятся очень короткими, порядка несколько сотен нм. В таких условиях электроны в канале ускоряются электрическим полем практически без столкновений. Такие электроны получили название баллистических, а механизм переноса носителей заряда баллистическим режимом. В наноструктурах, в которых наблюдается квазibalлистический режим переноса носителей заряда, критическая длина определяется средней длиной свободного пробега носителей заряда при неупругом рассеивании. Перенос электронов через области, меньшие, чем длина фазовой когерентности, контролируется испытываемой ими интерференцией. В случае управления интерференцией с помощью какого-либо внешнего воздействия, например, через управляющий электрод – затвор, можно сконструировать интерференционный транзистор.

Предложено два типа конструкций квантовых интерференционных транзисторов. Один из них основан на электронном согласующем волноводе, в другом же используется принцип кольцевого интерферометра. Квантовые интерференционные транзисторы, основанные на электронном согласующем волноводе, были предложены Солсом и Даттом в 1989 году. Оба рассматривали трехвыводные приборы, в которых эффективная длина

волновода может варьироваться с помощью внешнего затвора. Ток может течь от истока к стоку либо непосредственно (по коротким траекториям), либо длинным путем через волновод. Разность хода между двумя путями прохождения тока может регулироваться с помощью затвора. Электронные волны, достигая стока по двум разным путям, интерферируя, будут складываться, когда разность хода равна целому числу длины волны Ферми. Такая интерференция локализует электроны на выходе согласующего волновода и проводимость между истоком и стоком увеличивается [19].

Кольцевой интерференционный транзистор был предложен Фаулером (1984 год). Он рассматривал конструкцию, в которой одну половину кольца пересекает затвор, имеющий короткую область, составляющую часть его полной длины. Затвор может быть использован для изменения электронной плотности, в результате чего получается различная энергия Ферми и, следовательно, длина волны Ферми для электронов под затвором. Это приводит к разности хода между электронными волнами, которые распространяются через различные ветви конструкции. Электроны из различных ветвей конструкции покидают кольца в одной и той же точке, и если разность фаз равна  $2\pi$ , проводимость кольца будет максимальной [19]. Следовательно, проводимость кольца может быть осциллирующей и, как в случае с согласующим волноводом, модуляция может достигать 100 % для одномодовых колец.

Интерес к квантовому интерференционному транзистору вызван тем, что он может быть быстродействующим прибором с большим коэффициентом усиления. Высокое быстродействие достигается малыми размерами прибора. Скорость движения электронов в GaAs равна около  $10^5$  м / с, а время переноса носителей заряда через активную область протяженностью 100 нм составляет  $10^{-12}$  с [20]. Как и в обычных полевых транзисторах, рабочая частота будет ограничена таким параметром, как время зарядки  $RC$ -цепочки затвора. Обычно, быстродействие квантовых интерференционных транзисторов практически такое же, как у короткоканальных полевых транзисторов [20].

Практическое применение интерференционных квантовых транзисторов ограничивается несколькими факторами. В первую очередь это низкие рабочие температуры, что диктуется необходимостью отсутствия рассеяния носителей заряда в рабочей области прибора. В чистых материалах, при нанометровых размерах рабочих областей, приемлемые условия по длине фазовой когерентности удается реализовать лишь при температурах порядка 70 – 100 К. Другим ограничением является требование одномодовости проводящего канала. Это приводит к тому, что рабочие токи в интерференционных транзисторах очень маленькие и поэтому такие приборы нуждаются в дополнительных усилителях. К тому же они имеют очень низкую помехоустойчивость. Перечисленные ограничения пока существенно сдерживают применение интерференционных транзисторов в современных интегральных структурах [19].

## 8. Лазерные деформографы

Деформация земной коры происходит вследствие сейсмической активности, тектонических процессов, лунных приливов. Измерения указанных деформаций проводят деформографами. Наиболее распространенные из них представляют собой длиннобазовые

интерферометры Майкельсона. В лазерных деформографах база достигает до 1 км. Чем больше база, тем выше чувствительность деформографа. Но при этом растут требования к стабильности оптического пути, стабильности температуры, давления, влажности, показателя преломления среды. Возникает необходимость герметизации оптического пути, его вакуумирования. Такие деформографы располагают обычно в штольнях, где без существенных затруднений в течение 12–24 часов, пока длится эксперимент, поддерживают стабильность температуры с точностью  $\sim 10^{-2}$  градуса по всей базе интерферометра. Длина интерферометра сократилась до 25 м благодаря введению оптической линии задержки.

В современных деформографах используется излучение стабилизированных He – Ne твердотельных лазеров, что позволяет обнаружить смещение земной коры с амплитудой 0.01 – 0.001 мкм [2].

### **9. Лазерная диагностика по биоспеклам кожи**

Известно, что при освещении лазером какого-нибудь предмета наблюдателю будет казаться, что поверхность предмета покрыта мелкими пятнами. Обязательно только, чтобы поверхность была диффузной, как например, поверхность листа бумаги, бетонной стены или плохо отполированной металлической пластинки. При освещении лазером такого объекта все точки поверхности посылают на сетчатку глаза наблюдателя когерентные волны, которые могут интерферировать. Каждая точка поверхности на сетчатке глаза будет создавать дифракционную картину. Из-за интерференции этих дифракционных картин освещенная поверхность предмета кажется наблюдателю пятнистой, или как принято говорить, покрытой «спеклами» (spekles). Эта картина не изменится, если глаз заменим фотокамерой [21]. Спекл-интерферометрия – это направление в интерферометрии, изучающее случайные интерференционные поля (спекл-поля) формируемые при диффузном отражении когерентной световой волны от нерегулярных поверхностей. Из-за стохастического характера оптического поля извлечение информации из спекл-картины требует использования специальных методик и алгоритмов обработки данных [22].

Спекл-интерферометрия широко применяется для неживых объектов. Кожа человека при освещении тоже создает биоспеклы, имеющие высокую информативность в лазерной медицинской диагностике.

В настоящее время весьма актуальной является разработка методов лазерной диагностики в медицине и биологии. Одним из таких перспективных методов является лазерная диагностика по биоспеклам кожи.

Как известно, функционирование различных органов человека связано с кожей, которая реагирует на процессы, протекающие в организме. Эта реакция может проявиться в виде изменения температуры, электрического сопротивления, магнитного поля, а также оптических характеристик кожи.

Кожа может значительно менять светорассеивающие свойства под действием движения кожи или гемодинамики. Эти изменения приводят к модуляции когерентного

излучения, наполняющей рассеянный кожей свет информацией о функционировании различных органов человека, зашифрованной в биоспеклах [22].

В работе [22] в качестве источника света использовался одномодовый гелий-неоновый лазер ЛГН-207 с длиной волны 0.63 мкм. Было разработано устройство для измерения биоспеклов кожи с целью диагностики сердечно-сосудистых и нервных заболеваний (тремор руки). Разработан прибор – лазерный анализатор капиллярного кровотока, с помощью которого можно точно определить уровень кровотока и оценить степень нарушений микроциркуляций в тканях.

## 10. Интерферометрия обратного рассеяния

В настоящее время в арсенале биофизиков находится множество методов, изучающих взаимодействие молекул. Однако, все эти методы обладают существенным недостатком, заключающимся в том, что при проведении эксперимента приходится часто менять естественное окружение молекулы, или модифицировать биологический объект, а при использовании флуоресцентных меток несколько меняются свойства биологической молекулы. В связи с этим возрастает роль неинвазивных методов в исследованиях биологических объектов.

Недавно, группа американских ученых во главе с профессором химии Дэррилом Борнхопом из университета Вандербиля разработала новый метод, названный ими интерферометрией обратного рассеяния (back scattering interferometry – BSI). Этим методом можно точно измерять силу взаимодействия между мембранными белками, а также как между большими, так и малыми молекулами в их естественном окружении.

Известно, что для характеристики какого-нибудь рецептора требуется знание, с какими молекулами происходит взаимодействие рецептора. Для оценки этого взаимодействия вводится понятие константы диссоциации ( $k_d$ ), равное той концентрации лиганда, при которой половина молекул белка-рецептора уже связалась с лигандом. Традиционно, для измерения  $k_d$  используется два метода: по производимому лигандом посредством рецептора биологическому отклику или с применением радиоактивного лиганда. Оба этих метода не лишены недостатков: в первом случае, необходимо знать, какой отклик должна вызвать молекула, а во втором методе, при использовании радиоактивного вещества, измерения проводятся уже не на естественных клетках, а на образцах инвазивных мембран, содержащих анализируемый рецептор.

Разработанная американскими учеными способ изучения взаимодействия между биологическими молекулами в мембранах обладает важным преимуществом – не требуется модифицирование молекул ни генетическим, ни химическим путем, и следовательно, условия проведения эксперимента максимально приближаются к естественным.

Предложенный метод основан на следующем физическом эффекте. При взаимодействии жидкости, содержащей исследуемую систему, меняется коэффициент преломления жидкости. Это взаимодействие регистрируется лазерным лучом. Отражаясь от ячейки с раствором везикул с изучаемыми молекулами, и рассеиваясь из-за

измененного показателя преломления среды, интерферирует сам с собой что регистрируется цифровой фотокамерой. Компьютерный алгоритм, анализирующий изображение с помощью обратного преобразованию Фурье вычисляет изменение фазы лазерного луча и рассчитывает константу взаимодействия  $k_d$ . В качестве источника света был использован гелий–неоновый лазер ( $\lambda = 0.63$  мкм) [23].

Для проверки нового метода были созданы синтетические мембраны, содержащие белок GM1, являющийся главной мишенью токсина холерного вибриона, используемого им для проникновения в клетку. После смешения этих мембран с холерным токсином  $B$  была измерена сила взаимодействия, которая хорошо согласовывалась с величинами, полученными другими методами.

Были проведены опыты также с естественными мембранными белками, один из которых связан с раком груди, второй – с воспалением и с болью, а третий являлся нейротрансмиттером ГАМК (гамма-аминомасляной кислотой), помогающим снять напряжение и регулирующим чувство тревоги. После смешения этих мембран с взаимодействующими с ними молекулами – лигандами, и проведения экспериментов, были получены результаты, которые находились в хорошем согласии с результатами при использовании других методик.

Ученые намерены также выпустить коммерческий прибор, работающий на принципе интерферометрии обратного рассеяния. В случае, если описанная методика в лабораторной практике окажется надежной, ее областями применения будут не только исследования фундаментальных биофизических и биохимических проблем, но и найдет широкое применение в фармакологии [24].

## 11. Заключение

Методы лазерной интерферометрии применяются во многих областях науки и техники. В одной статье невозможно полностью изложить эту тематику. Поэтому рассмотренный материал носит выборочный характер. Можно только перечислить некоторые применения лазерной интерферометрии. Лазерная интерферометрия применяется для контроля качества многофункциональных композиционных материалов, в диагностике плазмы, в мониторинге природных и техногенных катастроф. Широкое применение находит этот метод в медицине и биологии. Как известно, биологические объекты малые, полупрозрачные, малоконтрастные нанообъекты. Поэтому, для изучения их строения и процесса функционирования, с целью увеличения контраста используются красители. Использование красителей позволяет улучшить контраст изображения, однако при этом оказывает воздействие на функциональное состояние биологического объекта и может изменить его физические свойства. Одним из перспективных неинвазивных методов исследования биологических объектов является лазерная интерферометрия высокого разрешения.

В связи с интенсивным развитием нанотехнологий и нанобиотехнологий прецизионным лазерным интерференционным измерениям предъявляются высокие требования. Из предложенных альтернативных методов выделяются и представляют особый интерес частотные методы лазерной интерферометрии – фазометрии. На всех

обозримых этапах будущего развития нанотехнологий несомненно следует ожидать появления новых разработок в этой области.

Стремительное развитие нанотехнологий настоятельно требует разработку новых неинвазивных методов линейных измерений, развитие которых необходимо для успешного развития нанотехнологий.

### Ссылки

1. Г. С. Ландсберг. Оптика. 1976, Москва: Наука.
2. Г. Д. Шандыбина, В. А. Парфенов. Интерференционные лазерные технологии. 2008, Санкт-Петербург.
3. Т. А. Компан. Измерительные возможности и перспективы развития дилатометрии. Методы менеджмента качества, 01.07.2011 (Web).
4. Н. П. Захаров, А. В. Багдасарян. Механические явления в интегральных структурах. 1992, Москва: Радио и связь.
5. В. С. Сергеев, О. А. Кузнецов, Н. П. Захаров, В. А. Летагин. Напряжения и деформации в элементах микросхем. 1987, Москва: Радио и связь.
6. Е. И. Шнаревич, О. А. Рыбинский, В. А. Злобин. Диэлектрики интегральных схем. 1975, Москва: Энергия.
7. Дж. М. Мартинес–Дуарт, Р. Дж. Мартин–Палма, Ф. Агулло–Руеда. Нанотехнологии для микро- и оптоэлектроники. 2009, Москва: Техносфера.
8. Ю. И. Головин. ФТТ. 2008, **50**, 2127.
9. Ред. Л. Майссел, Р. Гленг. Технология тонких пленок, 2, III. 1977, Москва: Советское радио.
10. Физика тонких пленок, 2. 1968, Москва: Мир.
11. В. П. Коронкевич, В. А. Ханов. Современные лазерные интерферометры. 1985, Новосибирск: Наука (Сибир. отд.).
12. А. С. Романов, В. В. Щеглова. Механические напряжения в тонких пленках – Обз. по электр. тех. (Сер. II: Полупровод. приб.). 1981, 6 (**798**).
13. В. А. Васильев, К. А. Воротилов, А. С. Сигов, А. С. Валеев, В. И. Шишко, Ч. П. Волк. Электр. промыш. 2004, **4**, 145.
14. А. Ю. Абрамов, В. П. Рябухо, А. Б. Шиповская. ЖТФ. 2007, **77**, 45.
15. П. А. Тодуа. Росс. нанотехн. 2007, **2**, 61.
16. Ю. А. Новиков, А. В. Раков, П. А. Тодуа. Тр. Инст. общ. физ. им. А. М. Прохорова РАН. 2006, **62**, 6.
17. А. И. Данелян, В. А. Данелян, Р. Р. Канкия, С. А. Мкртычян, С. В. Шоташвили, Д. И. Гарибашвили, И. Р. Ломидзе. Nano Studies. 2010, **2**, 31.
18. Г. Н. Шелованова. Актуальные проблемы современной электроники и наноэлектроники. 2009, Красноярск: ИПК СФУ.
19. В. Л. Ткалич, А. В. Макеева, Е. Е. Оборина, Физические основы наноэлектроники. 2011, Санкт-Петербург: СПбГУ ИТМО.



20. В. Е. Борисенко, А. И. Воробьева, Е. А. Уткина. Наноэлектроника (Уч. пос. в 3-х частях). Ч. 3: Перенос носителей заряда в низкоразмерных структурах. 2004, Минск: БГУИР.
21. М. Франсон. Оптика спеклов. 1980, Москва: Мир.
22. П. Шебалин. Фотоника. 2008, 1, 14.
23. А. Чугунов. Лазерно-интерференционная слежка за мембранными белками, 4.05.2011 (Web).
24. Новый лазерный метод значительно ускорит разработку лекарств, 17.03.2011 (Web).

## 2011 წლის ბაზაფხული – ზაფხულის ნანოფორუმები მინსკში

ბელარუსის დედაქალაქი ნანომეცნიერებისა და ნანოტექნოლოგიების ერთ-ერთ აღიარებულ ცენტრს წარმოადგენს. ამ ფაქტის მორიგი დადასტურება იყო ის ორი მასშტაბური სამეცნიერო ნანოფორუმი, რომლებიც ამა წლის გაზაფხული – ზაფხულის სეზონზე გაიმართა ქალაქ მინსკში: “ნანომოტივინგი – 2011” (24 – 27 მაისი), ეს იყო რიგით მე-9 საერთაშორისო კონფერენცია მინსკის ნანომოტივინგების სერიიდან, და მე-6 საერთაშორისო სიმპოზიუმი “ფულერენები და ნანოსტრუქტურები კონდენსირებულ გარემოში” (14 – 17 ივნისი).

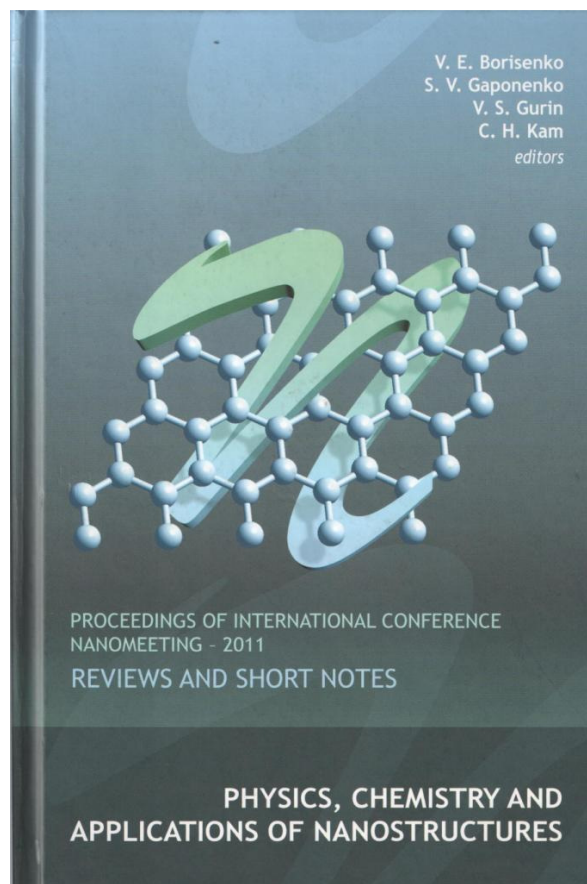
\* \* \*

ნანომოტივინგები მინსკში ტარდება 1995 წლიდან მოყოლებული ყოველ ორ წელიწადში ერთხელ. ესაა ბელარუსულ-ფრანგული ინიციატივა – წინა ნანომოტივინგების ორგანიზატორები იყვნენ ბელარუსის ინფორმატიკისა და რადიოელექტრონიკის სახელმწიფო უნივერსიტეტი და ექს-მარსელის ხმელთაშუა ზღვის II უნივერსიტეტი. წელს მათ შემოუერთდათ ნანიანგის ტექნოლოგიური უნივერსიტეტი სინგაპურიდან. კონფერენციის თანათავმჯდომარეები იყვნენ ვიქტორ ე. ბორისენკო (ბელარუსი) და ფრანსუა ა. დ'ავატაია (საფრანგეთი). ორგანიზატორებმა შეძლეს, რომ კონფერენციის სპონსორებად მოეზიდათ რიგი სამეცნიერო ფონდებისა და მაღალი ტექნოლოგიების სფეროში მომუშავე ფირმებისა, რომლებიც აქტიურად იყენებენ საკუთარ წარმოებაში ნანომეცნიერების მიღწევებს.



საერთაშორისო კონფერენციის  
“ნანომოტივინგი – 2011” ემბლემა

მოხსენებების შინაარსების  
კრებულის გარეკანი



2011 წლის ნანომიტინგზე მსოფლიოს 33 ქვეყნიდან 600-მდე ავტორის 144 მოხსენება იყო წარმოდგენილი. მათი მოკლე შინაარსების კრებული კონფერენციის დაწყებამდე გამოსცა საერთაშორისო სამეცნიერო გამომცემლობამ World Scientific.



Ministry of Education of Belarus  
Belarusian State University of Informatics and  
Radioelectronics



Université de la Méditerranée Aix-Marseille II



Nanyang Technological University



EU FP7 project FP7-266529 BY-NANOERA



Centre National de la Recherche Scientifique



Professional Radio Systems



Motorola



1C Company



Basic Research Foundation of Belarus



Faldes

საერთაშორისო კონფერენციის “ნანომიტინგი – 2011” ორგანიზატორები და სპონსორები



მ. პ. ბატურა



ვ. ე. ბორისენკო

ნანომიტინგის გახსნისა და დახურვისას გაიმართა პლენერული სხდომები, რომლებზეც სიტყვა წარმოთქვეს, შესაბამისად, ბელარუსის ინფორმატიკისა და რადიოელექტრონიკის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რექტორმა მ. პ. ბატურამ და ნანომიტინგის – 2011 თანათავმჯდომარემ ვ. ე. ბორისენკომ.

მუშაობა მიმდინარეობდა ტრადიციულ სექციებში – ნანოსტრუქტურების ფიზიკა, ნანოსტრუქტურების ქიმია, ნანოტექნოლოგია, ხელსაწყოები ნანოსტრუქტურების ფუძეზე და, აგრეთვე, ორ ახლადშექმნილ სპეციალურ სექციაში – ნანოელექტრომაგნეტიკები, ნანოტექნოლოგიებისა და ნანომასალათმცოდნეობის მიღწევები ენერჯის გარდაქმნაში, რომლებიც დღეს ნანომეცნიერების განსაკუთრებით აქტუალურ სფეროებს წარმოადგენენ. ნანომიტინგზე – 2011 წაკითხული მოხსენებების თემატიკა ძალზე ფართო იყო, მოიცავდა ნანომეცნიერებისა და ნანოტექნოლოგიის პრაქტიკულად ყველა ძირითად პრობლემას, ისეთი ნანომასალების მიღების მეთოდებს, თვისებებსა და ხელსაწყოებში გამოყენებებს, როგორცაა: ფუნქციონალიზებული გრაფენი და სხვა ნახშირბადული ნანოსტრუქტურები; სილიციუმის ნანოსტრუქტურები, მათ შორის, კვანტური წვეთების ჩანართებით; ბორის და ბორის ნერთების ნანოსისტემები; ნანოგეომეტრიის მქონე პოლიმერები; გალიუმის არსენიდის და სხვა  $A_3B_5$  ტიპის ნანოსისტემები და ნანოჰეტეროგადასასვლელები მათ შორის; კადმიუმის სელენიდის და თუთიის სევადის ნანოსისტემები; მეტალოქსიდური ნანოკრისტალები; ნანომეტალები და ნანოდიელექტრიკები; ნანოსისქის ფირები; ფერომაგნიტური ნანოსისტემები; ჰალკოგენიდური მინების ნანოსტრუქტურები; ნანოელექტრომაგნეტიკები; ნანოკომპოზიტები და ა.შ.



ლ. ჩხარტიშვილი



თ. იაკუბოვი (ავსტრალია) და ლ. ჩხარტიშვილი

მინსკის ნანომიტინგების ისტორიის მანძილზე წელს პირველად იყვნენ წარმოდგენილი ქართველი მეცნიერები – 3 ავტორის 2 მოხსენებით. ისინი შეეხებოდა ელემენტური ბორის და ბორის ნიტრიდის ნანომილაკების გეომეტრიას:



- გეომეტრიული მოდელები ელემენტური ბორის ნანომილაკებისათვის;
- ბორის ნიტრიდის მცირე ზომის ნანომილაკების მდგრადობა.

კონფერენციის მუშაობაში უშუალოდ მონაწილეობდა ფ.-მ.მ.დ. ლევან ჩხარტიშვილი – საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ფიზიკის დეპარტამენტის პროფესორი, ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის ბორის, ბორიდების და მონათესავე ნაერთების ლაბორატორიის მეცნიერი თანამშრომელი (იგი დააფინანსა საქართველოს შოთა რუსთაველის ეროვნულმა სამეცნიერო ფონდმა).



კონფერენციის მონაწილეთა ერთი ჯგუფი



ბანკეტი კაფე “სიზორიეში”

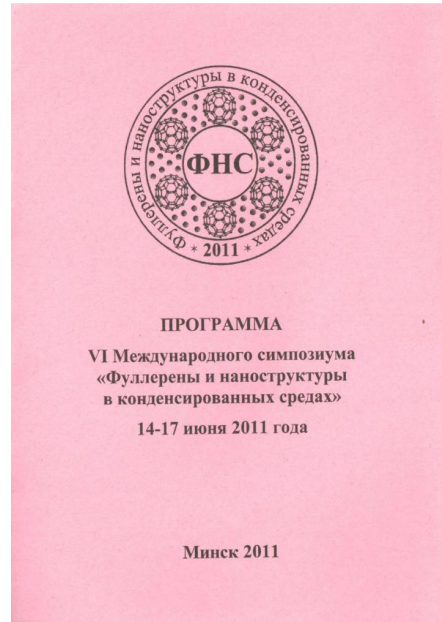
კონფერენციის სოციალური პროგრამა მოიცავდა საორგანიზაციო კომიტეტის სახელით გამართულ ბანკეტს კაფეში “სიზორიე” და ტურს მინსკში ავტობუსით. სხდომებისაგან თავისუფალ დროს ნანომიტინგზე ჩამოსული სტუმრები დამოუკიდებლად ეცნობოდნენ ბელარუსის დედაქალაქის ღირსშესანიშნოებებს. როგორც ცნობილია, მეორე მსოფლიო ომის დროს მინსკი პრაქტიკულად მთლიანად დაინგრა. ამიტომ აქ ძველი შენობები იშვიათია. ესაა ახალი ქალაქი ფართო ქუჩებითა და მოედნებით, ლამაზი შენობებით.

\* \* \*

საერთაშორისო სიმპოზიუმები “ფულერენები და ნანოსტრუქტურები კონდენსირებულ გარემოში” მინსკში 2000 წლიდან იმართება (ადრე ოდნავ განსხვავებული სახელწოდებით – “ფულერენები და ფულერენისებრი სტრუქტურები კონდენსირებულ გარემოში”). მე-6 სიმპოზიუმის (FNS – 2011) ორგანიზატორები იყვნენ ბელარუსის მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ა. ვ. ლიკოვის სახ. სითბოსა და მასის გაცვლის ინსტიტუტი და ბელარუსის მთელი რიგი სხვა სახელმწიფო, საწარმოო და სამეცნიერო ორგანიზაციებისა. საერთაშორისო საორგანიზაციო კომიტეტის თავმჯდომარე გახლდათ ბელარუსის მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის პრეზიდენტის თავმჯდომარის პირველი მოადგილე პ. ა. ვიტიაზი, ხოლო სიმპოზიუმის კოორდინატორი – ე. მ. შპილევსკი.

### ОРГАНИЗАТОРЫ СИМПОЗИУМА

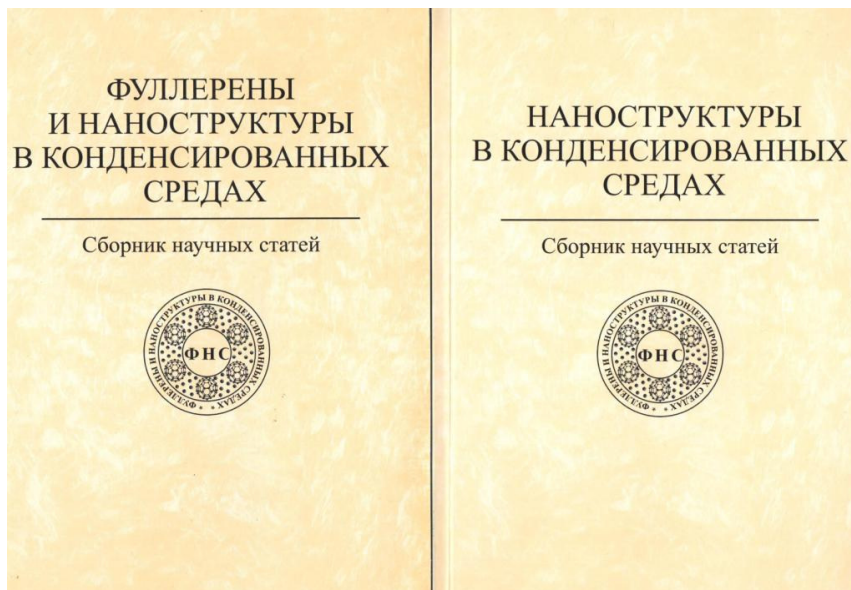
Национальная академия наук Беларуси  
Министерство образования Республики Беларусь  
Государственный комитет по науке и технологиям Республики Беларусь  
Министерство промышленности Республики Беларусь  
Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований  
Государственный военно-промышленный комитет Республики Беларусь  
Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению  
ГНПО порошковой металлургии НАН Беларуси  
Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси  
Белорусский государственный университет  
Белорусский национальный технический университет  
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
Научно-производственное объединение «Интеграл»  
Лицей Белорусского государственного университета



სიმპოზიუმის ორგანიზატორები

პროგრამა სიმპოზიუმის ემბლემით

გაიმართა 4 პლენარული და 2 სექციის 3-3 სხდომა, აგრეთვე, შეხვედრები მრგვალ მაგიდასთან “თანამშრომლობის პერსპექტივები ნანომასალებისა და ნანოტექნოლოგიის სფეროში” და “ფულერენები და ნანოსტრუქტურები სასწავლო პროცესში”.



სიმპოზიუმების შრომების კრებულები

სიმპოზიუმზე 15 ქვეყნის მეცნიერები იყვნენ წარმოდგენილი საერთო ჯამში 133 მოხსენებით (აქედან 8 ყოფილი საბჭოთა კავშირის ქვეყანა იყო, რის გამოც სიმპოზიუმის მუშაობა ძირითადად რუსულ ენაზე მიმდინარეობდა). ეს მოხსენებები გამოიცა სიმპოზიუმის სამეცნიერო შრომების სახით ორ ტომად. მათ შორის გამოქვეყნდა საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ფიზიკის დეპარტამენტის პროფესორის ლევან ჩხარტიშვილის სტატია “ელემენტური ბორის სპირალური და გადაგვარებული ნანოტუბულარული ფორმების გეომეტრიული სტრუქტურა”. FNS – 2011-ის თემატიკა



უადრესად მრავალფეროვანი იყო: გადასვლა მიკროდან ნანოელექტრონიკაზე, ნახშირბადშემცველი ნანოკომპოზიტები, ნანომექანიკა, ნანოოპტოელექტრონიკა, ტრიბოლოგიური და ფრიქციული მასალები, თხელი პოლიმერული ფენები, ნანომეტალები და დიელექტრიკები, ორგანულ-არაორგანული ჰიბრიდული მასალები, ნანოკომპოზიტების სინთეზი და თვისებები, ნანოსტრუქტურული კინეტიკა და სხვ.



ვაგზლისწინა მოედანი მინსკში

ორგანიზატორებმა სიმპოზიუმის მონაწილეებს მეგობრული ვახშამი გაუმართეს ბელორუსის სახელმწიფო უნივერსიტეტში. გარდა ამისა, ჩამოსულ სტუმრებს შესთავაზეს ინდივიდუალური კულტურული პროგრამა ქალაქ მინსკში.



სიმპოზიუმის მონაწილეები

მე-6 საერთაშორისო სიმპოზიუმის “ფულერენები და ნანოსტრუქტურები კონდენსირებულ გარემოში” სხდომებზე დაწყებული დისკუსია ნანომეცნიერებისა და ნანოტექნოლოგიების აქტუალურ პრობლემებზე შემდეგ გაგრძელდა მუშაობით სამეცნიერო თანამშრომლობის ჯგუფებში, სადაც დაისახა დარგის განვითარების კონკრეტული პერსპექტივები.

*ლევან ჩხარტიშვილი*

2011 წლის 23 ნოემბერი

**ბორის, ბორიდების და მონათესავე მასალების  
მე-17 საერთაშორისო სიმპოზიუმი**

2011 წლის 11-დან 17 სექტემბრამდე ქალაქ სტამბოლში, თურქეთში, მიმდინარეობდა ბორის, ბორიდების და მონათესავე მასალების მე-17 საერთაშორისო სიმპოზიუმი – ISBB 2011. ეს იყო უაღრესად წარმომადგენლობითი სამეცნიერო ფორუმი. საკმარისია ითქვას, რომ სიმპოზიუმს ესწრებოდა 400-მდე მონაწილე მსოფლიოს 32 ქვეყნიდან. მთლიანობაში გაკეთდა 260-მდე მოხსენება 700-მდე მეცნიერის თანაავტორობით.

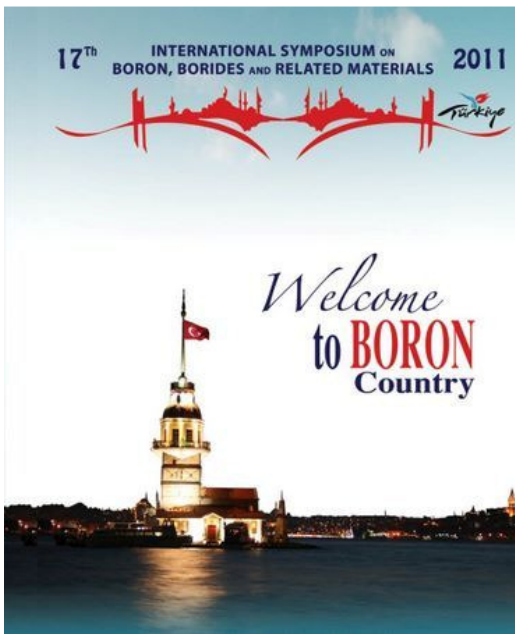


სიმპოზიუმის მონაწილეები

ISBB პირველად გაიმართა თურქეთში – “ბორის ქვეყანაში”, როგორც მას უწოდეს თავად მასპინძლებმა. საქმე ისაა, რომ თურქეთი ფლობს მსოფლიოში დაზვერილი ბორის რეზერვების 72 %-ს. თუმცა თურქეთის ფარდობითი წილი ბორის და ბორშემცველი მასალების მეცნიერულ კვლევასა და ინდუსტრიაში უფრო მოკრძალებულია. თურქეთის მთავრობა, ცდილობს რა განსხვავების დაძლევის, უკანასკნელ წლებში მნიშვნელოვან ფინანსურ, ტექნოლოგიურ და ინტელექტუალურ რესურსებს მიმართავს აღნიშნული დარგის განვითარებისათვის. მიღებული შედეგიც შთამბეჭდავია – ISBB 2011-ზე ფართოდ იყო წარმოდგენილი თურქეთის ლაბორატორიებში უახლესი სამეცნიერო აპარატურის გამოყენებით შესრულებული გამოკვლევების შედეგები. ისიც უნდა ითქვას, რომ სიმპოზიუმი ჩატარდა თურქეთის ენერგეტიკისა და ბუნებრივი რესურსების სამინისტროს და კულტურისა და ტურიზმის



სამინისტროს პატრონაჟით და მას 24 სპონსორი ჰყავდა თურქეთის მთავარი სამეცნიერო-კვლევითი ცენტრებისა და მსხვილი სამრეწველო ფირმების სახით.



თურქეთი –  
ბორის ქვეყანა



მონაწილე ქვეყნების  
ეროვნული დროშები



სპონსორთა  
ემბლემები

სიმპოზიუმი ძალზე კარგად იყო ორგანიზებული, რაც იმ მრავალრიცხოვანი და კვალიფიციური საორგანიზაციო კომიტეტის დამსახურებაა, რომელსაც ხელმძღვანელობდა ISBB 2011-ის თავმჯდომარე – პროფესორი, დოქტორი ონურალე იუჩელი (სტამბოლის ტექნიკური უნივერსიტეტის მასალათმცოდნეობისა და საწარმოო ტექნოლოგიების გამოყენებითი კვლევითი ცენტრის დირექტორი – თურქეთი).



ონურალე იუჩელი

ბორის, ბორიდების და მონათესავე მასალების მე-17 საერთაშორისო სიმპოზიუმზე გარდა გახსნის და დახურვის პლენარული სხდომებისა, მუშაობა მიმდინარეობდა 9 სექციაში, რომლებიც ეძღვნებოდა, შესაბამისად, ბორისა და ბორშემცველი მასალების ფიზიკას, კრისტალურ სტრუქტურას, გამოყენებებს, ახალ მასალებს და მიღების მეთოდებს, ქიმიას, ზეგამტარობას, ფაზურ დიაგრამებს, ზედაპირსა და დანაფარებს, ბიოლოგიასა და ჯანმრთელობის დაცვას. მარტო ამ ჩამონათვალთანავე კი ნათელია, თუ რამდენად დიდი მნიშვნელობა ენიჭება დღეს ბორშემცველი მასალების ყოველმხრივ შესწავლას.

წარმოდგენილი მოხსენებები თემატიკის მიხედვით, რამდენიმე ჯგუფად შეიძლება დავყოთ. ესენია: ბორის ქიმია და მიღების ტექნოლოგიები; ბორშემცველი პოლიმერები ძნელადააღებადი მასალებისა და მყარი ელექტროლიტებისათვის; ბორშემცველი მინებისა და სუსპენზიების სტრუქტურა; ბორშემცველი კომპოზიტები მაგნეტიკების, მაღალტემპერატურული თერმოელექტრიკების, ზემტკიცე ჯავშან-ფოლადებისა და ცემენტებისათვის; ბორშემცველი მაკრომოლეკულები უშუალოდ ბორჰიდრიდული საწვავისა და წყალბადის რეზერვუარებისათვის; ბორის კარბიდების ფაზური შემადგენლობა, ფიზიკური თვისებები და პრაქტიკული გამოყენებები; ბორშემცველი კრისტალური თერმოელექტრიკები; ფაზური, მათ შორის ზეგამტარული, გადასვლები ბორში და ბორით მდიდარ ნაერთებში ლეგირების ან მაღალი წნევის გავლენით; მეტალბორიდული ფაზების სინთეზირება, მათ შორის ბორირების მეთოდით, მექანიკური და სხვა თვისებები; პოლიმერების, ოქსიდების და კრისტალური ნახევრადგამტარების ლეგირება ბორით და ა.შ.

ბორის კვლევების ამ ფართო სპექტრიდან ცალკე გამოვყოფდით ორ, განსაკუთრებით აქტუალურ, მიმართულებას – მაღალტემპერატურული ზეგამტარობის შესაძლებლობას ბორსა და მის ნაერთებში და ელემენტური ბორის ნანოსტრუქტურებს.

საზოგადოდ, ბორი და ბორით მდიდარი ნაერთები ხასიათდება ძლიერი ელექტრონ-ფონონური ბმით, რასაც შეუძლია გამოიწვიოს მათი მაღალტემპერატურული ზეგამტარობა. ამის საუკეთესო მაგალითია მაგნიუმის დიბორიდი  $MgB_2$ , რომლის სუფთა ნიმუშებშიც ზეგამტარულ მდგომარეობაში გადასვლას ადგილი აქვს 40 K-ის მახლობლად. ამ კრისტალისათვის დამახასიათებელია სტრუქტურა, რომელშიც მხოლოდ ბორის ატომებისაგან შედგენილი ფენები ენაცვლებიან მხოლოდ მეტალის (მაგნიუმის) ატომებისაგან შედგენილ ფენებს. სწორედ სტრუქტურის თავისებურებაა მიზეზი, ერთის მხრივ, ძლიერი ელექტრონულ-ფონონური ბმის და, მეორეს მხრივ, მეტალური თვისებების, კერძოდ, ელექტრული დენის გადამტანების მაღალ კონცენტრაციისა. რაც შეეხება, ელემენტური ბორის 3D-კრისტალურ მოდიფიკაციებს, ისინი ნახევრადგამტარებია და ამიტომ, როგორც წესი, მათში ზეგამტარული გადასვლა არ დაიშორება. მაგრამ მეტალური მინარევებით ძლიერ ლეგირებული ბორი შეიძლება ავლენდეს მაღალტემპერატურულ ზეგამტარობას, რადგანაც ამგვარ ლეგირებას თან სდევს კოვალენტური ქიმიური ბმების ლოკალური გარდაქმნა მეტალურ ბმებად და, შედეგად, მასალის მეტალიზება. ISBB 2011-ზე პროფესორ კაორუ კიმურას ჯგუფის

(ტოკიოს უნივერსიტეტი – იაპონია) მიერ, პირველად იქნა წარმოდგენილი ლეგირებულ ბორში ზეგამტარულ მდგომარეობაზე გადასვლის ფაქტის ექსპერიმენტული დადასტურება.

ცნობილია, რომ ელემენტური ბორის და ბორით მდიდარი ნაერთების კრისტალები აგებულია ბორის თითქმის წესიერი იკოსაედრებისაგან –  $B_{12}$  კომპლექსებისაგან. გვხდება, როგორც სრული, ისე წახნაგით ან წიბოთი ურთიერთმეზრდილი იკოსაედრები. საბოლოო ჯამში ბორის ატომების საკოორდინაციო რიცხვის საშუალო მნიშვნელობა ასეთ 3D-სტრუქტურებში ახლოსაა 6-თან (ყველაზე ხშირად ამას შეესაბამება 5 იკოსაედრშიდა და 1 იკოსაედრთაშორისი ბმა). აღნიშნული გარემოების გათვალისწინებით და პირველ პრინციპთა მეთოდებით ჩატარებული მასური გამოთვლების შედეგებზე დაყრდნობით ამ ათიოდე წლის წინათ დოქტორმა ისაკ ბუსტანიმ (ვუპერტალის სამთო უნივერსიტეტი – გერმანია) იწინასწარმეტყველა ელემენტური ბორის ისეთი სტაბილური 2D-ნანოსტრუქტურები – პლანარული და ტალღოვანი “ფურცლების” დაახლოებით 20 ატომამდე შემცველი ფრაგმენტები, ნანომილაკური და ფულერენული ზედაპირები და ა.შ., რომლებშიც ბორის ატომების საკოორდინაციო რიცხვი ასევე 6-ის ტოლია, ოღონდ თითოეული მათგანი განლაგებულია ბორის სხვა 6 ატომისაგან აგებული ჰექსაგონის ცენტრზე გამავალ მართობულ ღერძზე. სიმპოზიუმზე არაერთი მოხსენება მიემდვნა ასეთი ნანოსტრუქტურების არსებობის თეორიულ და ექსპერიმენტულ დასაბუთებებს, ასევე – მათი თვისებების შესწავლას.

განსაკუთრებით უნდა გაესვას ხაზი იმ გარემოებას, რომ ელემენტური ბორის ნანოსისტემები და, კერძოდ, ნანომილაკები ყოველთვის მეტალური თვისებებით ხასიათდებიან. ამით ისინი არსებითად განსხვავდებიან არამარტო ელემენტური ბორის ნახევრადგამტარული 3D-მოდულიზაციებისაგან, არამედ – კარგად ცნობილი ნახშირბადის ნანომილაკებისაგანაც, რომელთა ელექტრონული სტრუქტურაც, მილაკის სპირალობისაგან დამოკიდებულებით, ან მეტალურია ან ნახევრადგამტარულია. ბორის ნანომილაკების მეტალურობა და, მაშასადამე, მაღალი ელექტროგამტარებლობა სრულიად ახალ პერსპექტივებს შლის მათი პრაქტიკული გამოყენებებისათვის. მაგალითად, ბორის ნანომილაკები გამოდგებიან ნანოელექტრონული ხელსაწყოების შემაერთებელ კაბელებად ანდა ისეთი რადიაციული ფარის მასალების შესაქმნელად, რომელიც ნეიტრონულ დაცვას (ბორის  $^{10}B$  იზოტოპი ცნობილია, როგორც თერმული ნეიტრონების ძლიერი მშთანთქმელი) შეუხამებს ეფექტურ დაცვას  $\gamma$ -გამოსხივებისაგან (ელექტრომაგნიტური ტალღების ინტენსიური შთანთქმის წყალობით მეტალში).

ცალკე აღნიშვნის ღირსია ქართველი მეცნიერების გამოსვლები ISBB 2011-ზე. წელსაც გაგრძელდა ამ რეგულარულ სიმპოზიუმებში მათი აქტიური მონაწილეობის ტრადიცია. უნდა ითქვას, რომ საქართველოში ბორის და ბორშემცველი მასალების კვლევებს ხანგრძლივი და მდიდარი ისტორია აქვს. ჯერ კიდევ გასული საუკუნის 50-იან წლების ბოლოს ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტში ჩამოყალიბდა ბორისა და მისი ნაერთების კვლევის სპეციალიზებული



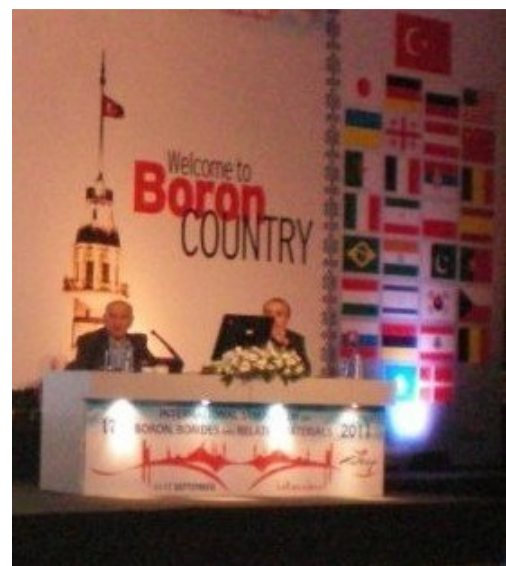
ლაბორატორია. ამ სამეცნიერო უჯრედს დიდი ხნის განმავლობაში ედგა სათავეში პროფესორი გური ცაგარეიშვილი, რომლის ხელმძღვანელობითაც იქნა დამუშავებული ბორისა და მისი ნაერთების მიღების ტექნოლოგიები, შესწავლილ იქნა ამ მასალების რეალური სტრუქტურა, მექანიკური, თერმული და მთელი რიგი სხვა თვისებები. მეტალურგიის ინსტიტუტი თბილისში ბორის კვლევების აღიარებულ ცენტრს წარმოადგენდა ყოფილი საბჭოთა კავშირის მასშტაბით და მის ფარგლებს გარეთაც. ამის დამადასტურებელია, რომ თბილისი ორჯერ მასპინძლობდა ამ რეგულარულ საერთაშორისო სიმპოზიუმებს – ISBB 1972 (მე-4) და ISBB 1984 (მე-8). რაც შეეხება 2011 წლის სიმპოზიუმს სტამბოლში, მასზე საერთო ჯამში 16 ქართველი თანაავტორის 7 მოხსენება იყო წარმოდგენილი:

- BN-ის რეგულარული ნანომილაკებისა და ფულერენების ბმის მოლური ენერგიები;
- მყარი ნივთიერებების კრისტალური მესრის სითბოტევადობა ფონონური კონცეფციის მიღმა: ელემენტური ბორის სტრუქტურული მოდიფიკაციები;
- მეტალური მინარევული ატომები  $\beta$ -რომბოედრული ბორის კრისტალოგრაფიულ სიცარიელეებში: I. პოზიციები, ბმის ენერგიები, დისტორსიები;
- მეტალური მინარევული ატომები  $\beta$ -რომბოედრული ბორის კრისტალოგრაფიულ სიცარიელეებში: II. ელექტრონული ენერგეტიკული სპექტრი;
- ფრიქციული წყვილებისათვის  $B_4C-MeB_2$ -ის ფუძეზე კონსტრუქციული კერამიკების მიღება;
- მეტალოკერამიკა ნანოსტრუქტურული ბორის კარბიდის ფუძეზე;
- ნეიტრონული ფარის მასალები  $^{10}B$ -ის ფუძეზე შექმნილი დანაფარებისათვის.

ამ ჩამონათვალიდან ჩანს, თუ რაოდენ მრავალფეროვანი და პერსპექტულია ბორის და ბორის ნაერთების ქართველი მკვლევრების თემატიკა.



ოთარ ცაგარეიშვილი



სესიის თანათავმჯდომარეები  
ო. ცაგარეიშვილი და მ. ქუთუქუ





მარინა ანთაძე



სესიის თანათავმჯდომარეები  
მ. ანთაძე და შ. ოზთურქი



ლევან ჩხარტიშვილი



სესიის თანათავმჯდომარე  
ლ. ჩხარტიშვილი

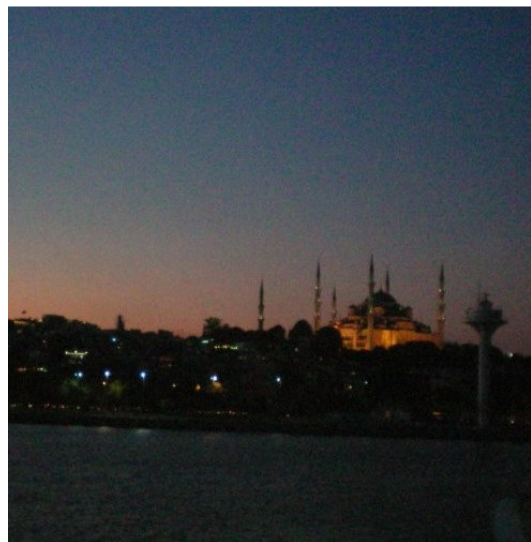
ბორის, ბორიდების და მონათესავე მასალების მე-17 საერთაშორისო სიმპოზიუმის მუშაობაში საქართველოდან უშუალოდ 3 მეცნიერი მონაწილეობდა: ოთარ ცაგარეიშვილი – ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის ბორის, ბორიდებისა და მონათესავე ნაერთების ლაბორატორიის გამგე, ამავე ლაბორატორიას წარმოადგენდა დოქტორი მარინა ანთაძე, აგრეთვე ლევან

ჩხარტიშვილი – საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ფიზიკის დეპარტამენტის პროფესორი. სიმპოზიუმზე სამივე წარსდგა მიწვეული ზეპირი მოხსენებებით და სამივე თანათავმჯდომარეობდა სექციების სხდომებს. ო. ცაგარეიშვილი და მ. ანთაძე უკვე იყვნენ ISBB-ების საერთაშორისო სამეცნიერო კომიტეტის წევრები. ამ კომიტეტმა სიმპოზიუმის ფარგლებში გამართულ სხდომაზე თავის ახალ წევრთა შორის აირჩია ლ. ჩხარტიშვილიც.

სიმპოზიუმზე წამოდგენილი ყველა ზეპირი და სტენდური მოხსენების თეზისების კრებული დაიბეჭდა და მისი ეგზემპლარები დაურიგდათ მონაწილეებს. რეცენზირების სათანადო პროცედურით შეირჩევა ის მოხსენებები, რომლებიც სრული სტატიების ფორმით გამოქვეყნდება საერთაშორისო სამეცნიერო ჟურნალში Solid State Science.



ანსამბლ “თურქული სამყაროს” კონცერტი



გასეირნება ბოსფორის სრუტეში

უაღრესად დატვირთულ სამეცნიერო პროგრამასთან ერთად თურქმა მასპინძლებმა სიმპოზიუმის მონაწილეებს საინტერესო სოციალური პროგრამაც შესთავაზეს. ეს იყო ანსამბლის “თურქული სამყაროს” კონცერტი, ბოსფორის სრუტეში გემით გასეირნება, ბორის მადნის მოპოვებისა და გადამუშავების მსოფლიო ლიდერის Eti Maden-ის სახელით გამართული სადილი ძველ ბიზანტიურ სასახლეში, სიმპოზიუმის გალა-სადილი და სხვ.

სხდომებისაგან თავისუფალ დროს მონაწილეები ცდილობდნენ მცირედი მაინც ენახათ იმ ღირსშესანიშნაობათაგან, რომლებიც სტამბოლშია – ორ კონტინენტზე განლაგებულ მეგაპოლისში, ცივილიზაციების, ისტორიისა და თანამედროვეობის გზაჯვარედინზე.





მადლობა საორგანიზაციო კომიტეტის დამხმარე ახალგაზრდულ გუნდს!

საერთაშორისო სამეცნიერო კომიტეტის გადაწყვეტილებით ბორის, ბორიდებისა და მონათესავე ნაერთების მომდევნო, მე-18, საერთაშორისო სიმპოზიუმი გაიმართება 2014 წელს ამერიკის შეერთებულ შტატებში, ჰავაის კუნძულებზე, ქალაქ ჰონოლულუში.

*ოთარ ცაგარეიშვილი*

2011 წლის 25 ნოემბერი

## საერთაშორისო კონფერენცია “კვლევის ფიზიკური მეთოდები მედიცინაში”

2011 წლის 27 – 29 ოქტომბერს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტში ჩატარდა საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენცია თემაზე “კვლევის ფიზიკური მეთოდები მედიცინაში”. კონფერენციის ორგანიზატორები იყვნენ საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემია, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი და მეცნიერების ისტორიის საქართველოს საზოგადოება. კონფერენცია დაფინანსებული იყო შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის მიერ.



კონფერენციის გახსნა

აღნიშნული კონფერენციის აქტუალობა უკავშირდება იმ გარემოებას, რომ ფიზიკური კვლევის მეთოდების გამოყენებამ მედიცინაში, როგორც დიაგნოსტიკაში, ასევე მკურნალობაში, ბევრად განაპირობა თანამედროვე მედიცინის წარმატებები. დღის წესრიგში დადგა ფიზიკოსებისა და მედიცინის დარგის სპეციალისტების მჭიდრო თანამშრომლობის საკითხი. მსოფლიოს განვითარებულ ქვეყნებში, განსაკუთრებით კი იქ, სადაც აქვთ ელემენტარული ნაწილაკების ამაჩქარებლები, ხშირად ტარდება შეხვედრები, საქმიანი სემინარები (Workshops) მედიცინაში ფიზიკური კვლევების გამოყენების შესახებ. საქართველოში ეს იყო აღნიშნული მიმართულების პირველი სამეცნიერო ფორუმი, თანაც ფართო მასშტაბის – საერთაშორისო კონფერენციის სახით, რითაც საქართველოც ჩადაგ ამ განვითარებული ქვეყნების რიგში.

ჩატარებული საერთაშორისო კონფერენციის ძირითად ამოცანას წარმოადგენდა ფიზიკური მეთოდების კვლევების დარგში მომუშავე მეცნიერთა და მედიცინის დარგის სპეციალისტთა ფართომასშტაბიანი შეხვედრა და ინფორმაციის ურთიერთგაცვლა მათ შორის მომავალსი თანამშრომლობისა და პარტნიორობის განვითარების მიზნით.

შეიძლება ითქვას, რომ ეს ამოცანა წარმატებით შესრულდა.



სხდომათა დარბაზში

კონფერენციის ჩასატარებლად შექმნილი იყო საორგანიზაციო კომიტეტი საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის რექტორის, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის წევრ-კორესპონდენტის, პროფესორ ა. ფრანგიშვილის თავმჯდომარეობით. კომიტეტის შემადგენლობაში შევიდნენ: რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის რადიოტექნიკის და ელექტრონიკის ინსტიტუტის დირექტორი, აკადემიკოსი ი. ვ. გულიაევი, ნანოტექნოლოგიების ინსტიტუტის დირექტორის მოადგილე, ფ.-მ.მ.კ. ა. ფურცხვანიძე (ქ. მოსკოვი, რუსეთი) და სხვა ცნობილი მეცნიერები ფიზიკის და მედიცინის დარგებში საქართველოდან. კონფერენციის სწავლული მდივანი იყო მეცნიერების დოქტორი დ. ღარიბაშვილი.

კონფერენციის მასალების მოსამზადებლად და გამოსაცემად შეიქმნა პროგრამული კომიტეტი (თავჯდომარე – პროფესორი რ. ჩიქოვანი).

კონფერენციის მასალების მისაღებად გახსნილ იქნა სპეციალური ელექტრონული მისამართი: [phys.med@gtu.ge](mailto:phys.med@gtu.ge).

კონფერენციის სამუშაო ენები იყო ქართული, ინგლისური და რუსული.

აღსანიშნავია, რომ კონფერენციის მონაწილეები განთავისუფლებული იყვნენ საორგანიზაციო მოსაკრებელისაგან.



კონფერენციამ ფართო გამოხმაურება ჰპოვა ფიზიკის და მედიცინის სამეცნიერო საზოგადოებების მხრიდან. კონფერენციაში მონაწილეობის სურვილი გამოთქვა ასზე მეტმა სპეციალისტმა. მიღებული იქნა თეზისები, ხოლო შემდეგ – მოხსენებები არა მარტო საქართველოდან, არამედ მსოფლიოს მრავალი სხვა ქვეყნიდან (აშშ, ბელარუსი, გერმანია, ინდოეთი, იტალია, პოლონეთი, საფრანგეთი, რუმინეთი, რუსეთი, სომხეთი, უკრაინა). კონფერენციაზე წარმოდგენილი იყო მოხსენებები, როგორც საკუთრივ კვლევის ფიზიკური მეთოდების (რენტგენული, ლაზერული, ბირთვულ-მაგნიტურ-რეზონანსული, ელექტრონულ-პარამაგნიტურ-რეზონანსული, ულტრაბერითი, ოპტიკური-სპექტროსკოპული და სხვ.), ისე ამ მეთოდების გამოყენების შესახებ მედიცინაში. მიღებული განაცხადების საფუძველზე შემუშავდა კონფერენციის პროგრამა, დაიბეჭდა თეზისების კრებული. მნიშვნელოვანია, რომ კონფერენციის დაწყებისათვის დაბეჭდილ იქნა მოხსენებათა კრებული, რაც საკონფერენციო გრანტით დაფინანსებული პროექტის ერთ-ერთ ძირითად ამოცანას წარმოადგენდა.



ო. თოიბე

აქვე უნდა აღვნიშნოთ, რომ ის მოხსენებები, რომლებიც ავტორების მიერ წარმოდგენილი იყო უშუალოდ კონფერენციაზე, ტექსტის წინასწარი გადმოგზავნის გარეშე (მათ შორის ი. გულიაევისა და პროფესორ რ. მანიევსკის პოლონეთიდან) ანდა პროგრამული კომიტეტისათვის მოწოდებული იყო დაგვიანებით, ჩართული იქნება კონფერენციის შრომების მეორე ტომში, რომელიც გამოიცემა ამა წლის დეკემბრის თვეში.

კონფერენცია გახსნა საორგანიზაციო კომიტეტის თავმჯდომარემ – საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის რექტორმა, პროფესორმა ა. ფრანგიშვილმა. კონფერენციას მიესალმნენ საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ვიცე-პრეზიდენტი, საქართველოს პარლამენტის ვიცე-სპიკერი, პროფესორი ფ. თოდუა და საქართველოს პარლამენტის ჯანმრთელობის დაცვისა და სოციალურ საკითხთა კომიტეტის თავმჯდომარე ო. თოიბე.



პლენარულ სხდომაზე წაკითხულ იქნა მოწვეული მოხსენებები: ი. გულიაევი (რუსეთი) – “ზეგამტარი მაგნიტომეტრებისა და მაგნიტური მეთოდების მედიცინაში გამოყენების წარმატებები”; რ. მანიევსკი (პოლონეთი) – “თანამედროვე ოპტიკური მეთოდების გამოყენება სამედიცინო დიაგნოსტიკაში”; ფ. თოდუა და მ. ბერაია – (საქართველო) “სისხლის ვისკოელასტიკური ნაკადის კვლევა აორტულ თაღში მაგნიტურ-რეზონანსული ანგიოგრაფიის საშუალებით”.



ი. გულიაევი



რ. მანიევსკი

გარდა პლენარულისა, ჩატარდა 7 სხდომა, რომლებზეც მოსმენილ იქნა 60-მდე მოხსენება, 20-ზე მეტი მოხსენება გამოტანილ იქნა სტენდებზე. ზეპირი მოხსენებები სინქრონულად ითარგმნებოდა კონფერენციის სამუშაო ენებზე.

მეტად საინტერესო მოხსენებებით წარმოდგინეს: მ. ჯიბლაძე და ფ. თოდუა (საქართველო) – “ოცდამეერთე საუკუნის მედიცინა”; ვ. სვეტი (რუსეთი) – “ტალღური ოპტიკა და პირველადი მხედველობითი აღქმა”; ვ. ბრეგაძე (საქართველო) – “წერტილოვანი დეფექტები დნმ-ში და ფოტოთერაპიული ეფექტი”; კ. ასლანიდი (რუსეთი) – “რეგენირებადი პლანარიუმი, როგორც ბიოსენსორი ზესუსტი ელექტრომაგნიტური ველების რეგისტრირებისათვის”; თ. მძინარიშვილი და ს. შერმანი (აშშ) – “მოზრდილებში კიბოს გავრცელების ანალიზის ამოცანისათვის დაავადების იდენტიფიცირების პრობლემის გადაჭრის თაობაზე: ფილტვის კიბოს მაგალითი”, ლ. მარსაგიშვილი (საქართველო) – “ლაზერმოდულიფიცირებული მედიცინა – გამოყენების პერსპექტივები და დანერგვის პრობლემები”; ა. სარვაზიანი (აშშ) – “ადაპტირების უნარის შეფასება – სამედიცინო დიაგნოსტიკის ალმავალი ტექნოლოგია: მიმოხილვა”; ვ. ყიფიანი, ვ. სანიკიძე, ჰ. შვარცი და ნ. ყიფიანი (საქართველო და გერმანია) – “რედოქს-სისტემის შესწავლა სხვადასხვა დაავადებაში”; ს. ზახაროვი (რუსეთი) – “სინათლის ჟანგბადური ეფექტი ბიოლოგიასა და მედიცინაში”; გ. დოვბეშკოვი, ო. გონჩარუკი, ო. პავლოვიჩი, ო. ფესენკო, ო. გნატიუკი, ვ. გორჩევი და ს. კარაჩინი (უკრაინა) – “უჯრედების კულტივირებისა და გამოკვლევის ახალი სტრატეგია ნანოპლაზმონიკისა

და ფოტონიკის საფუძველზე”; კ. ლაზნევი, ე. კეკალო, გ. ჟავრენკო და ვ. აგაბეკოვი (ბელარუსი) – “რკინა-კობალტის ფერიტის ნაწილაკების ურთიერთქმედება HEP-2 რიგის უჯრედებთან” და სხვ.



ვ. სვეტი



ა. სარვაზიანი

მნიშვნელოვანია აღინიშნოს, რომ კონფერენციაში მონაწილეობა მიიღეს საქართველოს სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტისა და ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის (მედიცინის ფაკულტეტის) სტუდენტებმა.

კონფერენციის დროს მიმდინარეობდა ინტენსიური შეხვედრები უცხოელ და ქართველ კოლეგებს შორის.

კონფერენციის გამართვა თბილისში ერთ-ერთ მიზნად ისახავდა მედიცინაში ფიზიკური მეთოდების გამოყენების დარგში საქართველოს სამეცნიერო პოტენციალის წარმოჩენას, ქართველი მეცნიერების შრომების პოპულარიზაციას საერთაშორისო ასპარეზზე. აღსანიშნავია, რომ მოხსენებათა 70 %-მდე სწორედ საქართველოდან იყო წარმოდგენილი და მათ დიდი ინტერესი გამოიწვიეს საზღვარგარეთელ კოლეგებში.

კონფერენციის უცხოელმა მონაწილეებმა დაათვალიერეს კლინიკური მედიცინის კვლევითი ინსტიტუტი და საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ფიზიკის ლაბორატორიები. ნახულმა სტუმრებს წარმოდგენა შეუქმნა საქართველოში არსებული მაღალი პოტენციალის შესახებ, როგორც მედიცინის, ასევე ფიზიკის დარგში.

კონფერენციის მონაწილეებმა გამოიმუშავეს რეკომენდაციები. კონფერენციის დადგენილებაში აღნიშნულია, რომ სიცოცხლის შესახებ მეცნიერებების და ფიზიკური მეცნიერების ამჟამად მიმდინარე დაახლოების ისტორიულმა პროცესმა დააყენა მჭიდრო თანამშრომლობის ინტენსიფიცირების აუცილებლობის საკითხი, ერთის მხრივ, ფიზიკური მეთოდების მკვლევარ მეცნიერებსა და, მეორეს მხრივ, ჯანმრთელობის დაცვის დარგში მომუშავე სპეციალისტებს შორის, რომლებიც ამ მეთოდებს იყენებენ დაავადებების დიაგნოსტიკასა და მკურნალობაში.





კონფერენციის მინაწილენი

მხედველობაში მიიღეს რა გარემოება, რომ ასეთ თანამშრომლობას უდიდესი მნიშვნელობა ენიჭება მედიცინის სხვადასხვა სფეროში დიაგნოსტიკისა და მკურნალობის მეთოდების შემდგომი განვითარებისათვის, აგრეთვე ის ფაქტი, რომ ფიზიკური კვლევის მეთოდების სრულყოფა კომპიუტერული ტექნოლოგიების და, განსაკუთრებით, ნანოტექნოლოგიების გამოყენებით უახლოეს ათწლეულებში კოლოსალურ პროგრესს მიაღწევს დაავადების პროფილაქტიკის საქმეში, კონფერენციის მონაწილეებმა მიიღეს გადაწყვეტილება აღნიშნული მიმართულების კონფერენციების რეგულარულად, ყოველ ორ წელიწადში ერთხელ, ჩატარების შესახებ.

საინტერესოა აღინიშნოს, რომ ქართული მხარის წინადადებას, რომ ასეთი კონფერენციების ჩატარების მუდმივ ადგილად საქართველო დასახელდეს, ფორუმის მონაწილეებმა ერთსულოვნად დაუჭირეს მხარი.

სტუმრებისათვის მოეწყო ექსკურსიები თბილისის ღირსშესანიშნაობების დასათვალიერებლად, აგრეთვე, მცხეთასა და სიღნაღში.

საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენციის “კვლევის ფიზიკური მეთოდები მედიცინაში” მონაწილეების სახელით გვინდა მადლობა მოვახსენოთ საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის რექტორატს კონფერენციის ორგანიზებასა და ჩატარებაში გაწეული დახმარებისათვის, კლინიკური მედიცინის კვლევითი ინსტიტუტის ხელმძღვანელობას მხარდაჭერისათვის და შოთა რუსთაველის ეროვნულ სამეცნიერო ფონდს კონფერენციის ღონისძიებების დაფინანსებისათვის.

*რაფიელ ჩიქოვანი*

2011 წლის 2 დეკემბერი

ISSN 1987-8826