

Ю.О. КАРТАШОВА, студент, **О.І. ПИЛИПЕНКО**, студент,
О.П. ПОСПЄЛОВ, канд. техн. наук,
Б.І. БАЙРАЧНИЙ, докт. техн. наук,
Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, канд. техн. наук НТУ «ХП», м. Харків,
Г.В. КАМАРЧУК, канд. фіз.-мат. наук, ФТІНТ НАНУ, м. Харків.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ СРІБНИХ НАНОСТРУКТУР

Запропоновано новий спосіб створення металевих наноструктур у вигляді дендритних точкових контактів. Основним призначенням цих нанооб'єктів є використання у якості чутливих елементів газових сенсорів. У роботі, користуючись хронорезистометричними характеристиками автоколивального процесу утворення та руйнування срібних наноструктур при різних рівнях сили струму, було оцінено розміри точкових контактів. Досліджено деякі динамічні характеристики формування твердої фази з розвиненою поверхнею в умовах підвищеної густини силових ліній електричного поля. Вивчалась реакція срібних точкових контактів на дію деяких газів, у тому числі газової суміші, що видихає людина. Зміна опору срібних наноструктур у газових експериментах на декілька порядків свідчить про можливість створення на їх основі надчутливих газових сенсорів нового типу.

The new way of creation metal nanostructures in the form of dendritic dot contacts is offered. The basic scope of these nanoobjects is use as sensitive elements of gas sensor controls. In work, using characteristics of self-oscillatory process of occurrence and destruction silver nanostructures at different levels of force of a current, have been estimated the sizes of dot microcontacts. Some dynamic characteristics of formation of a firm phase with the developed surface in conditions of the raised density of power lines of an electric field are investigated. Reaction silver dot contacts on action of some gases, including the gas mix exhaled by the person was studied. Change of resistance silver nanostructures in gas experiments on some orders testifies to an opportunity of creation on their basis of supersensitive gas sensor controls.

Постійно зростаючий рівень забруднення довкілля та все більш чутливий вплив екологічних факторів на живу природу призводить до виникнення нагальної потреби у досконалому і оперативному відслідковуванні якомога більшої кількості параметрів стану навколишнього середовища. Всі живі істоти, в тому числі й людина, можуть комфортно існувати у порівняно вузькому концентраційному інтервалі щодо основних компонентів атмосфери. Пагубний вплив на природу можуть мати навіть незначні концентрації токсикантів. Це обумовлює підвищені вимоги до чутливості та надійності газових сенсорів.

На даний момент найбільш поширені напівпровідникові газові сенсори, чутливий елемент в яких змінює свої резистивні властивості під впливом адсорбції речовини, що аналізується. Цей принцип дії покладено в основу сенсорів на основі таких наноструктур, як наноплівки та нанодропи, що обумовило якісний стрибок у напрямку створення полісенсорних систем (наприклад, „електронний ніс”, „електронний язик”). Новим імпульсом для розвитку таких аналітичних приладів може стати відкритий нещодавно ефект підвищеної газової чутливості точкових контактів, який поклав початок створенню нового класу надчутливих сенсорних пристроїв [1]. В основі дії цих сенсорів лежать унікальні нелінійні властивості мікроконтактів, урахування яких призвело раніше до відкриття мікроконтактної спектроскопії [2]. Завдяки адсорбції аналіту на мікроконтакті виникає перерозподіл його поверхневої електронної густини, що у свою чергу обумовлює зміну опору елементу. У випадку точково-контактної структури завдяки високій питомій поверхні ця зміна максимальна, що дає змогу говорити про можливість безпрецедентної чутливості сенсорів цього типу. Експериментальні дослідження у напрямку аналізу деяких донорних та акцепторних газів повністю підтверджують цей прогноз.

Розробка і впровадження сенсорних пристроїв нового класу передбачає технологічність виготовлення їхньої основи – точкових контактів. Одним з найбільш перспективних шляхів вирішення цієї проблеми є використання електрохімічних прийомів при створенні контакту на базі класичного методу „голка - ковадло”. Ці прийоми при простоті обладнання можуть забезпечити високу швидкість виготовлення і можливість тонкого регулювання процесу. Застосування електрохімії дає змогу замінити механічне зведення голки з протилежним електродом, що має місце у класичному варіанті, на вирощування металевого кристалу в електричному полі. Найбільш привабливим для цієї мети матеріалом може стати срібло, бо відома його підвищена схильність до дендритоутворення [3]. Все це обумовило доцільність розробки основних технологічних прийомів отримання срібних дендритних точкових контактів та вивчення їх газової чутливості.

У якості електродів для одержання точкових контактів використовувалися срібний дріт діаметром 0,3 мм, електрохімічно заточений у вигляді голки, та срібна пластина діаметром 14 мм. Поряд із стандартними прийомами виготовлення точкових контактів за технологією “голка – ковадло” [4] було вжито додаткові засоби хімічної обробки срібла. Зразки срібного дроту дов-

жиною 1,5 см електрохімічно травились у 3 %-му розчині HNO_3 при напрузі 5,0 – 5,5 В впродовж декількох десятків секунд. В процесі обробки конфігурація вістря періодично контролювалась під мікроскопом. Після цього зразок промивався у дистильованій воді, етиловому спирті та просушувався. Для підвищення якості геометрії вістря проводилось його електрохімічне полірування у електроліті складу (г/дм^3) : HClO_4 – 200, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 70, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})_3$ – 100 при напрузі 9,0 В впродовж 30 – 40 секунд. Після цього зразок знову ретельно промивався у дистильованій воді, спирті та просушувався. Отримана голка кріпилася на штативі спеціального приладу, який дозволяє тонко регулювати відстань між голкою та протиелектродом (т.зв. ковадлом) (рис. 1).

На початку вимірів при шунтованих електродах задавався необхідний струм. Після відключення шунту голку та ковадло обережно приводили в електричний контакт, а потім розводили до його зникнення. Таким чином досягалась мінімальна міжелектродна відстань, у яку вносили краплину розчину азотнокислого срібла ($0,1 \text{ моль/дм}^3$).

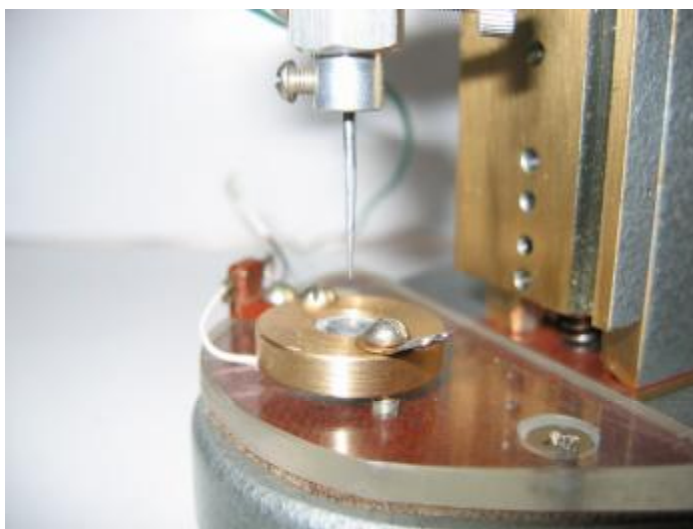


Рис. 1. Установка для створення точкового контакту методом “голка-ковадло”

При подачі на систему струму починався автоколивальний процес поперемінного утворення та руйнування точкових контактів. Оскільки срібний катод виготовлений у вигляді голки і розташований перпендикулярно до поверхні срібного анода, на вістрі голки має місце підвищення концентрації силових ліній електричного поля і, внаслідок цього, висока катодна густина струму. Це обумовлює зародження та ріст нитковидних утворень, т.з. дендритів. Відомо, що такі утворення можуть формуватись і в еквіпотенціальних

умовах [5], однак електричне поле значно стимулює цей процес, забезпечуючи максимальну швидкість росту дендритів в напрямку, перпендикулярному поверхні протилежного електрода. Через певний час вершина одного із дендритів торкається протилежного електрода, та в місці торкання утворюється точковий контакт. Однак в момент утворення цей контакт стає анодно поляризованим по відношенню до ділянки поверхні голки, зануреної у електроліт. Це приводить до розчинення срібла в точковому контакті, тобто до його руйнування. Такий ефект вперше фіксувався у вигляді коливань опору електродхімічної комірки, які обумовлені процесом дендритного комутування - розкомутування міжелектродного простору у електричному полі (рис. 2).

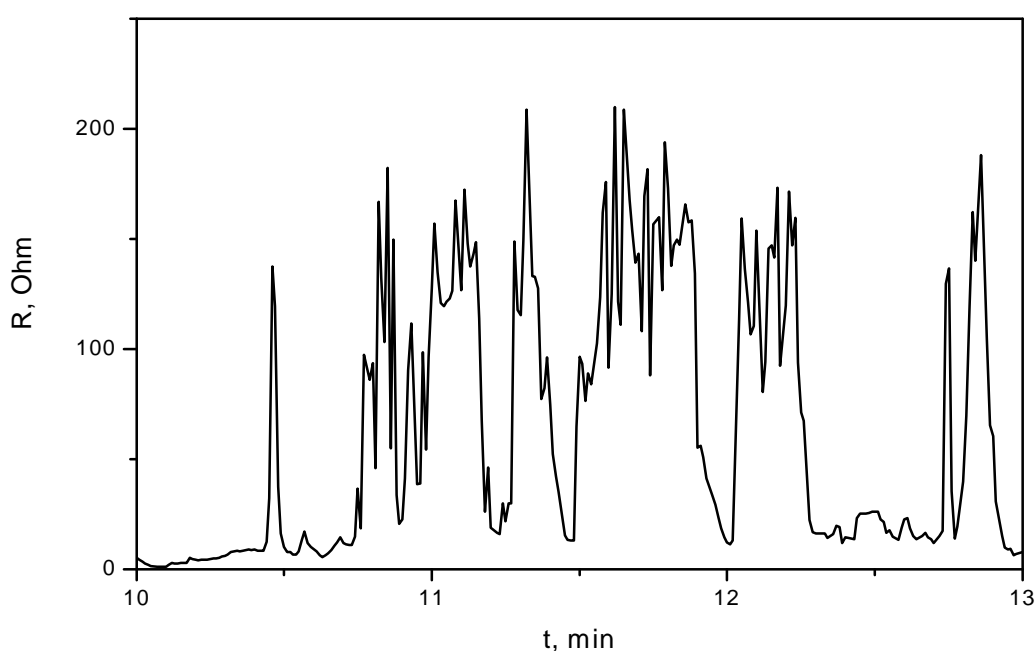


Рис. 2. Фрагмент хронорезистометричної характеристики автоколивального процесу утворення срібних наноструктур. Струм 50 мкА

Спостерігалось, що збільшення сили струму приводило до більш довготривалого руйнування верхівок дендритів, які утворюють точкові контакти, і до зниження інтенсивності автоколивань. Вочевидь, форсована комутація приводить до формування точкових контактів з більшими діаметрами каналів провідності, руйнування яких потребує більшої кількості електрики. Ця ідея знайшла експериментальне підтвердження в резистометричних дослідженнях, внаслідок чого було виявлено, що при підвищених струмах утворюються більш низькоомні точкові контакти.

Аналізуючи хронорезистометричні характеристики автоколивального процесу, можна отримати інформацію про динаміку росту полідендритної структури в міжелектродному просторі, формування та руйнування точкових контактів. Координати максимумів цих характеристик можуть відповідати двом станам електрохімічної системи. Якщо наступний за максимумом різкий спад опору супроводжується зсувом потенціала вершини дендрита в бік більш позитивних значень, має місце передкомутаційний стан. Поперемінні цикли «комутація – розкомутація» міжелектродного простору являються автоколивальним процесом, які супроводжуються принциповою зміною архітектури системи й природи домінуючого типу провідності. При незначних зсувах потенціалу вершини або їх відсутності в момент спаду опору спостерігається гіллястий вид дендритної структури й розвинення її поверхні. В цьому стані проявляється здатність системи до самоорганізації: підвищенню густини струму протипоставляється збільшення активної границі розділу, що призводить до стабілізації питомої швидкості електрохімічних реакцій. Мінімуми хронорезистометричної характеристики, як і максимуми, відповідають двом станам системи. При комутуваному стані мінімум, як правило, більш глибокий, відповідає локальному максимуму потенціалу вершини дендрита, що обумовлено його анодною поляризацією. Крутизна фронту наступного зростання опору залежить від опору точкового контакту (його розмірів) та від величини анодної поляризації, що визначає швидкість його розчинення. В той самий час, в залежності від закономірностей функціонування елемента в гальваностатичних умовах [6], чим вище опір контакту, тим більший ступінь його поляризації. Мінімум опору в стані розгалуження дендритів характеризує миттєвий максимум поверхні катода. Наступне за цим збільшення опору обумовлено зниженням активної поверхні в процесі росту нового дендрита, й, як наслідок, збільшення катодної поляризації.

Виходячи з цього та користуючись поляризаційною характеристикою відповідного електрода, можна знайти деякі параметри дендритної структури, яка формується в електричному полі високої напруги. Так, розрахована за даними одного з експериментів активна площа катодної поверхні приблизно склала 140 мкм^2 . Згідно з теорією мікроконтактної спектроскопії, користуючись опором точкового контакту (R) та формулою Шарвіна, адаптованою до срібла $d = 30 / \sqrt{R}$, можна оцінити його ефективний діаметр (d), в нанометрах.

Відповідні розрахунки на базі характерних хронорезистограм показали,

що діаметри наноструктур знаходяться на рівні 5 – 10 нм.

Використовуючи значення швидкості зміни напруги в моменти комутації і розкомутації з урахуванням величини встановленого струму, можна оцінити ємність подвійного шару границь розподілу фаз. Приймаючи до уваги, що питома ємність подвійного шару на границі розподілу „метал – електроліт” дорівнює приблизно 20 мкФ/см^2 [7], отримуємо величину сумарної електродної поверхні, яка дорівнює 1 см^2 . Це значення свідчить про розвиненість поверхні дендритної структури.

Якщо у момент утворення точкового контакту процес автоколювань перервати, можна отримати наноструктуру з високим рівнем порядку в кристалічній ґратці. Була вивчена газова чутливість отриманих таким засобом точкових контактів. Результати наведені на рис. 3 – 5. При дії на срібний точковий контакт суміші газів, що видихає людина, виникало різке збільшення опору системи (більш, ніж на три порядки), яке характеризувалося крутим фронтом зростання сигналу та малим часом релаксації.

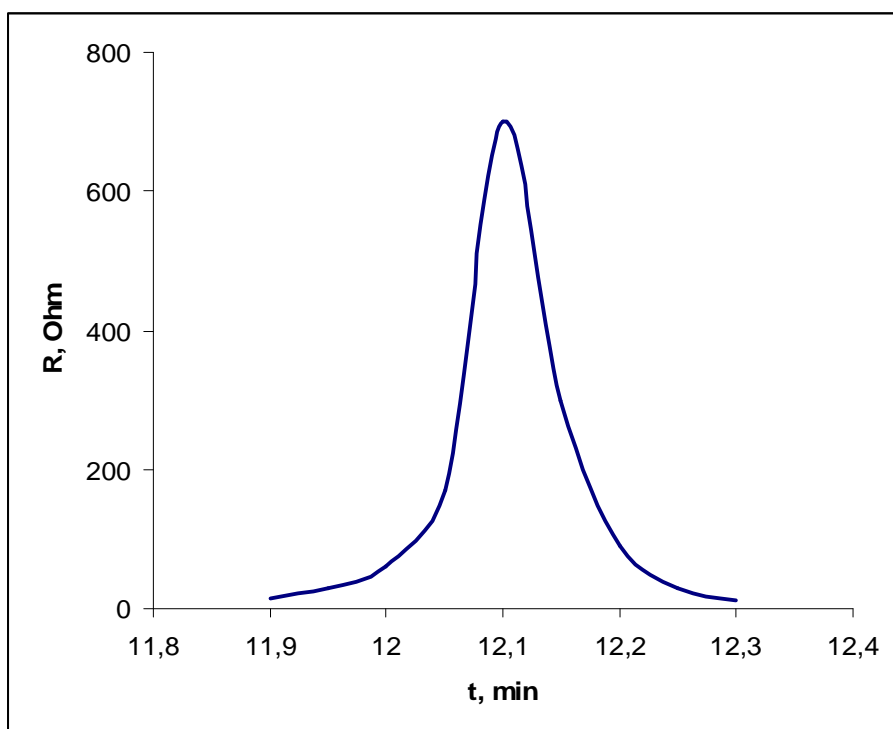


Рис. 3. Відгук срібного точкового контакту ($R = 12 \text{ Ом.}$) на дію газової суміші, що видихає людина

При дії сірководню, азотної кислоти, аміаку отримували відгук, який характеризувався одним або декількома максимумами (рис. 3 – 5), що говорить про складний характер адсорбційних процесів.

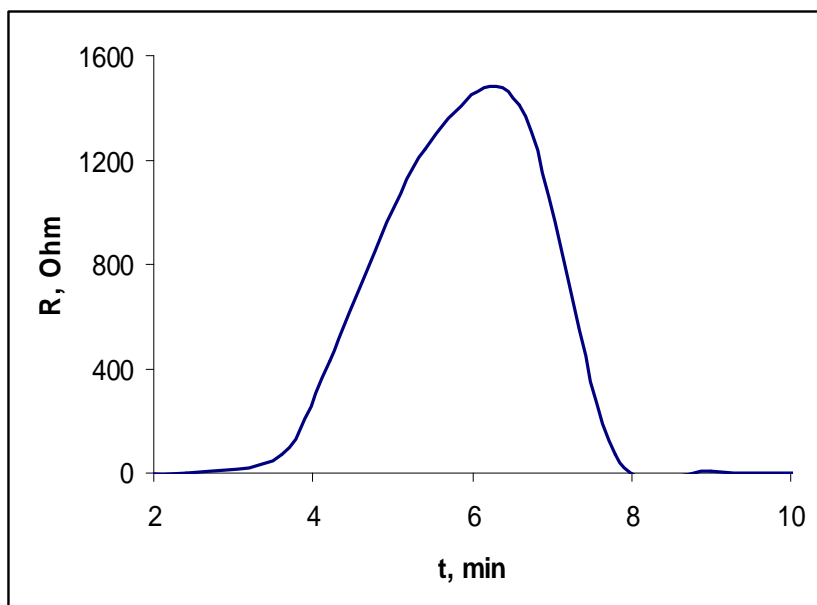


Рис. 4. Відгук срібного точкового контакта ($R = 10$ Ом) на дію аміака

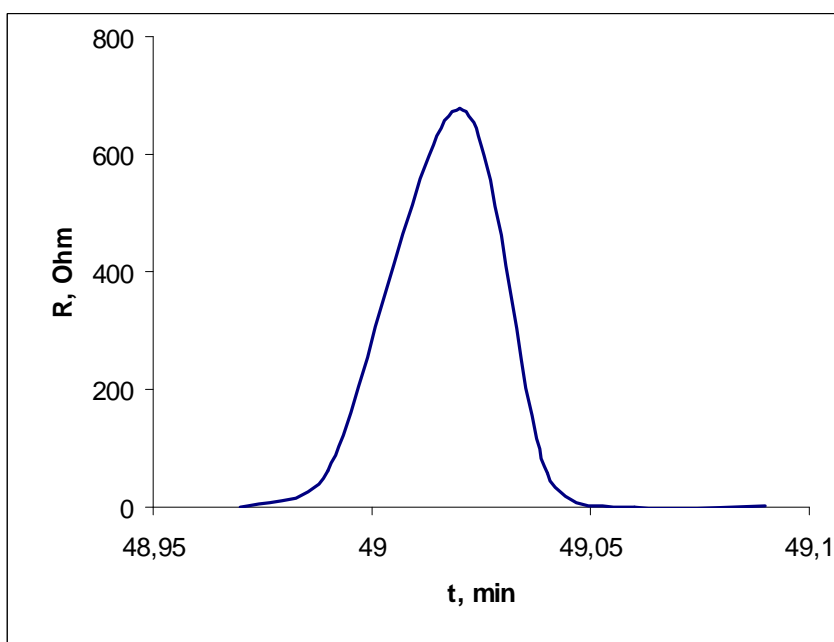


Рис. 5. Відгук срібного точкового контакта ($R = 20$ Ом) на дію сірководню

Таким чином, в даній роботі були виготовлені дендритні точкові контакти та проаналізовано процес їх формування. Запропоновано принципово новий підхід до створення чутливих елементів сенсорів. Сенсорні пристрої на базі цих елементів можуть забезпечити неінвазивну експрес-діагностику захворювань людини, а також оперативне високоточне виявлення низьких концентрацій високотоксичних газоподібних речовин в атмосфері, що має особливе значення для екомоніторингу території житлових масивів, які

розташовані поблизу промислових об'єктів. Конструкційно - технологічне вирішення проблем точково-контактної сенсоріки може лягти в основу створення нового покоління газоаналітичних пристроїв та приладів.

Список літератури: 1. *Kamarchuk G.V., Pospelov O.P., Yeremenko A.V., Faulgues E., Yanson I.K.* Point-Contact Sensors: New Prospects for a nanoscale Sensitive Technique // *Europhys. Lett.* - 2006.- Vol. 76, № 4(4), P/575-581. 2. *Янсон И.К.* Нелинейные эффекты в электропроводности точечных контактов и электрон-фононное взаимодействие в нормальных металлах // *ЖЭТФ.*- 1974.- № 66, вып 3 - С 1035. 3. *Ваграмян А.Т., Жамагорцяц М.А.* Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М., Наука, 1969. - 199 с. 4. *Naidyuk Yu.G. and Yanson I.K.,* Point-Contact Spectroscopy (Springer Verlag, New York) 2004. - 581с. 5. *Груев И.Д., Матвеев Н.И., Сергеева Н. Г.* Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. М., "Радио и связь", 1988, - 304 с. 6. *Поспелов О.П., Козачков О.Р., Камарчук Г.В.* Спосіб електролізу. Деклараційний патент на винахід. 61417 А, 7 С25В11/00. Опубл. 17.11.2003. Бюл. № 11. 7. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М., "Химия", 1967, - 856 с.

Надійшла в редколегію 22.11.07

УДК 658. 562

А.Д. БОЛЫЧЕВЦЕВ, докт. техн. наук,
Н.А. ЛЮБИМОВА, канд. техн. наук, *А.А. ЧУРСИН*, аспирант,
Украинская инженерно-педагогическая академия

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ НЕПРЕРЫВНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ. ЕГО ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ПРИЗНАКИ

Приведені та проаналізовані деякі характерні риси функціонального контролю безперервних виробничих та екологічних об'єктів. Ці риси мають відношення до його опису, побудови та його дослідженню. Встановлено та на конкретних прикладах наведена теоретико-методологічна суцільність його основних різновидів.

Some characteristic lines of the functional control of continuous industrial and ecological objects are stated and analysed. These lines concern its description, construction and research. It is established and on concrete examples the theoretical and methodological generality of its basic versions is shown

Функциональный контроль – сравнительно новая и быстроразвивающаяся ветвь технического контроля. Многие его понятия и представления