

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**  
**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**  
**імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

факультет електроніки

(повна назва інституту/факультету)

кафедра мікроелектроніки

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Борисов О.В.

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

## Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

з напрямку підготовки

6.050801 Мікро-та наноелектроніка  
(код і назва)

на тему: Сенсор вологості на основі пористих матеріалів

Виконав: студент 4 курсу, групи ДП-53  
(шифр групи)

Озчелік Батухан

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Керівник: проф., д.т.н., с.н.с. Вербицький В.Г.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант з нормоконтролю проф., к.т.н., доц.. Орлов А.Т.

Консультант з інформаційних питань доц.. к.т.н., Діденко Ю.В.

Рецензент \_\_\_\_\_

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі  
немає запозичень з праць інших авторів  
без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2019 року

## Реферат

Дана дипломна робота містить 99 сторінок загального обсягу, з яких 90 сторінок основного тексту. В структурі роботи міститься 4 таблиці, 24 рисунки, 5 схем, 52 бібліографічні найменування за переліком посилань.

Мета дослідження - ознайомитися з характеристиками і властивостями пористих матеріалів і проаналізувати будову сенсора вологості на основі пористих матеріалів.

Проведено комплексні дослідження пористих матеріалів як основи для виготовлення сенсорів вологості. Розроблено оптимальну технологічну схему і параметри процесу структурування даного приладу.

Ключові слова: пористий матеріал, сенсор вологості, селективність сенсорів вологості на основі пористих матеріалів, гігрістор, резистивно-ємнісний датчик вологості з пористим золотом, нанотехнології, наночастинки, наноструктури.

This thesis contains 99 pages of the total volume, of which 90 pages of the main text. The structure of the work contains 4 tables, 24 figures, 5 schemes, 52 bibliographic titles in the list of references.

The purpose of the study - acquainted with the characteristics and properties of porous materials and analyze the structure of moisture sensor based on porous materials.

Complex researches of porous materials as bases for manufacturing sensors of humidity are carried out. The optimal technological scheme and parameters of the structuring process of this device are developed.

Key words: porous material, humidity sensor, moisture sensors selectivity based on porous materials, hygistor, resistive-capacitive humidity sensor with porous gold, nanotechnology, nanoparticles, nanostructure.

## Содержание

Введение

Раздел 1. Характеристика измерения характеров пористых материалов

1.1 Классификация и основные характеристики измерений пористых материалов

1.2 Способы измерений пористых материалов

1.3 Стандартные образцы состава или свойств пористых материалов

Раздел 2. Особенности наноматериалов и нанотехнологий

2.1 Физико – химические особенности наноструктурных материалов

2.2 Методы исследования наноматериалов

2.3 Сферы использования нанотехнологий и их перспективы

Раздел 3. Физические основы наноэлектроники

3.1 Свойства индивидуальных наночастиц

3.2 Углеродные наноструктуры

3.3 Объемные наноструктурированные материалы

Раздел 4. Основы научных исследований функционирования сенсора влажности на основе пористых материалов

Выводы

Список использованных источников

## Введение

Развитие истории человечества неизбежно связано с достижениями в создании новых перспективных материалов и устройств. В этом обзоре объясняется развитие теории пористых сред от истоков до современных приложений, а также объясняется широкий спектр областей применения пористых материалов. Начиная с первого использования человечеством пористого углерода, были предприняты очень важные шаги в формировании последовательных пористых материалов, имеющих различные свойства и области применения.

Наука о материалах сильно изменилась со времени открытия пористых материалов, и были предприняты большие шаги в разработке различных иерархических материалов, таких как кремнийорганические соединения, цеолиты, пористые полупроводники.

Пористый материал представляет собой твердое тело в виде пустот (пустот), каналов или пор в объемной полости. Как правило, размеры пор намного меньше геометрических размеров самого твердого тела. Поры могут содержать жидкость или пар, но могут быть пустыми [1].

Он привлек внимание химиков и материаловедов к их коммерческому интересу к пористым материалам, химическому разделению и гетерогенному катализу, а также к их научному интересу к проблемам, связанным с их синтезом, обработкой и характеристикой. Однако применение основных научных принципов к наиболее важным технологическим вопросам затруднено, и был достигнут гораздо больший прогресс в получении пористых материалов путем контроля параметров процесса пористых материалов [2].

Показано развитие и анализ проблем, связанных с проектированием сенсора влажности на основе пористых материалов — такие как процесс анодного травления, принципы проектирования газовых сенсоров, включая конструкцию газового датчика и основные рабочие характеристики. Акцент

сделан на основных научных и технологических инновациях, которые произошли в течение последних лет.

Íòì èññëääíâáíéâ äääò íáçîġ äññòèæáíéé â óóíâàíáíòàèüíúõ è ïġèèèääíúõ èññëääíâáíéýð, äääóùèð è ġàçġàáíðèâ ġääèüíúõ è âññíèñġíèçâíäèðâèüíúõ óñòġíèñòâ. Ģaññíòġáíí âèèýíèâ íèġóæàşùâé àòíñòâġû íà ïàġàíâòġû ïġèñòíâí ïñóíġíâíâíèèâ, òàèèâ èâè ïñèàçàðâèü ïġâèñèâíéý, ïèíòíñòü òíòèşîèáñòâíóèè, íèâèòġíġíâíâíñòü, àèíèâèòġè÷âñèâý ïġííèèòâáíñòü è ïñâġóíñòíúé ïòâíòèèè.

Íà ïñííâáíèè áíàèèçà áúè ñääèâí âúâíâ í òíì, ÷òí ïġèñòúâ ïñóíġíâíâíèèè èíâşò áíèüøíé ïòâíòèèè æèý âúòâóíñíýíóðúõ ïġèíâíâíèè. Íâíâèí ġääèèçàòèèý íèèð âíçíâíñòâé ïăġâíè÷âíà òàèèèè òàèèòġàèè, èâè íèçèâý âññíġíèçâíâèèñòü, óââèè÷âíèâ âġâíâíúõ ñââèñíâ ñâíèñòâ è íèçèâý ñâèâèèèâíñòü.

Актуальность. Важным направлением порошковой металлургии, представляющим специфическую, обособленную ее часть, является создание пористых порошковых материалов, работоспособность и область применения которых определяются наличием взаимосвязанной системы пор. Поровая структура обеспечивает им такие свойства, как проницаемость для газов и жидкостей, способность задерживать инородные включения, способность к капиллярному транспорту жидкости, ее удержанию в порах, развитую удельную поверхность и т.д.

Пористые материалы, как органические, так и неорганические - основа для всех процессов, протекающих в биосфере. В настоящее время, когда все более очевидной становится необходимость разработки технологий, которые при высокой эффективности оказывали бы минимальное отрицательное воздействие на природу. Поставленным требованиям удовлетворяет керамика на основе стабилизированного диоксида циркония.

При реализации известных методов получения микропористых материалов (введение выгорающих добавок, темплатный синтез и т.д.) редко удается получить устойчивую при высоких температурах поровую структуру с узким распределением пор по размерам. В последнее время внимание

исследователей привлек метод термогелевого литья, являющийся разновидностью метода шликерного литья.

Считается, что метод перспективен для получения изделий различной формы и пористости, однако, в настоящее время ни физико-химические основы процессов, протекающих при формировании керамических изделий, ни технологические приемы их получения практически не разработаны.

В связи с этим исследование процессов формирования материалов термогелевым литьем и получение пористой керамики с узким распределением пор по размерам - **актуальные задачи** данной дипломной работы.

**Цель исследования** – ознакомиться с характеристиками и свойствами пористых материалов и проанализировать строение сенсора влажности на основе пористых материалов.

**Объект** – пористые материалы.

**Предмет** – особенности использование пористых материалов для моделирования сенсоров влажности.

**Задачи:**

- описание классификации и основных характеристик измерений пористых материалов
- анализ способов измерений пористых материалов
- обозначение особенностей стандартных образцов состава или свойств пористых материалов
- обоснование физико – химических особенностей наноструктурных материалов, методов исследования наноматериалов
- характеристика сфер использования нанотехнологий и их перспективы
- анализ физических основ наноэлектроники
- характеристика основ научных исследований функционирования сенсора влажности на основе пористых материалов

**Практическая значимость.** Проведены комплексные исследования пористых материалов как основы для изготовления сенсоров влажности. Разработана оптимальная технологическая схема и параметры процесса структурирования данного прибора.



## **Раздел 1. Характеристика измерения характеров пористых материалов**

### **1.1 Классификация и основные характеристики измерений пористых материалов**

По своей структуре пористые тела разделяются на корпускулярные, губчатые, слоистые (слоистые) и волокнистые. Пористые тела (например, силикагели, пески, сажа, аэрогели) состоят из слитых частиц разных форм и размеров, а поры представляют собой пространства между этими частицами и их совокупностями. Здесь поры состоят из твердых частиц.

В губчатых телах (например, пористые стекла, активированные угли, цеолиты) невозможно выделить отдельные первичные частицы, и поры в них образуют сеть каналов и пустот различной формы и с различными частями. Поры проникают в твердый образец твердого вещества.

В слоистых пористых телах он состоит из скелетных пластинок (глина, слюда). Волокнистые тела состоят из нитей, полых трубок и других анизотропных структур (ткани, набора капиллярных каналов). Основными свойствами пористых тел являются пористость, распределение пор по размерам, удельная поверхность. Существует также открытая и закрытая пористость. Система закрытых пор в организме, в отличие от открытых, не связывается с внешней средой [1].

Соответствующая классификация пор по размерам была предложена М. М. Дубининым [3]. В настоящее время эта классификация была официально принята Международной ассоциацией теоретической и прикладной химии (IUPAC). Согласно этой классификации поры делятся на типы по размеру: микропоры (50 нм). Одним из наиболее важных параметров, которые характеризуют пористые материалы, является пористость.

Пористость  $\beta$  представляет собой отношение объема пустот  $V_v$  в материале к общему объему  $V$ . Пористость определяется по одной из

следующих формул:  $\Pi = V_{\Pi} / V$  или  $\Pi = (m_{\Pi} - m) / (\rho_{ж} V)$ ; масса жидкого насыщенного материала, кг;  $\rho_{ж}$  - плотность жидкости, кг / м<sup>3</sup>;  $m$  - масса вещества, кг [4]

Наибольшим преимуществом пористых материалов можно назвать большую удельную поверхность [7]. Кроме того, эти наноконпозиты имеют тенденцию ограничивать движение носителей заряда (электронов и дырок) в частицах, размеры которых сопоставимы с длиной волны Бройля для электронов и дырок; Квантово-размерный эффект, который вызывает изменение электронных свойств, например, ширины запрещенной зоны полупроводника, электромагнитных полей, воздействующих на каждый атом среды, не такой, как в объемных материалах [8].

Материалы с пористой структурой обладают особыми физическими свойствами. Пористые материалы характеризуются значительной диффузионной проницаемостью, низким гидродинамическим сопротивлением, фильтрационной способностью, высокими адсорбционными свойствами, низкой звуковой проводимостью и теплопроводностью, а также способностью интегрироваться с биологическими тканями. Систематизация пористых структур с точки зрения их основного, химического состава и структуры твердых структурных частиц и источника пористости не остановила формирование единой классификации, но выявила различия в механизме формирования и структуре пористой среды для классификации [17].

Происхождение и размерные геометрические свойства важны при моделировании свойств классификации пористой структуры материалов. Пористые структуры формируются путем добавления множества отдельных элементов структуры, которые являются непористыми и имеют первичную пористость (ткани, бумага, пористая керамика и металлы и т. Д., Комбинированные пористые среды). Пористая структура систем крепления состоит из промежутков между частицами, образующими их скелеты.

Развитие губчатых структур может быть результатом топохимических превращений или пиролитического разложения твердых веществ, фильтрации и растворения компонентов твердой системы, высокотемпературной реакции твердого тела с газом, поверхностной и объемной эрозии.

Геометрически пористые тела случайным образом разделяются на структуры пор, имеющие регулярные изменения объема тела отдельных пор или полостей и каналов, соединяющих их вместе, кластеров взаимосвязанных пор, а также стохастических структур формы, размера, ориентации, взаимного расположения и взаимосвязей. Большинство пористых материалов имеют стохастическую структуру. Открытая пора сообщается с поверхностью тела и участвует в фильтрации жидкости или газа при наличии градиента давления на пористом теле. Мертвая пора сообщается только с одной поверхностью тела, заполненной жидкостью или газом во время фильтрации, но не влияет на проницаемость пористого материала. Закрытая пора не сообщается с поверхностью тела [15,17].

Пористая структура характеризуется несколькими основными параметрами, достаточными для ее работы: пористость и удельный общий объем пор, удельная площадь поверхности пористой системы, характерные размеры и распределение пор по размерам. Параметры для исследования пористой структуры материалов образуют комплекс пространственных (геометрических) физико-математических величин, определяемых с использованием современных измерительных приборов и компьютерных технологий.

Объем пор в общем случае состоит из объема открытых, патовых и закрытых пор, следовательно, пористости, программного обеспечения с открытым исходным кодом, патовой PT и закрытой PZ-пористости. Термин пористость иногда определяется как отношение объема открытых пор к общему объему пористого твердого вещества [4].

Согласно правилам циркуляции пористых систем,  $P$  и  $T$  характеристики пористой структуры всегда положительны, безразмерны и дополняют друг друга:  $P + T = 1$ .

Относительная пористость структуры характеризуется показателем  $\epsilon$ , обозначаемым как отношение пористости к отношению объема тела, занимаемого компактной или твердой фракцией  $\rho_s / \rho$  занимают. Значение относительной пористости составляет от 0 до 1, а пористость - от 0 до 1 [4, 17].

Внутри  $\epsilon = 0,5$  и  $\rho_s / \rho = 0,5$  считаются имеющими низкую пористость, а для  $\epsilon > 0,5$  и  $\rho_s / \rho < 0,5$  пористая среда считается высокопористой.

Верхний предел пористости  $P$ ,  $0,7 \dots 0,9$ , ограничен поддержанием прочного крепления структурных элементов по всему объему твердой части, на которой происходит повреждение. Нижний предел связан с вкладом пористости в изменение свойств пористого тела и возможностью экспериментального определения пор как структурных дефектов.

Рекомендуется использовать материалы, пористость и составляющие которых существенно различаются по плотности. Основными параметрами в статистическом определении пористой структуры являются плотность распределения пор по размерам и функция или плотность распределения объема пор по радиусу. Приближенное значение функции плотности распределения пор по размерам с одним из модельных распределений позволяет охарактеризовать пористую систему с параметрами этого распределения.

Функция и плотность распределения объема пор по радиусам представляет наибольший интерес на практике, так как она более полно характеризует неоднородность структуры реальных пористых тел.

Распределение плотности объема пор по радиусу определяется ртутной порозиметрией, методами капиллярной конденсации. Используя функцию распределения пор по радиусам, рассчитывают плотность распределения пор по размерам и пористость.

Классификация размеров пор и классификация размеров пор на основе принципа относительного размера пор скелетной структуры пористого тела и основы скелетной структуры пористого тела были приняты на основе метода анализа пористости, предложенного Дубининым и принятого в качестве стандартов. Международная ассоциация теоретической и прикладной химии (IUPAC) [4,17].

Размер макропор превышает размеры структурных элементов кристаллических тел (кристаллитов или мозаичных блоков) более чем на несколько микрометров. Микропоры можно сравнить с элементами структуры. Субмикропоры значительно меньше структурных частиц. Адсорбционные процессы очень чувствительны к линейному размеру пор; Это позволяет различать поры по размеру с использованием методов анализа адсорбционной системы. Размер микропор пропорционален размеру адсорбированных молекул, и адсорбция происходит по механизму заполнения объема, а не путем заполнения поверхности молекулами на послойной основе. Наличие микропор для молекул адсорбента определяется линейными размерами входов в полости микропор и микропор, критическим диаметром молекул адсорбции.

## 1.2 Способы измерений пористых материалов

Невозможно обеспечить высокое качество высокотехнологичной продукции без использования эффективных современных методов контроля на всех этапах производственного цикла: проектирование (разработка), производство, эксплуатация. В последнее время интерес к пористым полимерным материалам растет. Хотя эти объекты изучались в течение длительного времени, научные и заводские лаборатории продолжают исследовать проблему пористости, то есть изучение структуры пористых полимерных материалов, приобретение, формирование и разделение пористых структур для новых приложений.

Создание новых материалов, свойств, механических, физико-химических, электрофизических, химических и так далее. Это неразрывно связано с такой обширной работой. В большинстве случаев эта задача может быть решена с использованием традиционных методов и методов измерения, мониторинга и диагностики. Однако большую часть времени исследователи сталкиваются с проблемой несогласованности разрешения измерительных инструментов, характера воздействия на контролируемый материал и невозможности обеспечения контроля, обусловленного качеством этого эффекта. Одним из наиболее важных параметров, которые характеризуют пористые материалы, является пористость.

Пористость  $P$  представляет собой отношение объема  $V_p$  пустот к отношению  $V$  общего объема в материале. Пористость определяется по одной из следующих формул:  $P = V_p / V$  или  $P = (m_n - m) / (n)$ ;  $m_n$  - масса жидкого насыщенного материала, кг;  $\rho_j$  - плотность жидкости, кг / м<sup>3</sup>;  $m$  - масса вещества, кг.

Фактическая пористость  $P_f$  может быть определена из измерения фактической плотности  $\rho_f$  и объема  $V$ . Поскольку измерение фактической плотности требует тщательного измельчения сыпучего материала для полного удаления из него газа, кажущаяся плотность  $\rho_k$  обычно определяется

во время экспресс-контроля. В то же время измеряется эффективная пористость  $P_e$ .

В настоящее время существует множество экспериментальных методов определения пористой структуры дисперсных материалов. Это жидкостная, ртутная и газовая порометрия, метод проницаемости, газодинамические методы, методы прямого пористого наблюдения, капиллярные и абсорбционные методы [1].

Проблема выбора метода управления может быть решена с использованием классификаций существующих методов и методик и в некоторых случаях путем разработки новых методов, которые соответствуют указанным требованиям. В этом исследовании он классифицируется на основе обобщения доступных методов контроля пористости материалов.

Анализ методов и средств контроля пористости позволил выявить основные характеристики научной классификации: - в силу характера воздействия на контролируемый материал;

- характер возмущающего эффекта;

- решение;

- контролируемый параметр.

Из-за характера воздействия на материал все методы контроля пористости классифицируются как разрушающие, что приводит к потере эксплуатационных, технологических, механических и других свойств образца и неразрушающей способности.

Таким образом, метод ртутной порозиметрии основан на том факте, что жидкость, которая не смачивает твердое тело, проникает в поры только при воздействии внешнего давления. Все варианты метода жидкостной порозиметрии основаны на объемном или весовом определении количества жидкости, заполняющей поры материала или заменяющей его при погружении в жидкость. С помощью методов обнаружения капиллярных дефектов (CD) можно обнаружить открытые поры более 0,1 мкм путем заполнения хорошо увлажненной индикаторной жидкостью, проникающей в

жидкость. Степень заполнения пор зависит от размера пор и коэффициента межфазного натяжения молекул жидкости на входе капилляра [2, 3].

Наличие эффективной пористости в материале увеличивает свободную удельную поверхность. Величина свободной удельной поверхности может составлять от 10 до 22 м<sup>2</sup> на 1 г материала в зависимости от распределения пор и объемной концентрации. В результате сорбционные методы обычно используются для измерения пористости на основе явления конденсации газов на открытых поверхностях адсорбентов [1].

Основным преимуществом сорбционных методов является то, что он может надежно определять такой важный параметр пористой структуры, как удельная поверхность [4, 5]. Электромагнитные методы [7, 8] наиболее чувствительны к параметрам пористости; Он позволяет регистрировать поры размером 0,1 нм и использует метод ядерного магнитного резонанса - до 0,01 нм. Методы ионизации [7] дают возможность детального анализа закрытой пористости вместе с информацией об основных параметрах пористой структуры. На рисунке 2 показана классификация методов неразрушающего контроля пористости.

Гибкие телескопические устройства на основе луп, эндоскопов, микроскопов и светодиодов традиционно использовались для визуально-оптического исследования макропор [4, 9]. Методы газодинамики [10, 11] состоят в измерении изменения давления до заданного значения в двух разных емкостях одинакового объема, один измеренный, один помещенный в материал, а второй сравнительный.

Метод газовой порометрии (манометрический метод) [2, 5] основан на законе Бойля - Мариотта в соответствии с ситуацией, когда давление и объем газа остаются постоянными при одной и той же температуре.

Метод проницаемости [10] заключается в том, что образец материала, имеющий известную плотность объемного слоя и известную площадь поперечного сечения и высоту, продувают воздухом. В этом случае потеря



давления измеряется, когда определенное количество воздуха проходит через слой образца. Обсуждаемые методы имеют свои преимущества и недостатки. Основные недостатки связаны со сложностью аппаратной реализации и продолжительностью теста. Методы жидкостной порозиметрии довольно просты, но их невозможно использовать при мониторинге веществ, не допускающих смачивания.

При измерении параметров пористости (общая пористость, закрытая пористость и т. Д.) Необходимо тщательно выбирать соответствующий метод с учетом его преимуществ и недостатков. Можно комбинировать различные методы, такие как пористость, сорбция и гидравлика. Такое сочетание приводит к взаимному устранению недостатков и повышению эффективности одновременного определения различных параметров пористости.

Анализ текущей ситуации контроля пористости на основе созданной классификации позволил использовать перспективные методы как при измерении, так и при разработке новых методов. Эти методы включают пневматические [6] в зависимости от использования газа, подвергаемого воздействию контролируемого материала. Газ легко проникает в поры до 0,2 нм, и природа и выбор соответствующего состава не оказывают вредного влияния на образец. Кроме того, устройства, реализующие эти способы, относительно недороги по сравнению с другими устройствами, имеют строгое математическое определение принципа действия и могут быть легко автоматизированы.

### 1.3 Стандартные образцы состава или свойств пористых материалов

Оксиды металлов, такие как ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. д., широко используются для применений в сенсорах влажности на основе пористых материалов. Однако механизм образования пор в этих материалах имеют разный характер. В отличие от монокристалла пористые материалы, оксиды металлов в сенсора влажности на основе пористых материалов обычно имеют поликристаллическую структуру.

Химические датчики влажности на основе пористых материалов были впервые представлены пятьдесят лет назад. В начале 1960-х годов Саяма смог доказать, что измерение влажности возможно с помощью простых электрических устройств, используя тонкую пленку ZnO в качестве тонкого слоя. Он использовал простое химико-резистивное устройство на основе тонких пленок ZnO, работающее при 485 ° C. Реакция системы обнаружения на пропан была примерно в 100 раз выше, чем у детектора теплопроводности, использовавшегося в то время [9].

В начале 1950-х годов два ученых из Bell Laboratories Bratten и Bardin впервые показали, что некоторые полупроводниковые материалы, такие как Ge, меняют свое сопротивление в зависимости от атмосферы, с которой они контактировали. Позже Хейланд также объяснил, что оксиды металлов, такие как ZnO, изменяют свои полупроводниковые свойства путем изменения парциального давления кислорода в окружающем кислороде или других газов. Однако эти открытия больше не были обнаружены. После работы в 1967 году Сейам Шавер описал эффекты, которые могут быть достигнуты с помощью модифицированных оксидных полупроводников путем добавления благородных металлов (например, Pt, Pd, Ir, Rh) [9].

С тех пор чувствительность и селективность датчиков влажности на основе пористых материалов значительно возросли, и был разработан поиск новых композиций для чувствительных материалов. В начале 1970-х годов

Тагучи создал и запатентовал первое устройство для измерения химического состава газа для практического использования с использованием диоксида олова ( $\text{SnO}_2$ ) в качестве чувствительного вещества. Действительно, после изучения многих оксидов металлов он обнаружил, что  $\text{SnO}_2$  обладает многими положительными свойствами, такими как более высокая чувствительность, более низкая рабочая температура и термостойкая конструкция. Датчики первого поколения состояли из тонкой пленки ( $\text{SnO}_2$ ) и смеси стеариновой кислоты и хлорида олова ( $\text{SnCl}_4$ ), которые были нанесены на подложку и прокалены при  $700^\circ\text{C}$  на воздухе. Для повышения чувствительности, селективности и стабильности Тагучи использовал Pd в качестве металлического катализатора. Интенсивные усилия в этом направлении привели к широкому использованию полупроводниковых газовых сенсоров [10].

В конце 1980-х годов область датчиков влажности на основе пористых материалов значительно расширилась и стала одной из самых активных областей исследований в сенсорном сообществе. Потребность в высокоэффективных датчиках влажности, основанных на низком энергопотреблении и высокой надежности устройств, а также более быстрой реакции на высокоточные и селективные пористые материалы, привела к интенсивным усилиям по разработке новых материалов датчиков. Быстрый рост химии материалов, более широкой области материаловедения, привел к резкому увеличению числа новых материалов для датчиков влажности на основе пористых материалов. Из недавних исследований в обобщенных международных исследованиях стоит отметить, что исследования по формированию наноструктур оксида цинка в пористых полупроводниках  $\text{AZB5}$  путем электрохимического осаждения [11, 12].

Этот широкополосный полупроводниковый материал имеет прямую полую структуру энергетических зон и люминесцентную структуру [13]. Электрохимические датчики не популярны, потому что они имеют короткий срок службы, и это неприемлемо для некоторых применений.

Датчики влажности на основе пористых материалов обладают превосходными чувствительными свойствами, селективностью, достаточным сроком службы и быстрым откликом. Однако они дорогие и большие. Хотя химически стойкие датчики в основном неселективны, низкая стоимость и простота производства являются основными факторами, способствующими их широкому применению. Хеморезистентный датчик основан на чувствительном материале, нанесенном на подходящий субстрат, где происходит молекулярное распознавание. Распознавание аналита происходит либо на поверхности чувствительного элемента, либо на массе материала. Основное внимание при создании химически стойких датчиков уделяется направлениям применения - быстрая, всесторонняя и надежная информация о химическом состоянии газовой системы является незаменимой во многих областях высоких технологий сегодня.

Поэтому твердотельные датчики влажности на основе пористых материалов представляют большой интерес благодаря их широкому применению в промышленности, мониторинге окружающей среды, биомедицине и фармацевтике.

Как правило, основными критериями для этих практических устройств являются:

- а) высокая чувствительность и избирательность;
- б) быстрое время отклика и время восстановления;
- в) низкое энергопотребление;
- г) низкая рабочая температура и независимость от температуры;
- д) высокая стабильность.

Для большинства практических применений основной проблемой является не только оценка концентрации влаги, но и определение фактической смеси (наружных и внутренних, выхлопных газов, дыхания). К сожалению, химически стойкие датчики влажности на основе пористых материалов очень чувствительны, но не селективны. Следовательно, эта задача не может быть выполнена одним датчиком.

Необходимо использовать электронный нос с системой искусственного запаха, состоящей из серии датчиков. Каждый датчик реагирует индивидуально на все (или определенное подмножество) целевые газы, идентифицируемые распознаванием сигналов датчиков. Чувствительные наноматериалы могут быть очень нестабильными в тепловых условиях из-за их высокой поверхностной энергии, что приводит к сильному росту зерен, что может привести к ухудшению свойств устройства [14]. В таких операциях механический износ электродов может вызвать ухудшение рабочих характеристик из-за возможных микротрещин на структуре электродов.

## Раздел 2. Особенности наноматериалов и нанотехнологий

### 2.1 Физико – химические особенности наноструктурных материалов

- Наноструктурные материалы (наноматериалы) - дискретные элементы структуры - зерна, блоки, включения, кластеры и т. Д. - материалы с материалами, имеющими размеры менее 100 нм, по меньшей мере, в одном измерении (в физических науках о материалах кластер размером  $\sim 1$  нм,  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-3} \text{ мкм}$ , т.е. одна тысячная микрометра). Такая структура материала определяет его особые свойства - механические, физические (электрические, магнитные, термические, оптические и т. Д.), Химические, резко отличающиеся от тех, которые имеют традиционную макроскопическую структуру (размеры зерна нормальных материалов составляют микрометры).
- Специфические свойства материалов, относящихся к наноматериалам, начинают проявляться, когда размер структурных элементов (отдельных частиц, частиц) не превышает 100 нм, что является критическим и считается классификацией для определения наноматериалов. Уменьшение по величине - до 10 нм, 1 нм и 0,1 нм (сравнимо с размером одного атома) приводит к радикальному изменению свойств, т. Е. Имеет тот же химический состав, что еще больше обостряет различия между нано и обычными материалами.
- Следовательно, наноматериалы представляют собой материалы, содержащие структурные элементы, имеющие нанометровые размеры; их наличие приводит к значительному улучшению или появлению качественно новых механических, химических, физических, биологических и других свойств.
- Согласно предложению 7-й Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004 г.), выделяются следующие типы наноматериалов:
  - нанопористые структуры;

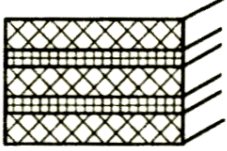
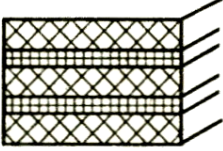
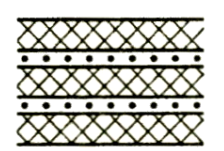
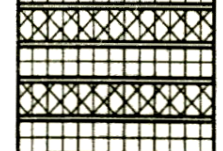
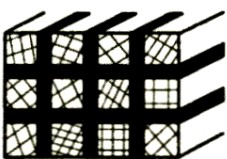

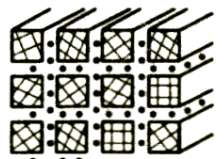
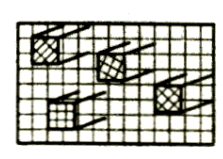
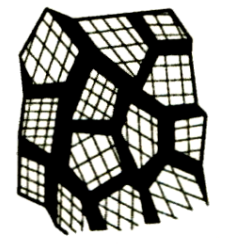
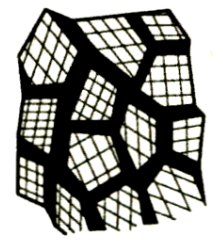
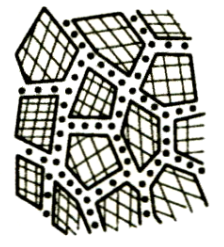
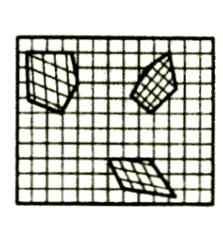
- наночастицы;
- нанотрубки и нановолокна;
- нанодисперсии (коллоиды)
- наноструктурированные поверхности и пленки;
- нанокристаллы и нанокластеры.

Нанокристаллы и нанокластеры представляют собой частицы последовательной структуры размером от 1 до 5 нм, содержащие более 1000 атомов. Разумеется, наночастицы имеют диаметр от 5 до 100 нм и состоят из 10<sup>3</sup>-10<sup>6</sup> атомов. Нитчатые и слоистые частицы могут содержать гораздо больше атомов и иметь один или два линейных размера, которые превышают пороговое значение, но их свойства остаются характерными для материала в нанокристаллическом состоянии. Соотношение линейных размеров наночастиц позволяет рассматривать их как одно, два или три измерения. Если наночастицы имеют сложную форму и структуру, основным размером является не линейный размер фракции в целом, а размер ее структурного элемента. Как правило, эти частицы называются наноструктурами, и их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм. В зависимости от того, с какой большей анизотропией связаны структурные элементы наноструктур, последняя также делится на одно-, двух- и трехмерные (нульмин).

Физико-механические свойства наноматериалов зависят от их структуры и содержания других материалов.

Существует четыре основных типа структур с различным химическим составом и фазовым распределением: однофазные, статистические многофазные с одинаковым и неидентичным интерфейсом и матричные многофазные. В зависимости от формы конструкции тарелка подразделяется на колонны и ривновисну. В таблице 1 представлена классификация консолидированных наноматериалов по составу, распределению и форме структурных компонентов.

**Таблица 1. Классификация консолидированных наноматериалов по составу, распределения и форме структурных составляющих**

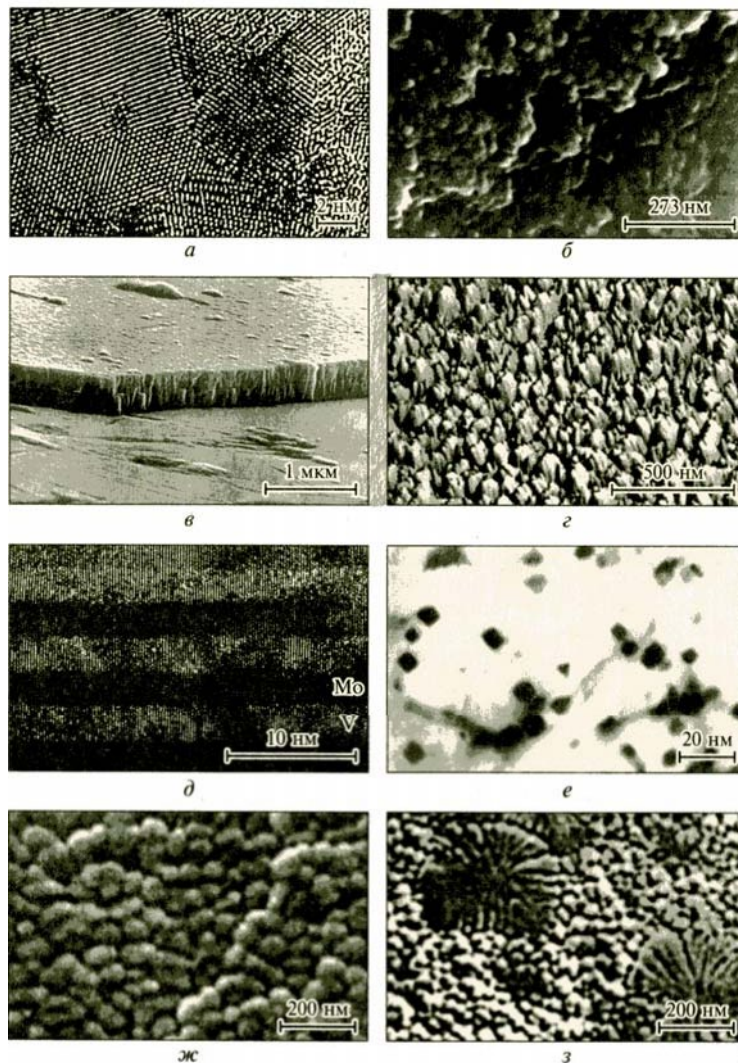
Форма	Однофазный состав	Многофазный состав		
		Статистическое распределение		Матричное распределение
		Идентичные границы	Неидентичные границы	
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

Эта классификация учитывает возможность неоднородности химического состава, возникающее при их кристаллизации на межкристаллитной границах, поскольку сплавы, в отличие от чистых металлов, кристаллизуются не у одной температуре, а в интервале температур. В действительности количество структур может быть и больше широкой из-за наличия пористости, трубчатых и луковичных структур, смешанных структур, полимерных составляющих и т.д.

Наиболее распространенными являются одно- и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные структуры, которые имеют место в большинстве случаев в пленок.

На рисунках 1 и 2 показаны типовые структуры консолидированных наноматериалов.

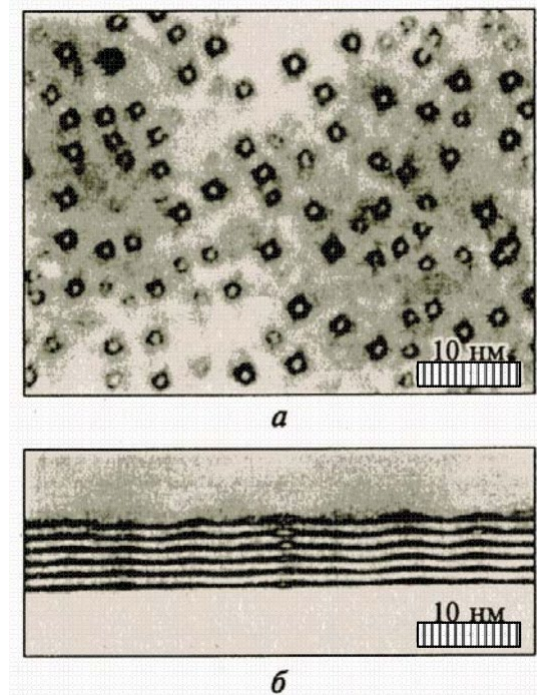




**Рис. 1.** Микрофотографии наноструктур:  
 а - компакт Pd; б - компакт Ti; в - излом пленки Te;  
 г - поверхность пленки Te; д - многослойная пленка (сверхрешетки)  
 Mo-V;  
 е - закаленный из жидкого состояния сплав Al-Pb (10%);  
 же, с - соответственно ячеистая и дендритно-ячеистая структура  
 сплава Fe-Si,  
 закаленного из жидкого состояния

Изображения получены с помощью электронных микроскопов (ПЭМ) (рис. 1, а, д-с; рис. 2), высокоточных сканирующих электронных микроскопов (рис. 1, б, в) и атомно-силового микроскопа (рис. 1, г) с увеличением в 20000 - 3500000. раз. Столбчатая и пластинчатая структуры пленок показаны на рис. 1, в-д; однофазные структуры - на рис. 1, а-г, ж;

многофазные - на рис. 1, д, е, с; рис. 2.



**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение квантовых точек InGaAs (а), сформированных на поверхности эпитаксиальных слоев GaAs (б)

Основные виды получения консолидированных наноматериалов приведены в таблице. 2. такая классификация является условной, в некоторых случаях вы можете выбрать комбинацию с ее собственными преимуществами и недостатками и, безусловно, одну из самых обширных.

Домом является зерновой или кристаллический, который является структурным рассеянием рентгеновских лучей или нейтронов в структурном анализе (РСА).

Рентгенограммы образцов, подверженных пластической деформации, позволяют получить данные о размере кристаллитов в наноматериалах, величина которых составляет 2-3 нм и относительно направления управления направлением. Форма и размер частиц, электронно-микроскопические поля и изображения темного поля (рис. 3), рисунок не менее 1000-2000

Свойства наноматериалов, их свойства в зависимости от размера и пропорций частиц, показывают способ приготовления в состоянии готовности и

показывают температурную стабильность. Пример гранулометрического состава приведен в таблице 3.

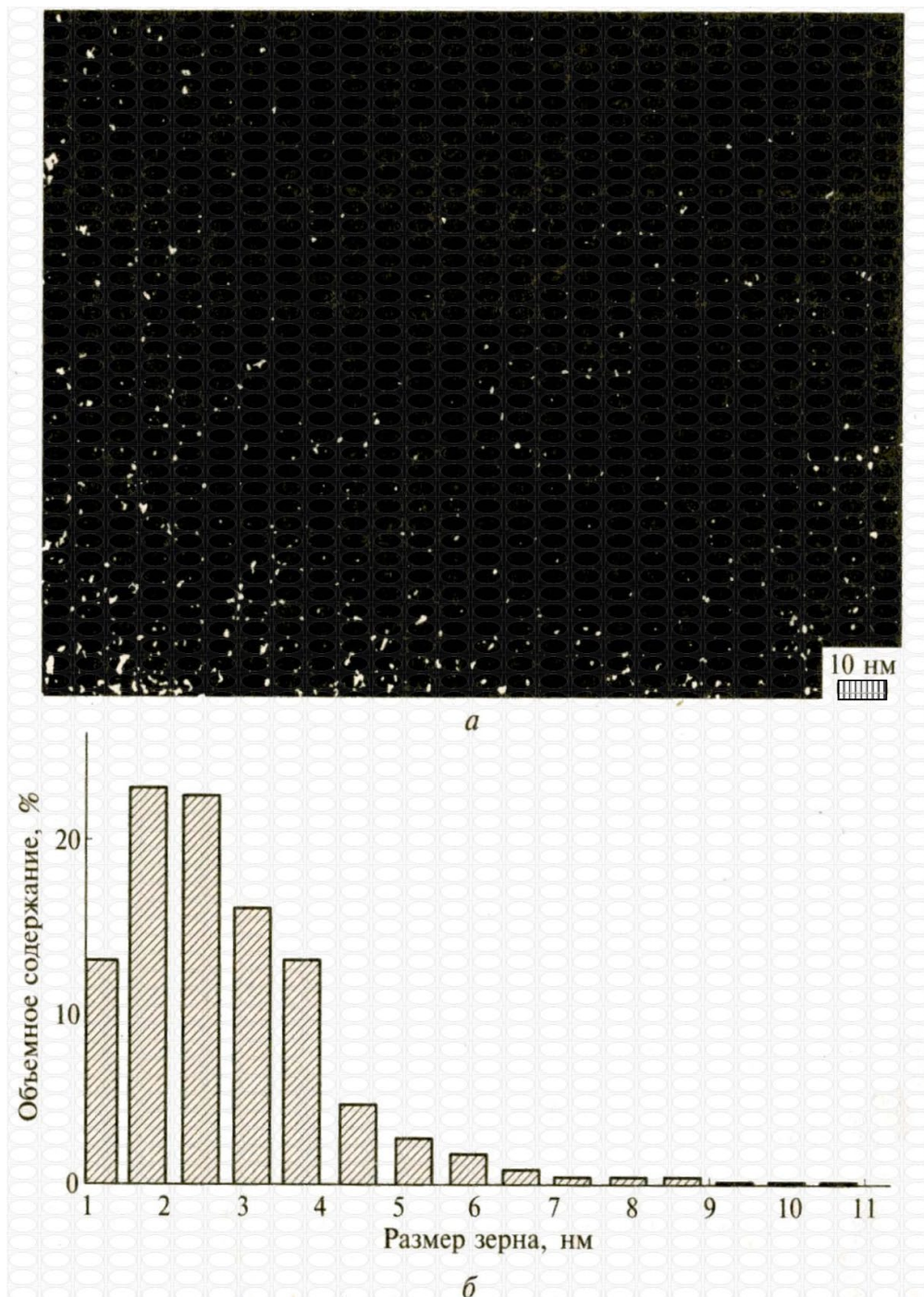
**Таблица 2. Методы получения консолидированных наноматериалов**

<b>Метод</b>	<b>Вариант метода</b>	<b>Объекты</b>
Порошковая технология	Газофазное осаждение и компактирования (метод Глейтера). Обычное прессования и спекания. Электроразрядное спекания. Горячая	Металлы, сплавы, соединения
Интенсивная пластическая деформация	Деформация кручением при высоких давлениях. Равноканальное угловое прессование. Обработка давлением многослойных композитов. Фазовый	Металлы, сплавы
Контролируемая кристаллизация из аморфного	Кристаллизация при обычном давлении. Кристаллизация при повышенном давлении	Аморфные вещества
Технология пленок и покрытий	Химическое осаждение из газовой фазы. Электроосаждение. Золь-гель-технологии.	Металлы, сплавы, соединения

**Таблица 3. Результаты определения размеров нанозерен Pd и Ti методами просвечивающий электронной микроскопии и структурного анализа**

Параметр	Палладий		Нитрид титана	
	ПЕМ	РСА	ПЕМ	РСА
$L_n$ , нм	9,8+ 1,0	11,0 ±3,0	-6,5	–
$L_s$ , нм	19,0 ±2,0	19,6 ±1,0	10,3 ± 1.0	11,0 ±0,1
$L_v$ , нм	23,2 + 2,0	26,1 + 1,0	11,8+1,0	12,4±0,1
$L_{\Gamma}$ , нм	8,4 + 0,1	9,5 ±3,0	5,8 + 0,1	8,0 ± 0,2
$\Delta_r$ , нм	1,88 ±0,02	1,71 ±0,15	1,71 + 0,02	1,42 ±0,02





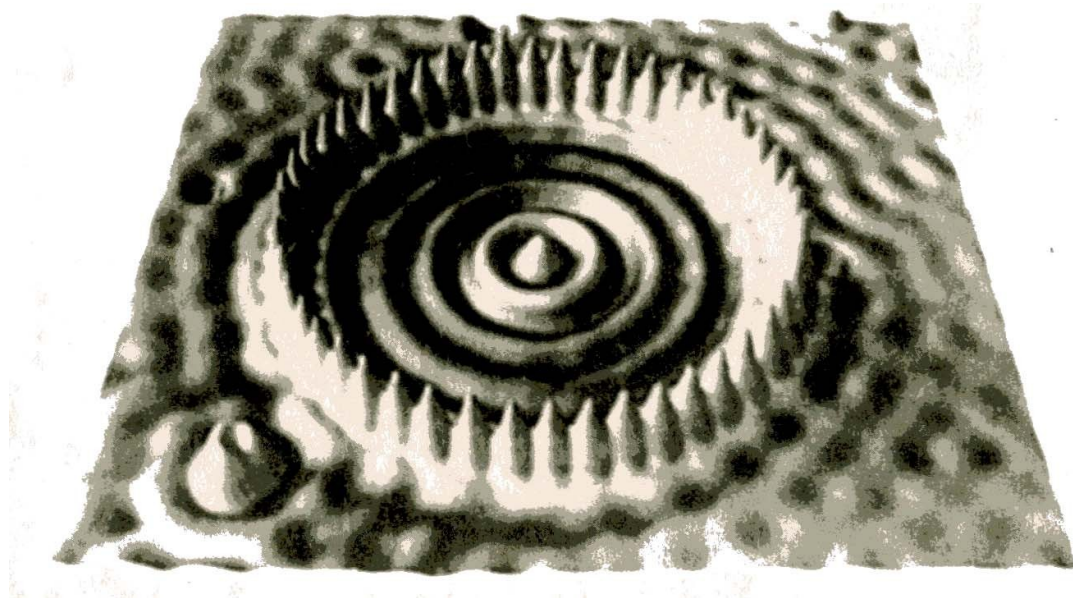
**Рис. 3.** Темнопольное изображение пленки Ti (B, N) (а), полученной магнетронным распылением, и распределение зерен по размерам (б).

Изображение получено с помощью высокоточного электронного микроскопа

Помимо основных методов изучения структуры наноматериалов в отдельных случаях используют спектры комбинационного рассеяния,

мессбауеровскую спектроскопию и др.

Для изучения поверхности пленок используют сканирующий электронный микроскоп и атомно-силовой микроскоп. Планарные металлопроводящие наноструктуры типа приведенной на рис. 4 изготавливают и исследуют с помощью сканирующего туннельного микроскопа, за счет приложенного потенциала, позволяет вырывать и переносить атомы из одного места в другое, а также по величине туннельного тока можно распознавать атомы различных элементов.

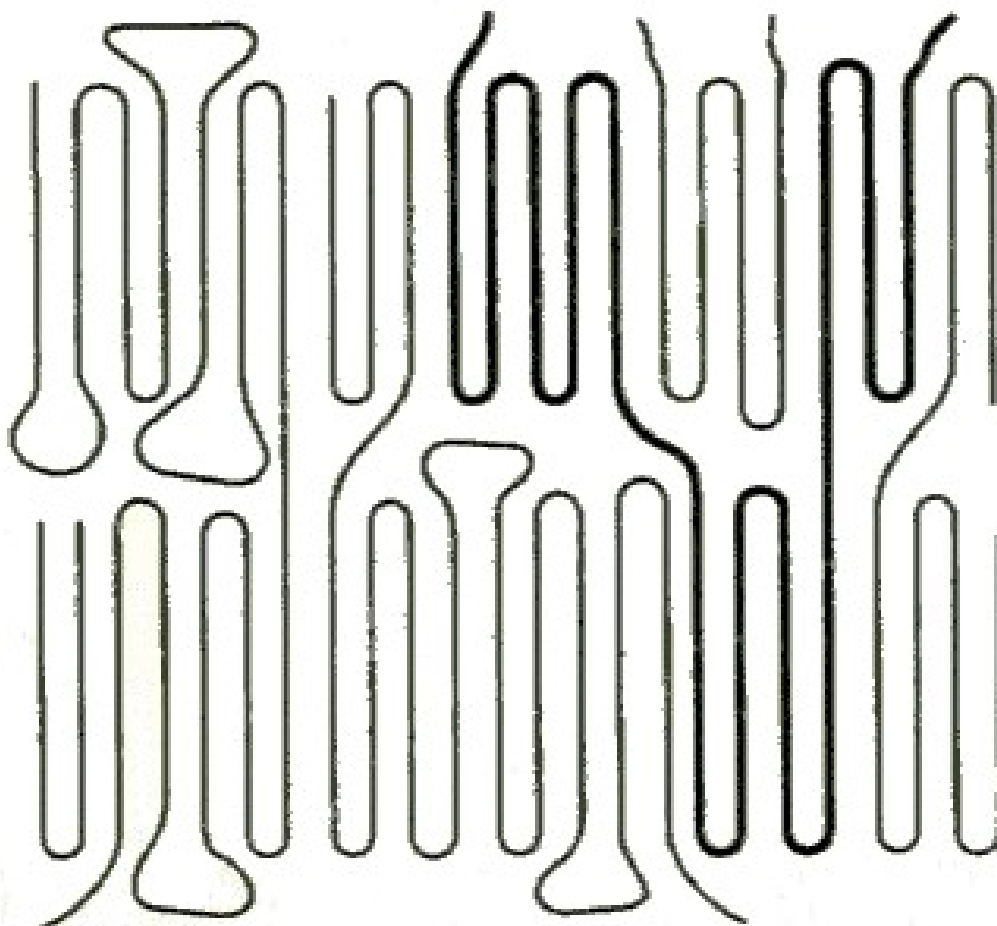


**Рис.4.** «Квантовый отряд» из 48 атомов железа.

Атомы железа помещали с помощью сканирующего туннельного микроскопа [13] по окружности на поверхность меди с двумерным электронным газом радиусом 7,3 нм.

Изучение размеров кристаллитов является важной и очень сложной задачей, поэтому рекомендуется использовать два независимых метода измерения одновременно, чтобы устранить ошибки.

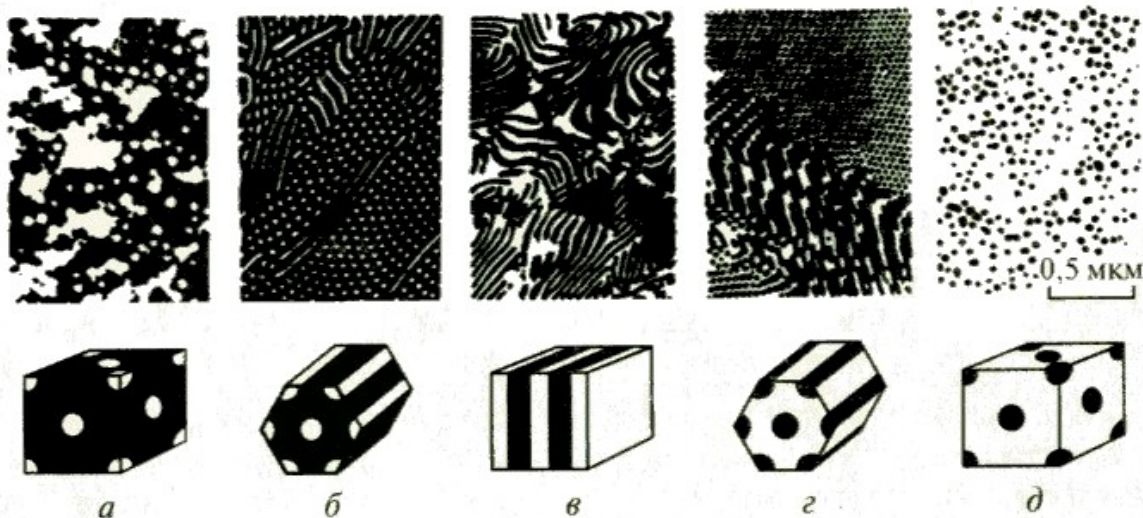
Поскольку класс полимеров не ограничен, они могут иметь широкий спектр структур, исследованных с помощью дифракции рентгеновских лучей и PES. Полимеры, полученные кристаллизацией из растворов или расплавов, имеют структуру, разделенную слоями аморфного некристаллического полимера сотнями нанометров в форме гибких макромолекул - ламеллы толщиной 10-20 нм и аккордеон (рис. 5).



**Рис. 5.** Схема заключения ламелей, разделенных аморфными участками

В зависимости от условий кристаллизации могут образовываться «пачки» ламельным структур (например, в полиэтилене), игольчатые образования (например, в полибутен) и т.д.

В многокомпонентных полимерных системах кристаллы составляющих компонентов могут быть расположены соответствующим образом в аморфной матрице или образовывать отдельные сферолитни структуры и т.д. На рис.6 показаны структуры, имеющие место в системе полистирол-полибутадиен при изменении состава. Образуются блокполимеры, макромолекулы которых состоят из монополимерних блоков, чередующихся и которые отличаются по составу или строению.




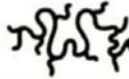
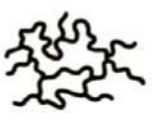



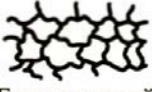







**Рис.6.** Электронные микрофотографии образцов сополимеров, состоящих из полистирольных и полибутадиеновых блоков, содержащих менее 15% (а), 15-35% (б), 35-65% (с), 3).

Структура металл-полимерных наносистем может представлять собой полимерную матрицу с наночастицами металла, имеющими сложную архитектуру промывки. Таб. На рисунке 4 показаны различные типы макромолекул полимера. Например, дендримеры (диаметр 4-15 нм) имеют древовидную структуру, которая образует своего рода «молекулярный сосуд внутри» внутри пустот металлических наночастиц. Например, нанокомпозиты формируются на основе наночастиц полиамина и меди.

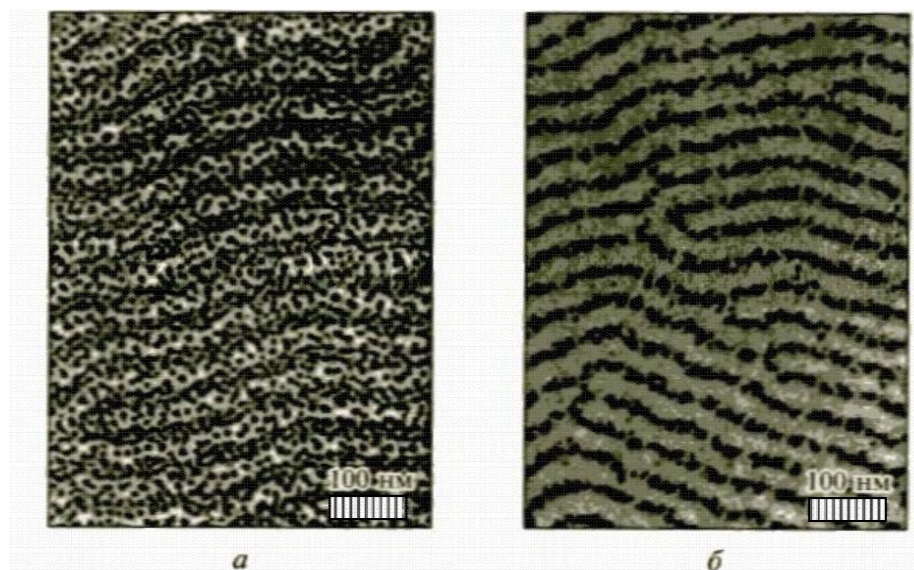
Структура поверхности многих блок-сополимеров имеет правильную периодичность и используется для производства полупроводниковых и металлических нанопроводов.



**Таблица 4. Основные типы макромолекулярной архитектуры наноматериалов**

Линейный	Разветвленный	Сшитый	Дендимер
 Гибкий клубок	 Статистические короткие разветвления	 Редкосшитый	 Сверхразветвленный (неидеальный дендрон)
 Жесткий стержень	 Статистические длинные разветвления	 Густосшитый	 Идеальный дендрон
 Линейный цикл	 Регулярные гребнеобразные разветвления	 Взаимопроникающие сетки	 Дендимер
 Полиротаксан	 Регулярные звездчатые разветвления		

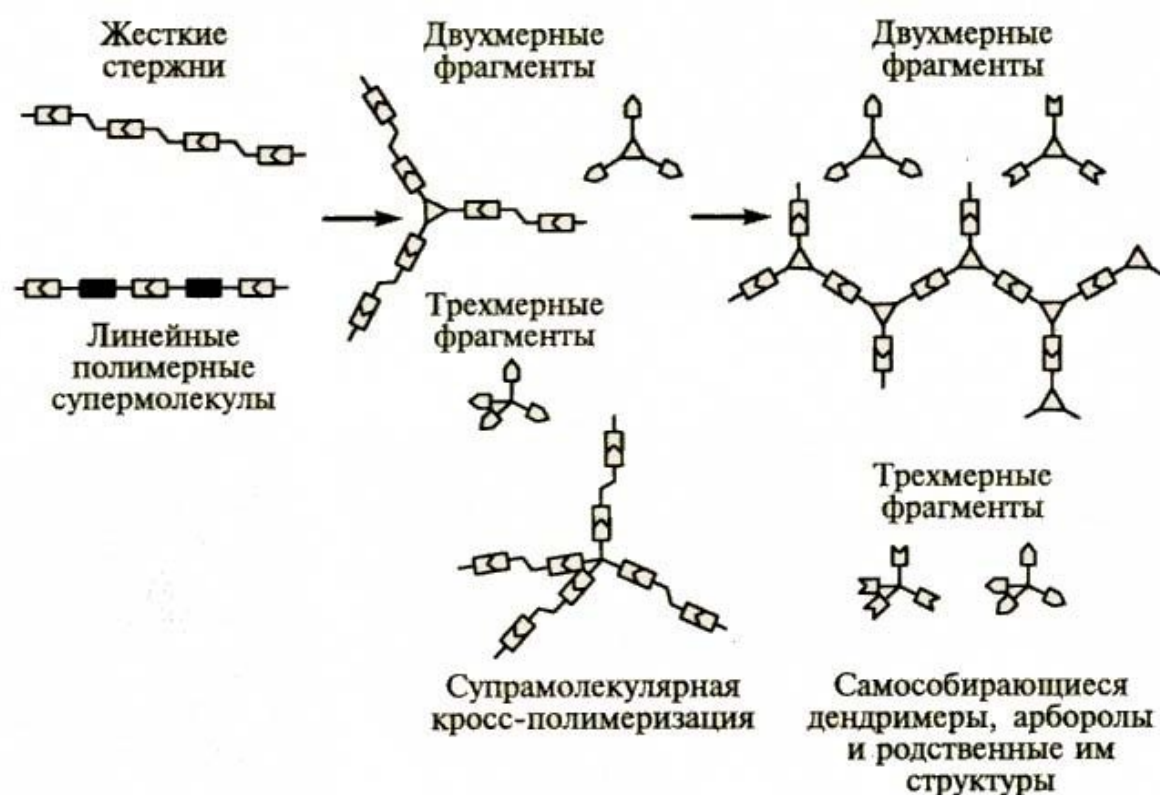
На рис. 7 показана поверхность диблока полистиролполиметилметакрилата, на которую нанесены частицы золота размером 3 нм.



**Рис. 7.** Наночастицы золота, напыленного на поверхность полимерного шаблона, к нагреванию (а) и после нагрева (б) при температуре 180 °С в течение 1 мин

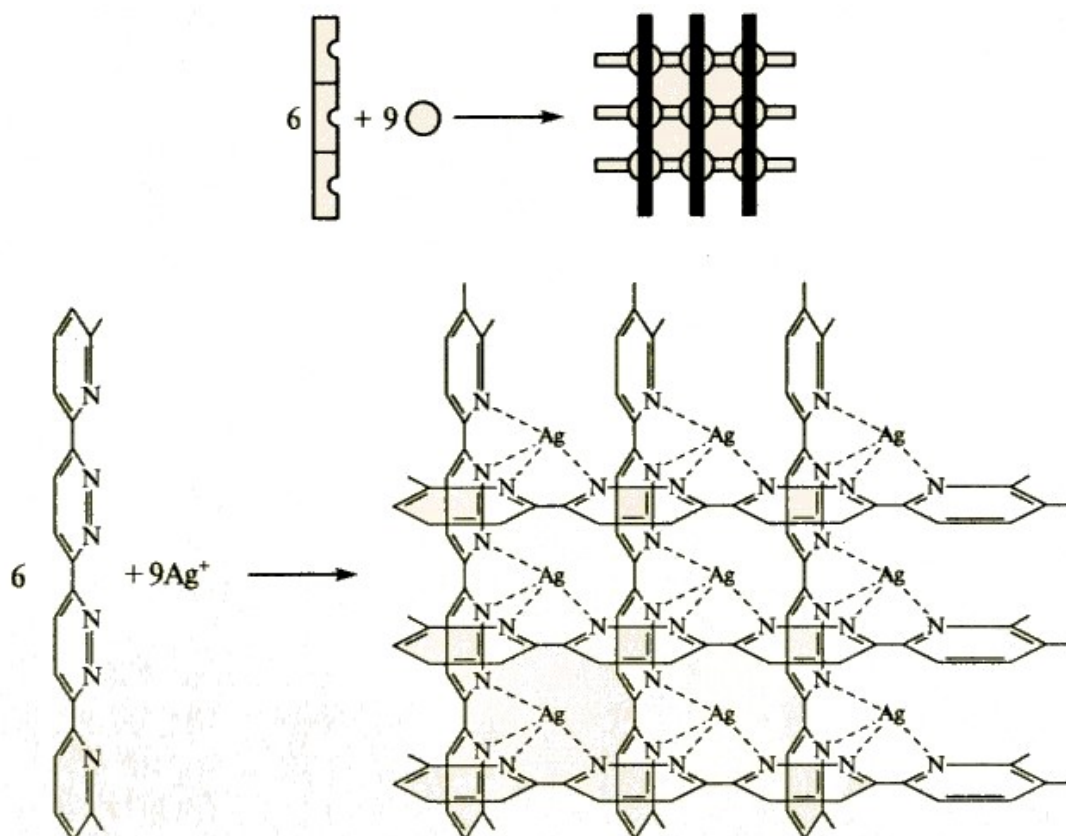


В супрамолекулярных структурах основную роль играют ансамбли молекул, которые показаны на рис. 8.



**Рис. 8.** Типы супрамолекулярных структур

В супрамолекулярных материалах металлические ионы связываются и направляются за счет органических лигандов, влияет на их свойства. В результате самосборки могут образовываться различные трехмерные структуры. Например, шесть молекул содержатся девятью ионами серебра; такая спонтанно, образовавшихся решетки, показана на рис. 9.

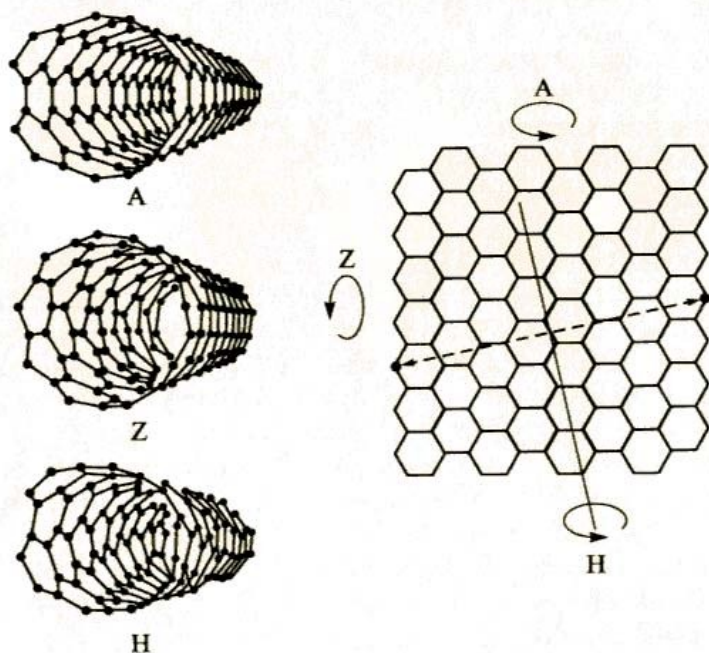


**Рис. 9.** Схема самосборки решетки из шести линейных молекул и девяти ионов серебра

Трубчатые и луковичные структуры. Нанотрубки и наноцибулины могут быть получены не только из углерода, но и из других соединений - BN, MO<sub>2</sub> и др. Также из металлов.

На рисунке 10 приведены схемы труб, полученных путем складывания полосок графитовых атомных сеток в цилиндры. Структурная особенность нанотрубок зависит от ориентации графитовой сетки к продольной оси нанотрубки. Однослойные трубки могут быть в форме гофрированного, зигзагообразного или спирального.

Трубки могут быть многослойными (рис. 11) с расстоянием между слоями 0,34 нм и расстоянием между атомами углерода - 0,142 нм; Теоретически, минимальный диаметр углеродной нанотрубки может составлять 0,7 нм, длиной несколько микрометров.



**Рис. 10.** Схемы сворачивания однослойной нанотрубки типа гофр (А), зигзаг (Z) и хиральных трубки (Н)



**Рис. 11.** Строение многослойных трубок:  
а - коаксиальная; б - спиральная; в - папье-маше

Їñëà ñëíðàçà êííòù òçóá çàèçóðù, à áíóðçáíëà ñëíñòè ïñòðò áùòù çàíñëíáíù  
çàçèè-íùè ìàðçèàèàè.

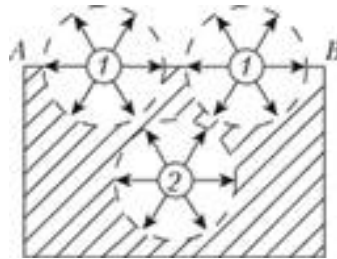
Їáíé èç òàçàèðàçèñòèè íáíðòðíñíàèè ýàÿàðñý òí, ÷òí ïçè áíçàáèñòàèè ìòàáèííùð  
àòííá, ïñèèóè, ïñèèóèýçíùð ñèñòáí, à íá ìèççíííùð èèè ìèççíñíèñè÷áñèèð àòííá, à  
àèàíàçíá íáííàòçíáíùð çàçíáçíá ïéè òçàáèèèííí ñíàáçãàðñòñý áíçàáèñòàèèç íáíáà  
ìèççíñíèñè÷áñèíáí ìàðçèàèà, ñíàáçæàùááí ñí íáííóáé ìáçà ìèèèèàçáí àòííá è ïñèèóè.

òğààèèèíííúà òàðííèíàèè. Íáííòàðííèíàèè ðàğàèòàğèçòáòñý «èííòğíèáì» íòääèüíúð àòííá è ííèàèóè, ÷òí ííçáíèýàò èì òíğíèğíáàòü ìàòàğèàèü ñ ïğèíòèèèàèüíí ííàùìè òèçèèí-òèìè-àñèèèè, áèíèíàè-àñèèèè è äğóàèèè ñáíèñòààìè.

Ïğè-èíáìè ñğàáàèèèè ìñíáúð ñáíèñòà íáííàòàğèàèíá ýàèýşòñý íáúáì (ãèóáèía) ìàòàğèàèà á íáğàáííáğíúð íáğãáàòè-àñèèè ññòòíýíèýð, ñ íáíé ñòíğííú, ãğáíèòü çáğáí è òàç, à òàèèà «áíóòğáíèè» àòííú, ñ äğóáíé.

Áíóòğáíèèà àòííú íàðíäýòñý á ãàáííáñèèè, ãàçóèüòàò èð àòííúð ñèè áçàèèíáàèñòàèèè ïğàèòè-àñèèè ãàááí íóèş. Íáíğíòèà, àòííú è äğáíèòü ãàçáàèà íà ííáğðííñòè ìàòàèèà íà íàðíäýòñý á ãàáííáñèèè. Ñèèü, èíòíğúá áíçáàèñòáòşò íà íèð, íà íàðíäýòñý á ãàáííáñèèè ñ èð áçàèèíáàèñòàèèè ñ äğóàèèè àòííáìè (ğèñ. 12). Áñèè íòè àòííú ïğèíáàèèàèò ñòğóèòòğíúì íèáíáíòàì (íáíğèìáğ, ÷àñòèòàì), èíòíğúá áíèüøá èğèòè-àñèèè (òí àñòü áíèüøá 100 í), ñáíèñòàà ìàòàğèàèà íà èçíáíýşòñý. Áñèè íòò ãàçíáğ íáíüøá èğèòè-àñèèíáí, ìàòàğèàèè ïğèíáğàòàòò ííàùá ñáíèñòàà, ò.á. íú ííèó-ààì íáííàòàğèàèè.

Ïýàèáíèà ííàùð ñáíèñòà ýàèýşòñý ãàçóèüòàòíí íáñáàèáíñèğíááííúð ñáýçáè íáííğàçíáğíúð ÷àñòèè. Ííáğðííñòòíúè ñèíè èìáò ñèèüíúá èñèàèáíèèè, èíòíğúá òğááòşò èçíáíáíèèè èğèñòàèèè-àñèèèè ãàøáòèè, á ÷àñòííñòè òèíà ãàøáòèè, èèè äàèà òóíáàìáíòàèüííáí èçíáíáíèèè ñáíèñòà. Òàèèè íáğàçíí, íáíí-àñòèèü íáñèíèüèèè òáğğííááíáòèèíá, ÷èñèí àòííá èíòíğúð òíáíüøáòòñý íà íáñèíèüèí äáñýòèíá, òáğýşò ñáíèè ìááíèòíúá ñáíèñòàà.



**Рис. 12.** Схема атомного взаимодействия в объеме и на поверхности раздела фаз:

1 - поверхностные атомы; 2 - атомы внутри объема; АВ - граница раздела

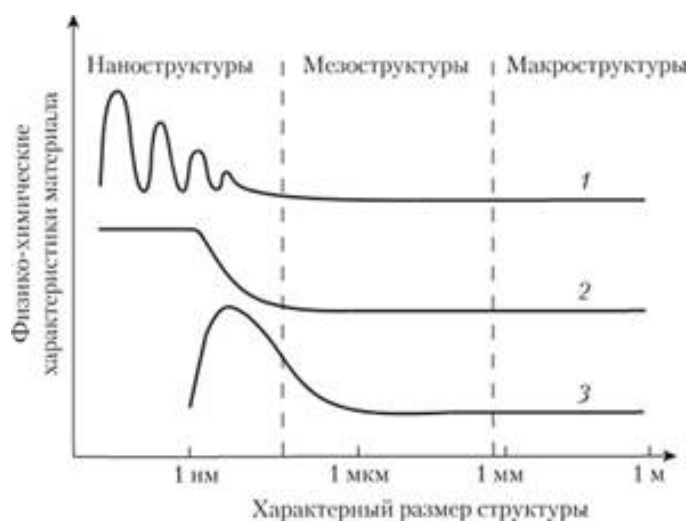
Внешние атомы и молекулы могут быть адсорбированы на свободных поверхностях наночастиц, присутствующих на поверхности металла, например, образуя оксидные пленки.

Специфика свойств наноматериалов определяется также большим влиянием неровных границ зерен на свойства материала. Наночастицы в межфазной или

межмолекулярной областях используются для обнаружения щелей, примесных атомов и тому подобного. Концентраты, то есть высокие концентрации дефектов. Поэтому границы зерен получают избыточную упругую энергию, которая вызывает упругие напряжения в материале, разрушение кристаллической решетки, изменение внутриоптических расстояний и потерю порядка, что приводит к регулированию значительных атомных сдвигов. Это приводит к изменению свойств материала, поскольку объемное соотношение границ раздела в наноматериалах очень велико из-за их очень малого размера зерна.

Аномальное изменение свойств в наноразмерной области показано на рисунке 13, на котором схематически показана зависимость свойств от размеров структурных элементов - закономерности изменения свойств могут быть нарушены различными способами.

Без надлежащего оборудования развитие нанотехнологий и формирование наноматериалов невозможно. Должен иметь микроскопы очень высокого разрешения. (доли нм).



**Рис. 13.** Аномальные изменения свойств материала в наноструктурных области (схема): 1, 2, 3 - разные типы поведения материала

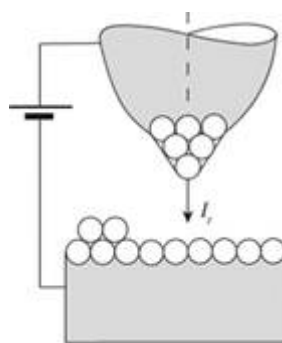
Это было достигнуто с помощью зондовой микроскопии (существуют другие методы). В 1986 г. Дж. Биннинг и Г. Ререр получили Нобелевскую премию за разработку сканирующего туннельного зондового микроскопа (разработка 1981 г.). Новые микроскопы позволяют наблюдать атомно-молекулярную структуру

поверхности материала в нанометровом диапазоне. Лучшее пространственное разрешение устройств в процентах от нанометра.

Туннельный эффект лежит в основе сканирующего туннельного зондового микроскопа, проявляясь в квантовом прохождении системы (или ее элементов) через зону, запрещенную классической механикой.

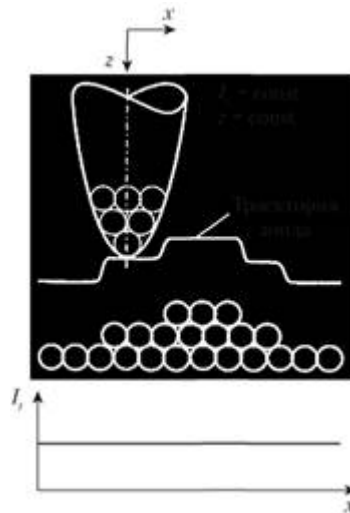
Типичным примером такого процесса является прохождение частицы через потенциальный барьер, где энергия меньше, чем необходимо для преодоления этого барьера (напряжение между границами поля недостаточно велико, см. 10.6.1). Под микроскопом происходит «туннелирование» электронов между острием зонда и поверхностью исследуемого образца (рис. 14). Когда зазор между зондом и образцом составляет около 1 нм и подается небольшое напряжение (до 10 В), возникает туннельный ток между зондом и образцом. Роль барьера играет пробел.

Величина тока зависит от расстояния между зондом и поверхностью: чем меньше расстояние, тем больше ток. Если ток постоянен, расстояние между иглой и поверхностью также будет постоянным. Это позволяет создать объемный профиль поверхности - копировать поверхность при сканировании с помощью зонда (рис. 15), аналогия - игла, скользящая в записи. Поскольку зонд имеет очень маленький радиус скругления (рис. 16), получается очень высокое разрешение - информация считывается с объектов в нанометровом диапазоне. Полученные сигналы преобразуются в видимое изображение, передаваемое компьютером на экран монитора (например, изображение поверхности графита показано на рисунке 17).

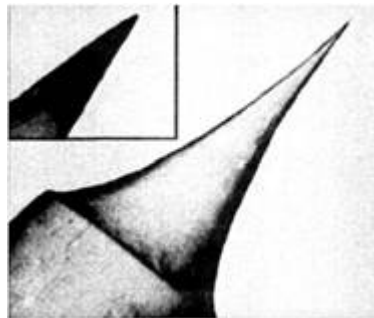


**Рис. 14.** Схема сканирующего туннельного микроскопа:

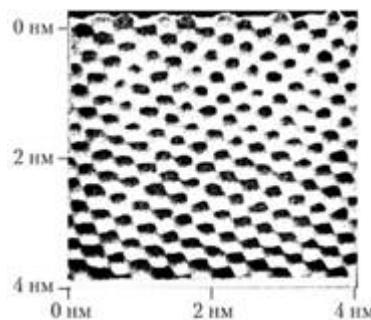
I - туннельный ток



**Рис. 15.** Схема сканирования поверхности при постоянном туннельном токе; z, x - координаты перемещения зонда



*Рис. 16.* Игла-зонд туннельного микроскопа; z, x - координаты перемещения зонда



**Рис. 17.** Изображения поверхности графита

Туннельный микроскоп можно использовать не только для исследования конструкции, но и для создания новых материалов с помощью «атомной» сборки. Это увеличивается при увеличении напряжения между иглой микроскопа и поверхностью образца (в несколько раз по мере необходимости для сканирования), а ближайший к игле атом превращается в ион и прыгает на иглу.

Уменьшите напряжение после перемещения иглы в нужную точку на поверхности. Одновременно с пропуском атом возвращается на поверхность образца. Таким образом, можно манипулировать атомами и формировать наноструктуры, т.е. новые наноматериалы.

Наиболее сильные изменения в свойствах наноматериалов и наночастиц происходят при размерах кристаллитов 10,100 нм.

Для наночастиц судьба атомов, присутствующих в тонком поверхностном слое (обычно толщиной около 1 нм), значительно увеличивается по сравнению с мезо и микрочастицами. Фактически, судьба атомов вблизи поверхности будет пропорциональна отношению площади поверхности частицы  $S$  к объему  $V$ . Если указать характерный размер частицы (кристаллита) как  $D$ :  $S / V (D^2 / D^3 (1 / D))$  В отличие от размеров твердых тел в поверхностных атомах, не все связи, имеющие соседние атомы, вовлечены.

Ненасыщенность связей еще выше для атомов, присутствующих во внешнем виде и выступах поверхности. В результате в слое вблизи поверхности возникают сильные искажения кристаллической решетки, и может произойти даже изменение типа решетки. Другое дело, что свободная поверхность - это дренаж бесконечной емкости для точечных и линейных кристаллических дефектов (в первую очередь, полых пространств и дислокаций). При малых размерах частиц этот эффект заметно усиливается, что может привести к высвобождению большинства структурных дефектов на поверхность и освобождению материала наночастиц от структурных дефектов и химических примесей.

Было обнаружено, что процессы деформации и разрушения происходят в тонком поверхностном слое по сравнению с внутренними объемами металлического материала и в значительной степени определяют возникновение ряда физических эффектов, включая физический предел текучести и предел физической усталости. Для наночастиц все материалы будут работать как поверхностный слой, толщина которого оценивается примерно в 0,5,20 мкм.



Можно также указать на расплывчатые физические эффекты, которые проявляются в присущей природе взаимодействия электронов со свободной поверхностью. Следующей причиной специфических свойств наноматериалов является уменьшение размера зерна или кристаллитов в наноматериалах и увеличение объемной доли границ раздела. В этом случае можно различить объемную долю следующих компонентов: интерфейсы, границы зерен и тройные соединения.

## 2.2 Методы исследования наноматериалов

В принципе, практически одни и те же методы могут быть использованы для изучения наноматериалов для изучения обычных кристаллических материалов. Однако наноматериалы имеют особую специфику, которая заключается в повышении требований. Таким образом, можно использовать химическую структуру химической структуры, что позволяет учитывать специфику наноматериалов. Ниже приведены основные методы.

### Электронная микроскопия

По сравнению со световыми микроскопами использование коротковолнового электронного пучка может значительно увеличить разрешение.

В настоящее время используется несколько конструкций электронных микроскопов: просвечивающий, растровый (сканирующий), эмиссионный и отражающий. Методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

### Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия позволяет получить один эксперимент на изображениях с высоким разрешением и микродифракционных картинах одной и той же области образца. Современные просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают разрешение до 0,1 нм и участок микродифракционной картины. В связи с этим иногда использовался термин «просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения» [8]. По полученному изображению можно судить о структуре материала, а по дифракционной картине - типу кристаллической решетки.

Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа показана на рис. 7.1. Он состоит из электронной пушки и системы электромагнитных линз, заключенных в вертикально расположенную

колонку, в которой поддерживается вакуум  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Па [28–30]. Система освещения микроскопа включает электронную пушку и конденсатор с двумя линзами. Электронная пушка состоит из катода (нагретой нити от W или LaB6), излучающего электроны, фокусирующих электродов (им дается большой отрицательный потенциал) и анода в виде пластины с отверстием.

Между катодом и анодом создается мощное электрическое поле с ускоряющим напряжением (в современных микроскопах 500–3500 кВ). С увеличением скорости длина волны уменьшается ( $\lambda = h / mv$ ,  $\lambda = h (2meU)^{-1/2}$ ) и масса электрона изменяется. С уменьшением длины волны пропускание электронного микроскопа увеличивается. Увеличение ускоряющего напряжения также приводит к увеличению проникающей способности электронов.

На микроскопах с напряжением 1000 кВ или более можно исследовать образцы толщиной до 5-10 мкм. Проходя через анодное отверстие, электронный пучок попадает в конденсаторы и корректор юстировки, где окончательное направление электронного пучка происходит под образцом. После прохождения объекта электроны рассеиваются. Их фокусировка и получение основного изображения на экране осуществляется с помощью системы линз (объективная, промежуточная и т. Д.).

Завершающая апертура позволяет выбирать из всех электронов, проходящих через образец, либо только сильно рассеянные электроны, либо нерассеянные или слабо рассеянные электроны. В первом случае результирующее изображение будет выглядеть ярче областей, а во втором - наоборот (изображение с ярким полем). Изображение было зафиксировано на ранее изготовленных микроскопах на фотопленке или фотопластинке. Современные микроскопы используют цифровые фото и кинокамеры.

Уменьшить явление астигматизма, вызванного отклонениями симметрии магнитного поля. Для исследования микродифракции микроскоп включает подвижную селекторную диафрагму, которая в этом случае заменяет апертуру.

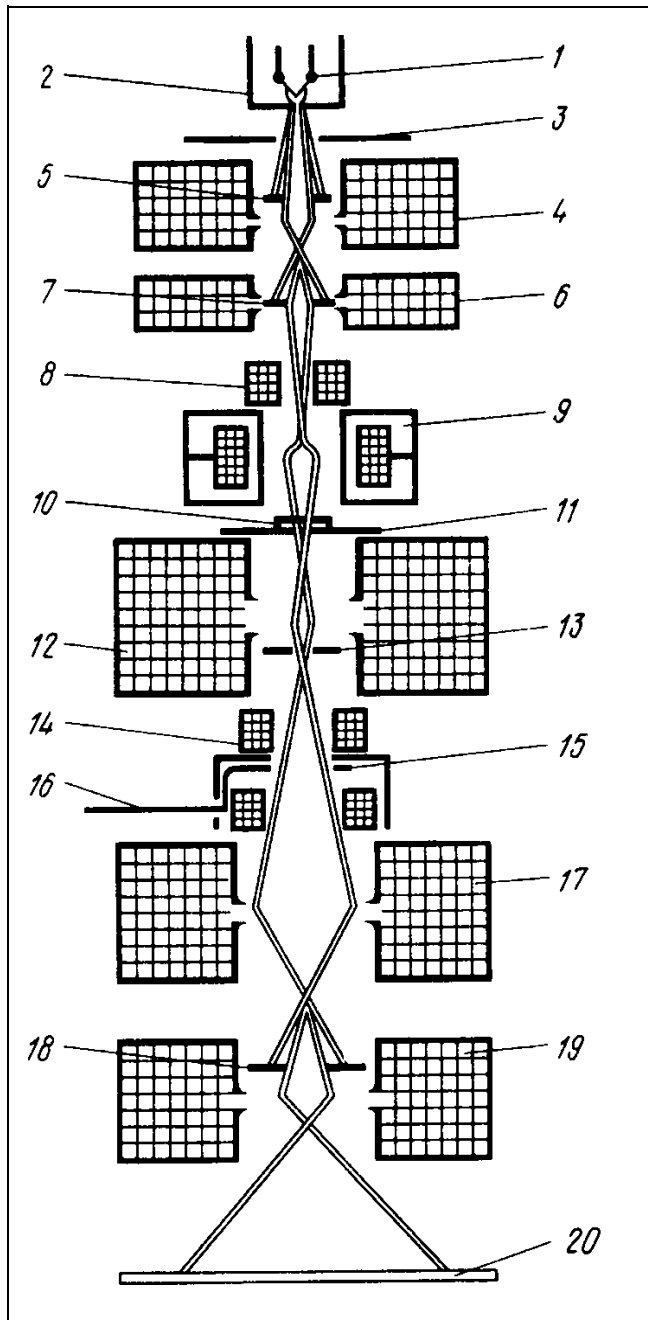


Рис. 18. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа [28,29]:

1- катод, 2- фокусирующий электрод, 3- анод, 4- первый конденсор, 5- диафрагма первого конденсора, 6- второй конденсор, 7- диафрагма второго конденсора, 8- стигматор второго конденсора, 9- корректор юстировки, 10- объект исследования, 11- столик для объектов, 12- объективная линза, 13- апертурная диафрагма, 14- стигматор объективной линзы, 15- секторная диафрагма, 16- стигматор промежуточной линзы, 17- промежуточная линза, 18- диафрагма поля зрения, 19- проекционная линза, 20- экран для наблюдения.

Существует три типа методов просвечивающей электронной микроскопии: прямой, полупрямой и непрямой.

Прямой метод обеспечивает наиболее полную информацию о структуре объекта, представляющего собой тонкую металлическую пленку (фольгу), которая является прозрачной или полупрозрачной для электронов. Как правило, фольга производится путем истончения твердых образцов. Технология электрохимического полирования наиболее часто используется

на последних стадиях прореживания. В некоторых случаях фольги также получают физическим испарением на водорастворимых субстратах (NaCl, KCl) в вакууме. В исследованиях, использующих этот метод, можно выделить отдельные дислокации и кластеры. Иногда микроскопы предоставляют специальные насадки. Например, при использовании насадки, которая позволяет растягивать фольгу на столбе микроскопа, вы можете непосредственно наблюдать развитие дислокационной структуры во время деформации. При исследовании этого метода и микродифракционного анализа может быть сделано. В зависимости от состава материала в рабочей зоне диаграммы состоят из точек (монокристаллы или поликристаллы, большие, чем рабочая зона), сплошных или отдельных отражений (очень маленькие кристаллы в бусах или несколько маленьких бусинок). Расчет этих схем аналогичен расчету рентгенограмм. Используя анализ микроразрушения, можно также определить ориентацию кристаллов и неправильное направление зерновых и субзерен. Очень узкие лучевые просвечивающие электронные микроскопы позволяют проводить локальный химический анализ материала, включая анализ легких элементов (бор, углерод, кислород, азот) и спектра потерь энергии электронов, проходящих через объект.

Косвенный метод связан не с самим материалом, а с исследованием тонких копий, полученных с поверхности образца. С методической точки зрения это просто, потому что производство фольги является сложным и довольно длительным процессом. Копирование намного проще. Поверхность образца изготавливают путем напыления пленки углерода, кварца, титана или других материалов в вакууме, которую затем можно отделить от образца или легко получить с помощью оксидных пленок (например, для меди). Окисление поверхности используется. Еще более перспективным является использование копий в виде полимерных или лакированных пленок, нанесенных в жидкой форме на поверхность тонкой части. Косвенный метод не требует дорогих высоковольтных микроскопов. Однако косвенный метод

значительно ниже при прямом разрешении. Растворимость ограничена точностью транскрипции и наиболее предпочтительно (точные копии) до нескольких нм. Кроме того, различные искажения и артефакты могут появляться в процессе самой репликации. Поэтому этот метод в настоящее время используется редко. Многие из его задач, включая фрактографию, теперь решаются с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Полу-прямой метод иногда используется в работе гетерофазных сплавов. В этом случае основная фаза (матрица) исследуется с использованием копий (косвенный метод), а частицы извлекаются из матрицы в копию. и используя микроразрыв. В этом методе перед разделением усиление нарезают на маленькие квадраты, а затем образец отбирают в соответствии со схемой, которая позволяет материалу матрицы растворяться и защищать частицы других фаз. Травление выполняется до того, как копия фильма полностью отделена от основы. Этот метод особенно подходит при считывании мелкодисперсных фаз в матрице с небольшими объемными долями. Отсутствие копии его структуры позволяет исследовать дифракционные картины на частицах. В прямом методе такие изображения очень трудно идентифицировать и отделить от изображения для матрицы.

#### Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ)

В растровом электронном микроскопе изображение исследуемого объекта генерируется путем сканирования поверхности полностью сфокусированным (5-10 нм) электронным пучком. Такой луч часто называют электронным зондом. Диаметр зонда может составлять 5-1000 нм [15]. Когда электроны взаимодействуют с поверхностью исследуемого материала, происходит ряд сложных процессов, вызывающих возникновение различных типов излучения (рис. 19). Эти выбросы могут быть зарегистрированы с использованием различных устройств и датчиков. Отраженные электроны и вторичные электроны используются для формирования рисунка поверхности. После регистрации устройствами генерируемые ими сигналы усиливаются, а

затем используются для модуляции яркости изображения на электронно-лучевой трубке, которая синхронизирована с электронным датчиком.

Таким образом, между каждой точкой на поверхности образца точка помещается на экран электронно-лучевой трубки. Яркость пятна изображения пропорциональна интенсивности сигнала от соответствующего пятна на исследуемой поверхности.

Когда используется сигнал от отраженных электронов, информация получается из слоя толщиной 1-2 мм и существенно большей зоны падения электронного пучка. Внешний вид поверхности не достигается при очень высоком разрешении, но он имеет сильный черно-белый контраст. Этот режим может быть полезен при исследовании структуры в металлографических разделах.

Когда используется сигнал от вторичных электронов, достигается самое высокое разрешение, поскольку вторичные электроны появляются в виде слоя толщиной около 1 нм, а области происхождения ограничены областью вокруг падения электронного пучка. Контрастность изображения несколько ниже, чем при использовании проецируемых электронов, но имеет стереометрический характер.

Важным преимуществом сканирующей электронной микроскопии является использование высокого разрешения (до 10 нм и специальных катодов из гексаборида лантана - до 5 нм), с большой глубиной фокусировки (при разрешении 10 нВ, 1 наименование). Это обеспечивает качественную работу на поверхности грубых образцов. Во многих устройствах вместо катодов используются полевые эмиссионные пушки, что позволяет получать очень узкие электронные лучи и увеличивать предельное разрешение до 0,5 нм. Следует отметить, что предельная растворимость грубых образцов будет значительно меньше, чем у гладких. Недостатком метода СЭМ является возможность исследования только токопроводящих материалов. Для проверки изоляторов на их поверхность обычно наносится тонкая пленка из

электропроводящего материала, такого как углерод. Существуют и другие способы адаптации СЭМ к работе таких объектов.

Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа показана на рисунке 19. Катодные испускаемые электроны ускоряются и диафрагмой, линзой, импринтером и так далее. Он формируется в электронный пучок (зонд) с помощью системы.

Отклоняющие катушки, подключенные к генератору, позволяют сканировать электронный зонд, который синхронизируется с электронно-лучевой трубкой по исследуемой площади поверхности образца. Яркость изображения генерируется сигналами от детекторов отраженных электронов, вторичных электронов и рентгеновских лучей. Управление масштабированием (от 20 до 10000) выполняется специальным устройством, изменяя амплитуды сканирования луча по экрану и отношение электронного зонда к образцу.

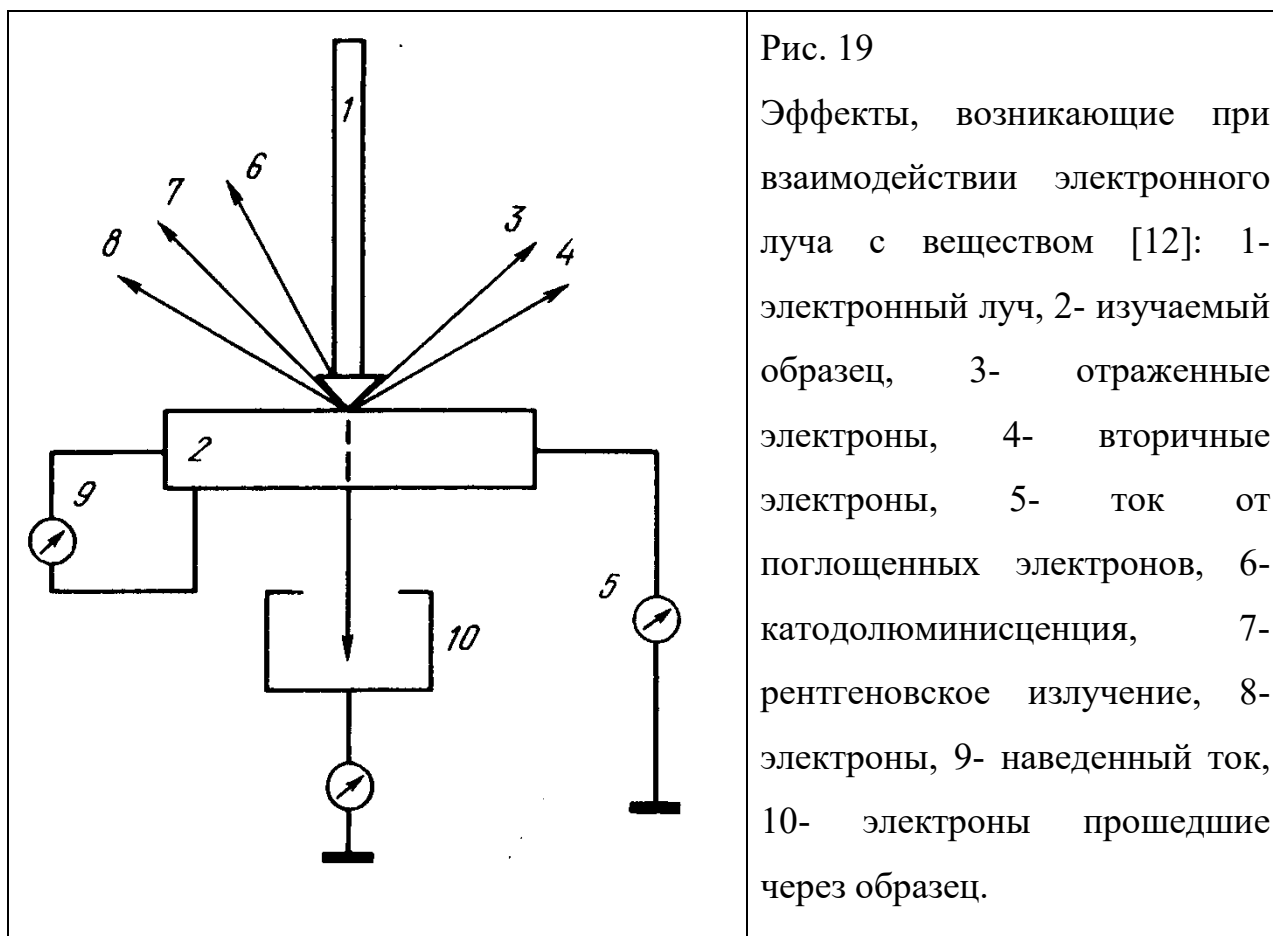


Рис. 19  
Эффекты, возникающие при взаимодействии электронного луча с веществом [12]: 1- электронный луч, 2- изучаемый образец, 3- отраженные электроны, 4- вторичные электроны, 5- ток от поглощенных электронов, 6- катодолуминисценция, 7- рентгеновское излучение, 8- электроны, 9- наведенный ток, 10- электроны прошедшие через образец.



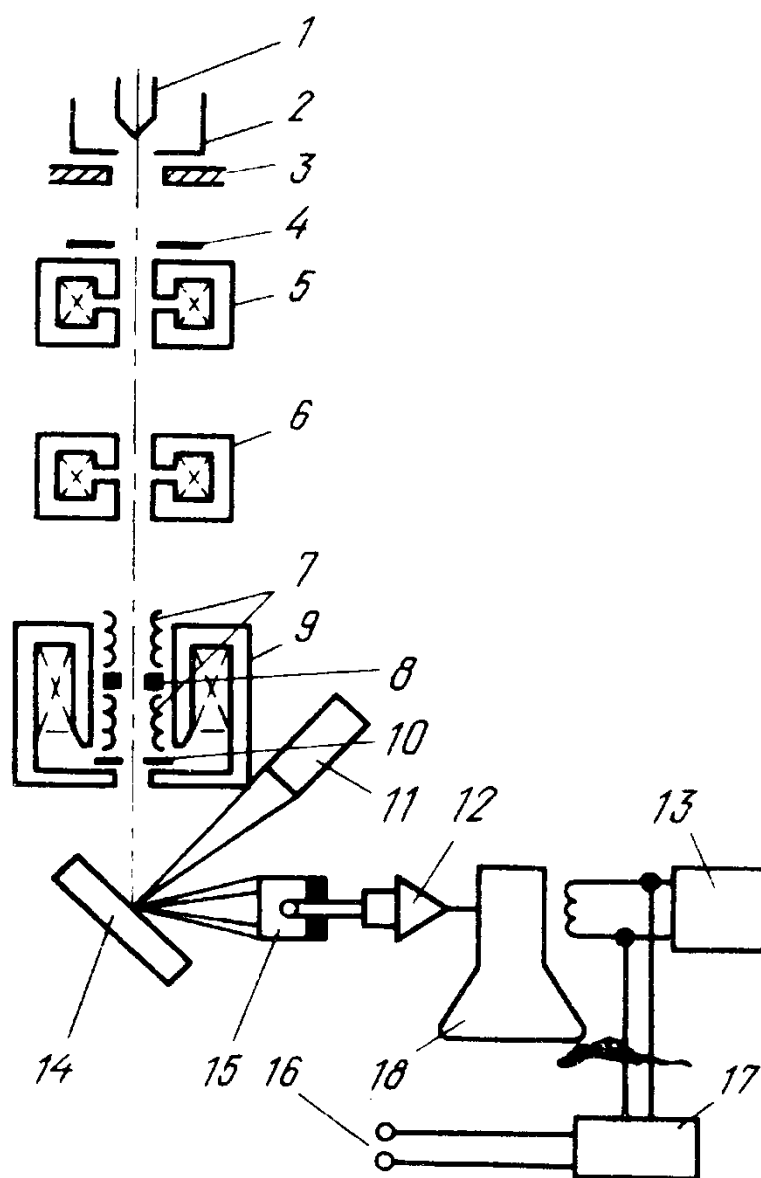


Рис. 20. Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа [9]: 1 - катод, 2 - цилиндр Venelt, 3 - анод, 4,10 - ограничительные диафрагмы, 5,6 - линзы конденсатора, 7 - катушки отклонения, 8 - стигматор, 9 - линза объектива, 11-детектор рентгеновского излучения, 12-усилитель, генератор 13 свипов, 14 рабочих образцов, 15-вторичный электронный детектор, 16 подает сигнал на отклонение катушек, 17-кратное управление зумом, 18-электронно-лучевая трубка.

Когда материал облучается электронами, рентгеновское излучение в СЭМ также широко используется рентгеновским микроанализом (РСМА). Поэтому конструктивная комбинация этих методов предусмотрена

практически для всех сканирующих электронных микроскопов. Можно записать спектры длин волн рентгеновских компонентов и энергии рентгеновских квантов. Это очень чувствительный (достигший одной десятой процента) качественного и количественного анализа химического состава поверхности исследуемого материала, включая отдельно выбранную точку. Пространственное разрешение РСМА до 200–500 нм и сильно зависит от качества подготовки поверхности образца.

В настоящее время измерения линейных размеров в нанометровом диапазоне выполняются с помощью растровых электронных (РЭМ) и сканирующих зондовых (СЗМ) микроскопов. Для калибровки РЭМ и СЗМ были созданы тестовые объекты - линейные образцы, и разработаны стандарты, регламентирующие создание и использование линейных стандартов. Рассматриваются различные аспекты метрологического и стандартизированного обеспечения единства измерения длины в нанометров и субмикрометровому диапазонах длин.

В наноматериалах является возможность многократного увеличения физико-механических характеристик, таких как твердость, прочность, износостойкость и др., которые зависят от размеров зерен, наличия пор и дефектов, которые способствуют зарождению микротрещин.

Твердость увеличивается с уменьшением размера зерна, в то время как прочность и пластичность значительно снижаются.

Наличие дефектов в структуре приводит к зарождению трещин, что приводит к снижению прочности и пластичности. Таким образом, механические свойства наноматериалов зависят от остаточных напряжений, наличия примесей, ср и других дефектов.

Если структура не имеет дефектов, то границы зерен являются препятствиями на пути распространения дислокаций и трещин, повышает прочность и твердость наноматериалов.

Наиболее приемлемыми являются испытания образцов на твердость

наноинденторамы при нагрузке 0,01 Н. При этом поверхность испытанных образцов не должна иметь дефектов (впадин, выступов и т.д.). При исследовании многослойных покрытий в виде пленок наблюдаются двухфазные структуры с поверхностью раздела, является препятствием на пути распространения дислокаций и трещин.

## 2.3 Сферы использования нанотехнологий и их перспективы

Нанонаука - новая отрасль науки и производства, изучает физические, физико-химические, биологические, фармакологические, токсикологические свойства наночастиц размером до 100 нм, возможность их синтеза с помощью современных нанотехнологий и применения в различных отраслях народного хозяйства, медицине, фармации [1].

Первую публикацию на эту тему было напечатано в 1991 году. Было приведено следующее определение нанотехнологий - это исследование и технологические разработки на атомном, молекулярном или макромолекулярном уровнях в шкале размеров примерно от 1 до 100 нм, проводимых для получения фундаментальных знаний о природе явлений и свойств различных материалов в наномасштабе, а также для создания и использования структур, приборов и систем, приобретают новые качества благодаря своим маленьким размерам [2].

Нанотехнологические исследования и разработки включают контролируемые манипуляции с наноразмерными структурами, их интеграцию в более крупные компоненты, системы и архитектуры.

Выделены три направления исследований в области нанотехнологий:

1. Создание новых легких и очень прочных наноматериалов и разработка на их основе новых средств для коммуникаций.

2. Разработка оборудования повышенной мощности с очень большой (мультитерабитной) памятью, способно хранить очень большой объем информации на маленьком чипе.

3. Разработка принципиально новых препаратов профилактики и лечения злокачественных опухолей, материалов для защиты окружающей среды, технологий очистки воды, воздуха. На сегодня некоторые материалы уже созданы [2].

Некоторые достижения в этой области представлено ниже.

С помощью электронно-лучевой нанотехнологии (молекулярных пучков) получены специальные сплавы, имеющие чрезвычайно высокую прочность и легче стали. С помощью определенных методов нанотехнологий можно атомы углерода перевести в другое фазовое состояние, создав углеродные нанотрубки, значительно легче и прочнее. Результаты исследований магнитостатических свойств нанопорошков манганита  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и многослойных нанопленок  $\text{Fe} / \text{Au} / \text{Tb}$  свидетельствуют о перспективности их использования для магнитной записи и хранения информации. Получены высокоплотный прозрачный композиционный наноматериал  $\text{ZrO}_2$  в условиях высокого давления (до 7,5 ГПа), перспективный для сенсорной и лазерной техники. Разработан метод упрочнения металлических поверхностей для защиты от коррозии в кислотах при повышенных температурах [2].

Разработана технология получения сложнолегированных гетероструктур монокремний / пористый кремний с примесями Zn и Mn с высокими светочувствительными свойствами для детекторов, сенсоров и элементов оптоэлектроники. Исследование электрофизических параметров модифицированного гексаферритов бария показали перспективность использования его в качестве высококоэрцитивной наполнителей носителей информации и систем магнитной записи с высокой плотностью накопления информации [3].

Разработаны новые литийпроводящие материалы, которые могут быть использованы в качестве элементов химических источников тока. Построено устройство для управления электродуговым синтезом углеродных кластеров. Разработана технология получения пористого композита - сорбента для газов, фуллеренов и органических соединений с размером молекул  $< 1$  нм. Получены тонкие пленки сегнетоситалив  $\text{As-S-Se}$ ,  $\text{Sb-S}$ ,  $\text{Sb-Se}$  и  $\text{Sb-S-I}$  - с гигантским фотопластичным эффектом пиро-, пьезо- и фотоэлектрических датчиков, голографии, оптико-механической записи информации.

Изготовлены голографические дифракционные решетки и оригиналы оптических дисков [3].

Наномедицина исследует возможность применения разработок нанотехнологий в медицинской практике для профилактики, диагностики и лечения различных заболеваний с контролем биологической активности, фармакологической и токсикологической действия разработанных технологий, полученных продуктов или медикаментов. Важных достижений в этой области можно назвать следующие: разработка технологии получения магниточувствительных биосовместимых полифункциональных нанокомпози́тов, способных к подавлению роста онкоклеток [5].

В Институте монокристаллов предложено низкотемпературный и экологически чистый метод нанесения на поверхность медицинских имплантатов из титана и монокристаллического сапфира биосовместимых наноструктурированных кальций-фосфатных покрытий для использования в стоматологии и ортопедии [4].

Недостатками выполнения проектов являются слабая диагностическая база для изучения свойств наноматериалов, недостаточная нацеленность на практическое направление результатов.

Специфика нанотехнологии привела к рождению и развития нового важного направления в метрологии - нанометрологии, в которой обеспечение единства линейных размеров особенно важной задачей. Эта задача решается с помощью стандартизированных методов и средств передачи размеров от первичного эталона рабочим средствам измерения [6].

В нанотехнологии одной из важных задач является задача прецизионного позиционирования и контроля размеров полученных наноструктур. Для обеспечения стабильности и воспроизводимости результатов необходимо иметь удобный эталон длины [6]. В настоящее время материальным носителем эталона длины является длина гелий - неонового лазера. Такой эталон является стабильным - важное условие для

эталона, но не подходят для непосредственной калибровки реальных измерительных приборов.

Таким образом, реализация исследований по нанотехнологиям создаст реальные предпосылки для формирования более богатого общества, люди которого должны жить более счастливо в здоровой экологической обстановке. Дальнейшие нанотехнологические разработки будут способствовать более широкому внедрению их результатов в практическую деятельность человека.

## Раздел 3. Физические основы нанoeлектроники

### 3.1 Свойства индивидуальных наночастиц

Наночастица - частица вещества произвольной формы с размерами от 1 до 100 нм. В нанотехнологии частью называют небольшой объект, который ведет себя как единое тело относительно своих транспортных и физических свойств. Наночастицы по этой классификации тоже самое, что ультрадисперсионные частицы, мелкодисперсные частицы имеют размеры от 100 до 2500 нм, а крупные - от 2500 до 10 тыс. нм [1]. Исследование наночастиц актуально и интенсивно благодаря многочисленным потенциальным применениям в медицине и физике [2], оптике и электронике [5].

Срок наночастицы обычно не применяют к отдельным молекулам. В основном наночастица состоит из неорганического вещества.

Большой интерес к наночастицам продиктован тем, что они по сути являются мостом между объемными материалами и атомными или молекулярными структурами. Свойства объемного вещества не зависят от размеров, но на наноуровне зависимость от размеров наблюдается нередко. Когда размеры материала достигают наноуровня, меняется отношение площади поверхности к объему. Для материалов, размеры которых превышают микрон, влияние поверхности незначительно по сравнению с объемом. Интересные и порой неожиданные свойства наночастиц в значительной степени обусловлены увеличением относительной роли поверхности, начинает доминировать над объемом.

Наночастицы нередко имеют неожиданные оптические свойства, поскольку они достаточно малы для локализации своих электронов, что приводит к квантовым эффектам. Наночастицы желтого золота и сиреневатого кремния становятся красными. Золотые наночастицы плавятся при гораздо меньших температурах ( $\sim 300^\circ\text{C}$  для частиц размером 2,5 нм), чем сплошные золотые пластины ( $1064^\circ\text{C}$ ). Нанопроволоки наночастицы, в



которых проявляется соразмерное квантование, называют также квантовыми точками. Поглощения солнечной радиации намного выше в материалах, состоящих из наночастиц, чем в тонких пленках того же вещества. Как и в солнечной фотовольтаике, так и в термических применениях солнечной энергии, возможно, контролируя размер, форму и состав наночастицы, управлять поглощением солнечного света.

Другие изменения, зависящие от размеров, включают размерное квантование в полупроводниковых частицах, локализованные плазмоны в некоторых металлах и суперпарамагнетизм в магнетиках. Навсегда такие изменения желательны. Ферромагнитные частицы, меньше, чем 10 нм могут изменить направление намагничивания при комнатной температуре благодаря только тепловой энергии, что делает их непригодными для устройств памяти.

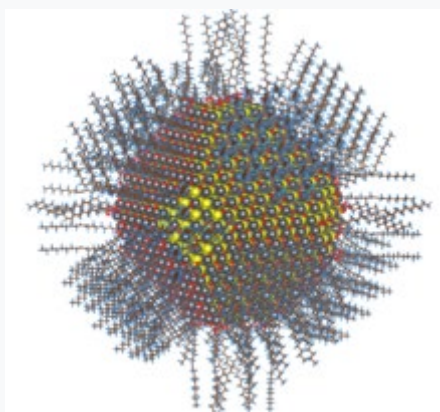
Суспензии наночастиц возможны благодаря тому, что их поверхность достаточно сильно взаимодействует с растворителем, чтобы преодолеть разницу в плотностях, которая, иначе, привела бы или к опусканию материала на дно или всплытия на поверхность.

Большая площадь поверхности по сравнению с объемом обеспечивает значительную диффузию наночастиц, особенно при повышенных температурах. Агрегация может происходить при более низких температурах и быстрее, чем для больших частиц. Теоретически это не влияет на плотность продукта, но возникают технологические трудности, связанные со склонностью наночастиц образовывать скопления. Наночастицы используются в некоторых продуктах широкого потребления, предоставляя им новые свойства. Например, наночастицы диоксида титана создают так называемый эффект самоочищения.

Наночастицы оксида цинка имеют замечательные свойства по защите от ультрафиолетового излучения, поэтому их часто используют в лосьонах от загара.

Наночастицы оксидов, введенные в полимерную матрицу, укрепляют ее, что приводит к образованию прочных пластмасс, можно подтвердить увеличением температуры стеклования и различными механическими тестами. Твердость наночастиц частично передается полимеру. Наночастицы вводят также в текстильные волокна с целью создания привлекательного и функциональной одежды.

Кроме металлических, диэлектрических и полупроводниковых наночастиц, создаются также гибридные структуры - наноболонки, полупроводниковые нанокристаллы типа ядро-оболочка. Такие наноразмерные частицы используются в биомедицинских приложениях как переносчики лекарств и агенты, оказывающие окраску.



Полупроводниковая наночастица (квантовая точка) сульфида свинца, полностью пассивированная олеиновой кислотой, олеамином и гидроксидом (размер  $\sim 5$  нм).

Изготавливаются полутвердые и мягкие наночастицы. Прототипом полутвердой наночастицы является липосома. Липосомные наночастицы разного рода используются клинически как системы поставки антираковых лекарств и вакцин.

Наночастицы, являются наполовину гидрофильными, а наполовину гидрофобными. Именно их называют наночастицами Януса. Они эффективно стабилизируют эмульсии, могут самозбираться на границе раздела вода / масло и действовать как твердые сурфактанты.

Существуют различные методы создания наночастиц, в частности конденсация из газа, помол, преципитация, пиролиз, гидротермальный синтез. В механическом способе макроскопические или микрокопични частицы засыпают в мельница с твердыми шариками и стачивают до желаемых размеров. Полученный порошок затем фильтруют, отбирая из него наночастицы. В пиролизе прекурсор в газовой или жидкой форме впрыскивают под высоким давлением в сопло и сжигают. Образуется что-то нв вроде сажи, с которой наночастицы вибирають фильтрацией. Традиционно результатом пиролиза зачастую скопления наночастиц. Чтобы предотвратить его используют сверхзвуковые форсунки.

Горячая плазма имеет достаточно энергии для испарения частиц микронных размеров. Используют плазму с температурой в окрестности 10000 К, способную испарить порошок. Наночастицы образуются при охлаждении на выходе из области плазмы. Для получения наночастиц используются в основном плазменные факелы постоянного тока, дуговые, радиочастотные индукционные.

В плазменных реакторах дугового типа энергию, необходимую для испарения, получают за счет дугового разряда, который образуется между анодом и катодом. Например, кремнезем в форме песка можно выпарить в дуговом разряде при атмосферном давлении, тонкие алюминиевые проволоки - методом взрыва. Полученную смесь плазмы и испаренного диоксида кремния можно быстро охладить кислородом, обеспечивая качество образованной силики.

В радиочастотных индукционных факелах плазма получает энергию от электромагнитного поля катушек. Плазма при этом не контактирует с электродами, предотвращает проблеме загрязнения и позволяет работать с широким диапазоном газов: инертных, восстановителей, окислителей и других едких веществ. Рабочая частота обычно лежит в пределах от 200 кГц до 40 МГц. Лабораторные установки имеют мощность 30-50 кВт, тогда как промышленные - до 1 МВт.

Время пребывания капельки вещества в плазме очень короткий, поэтому необходимо подавать на вход маленькие капельки, чтобы они могли полностью испариться. Радиочастотный метод позволил синтезировать наночастицы различных материалов, например, керамических: оксидов, карбидов и нитридов титана и кремния.

Для формирования наночастиц металлов с низкой температурой плавления часто используется конденсация в инертном газе. Металл испаряют в вакууме, а затем охлаждают струей газа. Быстро охлажденный металл конденсируется в капельки нанометровых размеров, струя газа захватывает их. Затем их можно осадить на подложку или изучать как есть.

Радиационная химия предоставляет еще один способ синтеза наночастиц. Радиолиз, обусловленный гамма-лучами может создать в растворе активные свободные радикалы. Эта простая технология использует небольшое число химикатов, в которые входит вода, растворимая соль металла, подборщик радикалов (часто вторичный спирт) и поверхностно-активное вещество. Необходимы высокие дозы гамма облучения порядка  $10^4$  грей. В этом процессе восстановления радикалов оставляет ионы в состоянии с нулевой рост валентности.

В состоянии с нулевой валентностью атомы металла собираются в частицы. Поверхностно-активное вещество окружает частицу в процессе формирования и регулирует ее рост. Если молекул сурфактанта достаточно много, они остаются с частицей. Это предотвращает диссоциации или образования кластеров с другими частицами. Образование наночастиц методом радиолиз позволяет регулировать размер и форму частицы через подбор концентрации прекурсоров и дозы облучения [14].

Другим популярным способом получения наночастиц является так называемый сол-гель процесс, в котором в растворе строится сеть полимеров, содержащих нужные образования.

### 3.2 Углеродные наноструктуры

Углерод образует чрезвычайно богатую гамму структурных модификаций. В течение многих лет считалось, что характерными являются только две кристаллические формы - алмаз с кубической структурой и графит с гексагональной структурой.

Теоретические и экспериментальные исследования второй половины 20-го века привели к открытию новых структурных форм углерода. В 1960-х годах был открыт карбин - структура цепей линейных атомов углерода, заполненных кристаллами благодаря силам Ван-дер-Ваальса. Сегодня его широко используют в качестве основы углеродных волокон для тяжелых строительных материалов. В то же время отмечается, что углерод может образовывать выпуклые поверхностные атомные структуры. Это привело к теоретическому предсказанию и последующему экспериментальному исследованию структурных структур новых структурных атомов углерода, характеризующихся наличием природных наноструктур - фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Его исследования активны сегодня. Однако, хотя графен также представлял большой интерес, для экспериментального исследования были экспериментально доступны только трехмерные (графит, алмаз, карбин), одномерные (нанотрубки) и нульмерные (фуллерены) структуры атомов углерода.

Греческий графен (графен). «Лето» - это слой атомов углерода, соединенных с гексагональной двумерной кристаллической решеткой связями  $sp^2$ .

В первом базовом случае изолированный атом углерода имеет электронные орбитали  $1s^2$ ,  $2s^2$  и  $2p^2$  и свободную квантовую ячейку для электрона на  $p$ -орбиталях. Перераспределение электронов между ними приводит к образованию устойчивого состояния,  $1s$ ,  $2s$ ,  $1p^3$ . Такой атом имеет четыре неспаренных электрона, и во внешнем электронном слое нет

свободных квантовых ячеек или неспаренных электронных пар. Электронная структура атома углерода и его положение в середине шкалы электроотрицательности определяют уникальные свойства широкого спектра органических соединений.

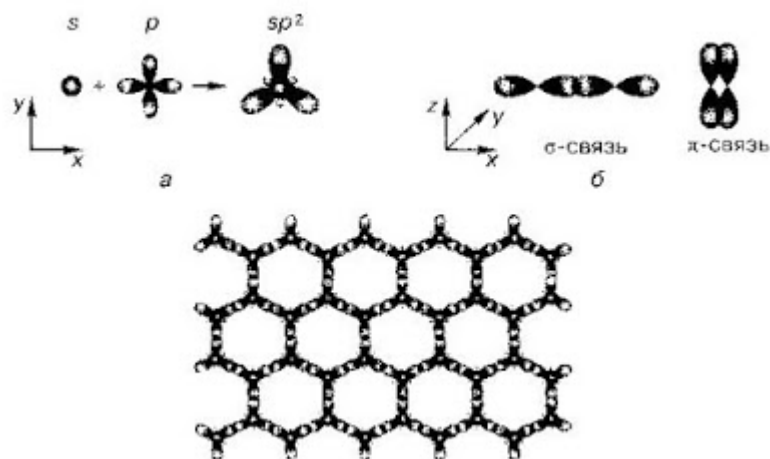


Рисунок 3.1 Схемы  $sp^2$ -гибридизации электронных орбиталей в атоме углерода (а), образования  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей (б) и кристаллическая структура графена (в)

В графене смешивания одной S- и двух p-орбиталей приводит к тому,  $sp^2$ -гибридизации. В этой гибридации три эквивалентные траектории возникают под углом 120 градусов в одной плоскости. Гибридные орбитали притягиваются к одной стороне ядра в большем количестве, чем к другой. Таким образом, химические связи, содержащие гибридные орбитали, имеют большую прочность, чем связи, содержащие негибридные («чистые») траектории. Sp-орбитали перекрываются вдоль одной оси, образуя  $\sigma$ -связи. Механические свойства графена определяются твердостью связи.

Атом углерода с гибридизацией SP 2 имеет негибридный pz-орбитальный остаток, направленный перпендикулярно плоскости гибридных орбиталей. Как и в случае Sp<sup>2</sup>-орбиталей, pz-орбитали различных атомов гибридируются с образованием  $\sigma$ -связей, которые ответственны за необычные электронные свойства поверхности графена.

Расстояние между ближайшими атомами углерода в шестиугольнике составляет 0,142 нм, а постоянная решетки составляет 0,246 нм.

Различные способы были предложены для получения отдельных слоев графена. Первая тестируемая страница - это механическое отделение отдельных слоев графена от кристалла графита (механическое расслоение). Суть проста - тонкий слой пиролитического графита помещается между клейкими лентами, и, чтобы разорвать и снова прикрепить эти ленты, неоднократно смотрите на тонкие графитовые слои, пока из одной из лент не будет получен слой графена. После расслаивания графен переносится на подложку (которая может быть окисленным кремнием), которая стабилизирует его для дальнейшего изучения и использования. Таким образом, можно получить однослойные и многослойные графеновые листы, имеющие толщину 0,35 нм или более с продольными размерами до десяти микрометров. Этот простой метод обеспечивает высокое качество графена в лаборатории, но промышленные требуют более эффективных технологий. Для этих целей химические методы и термическое разложение поверхности карбида кремния являются более подходящими.

При химическом получении графена из графита выходные кристаллы графита подвергают воздействию смеси серной и соляной кислот. Графит окисляется, и на его краях образуются карбоксильные группы (COOH). Дальнейшая обработка в тионилхлорид превращает их в хлориды, которые затем подвергают воздействию Октадециламин в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтан. В результате на поверхности графита образуются графеновые слои толщиной до 0,54 нм, которые отслаивают для дальнейшего практического использования. Ограничения данного метода заключаются в том, что достаточно сложно достичь полного отслоения графена и сохранить его в форме писем, не сворачиваются и не слипаются.

Листы графена хорошего химического качества могут быть получены путем взрывного испарения интеркалянтных молекул и выбора

«правильных» органических растворителей, чтобы энергия поверхностного взаимодействия между растворителем и графеном была такой же, как у системы графен-графен. (например, N-метилпирролидон) 54. в этом случае графен имеет более высокое качество (содержит меньше дефектов в решетке) и, следовательно, имеет более высокую проводимость.

Эта группа способов также включает способ получения графена, основанный на превращении оксида графита в оксид графена. Все эти методы используют подход, называемый «окисление-расслоение-восстановление», при котором базисные плоскости графита покрыты ковалентно связанными функциональными кислородными группами. Водные коллоидные растворы (суспензии) оксида графена готовят из оксида графита. В водном растворе этот окисленный графит становится гидрофильным и может легко расслаиваться на отдельные слои графена под воздействием ультразвука. Длительное смешивание воды и графита приводит к образованию водной суспензии окисленного графита. Восстановление до графена достигается путем смешивания этой суспензии с моногидратом гидразина.

В результате образуется суспензия монослойных графеновых листов толщиной 0,7-0,8 нм и небольших количеств углеродных наночастиц. После фильтрации и сушки суспензии материал похож на черную бумагу. Как показывает рентгеноструктурный анализ, расстояние между слоями графена в такой бумаге составляет 0,386 нм, что превышает соответствующее значение для графита (0,335 нм).

Такой графеноподобный материал обладает превосходными механическими и оптическими свойствами, но недостаточен в электропроводности графена, полученного с помощью скотча, и может быть использован при изготовлении тонкопленочных прозрачных проводящих электродов на экранах и в производстве гибких проводящих электродов для различных электронных устройств.



Эпитаксиальный графен получают сублимацией кремния на подложках из монокристаллического карбида кремния 81С (0001). В процессе обработки пластин из карбида кремния при температуре 1000-1200 ° С в аргоне на поверхностях остается слой углерода толщиной от одного до двух атомов с графеном. Следовательно, площадь создаваемых графеновых слоев ограничена только размером первой подложки из карбида кремния.

Листы графена также получают из газовой фазы (СН<sub>4</sub>: Н<sub>2</sub>: Ar) на поверхности пленок никеля или путем химического осаждения карбидов других переходных металлов с параметрами решетки, близкими к параметрам графена. Эти пленки наносятся на окисленные силиконовые подложки. Синтез графена проводят при температуре 1000 ° С, после чего подложки быстро охлаждают до комнатной температуры (со скоростью примерно 10 ° С / с), так что при дальнейшей обработке легко отделить графеновую подложку.

Необходимые конфигурации следов и областей со слоями графена осуществляются с использованием ранее рассмотренных методов нанолитографии.

Технология пластинчатых и эпитаксиальных графенов быстро развивается. Разрабатываются способы формирования силиконовых подложек, в которых предлагается использовать вспомогательные промежуточные металлические слои. Однако эта технология не выходила за рамки лабораторных исследований.

Ожидания использования графена определяются его уникальными свойствами. Он в 10 раз прочнее стали и является отличным проводником даже при комнатной температуре. Сопротивление графену при комнатной температуре на 35% выше, чем у меди ( $1,72 \cdot 10^{-8}$  Ом · м), уступая только серебру ( $1,59 \cdot 10^{-8}$  Ом · м) по этому параметру. Глубокая очистка проб графена, которые еще недостаточно развиты, может изменить ситуацию, и графен может иметь рекорд.

Подвижность электронов в графене достигает  $10000 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ . Это почти в два раза больше подвижности в кремнии ( $1400 \text{ см}^2 / (\text{В})$ ), хотя и ниже, чем подвижность записи в сурьме индия ( $77000 \text{ см}^2 / (\text{В})$ ). Теоретически приемлемая подвижность электронов в графене находится на уровне  $200\,000 \text{ см}^2 / (\text{В}) \text{ с}$ , что практически связано с подготовкой безошибочных образцов на химически и электрически пассивных подложках. Графен имеет почти в 10 раз более высокую теплопроводность, чем алюминий и медь. Несмотря на его невероятную долговечность, он также обладает достаточной гибкостью - он может подвергаться 20% деформации, не уступая кристаллической решетке.

По своим основным электронным свойствам графен представляет собой двумерный полупроводник с нулевым межполосным интервалом (рис. 2.46). Электронные подзоны, образованные объединением симметричных и антисимметричных волновых функций, пересекаются на краю области Бриллюэна, приводя к конусообразному энергетическому спектру вблизи точек К и К'. В результате электроны в графене, как и безмассовые релятивистские частицы, придерживаются закона линейного распределения, где энергия электронов определяется выражением  $E = \hbar k v_F$ , где скорость света заменяется вычислением скорости Ферми:  $v_F = c / 300$ .

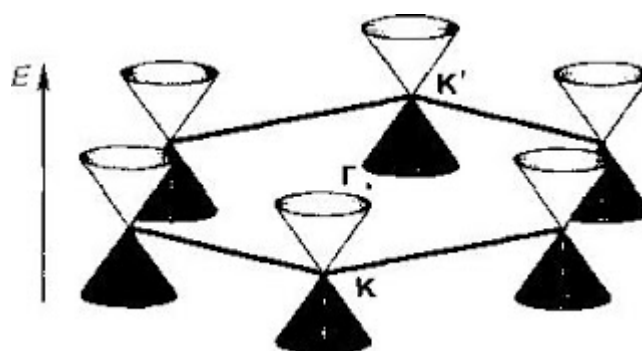


Рисунок 3.2. Энергетичні електронні зони в графені (К, К', Г - точки зони Бріллюэна)

Графеновые наноленты (графеновые полоски шириной около 10-100 нм) практически интересны. Благодаря своим физическим свойствам он отличается от более крупных образцов (как в случае бесконечно больших графеновых листов), в которых закон линейного распределения является решающим.

Нанориболы характеризуются нелинейным законом распределения. Это приводит к тому, что основные электронные свойства процесса нанозаписи могут варьироваться от полупроводника до металличности в зависимости от расположения атомов углерода на краях полосы, наличия или отсутствия примесей в связывающих атомах пассивирующих связей. 3.3. Приведены примеры наноразрушений графена с ограничениями по зигзагообразному типу (зигзаг), типу седла и комбинированным пределам.

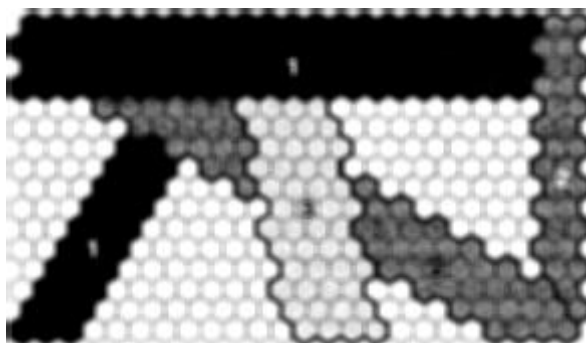


Рис. 3.3. Графеновые наноленты с различными типами границ: извилистые (1), кресельные (2), комбинированные (3)

Нанолентах с завивистыми пределами обычно не имеют запрещенной зоны, обеспечивает им хорошие провидникови свойства. В нанолентах с кресельными пределами свойства могут изменяться от провидникових, типичных металлов, в напивпровидникових зависимых от их ширины. Если по ширине ленты заключается  $N = 3i - 1$  ( $i$  - целое число) элементарных ячеек графена, то она имеет металлические свойства. При других соотношениях ее свойства определяются появились запрещенной зоны, типов для

полупроводников. Структурные дефекты на границах лент из металлических властивостями (оборванные связи, примесные атомы), как правило, приводят к изменению их свойств на полупроводник.

Графеновые наноленты обладают высокой плотностью состояний на уровне Ферми, что обуславливает их парамагнитное поведение, а при определенной укладке приводит к возникновению антиферромагнитных свойств.

Графен является первым и пока самым ярким представителем нового класса наноматериалов - двумерных кристаллов. Его получение и исследование свойств дали толчок к появлению новой научной концепции в физике - релятивистской физики твердого тела, в которой квантовые релятивистские явления (часть из них нельзя реализовать даже в физике высоких энергий) теперь могут быть исследованы в обычных лабораторных условиях. Уникальность электронных свойств графена обусловлена тем, что носители заряда в нем подобные безмассового релятивистским фермионами и описываются релятивистским уравнением Дирака, а не уравнением Шредингера.

В электронике графен проявил себя как реальный претендент на роль одного из основных материалов посткремнивого микро- и нанoeлектроники. В многочисленных исследованиях показано возможности его использования для изготовления полевых транзисторов с баллистическим транспортом носителей, химических сенсоров с высокой чувствительностью, одноэлектронных транзисторов и других электронных приборов, в которых миниатюризация элементов реально доведена до атомарных размеров.

### 3.3 Объемные наноструктурированные материалы

В настоящее время существует три аспекта получения объемных наноструктурных материалов: контролируемая кристаллизация аморфных материалов, сжатие ультратонких порошков и интенсивная пластическая деформация материалов с нормальным размером зерна.

В первом варианте переход материала из аморфного в микро- и нанокристаллическое состояние происходит во время спекания аморфных порошков, а также во время горячего или теплого прессования или экструзии. Размер кристаллов, образующихся в аморфном материале, зависит от температуры процесса. Метод перспективен для различных материалов (магнитных, термостойких, абразивостойких, коррозионно-стойких и т. Д.) И широкого спектра основ (железо, никель, кобальт, алюминий). Недостаток способа заключается в том, что он менее вероятно для получения нанокристаллического состояния, чем микрокристаллическое состояние.

Второй аспект, связанный со сжатием ультратонкого порошка, развивается различными способами. В первом случае метод испарения и конденсации атомов используется для формирования наноблоков - частиц, осажденных в атмосфере инертного газа, что редко встречается на холодной поверхности вращающегося цилиндра. Во время испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления обычно образуют более мелкие частицы. Выпавший конденсат удаляют с поверхности цилиндра специальным скребком и собирают в коллектор. После откачки инертного газа под вакуумом проводят допечатную подготовку (под давлением около 1 ГПа) и окончательную (под давлением до 10 ГПа) нано-давления. Образцы диаметром 5-15 мм и толщиной 0,2-0,3 мм получают с плотностью 70 ... 95% от теоретической плотности соответствующего материала. Компактные наноматериалы, полученные

этим способом, состоят из кристаллов среднего размера от единиц до десятков нанометров.

Другой способ включает прессование порошков, полученных механическим измельчением и механическим легированием. Однако существуют также проблемы при уплотнении полученных нанопорошков и производстве объемных наноструктурированных образцов и заготовок высокой плотности.

Для получения компактных материалов с низкой пористостью используется метод горячего прессования, когда прессование происходит одновременно со спеканием. В этом случае давление прессования уменьшается в десять раз по сравнению с холодным прессованием. В зависимости от природы спеченного материала температура горячего прессования составляет от 50 до 90% от температуры плавления основного компонента. Однако повышение температуры сжатия вызывает быстрый рост зерна и выход из наноструктурированного состояния, а нанопорошок вызывает остаточную пористость при низких температурах, даже в условиях высокого приложенного давления. Кроме того, загрязнение образцов во время приготовления порошков и, в частности, увеличение геометрических размеров, остается проблемой.

В связи с этим представляет большой интерес получение наноструктурированных материалов с интенсивной пластической деформацией (SPD), то есть большими деформациями при высоком приложенном давлении. Методы SPD основаны на сильном измельчении микроструктуры металлов и сплавов в наноразмерном масштабе из-за больших деформаций. При разработке этих методов существует ряд требований для получения объемных наноматериалов. Во-первых, важна важность формирования нанокристаллических структур с большими углами межзеренных границ, поскольку в этом случае свойства материалов изменяются качественно. Во-вторых, формирование наноструктур, однородных по всему объему образца, необходимо для

обеспечения стабильности свойств полученных материалов. В-третьих, не должно быть никаких механических повреждений или повреждений, несмотря на обширную деформацию образцов.

Для получения объемных наноструктурированных металлов и сплавов широко используются два метода УЗП - торсионное сжатие под высоким давлением и угловое прессование с равными каналами (ЕСАР) (рис. 3.4).

Конструкция установки крутильной деформации под высоким давлением (рис. 3.4, а) основана на принципе наковальни Бриджмена, когда образец помещается между формами и сжимается в несколько гигапаскалей под приложенным давлением ( $P$ ). Очень высокие оценки. Нижний ударник вращается, и поверхностное трение заставляет образец деформироваться при скольжении. Геометрическая форма образцов такова, что большая часть материала деформируется в условиях гидростатического сжатия, при которых образцы не разрушаются. Полученные таким образом образцы имеют форму дисков диаметром 10 ... 20 мм и толщиной 0,2 ... 0,5 мм. Хотя структуры деформируются после деформации на пол-оборота, требуется несколько вращательных деформаций, чтобы сформировать однородную нанокристаллическую структуру со средним размером частиц 100 ... 200 мкм.

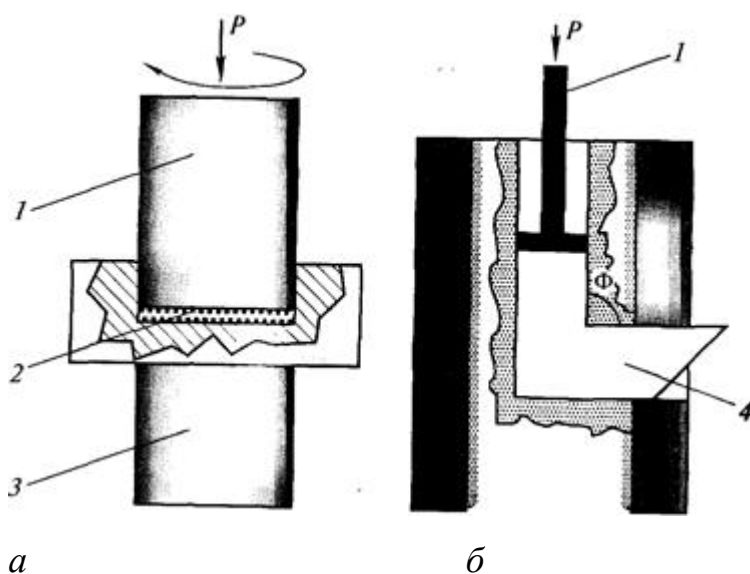


Рис. 3.4 Схема методов тяжелой пластической деформации: а - метод кручения под высоким давлением; б - метод равного канального углового прессования; 1 - удар; 2 - образец; 3 - суппорт; 4 - подготовка

Для получения больших наноструктурных материалов используется другой метод, основанный на сдвиговых деформациях и равном угловом прессовании в канале. При применении ЕСАР масса прессуется последовательно под определенным углом, под углом, по одним и тем же пересекающимся каналам при одном и том же поперечном угле при комнатной или повышенной температуре, в зависимости от деформируемости материала. Для формирования наноструктур очень важно не только количество переходов, но и направление прохождения вдоль каналов, поскольку существует несколько путей ЕСАР. Важным фактором для этого метода является сохранение целостности полученных образцов даже для низкопластичных материалов. Применение этого метода может привести к образованию структуры со средним размером частиц 200 ... 500 нм.

В последние годы прессование с равным углом канала стало целью многочисленных исследований практического использования литых наноструктурных металлов и сплавов. Последние разработки направлены на увеличение геометрических размеров образцов и пустот диаметром 60 мм и длиной 200 мм, получение длинных пустот и формирование наноструктур в трудно деформируемых и низкопластичных металлах и сплавах. Интенсивная пластическая деформация для повышения эффективности процесса - экстенсивная ковка, специальная прокатка и т. Д.



## **Раздел 4. Основы научных исследований функционирования сенсора влажности на основе пористых материалов**

В частности, наше здоровье зависит от влажности воздуха.

Метеозависимые люди особенно чувствительны к влаге, а также люди, страдающие гипертонией, бронхиальной астмой и заболеваниями сердечно-сосудистой системы. Благодаря высокой сухости здоровые люди даже чувствуют дискомфорт, вялость, зуд и раздражение кожи. Обычно сухой воздух может вызывать респираторные заболевания, он начинается с острых респираторных инфекций и острых респираторных вирусных инфекций и даже заканчивается пневмонией.

Влажность воздуха на предприятиях может повлиять на безопасность продукции и оборудования, а в сельском хозяйстве влияние влажности почвы на продуктивность не определено и т. Д. Здесь использование датчиков влажности - гигрометров - экономит деньги. Некоторые технические устройства первоначально откалиброваны в соответствии со строго необходимой важностью, и иногда важно найти точное значение влажности в окружающей среде, чтобы выполнить точную настройку устройства.

Влажность может быть измерена несколькими возможными значениями:

- Для определения влажности воздуха и других газов измерения выполняются в граммах на кубический метр при абсолютном значении измеренной влажности или в единицах относительной влажности при достижении относительной влажности.
- Измерить содержание влаги в твердых веществах или измерения в жидкостях в процентах от массы исследованных образцов.
- Для определения содержания влаги в слегка смешивающихся жидкостях, единицами измерения должны быть части на миллион (сколько частей воды составляет 1 000 000 частей веса образца). Устройство, которое измеряет уровень влажности, называется гигрометром или только датчиком

влажности. В повседневной жизни влажность является важным параметром и часто важна не только для самой нормальной жизни, но также для различного оборудования и сельского хозяйства (влажность почвы) и многое другое.

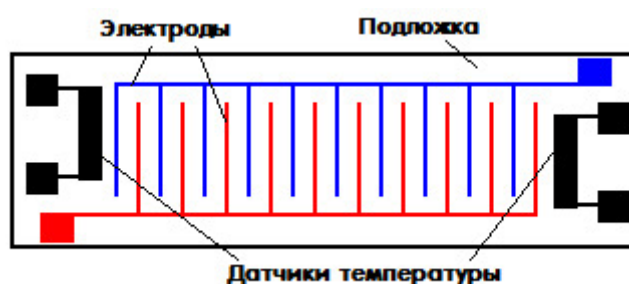
Датчики, основанные на различных физических принципах и изготовленные с использованием различных технологий, используются для измерения влажности. Существует четыре основных типа датчиков: емкостные, резистивные, на основе оксида олова и на основе оксида алюминия.

#### 1) Емкостный датчик влажности. Емкостный датчик влажности.

Емкостные гигрометры в простейшем случае представляют собой конденсаторы с воздухом в качестве диэлектрика в полости. Известно, что диэлектрическая проницаемость в воздухе напрямую связана с влажностью и что изменения в диэлектрической влаге вызывают изменения в емкости воздушного конденсатора. Более сложный вариант емкостного датчика влажности в воздушной полости содержит диэлектрик с диэлектрической проницаемостью, которая может существенно изменяться под воздействием влаги.

Такой подход улучшает качество датчика лучше, чем воздух только между обкладками конденсатора. Вторым вариантом очень подходит для измерения содержания твердых веществ в воде. Исследуемый объект помещается между пластинами такого конденсатора, например, объект может представлять собой таблетку, а сам конденсатор подключается к колебательному контуру и электронному генератору, измеряется собственная частота получаемой цепи, а емкость, полученная путем введения образца, «вычисляется». Конечно, этот метод также имеет некоторые недостатки, например, когда влажность образца падает ниже 0,5%, это будет неправильно. Кроме того, измеряемый образец не содержит частиц с высокой диэлектрической проницаемостью, и образец также важен в процессе измерения; Менять во время работы. емкостный тонкопленочный гигрометр.

Третий тип емкостного датчика влажности представляет собой емкостный тонкопленочный гигрометр. Он содержит подложку, на которую нанесены два гребенчатых электрода. Затем гребенчатые электроды играют роль пластин. Для термокомпенсации в дополнение к датчику добавляются два термодатчика. Благодаря принципу действия гигрометры: -резистивные; -термистор; Мы -ор; -Electronics.

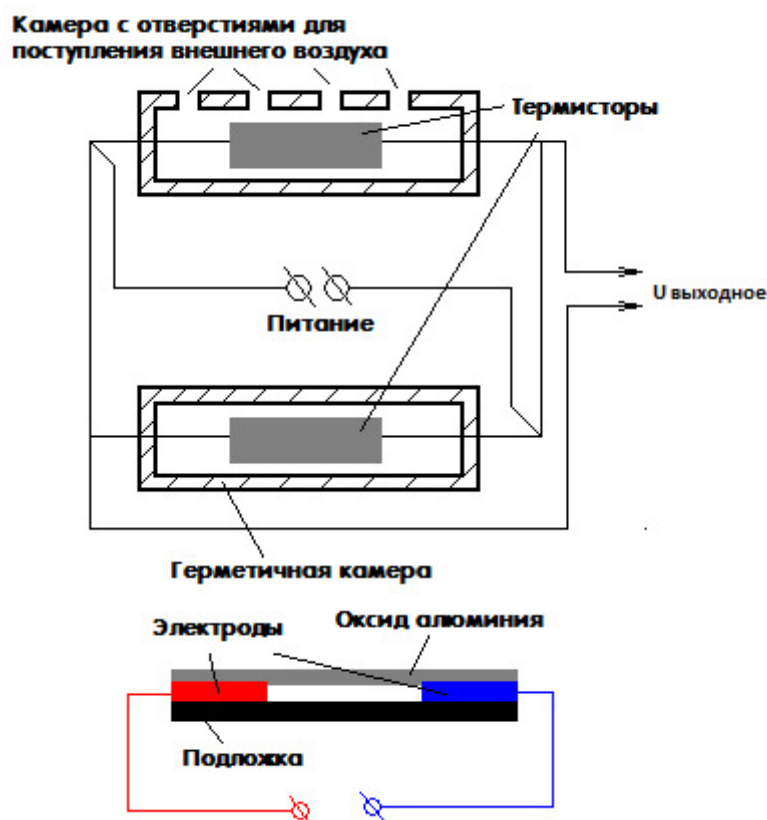


2) Стойкий датчик влажности. Такой датчик содержит два электрода, нанесенных на подложку, а слой материала нанесен на электроды, имеющие относительно небольшое сопротивление, которое изменяется только в зависимости от влажности. Оксид алюминия может представлять собой подходящий материал в устройстве. Хотя этот оксид хорошо абсорбируется из окружающей воды, его стойкость заметно меняется. В результате общее сопротивление измерительной цепи такого датчика будет существенно зависеть от влажности. Следовательно, величина протекающего тока будет указывать уровень влажности. Преимуществом таких датчиков являются их низкие цены.

3) Термисторный датчик влажности Термисторный гигрометр состоит из пары идентичных термисторов. Между тем, мы помним, что термистор - это нелинейный электронный компонент, в котором сопротивление сильно зависит от температуры. Один из термисторов, включенных в цепь, помещается в закрытое помещение с сухим воздухом. Другой находится в камере с отверстиями, через которые воздух поступает в измеряемую характеристическую влажность. Термисторы подключены к мостовой схеме, напряжение подается на одну из диагоналей моста, а показания считываются

с другой диагонали. Если напряжение на выходных клеммах равно нулю, температура обоих компонентов одинакова, поэтому влажность одинакова. Если на выходе нет нулевого напряжения, это указывает на разницу в влажности в ячейках.

Таким образом, он определяет влажность в соответствии со значением, полученным при измерениях напряжения. У невинного исследователя может возникнуть справедливый вопрос: почему температура термистора изменяется, когда он взаимодействует с влажным воздухом? Но дело в том, что с увеличением влажности, когда вода начинает испаряться из коробки термистора, температура корпуса снижается, и чем выше влажность, тем интенсивнее испарение и термистор охлаждается..

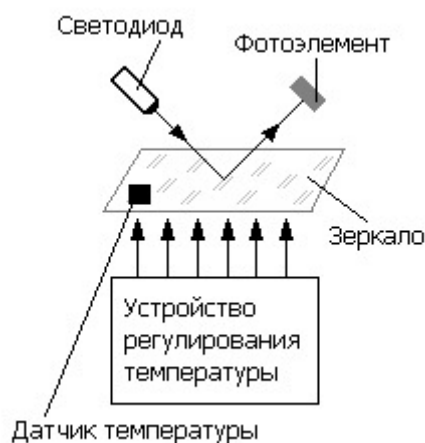


4) Оптический (конденсационный) датчик влажности Этот тип датчика является наиболее точным. В основе оптического датчика влажности лежит феномен, связанный с понятием «точка росы». Когда температура достигает

точки росы, газовая и жидкая фазы находятся в состоянии термодинамического равновесия.

Итак, если вы возьмете стекло и установите его в газообразной среде, где температура во время работы выше точки росы, а затем начнете охлаждать стекло, то при определенной температуре образуется конденсат воды. На поверхности стекла этот водяной пар станет жидким. Эта температура будет только точкой росы. Следовательно, температура точки росы неразрывно связана и зависит от таких параметров, как влажность и давление в окружающей среде. В результате будет легко иметь возможность измерять давление и температуру точки росы и определять влажность. Этот принцип лежит в основе работы оптических датчиков влажности.

Простейшая схема такого датчика состоит из светящегося светодиода на зеркальной поверхности. Зеркало отражает свет, меняет направление и направляет его на фотоприемник. В этом случае зеркало можно нагревать или охлаждать с помощью специального высокоточного температурного регулятора. Обычно такое устройство представляет собой термоэлектрический насос. Конечно, датчик прикреплен к зеркалу для измерения температуры. Перед началом измерений температура зеркала устанавливается на известное значение выше точки росы. Затем дайте зеркалу постепенно остыть. Когда температура начинает превышать точку росы, капля воды немедленно конденсируется на поверхности зеркала, и они рассеивают световой луч от диода, преломится и вызовет падение тока в цепи фотоприемника. Благодаря обратной связи фотоприемник взаимодействует с регулятором температуры зеркала.



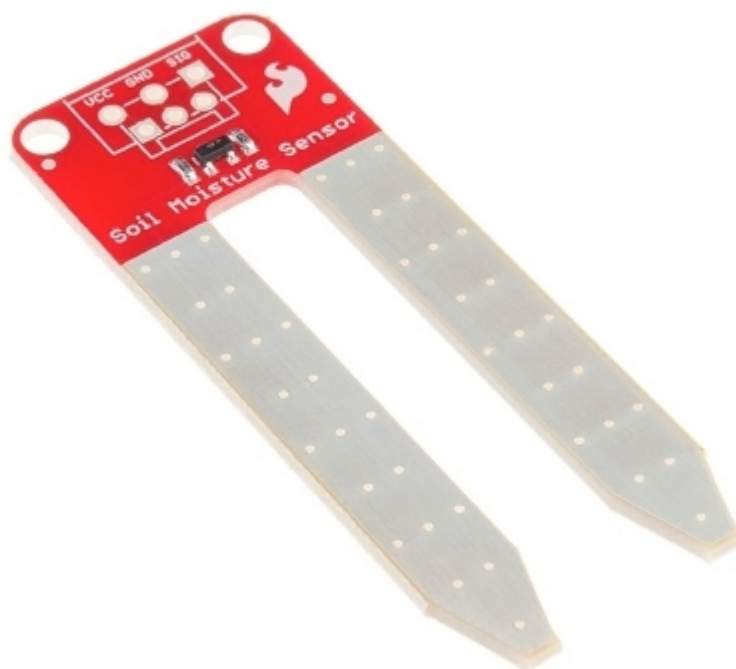
Поэтому, основываясь на информации, полученной в виде сигналов от фотодатчика, регулятор температуры будет поддерживать температуру на поверхности зеркала точно равной точке росы, и датчик температуры будет отображать температуру соответствующим образом. Это позволяет точно идентифицировать основные датчики влажности с известными давлением и температурой. Оптический датчик влажности имеет высочайшую чувствительность, а также отсутствие гистерезиса, которого нет у других датчиков. Недостатком является то, что у всех самая высокая цена и большое количество потребляемой электроэнергии. Кроме того, вы должны убедиться, что зеркало чистое.

5) Электронный гигрометр Принцип работы электронного датчика влажности воздуха основан на изменении концентрации электролита, включая любой электроизоляционный материал. По точке росы есть такие устройства с автоматическим подогревом. Часто точку росы измеряют на концентрированном растворе хлорида лития, который очень чувствителен к минимальным изменениям влажности.

Для максимального удобства такой гигрометр обычно оснащен дополнительным термометром. Это устройство обладает высокой чувствительностью и низкой чувствительностью. Он может измерять влажность независимо от температуры окружающей среды. Простые и простые электронные гигрометры просто прилипают к земле в виде двух

электродов, которые контролируют влажность в зависимости от степени проводимости в зависимости от влажности.

Эти датчики пользуются популярностью у поклонников Arduino, потому что вы можете легко установить автоматический полив клумб или цветов в горшке, если нет времени поливать его вручную. Однако перед покупкой датчика подумайте, что нужно измерять: относительную или абсолютную влажность, воздух или почву, какой диапазон измерений предусмотрен, важен ли гистерезис и какая точность требуется. Самый точный датчик - оптический. Обратите внимание на класс защиты IP в диапазоне рабочих температур, в зависимости от того, подходят ли вам параметры и конкретные условия, при которых будет использоваться





Изобретение относится к измерительной технике, в частности к датчикам влажности на основе электролизера, которые могут быть использованы в метрологии для измерения влажности газообразной среды.

Влажность является одним из универсальных показателей внешних условий и считается очень важным в различных областях науки и техники.

Патент США Известен датчик влажности с использованием композита  $MgCr_2O_4-TiO_2$ , описанный в патенте США № 4080564. № 4080564. Сопротивление прецизионного резистора уменьшается с увеличением влажности окружающей среды; Повышение чувствительности происходит при использовании нагревателя вблизи прецизионного резистора.



В последнее время активно ведутся исследования по разработке тонкопленочных технологий, включая производство датчиков влажности на металлооксидных полупроводниковых (MOS) конденсаторах.

Большинство доступных в настоящее время датчиков влажности выполнены на основе пористой керамики ионного типа. Когда вода поглощается на керамической поверхности, электрические свойства (сопротивление, емкость или электролитическая проводимость) этих материалов изменяются в зависимости от типа датчика. Датчики влажности резистивного типа обычно содержат электроды из благородных металлов (Au, Ag, Pt). В то же время электролитически проводящие полимеры наносятся на стеклянную или силиконовую поверхность путем химического осаждения из паровой фазы (CVD) или вакуумно-паровой отложения (PVD).

Типичная конфигурация емкостного датчика влажности представляет собой двухкарточную электродную структуру, и между ними наносится диэлектрическая полимерная пленка. Некоторые емкостные датчики с тонкой иммунной влажностью были разработаны на основе игольчатых электродов из золота, платины или серебра, нанесенных на основе тонких пленок органических полимеров или пористой керамики, такой как оксид алюминия, перовскиты и пористый кремний.

Устойчивые датчики влажности регистрируют изменение электрического сопротивления гигроскопической среды. Как правило, изменение влажности и изменение сопротивления подвержены экспоненциальной зависимости в диапазоне от 1 кОм до 100 МОм. Когда пары воды адсорбируются, молекулы разлагаются на ионные функциональные гидроксильные группы, что приводит к увеличению электропроводности пленок. Кроме того, время срабатывания датчиков сопротивления составляет от 10 до 30 с при изменении уровня влажности до 63.

Известный датчик для измерения влажности состоит из влагочувствительного покрытия и диэлектрической подложки, покрытой

электродами. Влагочувствительное покрытие выполнено из сульфополистирола, а подложка - из керамической пленки. Выходной характеристикой такого датчика является зависимость электропроводности от изменений влажности окружающей среды (свидетельство 258666, автор СССР).

Известен углеродный наноматериал, содержащий металл, полученный в соответствии со способом, включающий осаждение на поверхности серебра материал испаряется в вакууме, как графит.

Графит испаряется импульсным дуговым разрядом, а плазма для осаждения углеродного материала создается вне области разрядного промежутка дугового разряда в виде компенсированных безтоковых углеродных замыканий углеродной плазмы с плотностью  $5 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , длительность 200-600 мкс, частота повторения 1-5 Гц, в то время как процесс осаждения углеродного материала, углеродная плазма стимулируется инертным газом 150-2000 эВ, который направлен перпендикулярно потоку углеродной плазмы, после чего субстрат осаждается энным способом на серебро, а углеродный материал удаляется из вакуумной камеры и отжигается на воздухе при  $400^\circ \text{C}$  в течение 10 мин.

Материал, полученный таким способом, имеет проводимость. Использование этого материала для изготовления электродов, в том числе датчиков влажности, неизвестно.

Известен датчик (патент RU 2161794, МПК 7 G01N 27/12, G01N 25/56), включающий основу, выполненную в виде поликристаллической пленки селенида цинка, легированной арсенидом галлия, металлические электроды и непроводящую подложку. Принцип действия датчика основан на изменении электропроводности полупроводниковой пленки при адсорбции водяного пара, что является результатом образования свободных носителей заряда в результате диссоциации молекул воды.

Датчик работает следующим образом. Датчик размещен в тестовой среде. При адсорбции водяного пара происходит изменение концентрации

свободных носителей заряда в пленке и, как следствие, изменяется ее электропроводность. По величине калибровочных кривых с помощью стандарта можно определить содержание влаги в тестовой среде. Из анализа калибровочных кривых с использованием сенсорного устройства следует, что сенсор позволяет определять содержание водяного пара (в газообразных средах) с высокой чувствительностью.

Недостатками вышеуказанных датчиков являются недостаточная чувствительность, наличие внешнего источника питания и стабильность пленки, что влияет на скорость работы датчика.

Наиболее близким техническим решением является датчик влажности, описанный в Guoliang Sun, Hairong Wang, Zhuangde Jiang. Rev. Sci. Instrum. 82, 083901 (2011); <http://dx.doi.org/sci-hub.cc/10.1063/1.3617471>. "

Датчик влажности потенциометрического типа состоит из подложки из n-Si / SiO<sub>2</sub> (400 нм), на которую наносится пленка путем испарения электронным пучком и высокочастотного магнетронного распыления Sn, который является одним из электродов. Эта пленка покрыта пленкой фторида лантана LaF<sub>3</sub>, который является твердым электролитом в устройстве, и пленка Pt, нанесенная на него, является вторым электродом. Насыщенные водные растворы использовали для калибровки датчика. Диапазон работы датчика следующий. Когда влажность (RH) изменяется, электродвижущая сила (EMF) датчика изменяется, в то время как приращение (EMF) составляет 5,4 мВ при относительной влажности 1%, а максимальное значение EMF = 191,57 мВ достигается при относительной влажности 83,6%. Далее идет насыщение, не контролируемое датчиком. Таким образом, датчик не обладает высокой чувствительностью и достаточно широким диапазоном определения влажности.

Заявленное изобретение решает проблему создания конструкции датчика влажности с более высокой чувствительностью и увеличенным диапазоном обнаружения влаги.

Техническим результатом запрошенного устройства является повышение чувствительности и дальности обнаружения влаги.

Технический результат достигается в соответствии с изобретением в датчике влажности, содержащем подложку из диэлектрического материала с пленочными электродами и диэлектрическую пленку, осажденную в пространстве между ними, причем электроды расположены на расстоянии друг от друга. Термическое осаждение на подложке и под вакуумом на керамической подложке первого слоя алюминиевой пленки с образованием зазора 0,1-2,0 мм с последующей второй металлической пленкой, выбранной из группы Ti, Sn для одной группы, а также Ag для других электродов. осаждение в вакууме испаренного графита с разрядным разрядом в виде некомпенсированных углеродных вилок формирует разряженные токи с использованием плазмы, создаваемой дуговым разрядом вне области пустот, разряженных путем нанесения на линейную цепочку углеродной пленки в пространстве между электродами на поверхности второго слоя каждого из электродов и электродами на поверхности керамической подложки. n Направление, перпендикулярное потоку углеродной плазмы в виде потока ионов с стимулированным углеродом плазменным инертным газом, имеющим плотность 5-1012-131013 см-3, с частотой повторения 200-600 с, 1-5 Гц. и энергии 150-2000 эВ, которая отжигается на воздухе при температуре 400 ° С в течение 10 минут после ее соединения вместе с керамической подложкой. В этом случае электроды могут наносить на поверхность сенсора пленку хлорида натрия (NaCl).

Нафиг 1, 1 представляет собой диэлектрическую керамическую подложку, 2 представляет собой алюминиевую пленку 3, термически нанесенную на вакуумную подложку для каждого из электродов 3, оловянную пленку или титановую пленку для алюминия, нанесенного термическим вакуумом. , осаждение вакуумной алюминиевой пленки, нанесенной на алюминиевую пленку на электрод 4, серебряной пленки для вакуума, второй на алюминиевую пленку 4, углеродной пленки с линейной

цепью, полученной испарением используемого ими углеродного материала, графита, импульсного разряда в вакууме и углеродный материал хранится в форме безэлектронных углеродных колпачков, уравновешенных с плотностью плазмы  $5 \cdot 10^{12} - 1 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , используя плазму, образованную вне области разрядной полости дугового разряда. Период 200-600 мкс с частотой повторения 1-5 Гц осуществляется в виде потока ионов с энергией в процессе ионной стимуляции углеродного материала и ионной стимуляции углеродного материала инертным газом. Формирование линейно-цепочечного углерода (LCC) с энергией 150-2000 эВ, направленной перпендикулярно потоку углеродных n-лазеров.

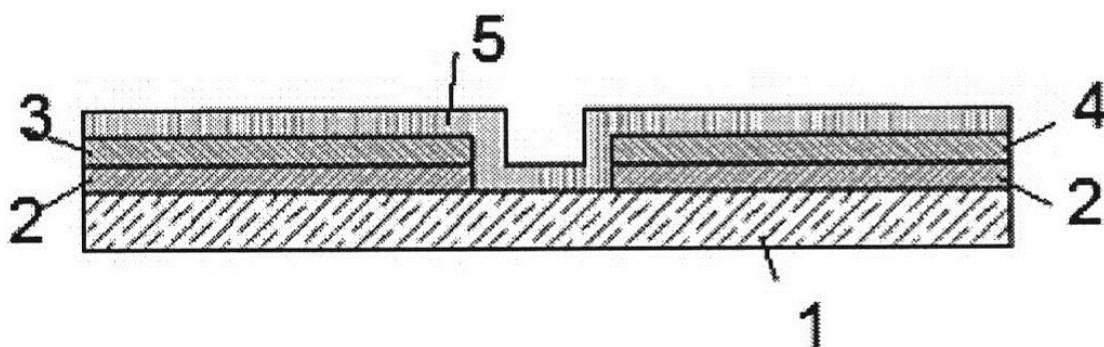
Формирование электродов из металлоуглеродистых материалов и углеродной пленки с проводящей цепью в пространстве между электродами после вышеупомянутых слоев затем отжигают в течение 10-20 минут при температуре 350-450 ° С в атмосфере азота. Детали получения углерода с линейной цепью описаны в патенте RU 2360036. Пленка хлорида натрия (NaCl) может наноситься электродами на поверхность датчика и увеличивает адсорбцию воды.

Устройство согласно изобретению работает следующим образом. При помещении во влажную среду водяной пар конденсируется на поверхности электродов и на углеродной пленке с линейной цепью в межэлектродном пространстве. Кроме того, в соответствии со структурой пленки ассоциация молекул воды не происходит в межцепочечном пространстве углерода с линейной цепью из-за размера молекулы воды по сравнению с межцепочечным пространством LCC. Был сделан вывод, что фильм не был гигроскопичным. Электродвижущая сила возникает, между прочим, между электродами разных размеров и маркировками с электрохимическим потенциалом, которые зависят от влажности среды.

Исследования рентгеновских фотоэлектронных спектров электродов заявляемого устройства показали более высокую интенсивность

фотоэлектронных линий материала электродов заявляемого устройства по сравнению с интенсивностью фотоэлектронных линий отдельных материалов, из которых эти электроды изготовлены. Электроды заявляемого устройства имеют более высокую плотность занятых электронных состояний именно в поверхностном слое, что положительно отражается на разности потенциалов между электродами и позволяет не использовать в устройстве дополнительный источник напряжения.

На фиг. 1 представлена структура датчика влажности с металлоуглеродными электродами.



Фиг.1

Сопротивление многих неметаллических проводников зависит от содержания в них воды. На этом принципе реализуются резистивные датчики влажности или гигристоры.

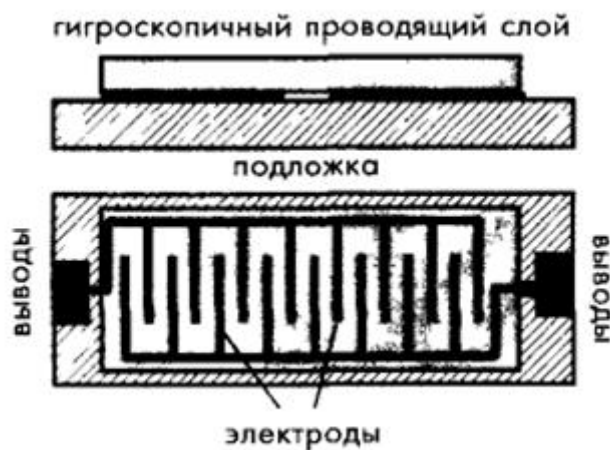


Рис. 5.1 Схема гигристора

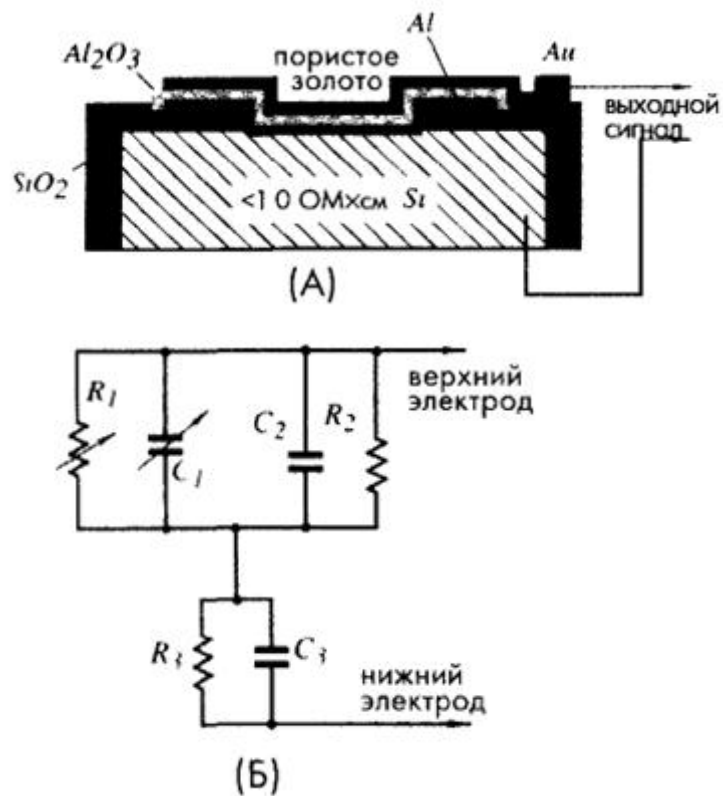


Рис. 5.2 Резистивно-емкостной датчик влажности: А - структура тонкопленочного датчика влажности на основе тонких пленок из оксида алюминия, Б – эквивалентная схема.

В приведенном на рисунке резистивном датчике влажности используется материал, обладающий сравнительно низким удельным сопротивлением, которое сильно зависит от влажности окружающей среды. Слой такого материала наносится сверху двух гребенчатых электродов. Когда он поглощает молекулы воды, сопротивление между электродами изменяется.

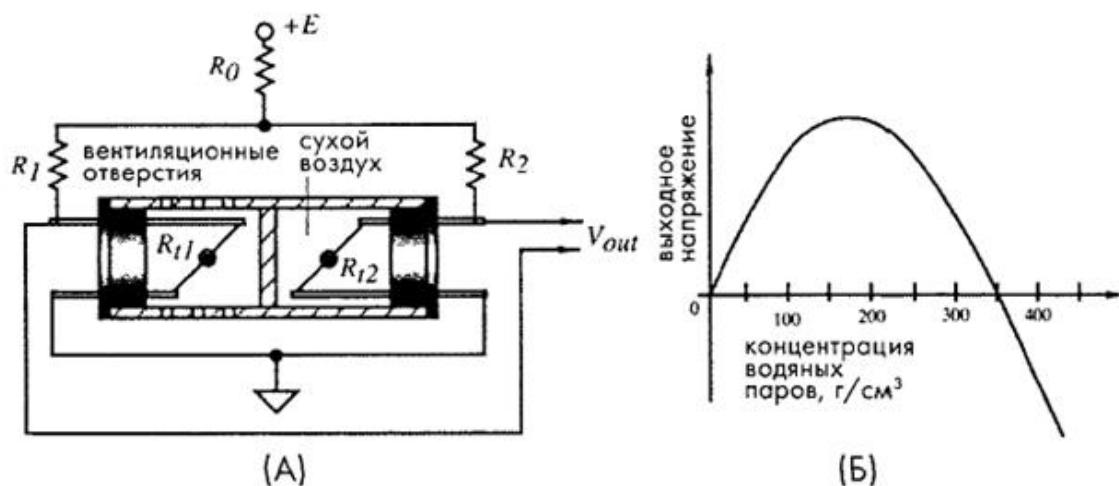


Рис. 5.3. Датчик абсолютной влажности с саморазогревающимися термисторами: А – электрическая схема, Б – зависимость выходного напряжения от влажности.

Датчики, реализованные на основе термисторов, измеряют влажность по изменению теплопроводности газов. Такие датчики состоят из двух термисторов, закрепленных при помощи тонких проводов для снижения тепловых потерь за счет теплопроводности через корпус. Термисторы рабочий и сравнения включены в мостовую схему. Балансировка моста осуществляется в условиях сухого воздуха.



## Выводы

Пористый материал - твердое тело, содержащее в своем объеме свободное пространство в виде полостей (пустот), каналов или пор. Размеры пор, как правило, гораздо меньше геометрических размеров самого твердого тела. Поры могут содержать жидкость или пар, но могут быть пустыми [1].

Пористые материалы привлекли внимание химиков и материаловедов из-за коммерческого интереса в их применении при химическом разделении и гетерогенном катализе, а также научного интереса к проблемам, связанным с их синтезом, обработкой и характеристикой. Применение основных научных принципов к важнейшим технологическим вопросам, тем не менее трудно, и гораздо больший прогресс был достигнут при получении пористых материалов с помощью управления параметров обработки материала, чем через понимание химических и физических механизмов, которые влияют на пористость [2].

Материалы с пористой структурой обладают специфическими физическими свойствами. Для пористых материалов характерны значительная диффузионная проницаемость, малое гидродинамическое сопротивление, фильтрующая способность, высокие адсорбционные свойства, малые звукопроводность и теплопроводность, способность интеграции с биологическими тканями. Систематизация пористых структур по элементному, химическому составу и строению твердых структурных частиц, по происхождению пористости не завершились созданием единой классификации, но выявила в качестве основы классификации отличия в механизме образования и структуре пористых сред [17].

Существенными для моделирования признаками классификации пористой структуры материалов являются происхождение и размерногеометрические признаки. Корпускулярные структуры образуются сложением большого числа отдельных элементов структуры, непористых и обладающих первичной пористостью (ткани, бумага, пористая керамика и

металлы и др., неконсолидированные пористые среды). Пористая структура систем сложения образована промежутками между частицами, составляющими их скелет.

Пористостью рекомендуется пользоваться для исследования материалов, компоненты которых значительно отличаются по плотности. Основными параметрами пористой структуры при её статистическом описании принимаются плотность распределения пор по размерам и функция или плотность распределения объёма пор по радиусам. Аппроксимация функции плотности распределения пор по размерам одним из типовых распределений позволяет характеризовать пористую систему параметрами этого распределения.

Хеморезистивные сенсоры влажности на основе пористых материалов были впервые введены пятьдесят лет назад. В начале 1960-х годов Сейяма, используя тонкую пленку ZnO в качестве чувствительного слоя, смог продемонстрировать, что измерение влажности возможно с помощью простых электрических устройств. Он использовал простое хеморезистивное устройство на основе тонких пленок ZnO, работающих при температуре 485 °C. Реакция системы обнаружения на пропан была примерно в 100 раз выше по сравнению с используемым в то время детектором теплопроводности [9]. С этого времени чувствительность и селективность сенсоров влажности на основе пористых материалов значительно повысились, а поиск новых составов для чувствительных материалов был усилен. В начале 1970-х годов Тагучи изготовил и запатентовал первое устройство для измерения химического состава газа для практического применения с использованием диоксида олова (SnO<sub>2</sub>) в качестве чувствительного материала. Действительно, исследовав многие оксиды металлов, он обнаружил, что SnO<sub>2</sub> обладает многими благоприятными свойствами, такими как более высокая чувствительность, низкая рабочая температура и термостойкая структура. Его первое поколение датчиков состояло из тонкой пленки (SnO<sub>2</sub>) и смеси хлорида олова (SnCl<sub>4</sub>) и

стеариновой кислоты, которая была окрашена на подложке и обжигалась при 700 °С на воздухе. Чтобы повысить чувствительность, избирательность и стабильность в качестве металлического катализатора Тагучи использовал Pd. Интенсивные усилия в этом направлении привели к широкому применению полупроводниковых газовых сенсоров [10].

Сенсоры влажности на основе пористых материалов показывают превосходные характеристики чувствительности, селективности, адекватного срока службы и быстрого реагирования. Однако они имеют высокую стоимость и большие размеры. Хотя хеморезистивные датчики в значительной степени неселективны, низкая стоимость и простота их изготовления являются основными факторами, способствующими их широкому использованию. Хеморезистивный датчик основан на чувствительном материале, который наносится на подходящую подложку, на которой происходит процесс молекулярного распознавания. Процесс распознавания аналита происходит либо на поверхности чувствительного элемента, либо в объеме материала. Основное внимание при создании хеморезистивных датчиков направлено на прикладные аспекты - быстрая, всесторонняя и надежная информация о химическом состоянии газовой системы в настоящее время незаменима во многих областях высоких технологий.

Таким образом, твердотельные сенсоры влажности на основе пористых материалов генерируют огромный интерес из-за их широкого применения в промышленности, мониторинга окружающей среды, биомедицине и фармацевтике.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: A comprehensive review / Farahani H. [et al.] // Sensors. – 2014. – №14. – P. 7881-7939.
2. A capacitance humidity-sensing transducer / Thoma P. [et al.] // IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology. – 1979. – Vol. 2, Is. 3. – P. 321-323.
3. A digital hygrometer using a polyimide film relative humidity sensor / Shibata H. [et al.] // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. – 1996. – Vol. 45. – P. 564-569.
4. Proton transport property in supported nafion nanothin films by electrochemical impedance spectroscopy / Devproshad K. [et al.] // Journal of Electrochemical Society. – 2014. – Vol. 161, Is. 14. – P. 1395-1402.
5. Влияние геометрических параметров пористых слоев оксида алюминия на характеристики влагочувствительной структуры на его основе / Белов А. Н. [и др.] // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2012. – №1 (93). – С. 21-25
6. Лазутин В. Н. Сравнительные характеристики датчиков влажности воздуха / Лазутин В. Н., Вернекке Р. // Измерительная техника. – 1991. – №8. – С. 55-56.
7. Zhi Chen. Humidity sensors: A review of materials and mechanisms / Zhi Chen, Chi Lu // Sensor letters. – 2005. – Vol. 3. – P. 274-295.
8. Исаев М. П. Разработка ИК-датчика контроля влажности и содержания воды в нефти и нефтепродуктах / Исаев М. П., Рахимов Н. Р., Петров П. В. // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2011. – №1, том 5. – С. 29-35.

9. Коган В. А. Разработка и исследование сорбционного датчика влажности воздуха на основе термообработанного полиакрилонитрила : дис. ... канд. техн. наук. – Л., 1977.
10. Маргелов А. Датчики компании Honeywell // Электроника: Наука, Техника, Бизнес. – 2005. – Вып. 2. – С. 8-13.
11. Пат. US 5004700 А США. Humidity sensor / Emi Limited, Sharp Kabushiki Kaisha. – № 561,377; Заявлено 1.08.1990; Опубл. 2.04.1991. – 4 с.
12. Аль-Хадрами И. С. А. Разработка технологии изготовления и исследование сенсорных элементов на основе полиакрилонитрила и соединений меди: дис. ... канд. техн. наук. – Таганрог, 2008.
13. Викулин И. М., Стафеев В. И. Полупроводниковые датчики. – М.: Советское радио, 1975. – 104 с.
14. Горлов М. Датчик влажности поверхностно-конденсационного типа / Горлов М. [и др.]. // Компоненты и технологии. – 2007. – №1. – С. 7-8.
15. Dunwoody D. Proton exchange membranes: the view forward and back / Dunwoody D., Leddy J. // The Electrochemical Society Interface. – 2005. – Vol. 14, №3. – P. 37-39.
16. A comparison of physical properties and fuel cell performance of nafion and zirconium phosphate/nafion composite membranes / Yang C. [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2004. – №237 – P. 145–161
17. Inoue K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers // Progress Polymer Science. – 2000. – №25 – P. 453-571.
18. Гудь В. Н. Влияние влажности окружающей среды на время установления сорбционного равновесия пленок полиметилметакрила / Гудь В. Н., Колупаев Б. С. //

Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2012. – Том 54, №2. – С. 267-272.

19. A capacitive-type humidity sensor using cross-linked poly(methyl methacrylate) thin films / Matsuguchi M. [et al.] // Journal of Electrochemical Society. – 1991. – Vol. 138, №6. – P. 1862-1865.

20. Дебский В. Полиметилметакрилат. – М.: Химия, 1972 – 151 с.

21. Ertuğ B. Investigation of the electrical conductivity and humidity sensitivity characteristics BaTiO<sub>3</sub> ceramics with PMMA additive / Ertuğ B., Boyraz T., Addemir O. // Archive of Metallurgy and Materials. – 2012. – Vol. 57, Is. 2. – P. 437-442.

22. Caliendo C. Surface acoustic wave humidity sensors: a comparison between different types of sensitive membrane / Caliendo C., Verona E., Anisimkin V. I. // Smart Materials Structures. – 1997. – №6. – P. 707–715.

23. Amin E. Md. Polyvinyl-alcohol (PVA)-based RF humidity sensor in microwave frequency / Amin E. Md., Karmakar N., Winther-Jensen B. // Progress In Electromagnetics Research B. – 2013. – Vol. 54. – P. 149-166.

24. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. – Л.: Химия, 1983. – 176 с

25. Yang M.-R. Humidity sensors using polyvinyl alcohol mixed with electrolytes / Yang M.-R., Chen K.-S. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1998. – Vol. 49. – P. 240-247.

26. A highly sensitive humidity sensor using a modified polyimide film / Kim Y.-H. [et al.] // Journal of semiconductor technology and science . – 2004. – Vol. 4, №2. – P. 128-132.

27. Strijkova V. Vacuum deposited polyimide layers as humidity sensors / Strijkova V., Georgieva B. // Bulgarian Journal of Physics. – 2013. – №40. – P. 224-228

28. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications / Liaw D.-J. [et al.] // Progress in Polymer Science. – 2012. – №37 (7). – P. 907-974
29. Effect of cross-linking degree of PVCA on the characteristics of capacitivetype humidity sensor / Matsuguchi M. [et al.] // Chemical Sensors and Actuators, B. – 1995. – Vol. 34 (1-3). – P. 349-355.
30. Малов Б. В. Пьезорезонансные датчики. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 272 с
31. Design of global SAW RFID tag device / Hartmann C.S. [et al.] // 2nd Int. Symp. Acoustic Wave Devices for Future Mobile Communication Systems. – 2004. – P. 15–19
32. Anomalous asymmetric acoustic radiation in low-loss SAW filters / Knuuttila J. V. [et al.] // Electron. Lett. – 1999. – Vol. 35. – P. 1115–1116.
33. Mechanism for acoustic leakage in surface-acoustic wave resonators on rotated Y-cut lithium tantalate substrate / Koskela J. [et al.] // Applied Physics Letters. – 1999. – Vol. 75. – P. 2683–2685.
34. Bulk-acoustic waves radiated from low-loss surface-acoustic-wave resonators / Knuuttila J. V. [et al.] // Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 84. – P. 1579–1581.
35. Unidirectional SAW transducer for GHz frequencies / Lehtonen S. [et al.] // Proc. IEEE Ultrasonic Symposium. – 2003. – P. 817–820.
36. Minimum-loss short reflectors on 128° LiNbO<sub>3</sub> / Lehtonen S. [et al.] // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2004. – Vol. 51. – P. 1203–1205
37. An analysis of SAW Interdigital transducers with internal reflections and the application to the design of single-phase unidirectional

transducers / Hartmann C. S. [et al.] // IEEE INTERNATIONAL ULTRASONICS SYMPOSIUM (IUS). – 1982. – P. 40-45.

38. Wright P. V. The natural single-phase unidirectional transducer: a new low-loss SAW transducer// IEEE INTERNATIONAL ULTRASONICS SYMPOSIUM (IUS). – 1985. – P. 58-63.

39. Morgan D. P. One-port SAW resonators using natural SPUDT substrates / Morgan D. P., Zhgoon S., Shvetsov A. // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2007. – №54 (10). – P. 1936-1942.

40. Dmitriev V. F. Theory and application of a multistrip surface-acoustic-wave coupler with an aperiodic electrode structure. // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2008. – Vol. 53, Is. 3. – P. 336-346.

41. Wireless surface-acoustic-wave-based humidity sensor / Hollinger R. D. [et al.] // Proceedings SPIE. – 1999. – Vol. 3876. – P. 54-62.

42. 16-Sensor passive wireless SAW humidity sensor system / Hines J. H. [et al.] // Frequency Control Symposium (FCS) IEEE International. – 2012. – P. 1-4.

43. Wang R.-D. A surface acoustic wave impedance loaded sensor for wireless humidity measurement / Wang R.-D., Chen Y.-Y., Wu T.-T. // The Journal of the Acoustical Society of America. – 2008. – Vol. 123, Is. 5. – P. 3646-3650.

44. Пат. CN 102853934 КНР. A wireless temperature and humidity sensor and system and method for measuring / Sh Infotech Co., Ltd. – № CN 201210264920; Заявлено 27.06.12; Опубл. 2.01.2013. – 12 с.

45. Simultaneous and wireless measurement of CO<sub>2</sub> and humidity using a SAW reflective delay line / Lim Ch. [et al.] //



Proceedings SPIE on Microfluidics, BioMEMS, and Medical Microsystems. – 2009. – №7207. – P. 1325-1334.

46. Wu T.-T. A high sensitivity nanomaterial based SAW humidity sensor / Wu T.-T., Chen Y.-Y., Chou T.-H. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – Vol. 41, №8. – P. 135-139.

47. Response of a Ptpolyyne membrane in surface acoustic wave sensors: experimental and theoretical approach / Caliendo C. [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2003. – №93. – P. 10071-10077.

48. Humidity sensor using leaky surface acoustic waves in YX-LiTaO<sub>3</sub> with nanostructured porphyrin film / Rimeika R. [et al.] // IEEE Sensors. – 2009. – P. 1753-1757.

49. High sensitivity humidity sensors using flexible surface acoustic wave devices made on nanocrystalline ZnO/polyimide substrates / He X. L. [et al.] // Journal of Material Chemistry, C – 2013. – №1. – P. 6210-6215.

50. Sheng L. A surface acoustic wave humidity sensor with high sensitivity based on electrospun MWCNT/Nafion nanofiber films / Sheng L., Dajing C., Yuquan C. // Nanotechnology. – 2011. – №22 (26). – P. 3171-3178.

51. Thin polymer film based rapid surface acoustic wave humidity sensors / Buvailo A. [et al.] // Sensors and Actuators, B. – 2011. – №156. – P. 444-449

52. Chen Y.-T. Humidity sensors made on polyvinyl-alcohol film coated SAW devices / Chen Y.-T., Kao H. L. // Electronics Letters. – 2006. – Vol. 42, Is. 16. – P. 948-950