

Йоахим Лоос – DSM, Нидерланды; e-mail: j.loos@tue.nl; старший научный сотрудник.

Alekseev Alexander Mikhailovich – NURIS, Nazarbayev University, Laboratory of Microscopy; e-mail: Alexander.alekseev@nu.edu.kz; 010000, Astana, Kazakhstan; phone: +77172706117; cand. of phis.-math. sc.; senior scientist.

Joachim Loos – DSM, The Netherlands; e-mail: j.loos@tue.nl; senior scientist.

УДК 621.38-022.532

**О.А. Агеев, О.И. Ильин, В.С. Климин, М.В. Рубашкина, В.А. Смирнов,
Ю.В. Сюрник, О.Г. Цуканова**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ БИОМИМИЧЕСКИХ АДГЕЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МАССИВА ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК*

Проведены экспериментальные исследования адгезии массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок (ВОУНТ) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием зондов радиусами 35 и 220 нм. Показано, что величина локальной адгезии массива ВОУНТ, рассчитанная по результатам исследования зондом с радиусом 35 нм, значительно превышает теоретическую из-за малой площади контакта поверхности массива с зондом АСМ. Использование зонда радиусом 220 нм позволило оценить макроадгезию массива ВОУНТ, которая составила $38,35 \pm 2,55$ Н/см², что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными. Полученные результаты могут быть использованы при разработке экспресс-методики определения адгезии массива ВОУНТ методом атомно-силовой микроскопии, а также для создания биомимических адгезионных структур на основе вертикально ориентированных углеродных нанотрубок.

Нанотехнологии; наноматериалы; биомиметика; вертикально ориентированные углеродные нанотрубки; адгезия; атомно-силовая микроскопия; фокусированный ионный пучок; кантилевер.

**О.А. Ageev, O.I. Ilin, V.S. Klimin, M.V. Rubashkina, V.A. Smirnov, J. Syurik,
O.G. Tsukanova**

THE RESEARCH OF POSSIBILITY OF BIOMIMIC ADHESIVE COVERINGS CREATION BASED ON THE VERTICALLY FOCUSED CARBON NANOTUBES MASSIF

The experimental studies of the adhesion of vertically aligned carbon nanotubes (VACNT) array were carried by atomic force microscopy (AFM) using two probes with radiuses of 35 and 220 nm. It was shown that the dimension of the local adhesion (VACNT) array calculated according to the survey probe with a radius of 35 nm is significantly exceeds the theoretical one because of the small contact area of the array surface with the AFM probe. Using the probe with a 220 nm radius allowed us to estimate the macro adhesion of the VACNT array which amounted $38,35 \pm 2,55$ N/cm² and that is well coordinated with the available literary data. The received results can be used in developing a rapid method of determining the adhesion of the VACNT array by atomic force microscopy, as well as to create biomimic adhesive structures on the basis of vertically aligned carbon nanotubes.

Nanotechnology; nanomaterials; biomimetics, vertically aligned carbon nanotubes; adhesion; atomic force microscopy; focused ion beams; cantilever.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проекты: № 14-07-31162 мол_а, № 14-07-31322), а также в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России проекта № 2014/174 и при поддержке Минобрнауки РФ, проект №14.575.21.0045.

Введение. Биомиметика подразумевает подражание объектам из живой природы в целях копирования их определенных свойств. Развитие методов гемикроскопии позволило раскрыть секреты водоотталкивающей поверхности листов лотоса [1] и высокой адгезии геккона к сухим и влажным поверхностям с различной шероховатостью [2]. Высокое значение сил адгезии достигается за счет особенностей структуры микроволосков на лапках геккона (высоты, аспектного соотношения, наклона и иерархии), благодаря которым геккон может удерживаться на вертикальных поверхностях под действием вандерваальсовых сил с адгезией, равной 10 Н/см^2 [3]. При этом геккон не выделяет клееподобных жидкостей и является примером «сухой» адгезии. В настоящее время ведутся активные теоретические и экспериментальные исследования адгезии массивов наноразмерных структур с целью создания синтетических покрытий, копирующих волоски геккона [1–4]. Исследования в этой области связаны с быстрым развитием нанотехнологий и возможностью получения ориентированных наноразмерных структур с геометрическими параметрами, сходными с параметрами микроскопических разветвленных микроволосков [3].

В качестве искусственных наноразмерных структур, имитирующих волоски геккона, широкое распространение получили полимерные наноразмерные столбчатые структуры и вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (ВОУНТ). Как показал анализ литературных источников [3–12], адгезия массивов ВОУНТ ($10\text{--}500 \text{ Н/см}^2$) значительно превосходит адгезию полимерных наноструктур (до 3 Н/см^2), что связано с уникальными механическими и геометрическими свойствами углеродных нанотрубок (УНТ). Так, модуль Юнга углеродных нанотрубок составляет более 1 ТПа [13], а модуль Юнга полимерных наноструктур не превышает 2 ГПа, минимальный диаметр получаемых углеродных нанотрубок около 10 нм с аспектным соотношением УНТ (отношением длины к ее диаметру) более 1000, минимальный диаметр полимерных наноструктур 50 нм с аспектным соотношением структур не более 100. Как было показано в работе [14], значение адгезии значительно зависит от данных параметров и возрастает при увеличении аспектного соотношения и уменьшении диаметра УНТ, что связано с повышением числа наноструктур, контактирующих с поверхностью, и более высокой энергией поглощения при отрыве, а также уменьшением эффективного модуля Юнга. Так, микроволоски геккона состоят из кератина, с модулем Юнга в 1,6 ГПа, при этом эффективный модуль Юнга волосков с высоким аспектным отношением составляет лишь единицы МПа [15]. Таким образом, вертикально ориентированные углеродные нанотрубки являются наиболее перспективным материалом для создания «сухого» клея для устройств микро- и нанoeлектроники и робототехники.

В настоящее время широко распространенным и коммерчески реализуемым методом получения массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок с высокой плотностью и заданным аспектным соотношением является методом плазмо-химического осаждения из газовой фазы (PECVD). Данный метод позволяет выращивать массивы ВОУНТ с необходимыми параметрами и структурой [7, 16, 17].

Первые исследования адгезии массива ВОУНТ, полученного методом PECVD, проводились методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и показали, что адгезия массива ВОУНТ в 200 раз выше адгезии лапок геккона [9]. Такое высокое значение адгезии массива ВОУНТ было связано с локальностью проводимых методом АСМ-измерений, однако для практического применения наиболее интересно значение макроадгезии. Макроскопические измерения адгезии массивов ВОУНТ выполняются, как правило, методом равномерного отрыва и дают значения в диапазоне от 30 до 50 Н/см^2 [4, 7].

В настоящее время большая часть работ направлена на исследование влияния геометрических параметров массива ВОУНТ на величину адгезии [7, 8, 14]. При исследовании адгезии ВОУНТ стандартным методом равномерного отрыва необходимо дополнительно проводить исследования геометрических свойств ВОУНТ методом АСМ или растровой электронной микроскопии (РЭМ) [18]. Применение метода АСМ позволяет в процессе одного исследования определять геометрические, механические и адгезионные параметры и выявлять зависимость между ними. Поэтому актуальной задачей является разработка методики определения макроадгезии ВОУНТ на основе метода АСМ.

Целью данной работы является разработка методики определения макроадгезии вертикально ориентированных углеродных нанотрубок методом атомно-силовой микроскопии для исследования возможности создания биомимических адгезионных структур на основе ВОУНТ.

Методика исследования. В качестве экспериментального образца использовался массив вертикально ориентированных углеродных нанотрубок, выращенный по вершинному механизму методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) на многофункциональном нанотехнологическом комплексе НАНОФАБ НТК-9 (НТ-МДТ, Россия) [16, 17]. В качестве материала каталитических центров выступал никель, в качестве подложки – кремний. РЭМ-изображение экспериментального образца, полученное с использованием растрового электронного микроскопа Nova NanoLab 600 (FEI, Нидерланды), представлено на рис. 1. Диаметр, высота и плотность ВОУНТ в массиве составляют около 95 нм, 2 мкм и 8 мкм^{-2} соответственно.

Исследование адгезионных свойств массива ВОУНТ проводилось на сканирующей зондовой нанолaborатории Ntegra (НТ-МДТ, Россия) методом силовой спектроскопии АСМ, при которой при подводе и отводе кантилевера к/от поверхности массива ВОУНТ снимается зависимость величины изгиба кантилевера (сигнал DFL) от степени выдвижения z-пьезотрубки сканера АСМ (сигнал $Height$).

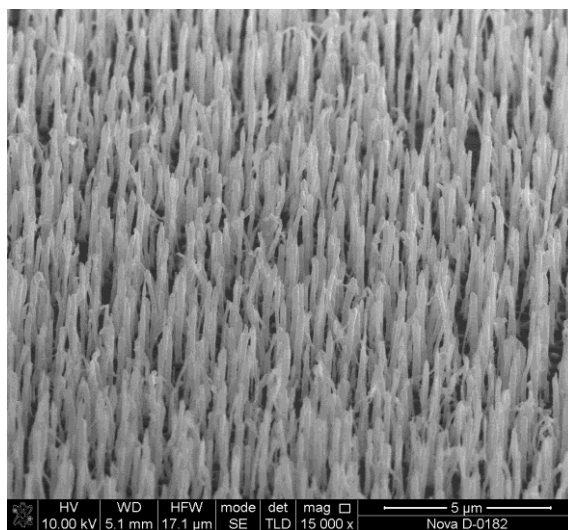


Рис. 1. РЭМ-изображение исследуемого массива ВОУНТ

Полученные в результате силовой спектроскопии АСМ-зависимости позволяют, с учетом жесткости кантилевера k , оценить силу адгезии массива ВОУНТ F_a к кантилеверу в заданной точке [19]:

$$F_a = \Delta DFL \cdot (dHeight/dDFL) \cdot k, \quad (1)$$

где ΔDFL – величина, равная разности сигнала DFL при отводе кантилевера от поверхности массива ВОУНТ в точке полного отрыва зонда от массива ВОУНТ (более 600 нм по оси абсцисс) и в точке максимального отрицательного значения сигнала DFL .

Сила адгезии на единицу поверхности массива ВОУНТ:

$$f = F_a/S, \quad (2)$$

где S – площадь массива ВОУНТ, взаимодействующая с зондом АСМ.

Для исследования силы адгезии массива ВОУНТ использовались коммерческий кантилевер NSG11/Pt с кремниевым зондом радиусом 35 нм (рис. 2,а) и модифицированный кантилевер NSG11/Pt с углеродным зондом радиусом 220 нм, сформированным методом фокусированных ионных пучков на РЭМ Nova NanoLab 600 (рис. 2,б) [20–22]. Средняя жесткость кантилеверов, согласно паспортным данным, составляла 5,5 Н/м.

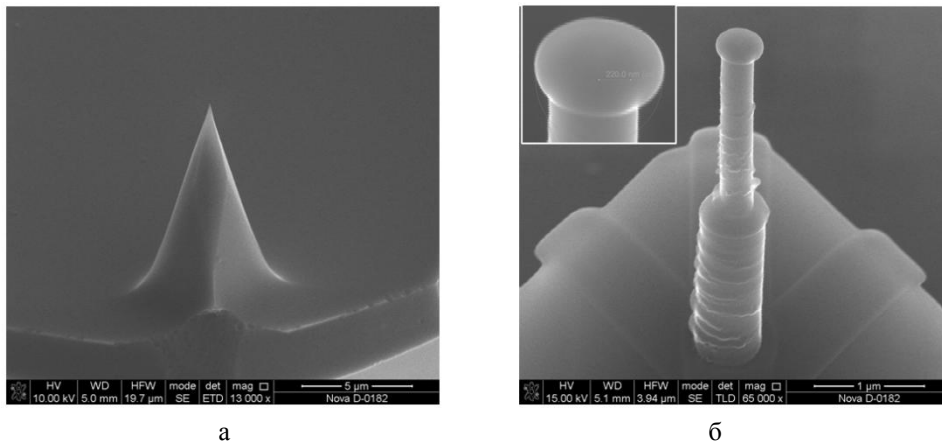


Рис. 2. РЭМ-изображение зонда: а – NSG11/Pt; б – модифицированного методом ФИП

Исследование поверхности массива ВОУНТ проводилось методом АСМ в полуконтактном режиме. Обработка АСМ-изображений выполнялась с использованием программного пакета Image Analysis 3.5.

Результаты и обсуждение. Анализ результатов исследования поверхности массива ВОУНТ методом АСМ показал, что при сканировании массива ВОУНТ в полуконтактном режиме АСМ индивидуальные нанотрубки образуют пучки, что связано с действием сил Ван-дер-Ваальса между зондом и ВОУНТ и взаимодействием нанотрубок между собой (рис. 3,а; 4,а) [18].

Использование зонда с радиусом 35 нм позволяет детектировать индивидуальные ВОУНТ (точка 1 на рис. 3,а), а также вершины нанотрубок, образующих пучок ВОУНТ (точка 2 на рис. 3,а). При сканировании зондом радиусом 220 нм с плоской вершиной (рис. 2,б) наблюдается существенный вклад геометрии зонда в получаемое АСМ-изображение поверхности массива ВОУНТ (рис. 4,а), что связано с низкой разрешающей способностью данного зонда и детектированием вершины пучка ВОУНТ по самой высокой нанотрубке, формирующей этот пучок (точки 1, 2 на рис. 4,а).

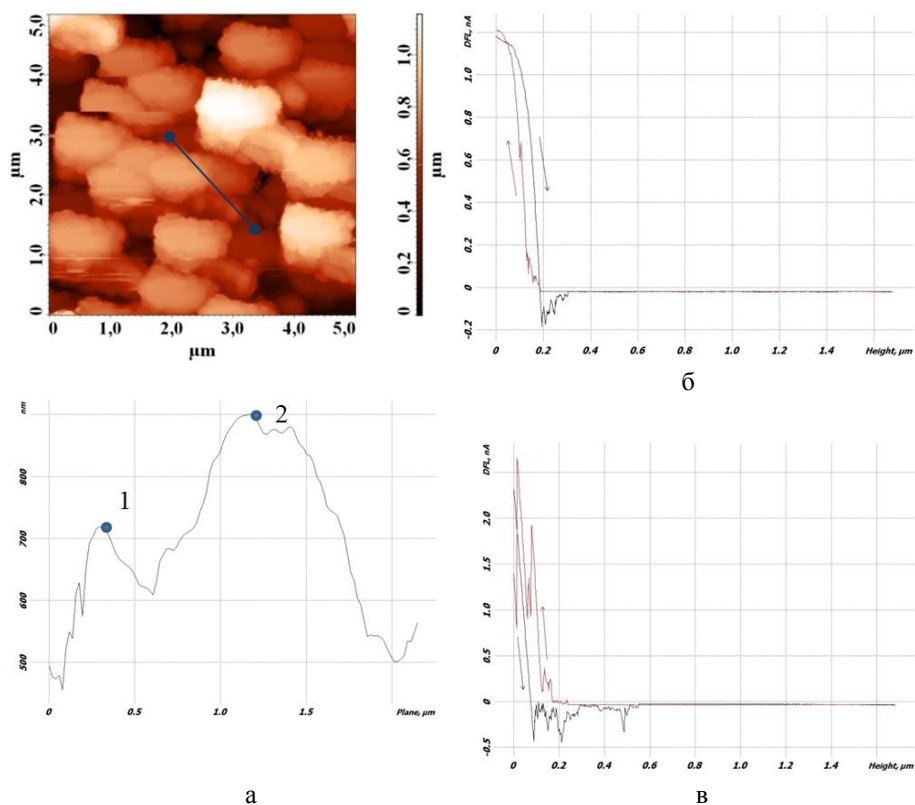


Рис. 3. Исследование массива ВОУНТ с использованием зонда радиусом 35 нм:
 а – АСМ-изображение и профилограмма вдоль линии сечения;
 б – силовая спектроскопия в точке 1; в – силовая спектроскопия в точке 2

Однако анализ результатов силовой спектроскопии массива ВОУНТ (рис. 3,б,в), полученной с использованием коммерческого кантилевера с зондом радиусом 35 нм, показал, что сила адгезии данного зонда к индивидуальной ВОУНТ (рис. 3,б), с учетом (1) и (2), составляет 284 Н/см^2 , что значительно превышает величину макроадгезии массива ВОУНТ [2, 7] и связано с локальностью данного измерения. На зависимости $DFL(Height)$, полученной при подводе зонда АСМ к пучку ВОУНТ (рис. 3,в), имеются нехарактерные для силовой спектроскопии АСМ-пики, связанные вероятно с постепенным проникновением АСМ-зонда в массив ВОУНТ и контактом его боковых стенок с ВОУНТ. Зависимость $DFL(Height)$, полученная при отводе зонда от поверхности массива, также имеет несколько отрицательных пиков сигнала DFL (рис. 3,в), что вызвано последовательным отрывом ВОУНТ, составляющих пучок, от боковых стенок и вершины зонда АСМ (рис. 3,в). Величина адгезии массива ВОУНТ на единицу поверхности, рассчитанная на основании зависимости $DFL(Height)$, полученной для пучка ВОУНТ, согласно (1) и (2), составляет $150,8 \text{ Н/см}^2$.

Таким образом, величина адгезии массива ВОУНТ, определенная методом силовой спектроскопии АСМ с использованием коммерческого зонда радиусом 35 нм, отражает локальную адгезию зонда АСМ к заданной точке массива ВОУНТ и не дает сведений о макроадгезии массива ВОУНТ в целом, что связано с малой контактной площадью вершины зонда АСМ с массивом ВОУНТ во время силовой спектроскопии АСМ ($\sim 0,004 \text{ мкм}^2$).

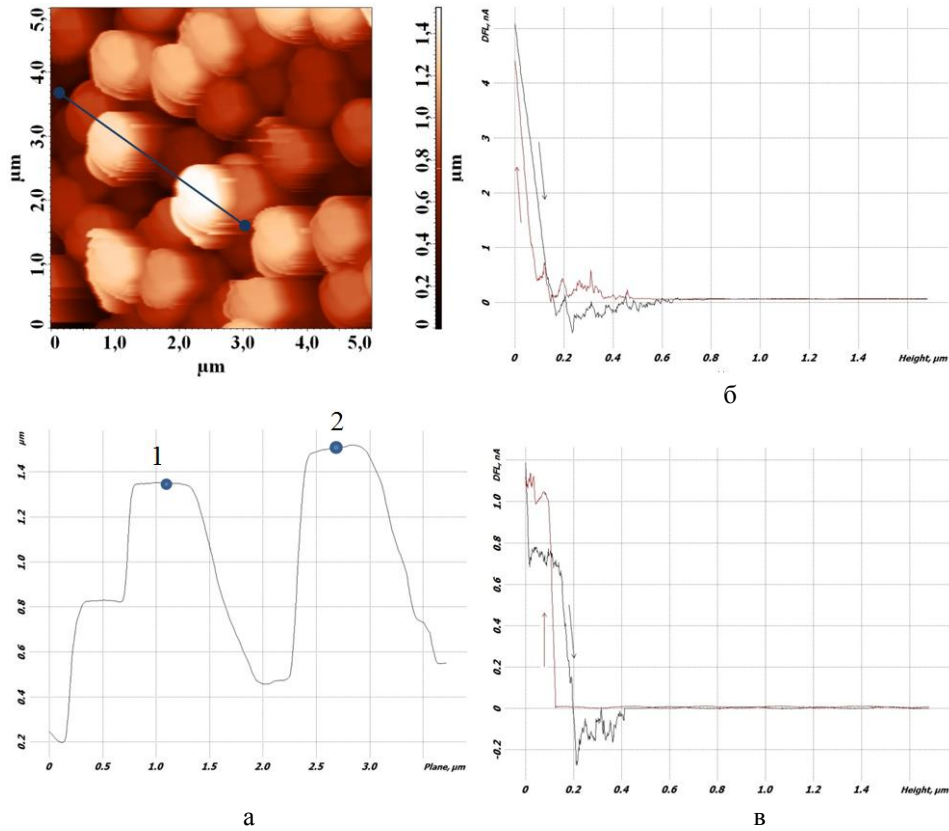


Рис. 4. Исследование массива ВОУНТ с использованием зонда радиусом 220 нм:
 а – АСМ-изображение и профилограмма вдоль линии сечения;
 б – силовая спектроскопия в точке 1; в – силовая спектроскопия в точке 2

Для решения данной проблемы был изготовлен углеродный зонд с плоской вершиной радиусом 220 нм (рис. 2,б). Такая геометрия зонда позволяет не только увеличить площадь контакта с массивом ВОУНТ до $0,15 \mu\text{m}^2$, но и минимизировать вероятность контакта ВОУНТ с боковыми стенками зонда. Анализ зависимостей $DFL(Height)$, полученных с использованием модифицированного зонда АСМ, показал, что величина адгезии массива ВОУНТ на единицу поверхности составляет 35,8 и 40,9 Н/см² (рис. 4,б,в соответственно). Стоит также отметить, что зависимости $DFL(Height)$, полученные при отводе зонда от поверхности массива (рис. 4,б,в), имеют множество отрицательных пиков, близких по значению друг к другу, что говорит о большом количестве ВОУНТ, взаимодействующих с зондом АСМ в ходе проведения силовой спектроскопии АСМ. Полученные с использованием модифицированного зонда АСМ-значения адгезии массива ВОУНТ хорошо согласуются с имеющимися литературными данными макроадгезии массива ВОУНТ [4, 7].

Таким образом, разработана методика определения макроадгезии массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок методом силовой спектроскопии АСМ на основе использования модифицированного АСМ-зонда с плоской вершиной радиусом 220 нм. Значение адгезии исследуемого массива ВОУНТ, определенное с использованием разработанной методики, составило $38,35 \pm 2,55 \text{ Н/см}^2$.

Заключение. В работе проведены экспериментальные исследования адгезии массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок методом силовой спектроскопии АСМ с использованием коммерческого кантилевера NSG11/Pt с зондом радиусом 35 нм и кантилевера с зондом, модифицированным методом ФИП, с радиусом 220 нм. Показано, что величина адгезии массива ВОУНТ, рассчитанная по результатам силовой спектроскопии массива ВОУНТ зондом с радиусом 35 нм, значительно завышена из-за малой площади контакта поверхности массива с зондом АСМ. Использование кантилевера с зондом с плоской вершиной радиусом 220 нм позволило увеличить площадь контакта почти в 40 раз, что дало возможность оценить макроадгезию массива ВОУНТ. Величина адгезии массива ВОУНТ, полученная с использованием модифицированного зонда, составила $38,35 \pm 2,55$ Н/см², что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными макроадгезии массива ВОУНТ.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке экспресс-методики определения адгезии массива ВОУНТ методом атомно-силовой микроскопии, а также для создания биомимических адгезионных структур на основе вертикально ориентированных углеродных нанотрубок.

Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования и Научно-образовательного центра "Нанотехнологии" Южного федерального университета.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Cerman Z., Stosch A.K., Barthlott W.* Selbstreinigende Oberflächen und ihre Übertragung in die Technik: Der Lotus-Effekt // *Biologie in unserer Zeit.* – 2004. – № 34. – P. 290.
2. *Autumn K., Majidi C., Gro R.E., Dittmore A., Fearing R.* Effective elastic modulus of isolated gecko setae arrays // *J. Exp. Biol.* – 2006. – № 209. – P. 3558-68.
3. *Autumn K., Liang Y.A., Hsieh S.T., Zesch W., Chan W.P., Kenny Th.W., Fearing R., Full R.J.* Adhesive force of a single gecko foot-hair // *Nature.* – 2000. – № 405. – P. 681-685.
4. *Qu L., Dai L.* Gecko-Foot-Mimetic Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Dry Adhesives with Unique Electrical and Thermal Properties // *Adv. Mater.* – 2007. – № 19. – P. 3844-3849.
5. *Jeong H.E., Lee S.H., Kim P., Suh K.Y.* High aspect-ratio polymer nanostructures by tailored capillarity and adhesive force // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2008. – Vol. 313-314. – P. 359-364.
6. *Majidi C., Groff R.E., Autumn K., Baek S., Bush B., Gravish N., Maboudian R., Maeno Y., Schubert B., Wilkinson M., Fearing R.S.* High friction from a stiff polymer using micro-fiber arrays // *Physical Review Letters.* – 2006. – Vol. 97. – P. 076103.
7. *Ge L., Sethi S., Ci L., Ajayan P.M., Dhinojwala A.* Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes // *Proc. Nat. Acad. Sciences.* – 2007. – 10.1073/pnas.0703505104.
8. *Qu L., Dai L., Stone M., Xia Z., Wang Z.L.* Carbon nanotube arrays with strong shear binding-on and easy normal lifting-off // *Science.* – 2008. – Vol. 322. – P. 238-242.
9. *Yurdumakan B., Raravikar N.R., Ajayan P.M., Dhinojwala A.* Synthetic gecko foot-hairs from multiwalled carbon nanotubes // *Chemical Communications.* – 2005. – Vol. 2005. – P. 3799-3801.
10. *Alekseev A., Chen D., Ghislandi M.G., De With G., Tkalya E.E., Syurik Y., Ageev O., Loos J.* Local organization of graphene network inside graphene/polymer composites // *Advanced Functional Materials.* – 2012. – Vol. 22, № 6. – P. 1311-1318.
11. *Ageev O.A., Сюрлик Ю.В., Климин В.С., Федотов А.А.* Получение нанокомпозитных полимерных материалов, модифицированных углеродными наноструктурами, на основе НАНОФАБ НТК-9 // *Известия ЮФУ. Технические науки.* – 2009. – № 1 (90). – С. 135-142.
12. *Syurik Y.V., Ageev O.A., Ghislandi M.G., Tkalya E.E., Paterson G., McGrouther D., Loos J.* Graphene network organisation in conductive polymer composites // *Macromolecular Chemistry and Physics.* – 2012. – Vol. 213, № 12. – P. 1251-1258.

13. Ageev O.A., Ilin O.I., Kolomitsev A.S., Konoplev B.G., Rubashkina M.V., Smirnov V.A., Fedotov A.A. Development of a technique for determining young's modulus of vertically aligned carbon nanotubes using the nanoindentation method // *Nanotechnologies in Russia*. – 2012. – Vol. 7, № 1-2. – P. 47-53.
14. Greiner C., Campo A.D., Arzt E. Adhesion of bioinspired micropatterned surfaces: effects of pillar radius, aspect ratio, and preload // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, № 7. – P. 3495-502.
15. Huber G., Gorb S., Spolenak R., Arzt E. Resolving the nanoscale adhesion of individual gecko spatulae by atomic force microscopy // *Biology Letters*. – 2005. – № 1. – P. 2-4.
16. Ageev O.A., Ильин О.И., Климин В.С., Коломийцев А.С., Федотов А.А. Исследование режимов формирования и модификации ориентированных массивов углеродных нанотрубок методом PECVD на нанотехнологическом комплексе НАНОФАБ НТК-9 // *Известия ЮФУ. Технические науки*. – 2011. – № 4 (117). – С. 69-77.
17. Ageev O.A., Ильин О.И., Климин В.С., Коноплев Б.Г., Федотов А.А. Исследование режимов формирования каталитических центров для выращивания ориентированных массивов углеродных нанотрубок методом PECVD // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2011. – № 2. – Т. 13. – С. 226-231.
18. Ageev O.A., Ильин О.И., Коломийцев А.С., Коноплев Б.Г., Рубашкина М.В., Смирнов В.А., Федотов А.А. Определение геометрических параметров массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок методом атомно-силовой микроскопии // *Микро- и наносистемная техника*. – 2012. – № 3. – С. 9-13.
19. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2004. – 143 с.
20. Коноплев Б.Г., Ageev O.A., Коломийцев А.С. Формирование наноразмерных структур на кремниевой подложке методом фокусированных ионных пучков // *Известия высших учебных заведений. Электроника*. – 2011. – № 1 (87). – С. 29-34.
21. Ageev O.A., Коломийцев А.С. Исследование параметров взаимодействия фокусированных ионных пучков с подложкой // *Известия высших учебных заведений. Электроника*. – 2011. – № 3 (89). – С. 20-25.
22. Konoplev B.G., Ageev O.A., Smirnov V.A., Kolomitsev A.S., Serbu N.I. Probe modification for scanning-probe microscopy by the focused ion beam method // *Russian Microelectronics*. – 2012. – Vol. 41, № 1. – С. 41-50.

REFERENCES

1. Cerman Z., Stosch A.K., Barthlott W. Selbstreinigende Oberflächen und ihre Übertragung in die Technik: Der Lotus-Effekt, *Biologie in unserer Zeit*, 2004, No. 34, pp. 290.
2. Autumn K., Majidi C., Gro R.E., Dittmore A., Fearing R. Effective elastic modulus of isolated gecko setae arrays, *J. Exp. Biol.*, 2006, No. 209, pp. 3558-68.
3. Autumn K., Liang Y.A., Hsieh S.T., Zesch W., Chan W.P., Kenny Th.W., Fearing R., Full R.J. Adhesive force of a single gecko foot-hair, *Nature*, 2000, No. 405, pp. 681-685.
4. Qu L., Dai L. Gecko-Foot-Mimetic Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Dry Adhesives with Unique Electrical and Thermal Properties, *Adv. Mater.*, 2007, No. 19, pp. 3844-3849.
5. Jeong H.E., Lee S.H., Kim P., Suh K.Y. High aspect-ratio polymer nanostructures by tailored capillarity and adhesive force, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, Vol. 313-314, pp. 359-364.
6. Majidi C., Groff R.E., Autumn K., Baek S., Bush B., Gravish N., Maboudian R., Maeno Y., Schubert B., Wilkinson M., Fearing R.S. High friction from a stiff polymer using micro-fiber arrays, *Physical Review Letters*, 2006, Vol. 97, pp. 076103.
7. Ge L., Sethi S., Ci L., Ajayan P.M., Dhinojwala A. Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes, *Proc. Nat. Acad. Sciences*, 2007, 10.1073/pnas.0703505104.
8. Qu L., Dai L., Stone M., Xia Z., Wang Z.L. Carbon nanotube arrays with strong shear binding-on and easy normal lifting-off, *Science*, 2008, Vol. 322, pp. 238-242.
9. Yurdumakan B., Ravikiran N.R., Ajayan P.M., Dhinojwala A. Synthetic gecko foot-hairs from multiwalled carbon nanotubes, *Chemical Communications*, 2005, Vol. 2005, pp. 3799-3801.
10. Alekseev A., Chen D., Ghislandi M.G., De With G., Tkalya E.E., Syurik Y., Ageev O., Loos J. Local organization of graphene network inside graphene/polymer composites, *Advanced Functional Materials*, 2012, Vol. 22, No. 6, pp. 1311-1318.

11. Ageev O.A., Syurik Yu.V., Klimin V.S., Fedotov A.A. Poluchenie nanokompozitnykh polimernykh materialov, modifitsirovannykh uglerodnymi nanostrukturami, na osnove NANOFAB NTK-9 [Obtaining nanocomposite polymeric materials, modified carbon nanostructures, based on the NANOFAB NTK-9], *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestiya SFedU. Engineering Sciences], 2009, No. 1 (90), pp. 135-142.
12. Syurik Y.V., Ageev O.A., Ghislandi M.G., Tkalya E.E., Paterson G., McGrouther D., Loos J. Graphene network organisation in conductive polymer composites, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2012, Vol. 213, No. 12, pp. 1251-1258.
13. Ageev O.A., Ilin O.I., Kolomiitsev A.S., Konoplev B.G., Rubashkina M.V., Smirnov V.A., Fedotov A.A. Development of a technique for determining young's modulus of vertically aligned carbon nanotubes using the nanoindentation method, *Nanotechnologies in Russia*, 2012, Vol. 7, No. 1-2, pp. 47-53.
14. Greiner C., Campo A.D., Arzt E. Adhesion of bioinspired micropatterned surfaces: effects of pillar radius, aspect ratio, and preload, *Langmuir*, 2007, Vol. 23, No. 7, pp. 3495-502.
15. Huber G., Gorb S., Spolenak R., Arzt E. Resolving the nanoscale adhesion of individual gecko spatulae by atomic force microscopy, *Biology Letters*, 2005, No. 1, pp. 2-4.
16. Ageev O.A., Ilin O.I., Klimin V.S., Kolomijcev A.S., Fedotov A.A. Issledovanie re-zhimov formirovaniya i modifikacii orientirovannykh massivov uglerodnykh nanotrubok metodom PECVD na nanotekhnologicheskom komplekse NANOFAB NTK-9 [The study of modes of formation and modification of oriented arrays of carbon nanotubes by PECVD method on nanotechnology NANOFAB NTK-9], *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestiya SFedU. Engineering Sciences], 2011, No. 4 (117), pp. 69-77.
17. Ageev O.A., Ilin O.I., Klimin V.S., Konoplev B.G., Fedotov A.A. Issledovanie rezhimov formirovaniya kataliticheskikh centrov dlya vyrashhivaniya orientirovannykh massivov uglerodnykh nanotrubok metodom PECVD [The study of modes of formation of the catalytic centers for the cultivation of oriented arrays of carbon nanotubes by PECVD method], *Himicheskaja fizika i mezoskopija* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2011, No. 2, Vol. 13, pp. 226-231.
18. Ageev O.A., Ilin O.I., Kolomijcev A.S., Konoplev B.G., Rubashkina M.V., Smirnov V.A., Fedotov A.A. Opredelenie geometricheskikh parametrov massiva vertikal'no orientirovannykh uglerodnykh nanotrubok metodom atomno-silovoy mikroskopii [Determination of geometrical parameters of the array of vertically oriented carbon nanotubes by atomic force microscopy], *Mikro- i nanosistemnaya tehnika* [Micro- and Nanosystems Technology], 2012, No. 3, pp. 9-13.
19. Mironov V.L. Osnovy skaniruyushhey zondovoy mikroskopii [Fundamentals of scanning probe microscopy]. Moscow: Tehnosfera, 2004, 143 p.
20. Konopljov B.G., Ageev O.A., Kolomijcev A.S. Formirovanie nanorazmernykh struktur na kremnievoj podlozhke metodom fokusirovannykh ionnykh puchkov [The formation of nanoscale structures on a silicon substrate by the method of focused ion beams], *Izvestija vysshikh uchebnykh zavedeniy. Jelektronika* [News of Higher Educational Institutions. Electronics], 2011, No. 1 (87), pp. 29-34.
21. Ageev O.A., Kolomiytsev A.S. Issledovanie parametrov vzaimodeystviya fokusirovannykh ionnykh puchkov s podlozhkoy [The study of the interaction parameters of the focused ion beam to the substrate], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Elektronika* [News of higher educational institutions. Electronics], 2011, No. 3 (89), pp. 20-25.
22. Konoplev B.G., Ageev O.A., Smirnov V.A., Kolomiitsev A.S., Serbu N.I. Probe modification for scanning-probe microscopy by the focused ion beam method, *Russian Microelectronics*, 2012, Vol. 41, No. 1, pp. 41-50.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор А.А. Лаврентьев.

Агеев Олег Алексеевич – Южный федеральный университет; e-mail: ageev@sfedu.ru; 347928, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2, корп. Е; тел.: +78634371767; директор Института нанотехнологий, электроники и приборостроения; д.т.н.; профессор.

Ильин Олег Игоревич – e-mail: oiilin@sfedu.ru; тел.: +78634371611; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; аспирант.

Климин Виктор Сергеевич – e-mail: kliminvs@sfedu.ru; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; к.т.н.; ассистент.

Рубашкина Марина Владимировна – e-mail: marubashkina@sfedu.ru; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; аспирантка.

Смирнов Владимир Александрович – e-mail: vasmirnov@sfedu.ru; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; к.т.н.; доцент.

Цуканова Олеся Геннадиевна – e-mail: azmarrin@mail.ru; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; студентка.

Сюрик Юлия Витальевна – Институт микроструктур, Институт технологии в г. Карлсруэ, e-mail: julia.syurik@kit.edu; Херман-фон-Хельгольц-Платц 1, 76344 Эгенштайн-Леопольдсхафен, Германия; тел.: +4972160824062; к.т.н.

Ageev Oleg Alekseevich – Southern Federal University; e-mail: ageev@sfedu.ru; 2, Shevchenko street, corps. E, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371767; head of Institute of nanotechnologies, electronics and electronic equipment engineering; dr. of eng. sc.; professor.

Ilin Oleg Igorevich – e-mail: oiilin@sfedu.ru; phone: +78634371611; the department of nanotechnologies and microsystems; postgraduate student.

Klimin Viktor Sergeevich – e-mail: kliminvs@sfedu.ru; the department of nanotechnologies and microsystems; cand. of eng. sc.; assistant.

Rubashkina Marina Vladimirovna – e-mail: marubashkina@sfedu.ru; the department of nanotechnologies and microsystems; postgraduate student.

Smirnov Vladimir Aleksandrovich – e-mail: vasmirnov@sfedu.ru; the department of nanotechnologies and microsystems; cand. of eng. sc.; associate professor.

Tsukanova Olesya Gennadievna – e-mail: azmarrin@mail.ru; the department of nanotechnologies and microsystems; student.

Syurik Julia Vitalievna – Institute of Microstructure Technology (IMT), Karlsruhe Institute of Technology (KIT); e-mail: julia.syurik@kit.edu; Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; phone: +4972160824062; cand. of eng. sc.

УДК 539.216.2

**Д.И. Чередниченко, Е.Г. Замбург, И.А. Шипулин, Д.А. Голосов,
С.М. Завадский**

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХЕМОСОРБЦИИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ZnO ДЛЯ УСТРОЙСТВ ГАЗОВОЙ СЕНСОРИКИ*

Представлены результаты теоретических исследований влияния хемосорбции CO, CO₂, NO₂, CH₄ и H₂ на электрофизические параметры наноразмерных пленок ZnO для разработки газовых сенсоров и мультисенсорных систем на их основе. Получены зависимости толщины пленки от температуры и концентрации газа при условии полного ее обеднения носителями заряда с учетом мономолекулярности заполнения ее поверхности адсорбируемым газом, с использованием изотермы Ленгмюра. Зависимость электропроводности наноразмерных пленок ZnO от температуры и концентрации газа строилась на основе модели Шиффера с учетом процессов рекомбинации носителей заряда на заряженных и нейтральных примесях. Оценка изменения концентрации носителей заряда в присутствии

* Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (Соглашение № 14-08-90010Бел а), БРФФИ в рамках научного проекта № Т14Р-165 и проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (задание № 16.1154.2014/К).