

# ЭЛЕМЕНТЫ МСТ И МИКРОСИСТЕМЫ

УДК 535.312;538.975

**А. В. Покропивный,**  
Институт проблем материаловедения НАН  
Украины, г. Киев

## МИКРОСИСТЕМА СЕНСОР-ПОВЕРХНОСТЬ КАК МАШИНА КАТАСТРОФ

*Микросистема, состоящая из держателя, чувствительного сенсора с иглой и поверхности, рассматривается как машина катастроф. Подробно анализируются циклы вертикального (горизонтального) движения держателя сенсора. Детально исследуются прыжки к контакту, прилипание-скольжение, скачки силы адгезии (трения). Построены проекции поверхностей равновесия. Для предотвращения разрушения кончиков игл предлагается режим движения, позволяющий избежать скачков.*

### Введение

Изобретение сканирующего зондового микроскопа [1–5], одним из ключевых элементов которого является чувствительный сенсор — кантилевер, позволило не только получать изображения поверхностей, но и исследовать природу межатомных и межмолекулярных взаимодействий (см. подробнее обзоры [6–11]). В настоящее время кантилевер стал одним из наиболее потребляемых на рынке зондовой микроскопии товаров. Это происходит в том числе и потому, что в процессе работы кончик сенсора подвергается таким нагрузкам, которые могут привести к его разрушению [12]. Поэтому важными становятся методики сканирования, которые позволили бы продлить ресурс одного-единственного кантилевера, сохранив при этом его форму и механические свойства.

В настоящей статье микромеханическая система "держатель кантилевера — кантилевер — игла кантилевера — поверхность образца" (в дальнейшем — микросистема) рассматривается с позиций теории катастроф [13], а именно, как машина катастроф [14]. *Машина катастроф* — это приспособление, в котором могут происходить катастрофы или скачкообразные переходы из одних состояний в другие. Такой подход должен помочь, в частности, выяснить суть возникающих скачков иглы и явлений гистерезиса [15] и, в более широком плане, расширить понятия о контакте как о неустойчивой механической системе.

### Теоретическая модель

Ниже рассматриваются наиболее простые модели микросистемы, состоящие из пружины, держателя, и отдельных атомов, имитирующих как иглу, так и поверхность образца. Межатомное взаимодействие моделируется не пружинами (как, например, в пионерской работе [16]), а более адекватно — межатомным потенциалом. Пружиной можно адекватно описывать атомные связи только на очень близких (в области отталкивания) и на очень далеких (намного больших периода решетки) расстояниях между атомами, когда нелинейность атом-атомного взаимодействия существенно не проявляется.

В зависимости от взаимного расположения оси пружины и поверхности (перпендикулярно или параллельно) и способа застройки поверхности возможны различные модели микросистем, теоретические схемы которых изображены на рис. 1, а — б, а. Этим схемам соответствуют реальные микросистемы, изображенные на рис. 1, з (для исследования адгезии [3–5]) и на рис. 2, з (для исследования трения [1, 2, 4]). Отличительной особенностью последней является оригинальный способ крепления иглы на кантилевере — параллельно пластине [12]. Пружина изменяемой жесткости  $k$  с закрепленной на одном из ее концов иглой в виде атома вольфрама имитирует кантилевер. Другой конец пружины жестко прикреплен к держателю. Координаты держателя  $X_h$  и иглы  $X_l$  могут варьироваться в широких пределах, растягивая пружину на величину  $\Delta = X_l - X_h$ . В отсутствие поверхности пружина считается нерастянутой, а значение  $\Delta$  принимается равным нулю. Важно, что пружина в рассматриваемой модели может также растягиваться или сжиматься вследствие изменения ее жесткости. Игла, в свою очередь, взаимодействует с поверхностью посредством потенциала, рассчитанного из геометрии взаимодействия. Положение поверхности принимается равным нулю. Поверхность моделируется либо атомными цепочками с периодами  $T = A \approx 0,3$  нм (модели № 2, № 3) и  $T = 2A \approx 0,6$  нм (модель № 4), имитируя цикл сканирования над кристаллической решеткой, либо отдельным атомом (модели № 1, № 5, № 6), имитируя движение над дефектом. В качестве потенциала взаимодействия атомов был взят потенциал Морзе для вольфрама [17]:

$$U(r) = D[\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(r - r_0))],$$

где  $D = 0,9906$  эВ,  $\alpha = 0,14116$  нм<sup>-1</sup>,  $r_0 = 0,3032$  нм.

Состояние любой машины катастроф, например машины катастроф Зимана, описывается в теории катастроф тремя числами (более подробно этот вопрос изложен в работе [13]). В нашем случае эти три числа — координаты  $X_t$  и  $X_h$  и жесткость  $k$ . Если все три числа заданы, то определена потенциальная энергия всей микросистемы. Будем считать координату  $X_h$  и жесткость  $k$  управляющими параметрами, а координату  $X_t$  — внутренним параметром микросистемы. Такой выбор не произволен, а исходит из принципов зондовых микроскопов. Действительно, в последних существует возможность *устанавливать* только координату держателя и

жесткость кантилевера (например, с помощью емкостных датчиков в виде коромысла [8]), а координату иглы можно только *регистрировать* по отклонению кантилевера.

Состояния равновесия образуют в пространстве состояний машины катастроф гладкую поверхность — поверхность равновесия  $X_t(X_h, k)$ . В каждой точке на этой поверхности сила взаимодействия иглы и поверхности  $F(X_t) = -\partial U(X_t)/\partial X_t$  (выступающей в роли силы адгезии  $F_a$  или трения  $F_f$ ) компенсируется силой растяжения пружины  $F_c(X_t, X_h, k) = k(X_t - X_h)$ . Суммарная потенциаль-

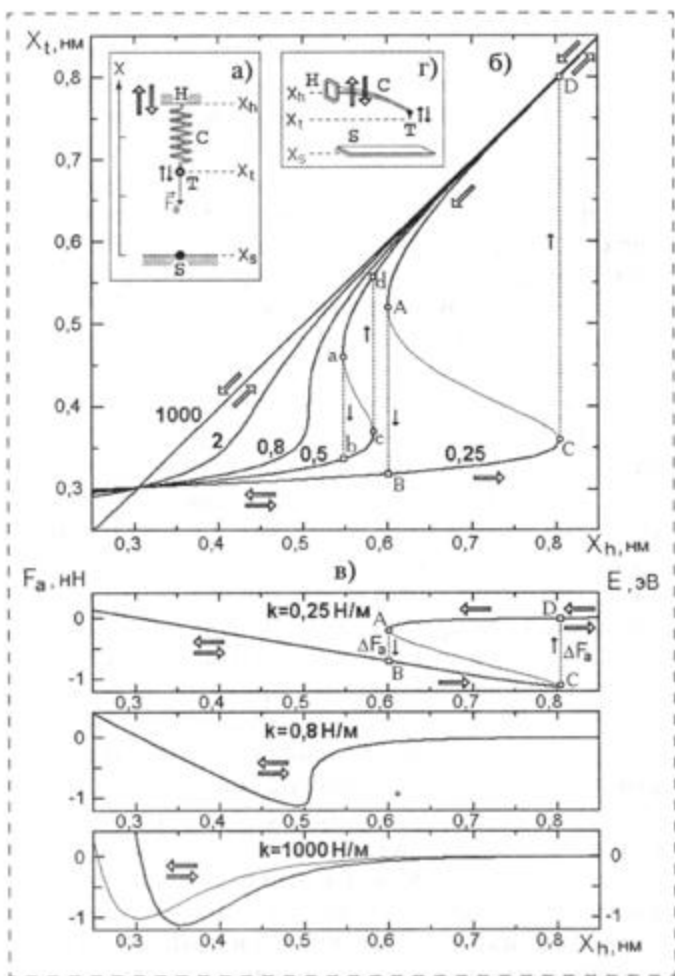


Рис. 1. Модель № 1 (а), соответствующая рис. 1, з, где  $S$  — поверхность;  $T$  — игла;  $C$  — пружина-кантилевер и  $H$  — ее держатель; зависимости координаты иглы  $X_t$  от координаты держателя  $X_h$  (б), где жирными линиями и незакрашенными точками (кружком — точки прыжков) показаны устойчивые состояния микросистемы, тонкими линиями — неустойчивые; устойчивая силовая (жирной линией), неустойчивая силовая и потенциальная кривые (тонкой линией) при сближении и удалении держателя для различных значений жесткости (в), где  $\Delta F_a$  — скачки силы адгезии в моменты прыжка к контакту или от контакта. Незакрашенные стрелки указывают направления движения держателя (вниз или влево — сближение, вверх или вправо — удаление), закрашенные — направления скачков иглы (вниз — "прыжок к контакту", вверх — "прыжок от контакта")

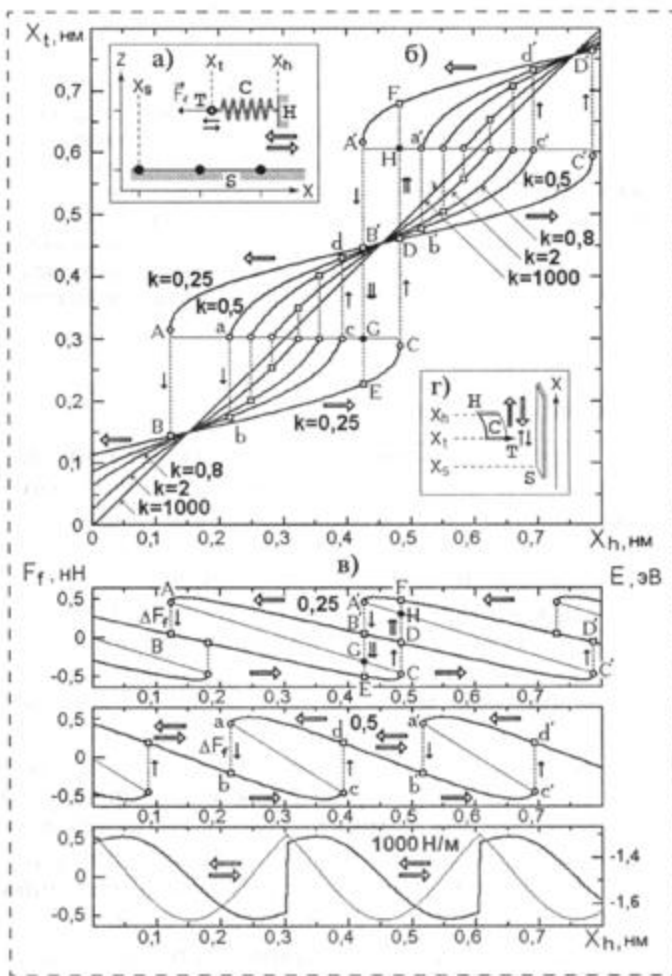


Рис. 2. Модель № 2 (а), соответствующая рис. 2, з, где  $S$  — поверхность;  $T$  — игла;  $C$  — пружина-кантилевер и  $H$  — ее держатель; зависимости координаты иглы  $X_t$  от жесткости  $k$  и координаты держателя  $X_h$  (б), где жирными линиями и незакрашенными точками (кружком — точки скольжений) показаны устойчивые состояния микросистемы, тонкими линиями и закрашенными точками — неустойчивые; устойчивая силовая (жирной линией), неустойчивая силовая и потенциальная кривые (тонкой линией) при горизонтальном движении держателя для различных значений жесткости (в), где  $\Delta F_f$  — скачки силы трения в моменты одиночных скольжений. Незакрашенные стрелки указывают направления движения держателя (влево — против оси  $X$ , вправо — вдоль оси  $X$ ), закрашенные одиночные и двоянные стрелки (вниз и вверх) указывают направления одиночных и двоянных скольжений иглы

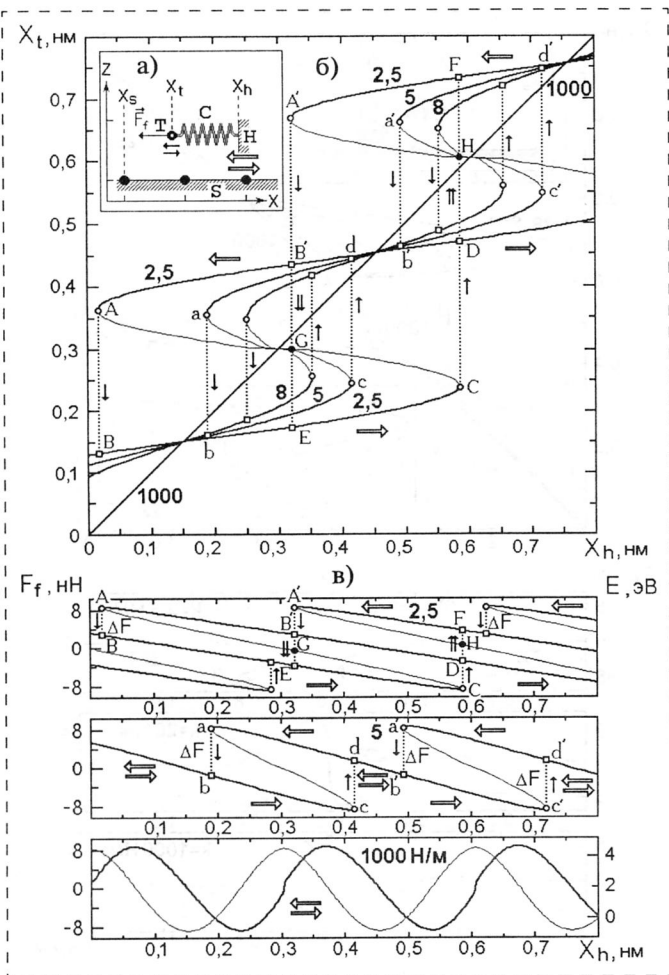


Рис. 3. Модель № 3 (обозначения такие же, как и на рис. 2)

ная энергия  $U_{tot}$  микросистемы содержит член взаимодействия игла-поверхность  $U(X_t - X_s) = U(X_t)$  и член, запасенный в пружине  $k(X_t - X_h)^2/2$ . Минимизируя  $U_{tot}$  по внутреннему параметру микросистемы, легко получить уравнения проекций поверхности равновесия на плоскость  $(X_t, X_h)$ :

$$\partial U_{tot}(X_t, X_h, k)/\partial X_t = \partial U(X_t)/\partial X_t + k(X_t - X_h) = 0. \quad (1)$$

Решения уравнения (1) — это кривые  $X_t(X_h)$ . Можно получить также кривые  $F(X_h)$  из кривых  $F(X_t)$  и  $X_t(X_h)$ . Скачки силы  $\Delta F$  и координаты иглы  $\Delta X$  в моменты скачков могут быть точно рассчитаны из зависимостей  $F(X_h)$  и  $X_t(X_h)$ , как и в реальном эксперименте.

Проследим за состоянием машин катастроф различных конструкций при движении держателя с различными фиксированными жесткостями. Пружина будет растягиваться так, чтобы минимизировать (по меньшей мере локально)  $U_{tot}$ . Такое движение будет соответствовать движению по поверхности равновесия при одном "замороженном" управляющем параметре — жесткости. В точках сравнения

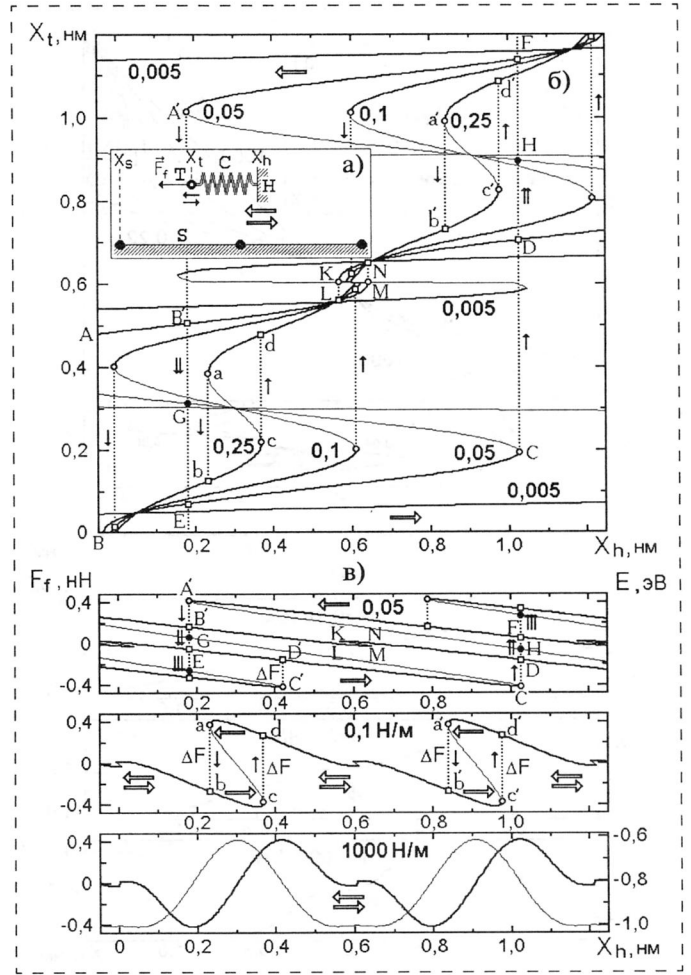


Рис. 4. Модель № 4 (обозначения такие же, как и на рис. 2)

градиента адгезионных (фрикционных) сил и жесткости возникает катастрофа: игла скачком прыгает в новое положение равновесия. Рассмотрим более подробно, каким образом это происходит в каждой из различных моделей микросистемы при изменении управляющих параметров.

### Результаты

Модель № 1 (см. рис. 1, а) соответствует сближению и удалению держателя иглы кантилевера и поверхности. Расположим микросистему с  $k = 0,25$  Н/м в точке D (рис. 1, б) и будем сближать держатель с поверхностью. Катастрофа "прилипания" возникает тогда, когда микросистема достигает точки A. Равновесие нарушается, и игла из точки A прыгает к контакту в точку B. Теперь будем удалять держатель от поверхности. Катастрофа "отлипания" возникает в точке C. Равновесие снова нарушается, игла из точки C прыгает от контакта в исходную точку D, замыкая гистерезисный цикл нагружения—разгрузки. Для микросистем с  $k > 0,8$  Н/м гистерезиса нет, а при  $k > 1000$  Н/м функции  $X_t(X_h)$  становятся близкими к линейным с асимптотой  $X_t = X_h$ .



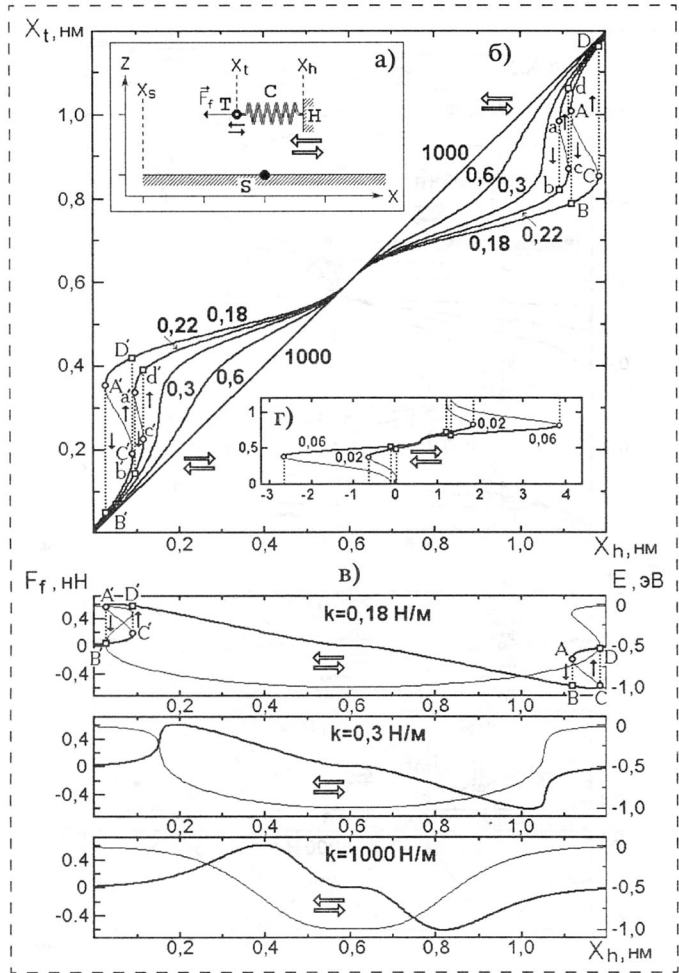


Рис. 5. Модель № 5 (обозначения такие же, как и на рис. 2)

Модель № 2 (см. рис. 2, а) соответствует циклу сканирования над атомной цепочкой периода  $A \approx 0,3$  нм на высоте  $h = A \approx 0,3$  нм. Расположим микросистему с  $k = 0,25$  Н/м в точке  $D'$  и будем двигать держатель против оси  $X$  (см. рис. 2, б). Катастрофа возникает тогда, когда микросистема попадает в точку  $A'$ . Равновесие нарушается, происходит скольжение, при котором игла из точки  $A'$  перепрыгивает в новое положение равновесия — в точку  $B'$  или в точку  $E$ . В последнем случае происходит двойное скольжение и перескок на другую устойчивую кривую (см. рис. 2, в). По достижении системой точки  $A$  равновесие системы снова нарушается, происходит скольжение, при котором игла из точки  $A$  перепрыгивает в новое положение равновесия — в точку  $B$ . Если в точке  $A'$  произошло двойное скольжение, микросистема из точки  $E$  в точку  $B$  переходит без скачков.

Изменим направление движения держателя. Теперь равновесие нарушается тогда, когда микросистема из точки  $B$  попадает в точку  $C$ . Так же, как и в предыдущем случае, может произойти либо одинарное (в точку  $D$ ), либо двойное (в точку  $F$ )

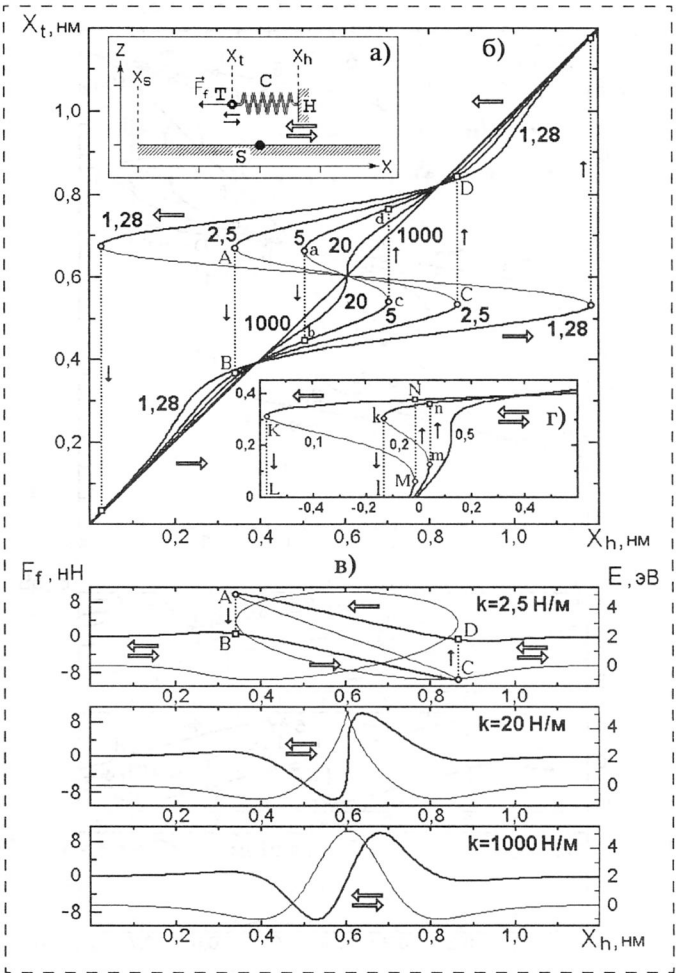


Рис. 6. Модель № 6 (обозначения такие же, как и на рис. 2)

скольжения. По достижении микросистемой точки  $C'$  равновесие снова нарушается, и игла перепрыгивает в точку  $D'$ . Если в точке  $C$  произошло двойное скольжение, то микросистема переходит в точку  $D'$  без скачков. Таким образом, в одном цикле сканирования держателя могут возникать гистерезисные петли одинарных скольжений, например  $D-A-B-C-D$ , двойных скольжений  $A'-E-C-F-A'$  или более сложные, например, чередования одинарных и двойных  $F-A'-B'-A-B-C-F$ . При сканировании микросистем с  $k > 0,3$  Н/м возможны петли только одинарных скольжений, например  $a-b-c-d$  и  $a'-b'-c'-d'$ , а при  $k > 20$  Н/м гистерезиса нет. Скачок силы  $\Delta F$  в моменты одинарных скольжений для больших жесткостей больше (рис. 2, в), в то время как сам скачок иглы  $\Delta X$  меньше (рис. 2, б).

Модель № 3 (см. рис. 3, а) соответствует горизонтальному циклу сканирования иглы кантилевера над атомной цепочкой периода  $T = A \approx 0,3$  нм на высоте  $h = 0,7A \approx 0,2$  нм. Расположим микросистему с  $k = 2,5$  Н/м в точке  $F$  и будем двигать держатель против оси  $X$ , а затем вдоль оси  $X$  (см.



рис. 3, б). Микросистема поведет себя таким же образом, как и в случае, подробно рассмотренном выше: возникнут петли либо одиночных скольжений  $F-A'-B'-A-B-C-D$ , либо двойных  $F-A'-E-C-F$ , либо их комбинация  $F-A'-B'-A-B-C-F$ . По сравнению с моделью № 2 требуются жесткости на порядок большие, чтобы скачки  $\Delta X$  были близкими. Скачки  $\Delta F$  при этом больше на порядок (см. рис. 3, в).

Модель № 4 (см. рис. 4, а) соответствует горизонтальному циклу сканирования над атомной цепочкой периода  $T = 2A \approx 0,6$  нм на высоте  $h = A \approx 0,3$  нм. Расположим микросистему с  $k = 0,05$  Н/м в точке  $F$  и будем двигать держатель против оси  $X$ , а затем вдоль оси  $X$  (см. рис. 3, б). Микросистема ведет следующим образом: возникают петли либо одиночных скольжений  $F-A'-B'-A-B-C-D$ , либо двойных  $F-A'-E-C-F$ , либо тройных, либо их комбинация (см. рис. 4, б). По сравнению с моделью № 2 значения  $\Delta X$  и  $\Delta F$  для тех же значений жесткостей сенсора больше. Отличительной особенностью данной модели является то, что скачки иглы происходят не над атомами цепочки, а в промежутках между ними. Скачки над атомами, например  $K-L$  или  $M-N$ , менее выражены.

Модель № 5 (см. рис. 5, а) соответствует горизонтальному циклу сканирования над атомом на высоте  $h = A \approx 0,3$  нм. Расположим микросистему с  $k = 0,18$  Н/м в точке  $D$  и будем двигать держатель против оси  $X$  (см. рис. 5, б). Катастрофа возникает тогда, когда микросистема попадает в точку  $A$ . Равновесие нарушается, происходит скольжение, при котором игла из точки  $A$  перепрыгивает в новое положение равновесия — в точку  $B$ . В дальнейшем катастрофа возникнет уже тогда, когда держатель пройдет над атомом поверхности, а именно в точке  $A'$ . Равновесие снова нарушается, происходит скольжение, при котором игла из точки  $A'$  перепрыгивает в новое положение равновесия — в точку  $B'$ . При обращении движения катастрофы возникают по достижению микросистемой точек  $C'$  и  $C$ , в которых игла скользит в точки  $D'$  и  $D$ . Таким образом, в цикле сканирования над атомом возникают две гистерезисные петли. Для меньших жесткостей их площадь больше (см. рис. 5, в). При  $k > 0,3$  Н/м гистерезиса нет.

Модель № 6 (см. рис. 6, а) соответствует горизонтальному циклу сканирования над атомом на высоте  $h = 0,7A \approx 0,2$  нм. Несмотря на то, что данная модель отличается от модели № 5 только высотой сканирования, поведение микросистемы существенно отличается. Это происходит вследствие особенности распределения потенциала — один минимум для модели № 5 (см. рис. 5, в) и два минимума для модели № 6 (см. рис. 6, в). Расположим микросистему с  $k = 2,5$  Н/м в точке  $D$  и будем двигать держатель против оси  $X$  (см. рис. 6, б). Катастрофа возникает тогда, когда микросистема по-

падает в точку  $A$ . Равновесие нарушается, происходит скольжение, при котором игла из точки  $A$  перепрыгивает над атомом в новое положение равновесия — в точку  $B$ . При обращении движения держателя скачок происходит по достижении микросистемой точки  $C$ , в которой игла скользит в исходную точку  $D$ . Только при жесткостях  $k > 20$  Н/м гистерезиса нет. При жесткостях  $k < 0,5$  Н/м появляется возможность новых скачков, например,  $K-L$  или  $M-N$  (см. рис. 6, в).

## Выводы

Общие закономерности для всех моделей следующие. Значения возможных скачков и площадь циклов гистерезиса как на кривых положения иглы от положения держателя, так и на силовых кривых для меньших жесткостей больше (циклы  $A-B-C-D$  по сравнению с циклами  $a-b-c-d$ ). Это происходит благодаря тому, что при уменьшении жесткости оба конца всех устойчивых ветвей на кривых "вытягиваются" вдоль  $X_h$  в разных направлениях. Из-за такого "вытягивания" для меньших значений жесткостей длина промежутка положений держателя без скачков больше. Другими словами, игла "прилипает" к определенному участку поверхности и "скользит" только при отклонениях держателя, больших, чем длина устойчивой ветви.

Если микросистема с очень малой жесткостью допускает двойные (многократные) скачки, то в цикле сканирования игла может и не вернуться в исходное состояние. Условием возвращения в исходное состояние в этом случае является реализация двухкратного (многократного) скачка (см. рис. 2—4). При очень больших значениях жесткости пружина-кантилевер не растягивается, поэтому гистерезиса нет, а сила адгезии или трения становится консервативной.

Если скачки возможны, то они могут возникать как при изменении положения держателя  $X_h$  при  $k = \text{const}$ , так и при изменении жесткости  $k$  при  $X_h = \text{const}$ . Потенциальная энергия микросистемы в этих случаях в зависимости от значений управляющих параметров может иметь один или несколько минимумов. Скачок происходит при тех значениях управляющих параметров, для которых локальный минимум исчезает, слившись с локальным максимумом. Таким образом, иглу можно очень просто перемещать в различные положения, например, только изменяя жесткость кантилевера и не двигая держатель.

Сразу после катастрофы игла будет колебаться около нового положения равновесия, в которое попадет, до тех пор, пока эти колебания не затухнут. Чтобы узнать, на какую именно ветвь попадет игла (если устойчивых ветвей несколько), нужно решить уравнения движения иглы в изменяющемся силовом поле поверхности. Например, как видно на рис. 2—4 игла может попасть либо в точку  $B'$  либо в

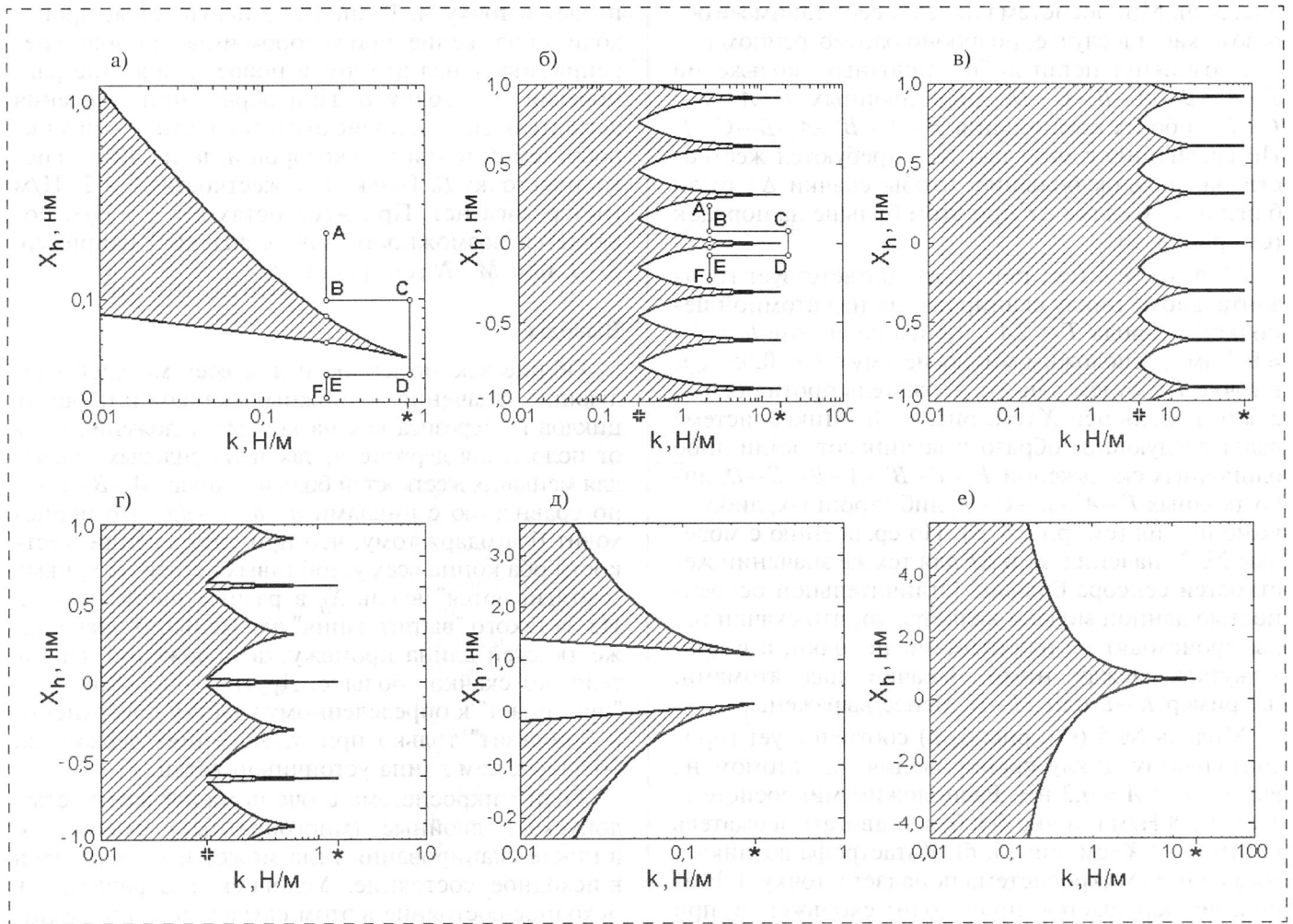


Рис. 7. Проекция поверхностей равновесия машин катастроф  $X_i(k, X_h)$  на плоскость управляющих параметров  $(k, X_h)$  для моделей № 1 — № 6 (а–е) — линии складок и точки сборок, их соединяющие. В заштрихованную область проецируются как минимум три точки поверхности равновесия (как минимум одна из них неустойчивая), а в незаштрихованную — только одна устойчивая. Звездочкой отмечены критические точки

точку *E*. Интересно, что игла может попасть и на неустойчивую ветвь, например в точку *G*. Однако вследствие шумов и вибраций, которые присутствуют в любом приборе, микросистема "сбрасывается" из неустойчивых точек, даже если туда случайно попадет.

Актуальным является нахождение режима движения без скачков иглы. Для этого рассмотрим поверхности управляющих параметров  $(k, X_h)$ . Спроецируем гладкие поверхности равновесия на эти плоскости вдоль оси внутреннего параметра  $X_i$ . Такое проектирование имеет складки и сборки. Проекции точек складок представляют собой кривые катастроф — линии одиночных "прилипаний" и "отлипаний" или "скольжений". Эти кривые делят плоскости управляющих параметров на две части (рис. 7). Точки заштрихованной части имеют как минимум три прообраза, один из которых — проекция неустойчивой ветви, точки незаштрихован-

ной — лишь по одному, точки кривой по две. При пересечении кривой катастроф из заштрихованной части в незаштрихованную два прообраза (из трех) сливаются, а затем исчезают (в этом месте особенность — складка). При подходе к острям сливаются все три прообраза (в этом месте особенность — сборка). Пользуясь этими рисунками, можно переходить из одного места поверхности равновесия на другое без скачков, а именно путем передвижения по какому-либо пути в обход точек сборки. Например, при приближении к линии катастроф повысить значение жесткости, обойти точку сборки справа и снова понизить значение жесткости (см. кривые *ABCD* на рис. 7, а и б).

Другой оригинальный режим сканирования или сближения держателя заключается в контроле параметра  $\Psi = \text{grad}[X_i(X_h)]$ . Значения  $\Psi = 0$  соответствуют кривой катастроф,  $\Psi < 0$  — заштрихованной, а  $\Psi > 0$  — незаштрихованной области на

плоскости управляющих параметров. Если поддерживать значение  $\Psi$  всегда большим нуля, то это предотвратит возможность пересечения кривой катастроф. Суть режима в том, что в моменты, когда значение параметра  $\Psi$  приближается к нулю, цепь обратной связи должна повышать значение жесткости кантилевера. В моменты, когда значение параметра  $\Psi$  удаляется от нуля, цепь обратной связи может быть отключена.

Можно сделать вывод, что для всех моделей существуют критические значения жесткостей  $k^*$  (отмеченные звездочками), при уменьшении которых появляется возможность катастроф. Значения  $k^*$  могут варьироваться в широких пределах:

Номер модели	$k$ , Н/м
1.....	0,8
2.....	15
3.....	80
4.....	1,3
5.....	0,3
6.....	20

Кроме того, для моделей № 2 — № 4 существуют особые значения  $k^+$  (отмеченные крестиками), при уменьшении которых появляется возможность двойных скольжений. Таким образом, в общем случае ось жесткости  $k$  удобно разделить на три промежутка:

- $(-\infty; k^+)$  с возможностью многократных скольжений;
- $(k^+; k^*)$  с возможностью только одиночных скольжений;
- $(k^*; +\infty)$ , промежутков без скачков.

\*\*\*

Несмотря на кажущуюся простоту, рассмотренные модели качественно правильно описывают поведение иглы кантилевера и ясно раскрывают причины явлений прыжка к контакту и прилипания-скольжения. Как показывают результаты данной работы, практически любая конструкция механической части зондового микроскопа в рабочем состоянии представляет собой машину катастроф (за исключением конструкций со сверхвысокими значениями жесткостей сенсоров). Обнаруженные за-

кономерности возникновения катастроф могут оказаться полезными как при анализе циклов сближения-удаления и сканирования, так и для решения более сложной задачи — прогнозирования состояния и положения иглы.

#### Список литературы

1. **Binning G., Quate C. F., Gerber Ch.** Atomic force microscope // *Phys. Rev. Lett.* 1986. Vol. 56. P. 930—933.
2. **Mate C. M., McClelland G. M., Erlandsson R., Chiang S.** Atomic-Scale Friction of a Tungsten Tip on a Graphite Surface // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. P. 1942—1945.
3. **Kaneko R., Nonako K., Yasuda K.** Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy for microtribology // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1988. V. 6. P. 291—292.
4. **Meyer E., Heinzlmann H., Grutter P., Jung Th., Hidber H.-R., Rudin H., Guntherodt H.-J.** Atomic force microscopy for the study of tribology and adhesion // *Thin Solid Films.* 1989. V. 181. P. 527—544.
5. **Моисеев Ю. Н., Мостепаненко В. М., Панов В. И., Соколов И. Ю.** Спектроскопия межатомных взаимодействий методом атомно-силовой микроскопии // *Письма в ЖТФ.* 1989. Т. 15, № 20. С. 5—11.
6. **Уикрамсингх Х. К.** Растровые микроскопы с зондами-остриями // *В мире науки.* 1989. № 12. С. 62—71.
7. **Володин А. П.** Новое в сканирующей микроскопии (обзор материалов международной конференции ЗТМ'97) // *ПТЭ.* 1998. № 6. С. 3—42.
8. **Бухараев А. А., Овчинников Д. В., Бухараева А. А.** Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии // *Заводская лаборатория.* 1997. № 5. С. 10—27.
9. **Гоголинский К. В., Решетов В. Н.** Применение сканирующих зондовых микроскопов для анализа с субмикронным и нанометровым разрешением структуры и распределения механических свойств материалов (обзор) // *Заводская лаборатория.* 1998. № 6. С. 30—43.
10. **Быков В. А.** Микромеханика для сканирующей зондовой микроскопии и нанотехнологии // *Микросистемная техника.* 2000. № 1. С. 21—33.
11. **Дедков Г. В.** Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели // *УФН.* 2000. Т. 170, № 6. С. 585—618.
12. **Покровский А. В.** О проблеме неустойчивого движения иглы кантилевера атомно-силового микроскопа // *Поверхность.* 2001. № 2. С. 105—112.
13. **Арнольд В. И.** Теория катастроф. М.: Наука, 1990. 128 с.
14. **Покровский А. В.** Контакт иглы кантилевера с поверхностью как машина катастроф // *Письма в ЖТФ.* 2000. Т. 26, № 21. С. 67—75.
15. **Cappella V., Dietler G.** Force-distance curves by atomic force microscopy // *Surface Science Reports.* 1999. V. 34. P. 1—104.
16. **Tomlinson G. A.** A molecular theory of friction // *Phil. Mag.* 1929. V. 7. P. 905—939.
17. **Torrens I. M.** Handbook of interatomic potentials — Harwell: Technical report, 1981. 282 p.



УДК 543.253

**Х. З. Брайнина**, д-р хим. наук, **Н. Ю. Стожко**, канд. хим. наук,  
**Н. А. Малахова**, **А. В. Иванова**,  
Уральский государственный экономический университет,  
НПВП "ИВА", г. Екатеринбург

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ON-SITE АНАЛИЗА

*Рассмотрены возможности метода инверсионной вольтамперометрии в on-site анализе. Основное внимание уделено новым типам вольтамперометрических сенсоров. Показаны их преимущества перед традиционными электродами. Приведены примеры использования новых типов вольтамперометрических сенсоров в портативных датчиках и проточных автоматических устройствах.*

Антропогенное загрязнение окружающей среды приводит к серьезным изменениям состава биосферы и является одной из причин генетических отклонений у живых организмов. В число приоритетных загрязнителей биосферы включена большая группа металлов-ксенобиотиков: ртуть, кадмий, медь, свинец, цинк, никель, хром, мышьяк, предельно допустимые концентрации которых в объектах окружающей среды составляют  $10^{-8}$ – $10^{-5}$  г/л. Получение достоверной информации о содержании этих элементов в почвах, в водном и воздушном бассейнах, о ежедневных и аварийных сбросах промышленных предприятий возможно лишь при использовании высокочувствительных методов анализа и современных измерительных устройств. Включение этих методов в систему мониторинга окружающей среды позволяет не только правильно отразить ее реальное состояние, но и осуществлять прогнозирование кризисных ситуаций.

Тенденцией последних лет в области анализа объектов окружающей среды является переход от лабораторного анализа, удаленного от анализируемого объекта, к on-site анализу, максимально приближенному к тому месту, где находится объект исследования. Благодаря on-site анализу становится возможным исключить из алгоритма выполнения анализа стадии консервирования, хранения,

а в некоторых случаях — и пробоподготовки, что существенно повышает точность проводимых определений. Существуют два подхода к решению проблемы on-site анализа:

- непрерывный автоматический анализ с помощью систем, функционирующих без оператора в течение какого-то времени и способных передавать данные в компьютерные сети (это так называемые on-line системы);
- анализ с помощью портативных приборов, реализованных в автомобильном или "носимом" (in case) вариантах.

Реализовать эти подходы можно на основе достаточно простых и доступных электрохимических методов анализа, в частности, метода инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Метод ИВ основан на концентрировании определяемого элемента на поверхности электрода в течение заданного интервала времени при определенном потенциале. В результате анодной или катодной поляризации электрода образующийся на электроде концентрат подвергается электрохимическому превращению и при этом регистрируется ток окисления или восстановления определяемого элемента. Область потенциалов, в которой наблюдается ток окисления или восстановления, является характерной величиной для данного элемента.

К достоинствам метода ИВ следует отнести:

- высокую чувствительность и селективность;
- низкие пределы обнаружения;
- широкий круг определяемых веществ и анализируемых объектов;
- возможность сочетания с другими методами;
- относительную простоту и низкую стоимость аппаратуры.

Известно, что чувствительным элементом в любой электрохимической измерительной системе, ответственным за получение аналитического сигнала, является электрод (сенсор). Поэтому направление работ, связанное с исследованиями электропроводных материалов, разработкой разнообразных типов и конструкций сенсоров, всегда было приоритетным в методе ИВ.

Долгое время развитие метода ИВ было связано с использованием металлических электродов, главным образом ртутных. Существенные недостатки ртутных электродов (токсичность ртути, неудобство работы с жидким виспящим электродом, ограниченная область потенциалов для анодных реакций) стимулировали исследования, направленные на разработку электродов из графитовых и других электродных материалов. Было предложено, в частности, использовать для определения тяжелых металлов электроды, изготовленные из графита, пропитанного в вакууме смесью эпоксидной смолы и отвердителя [1]. Для определения концентрации ионов амальгамообразующих металлов на электроды осаждали ртуть предварительно или в режиме in situ. В последнем случае определяемые ионы и ионы ртути одновременно восстанавливаются на поверхности электрода. Впервые режим in situ был предложен Х. З. Брайниной и Е. М. Ройзенблатом [2], а затем Т. Флоренсом [3]. Графитовые электроды с осажженной в режиме in situ ртутью получили название ртутно-графитовых (РГЭ) [4, 5].

Создание РГЭ стало одним из самых больших достижений в инверсионных методах электроанализа. РГЭ сочетал преимущества твердого и ртутного электродов: он имел широкий рабочий интервал потенциалов и достаточно воспроизводимую поверхность; на нем, как правило, не проявлялись интерметаллические взаимодействия; он также был менее чувствителен к влиянию ПАВ, чем твердые или ртутные электроды. Однако при использовании твердых электродов возникает ряд проблем, связанных с необходимостью утилизации отработанных растворов, содержащих достаточно большие концентрации ионов ртути(II), а также с необходимостью тщательной механической подготовки и регенерации поверхности РГЭ в процессе эксплуатации для обеспечения необходимых метрологических параметров химического анализа.

С 1990 г. в НПВП "ИВА" (г. Екатеринбург) были начаты исследования, направленные на разработку твердофазных сенсоров, которые позволили бы полностью исключить процедуру механической обработки поверхности электродов и обеспечили бы проведение анализа в непрерывном, автоматическом режимах.

На рис. 1 (см. четвертую сторону обложки) приведены различные типы разработанных в НПВП "ИВА" сенсоров: импрегнированный графитовый электрод, толсто пленочный графитовый электрод (ТПГЭ), миниатюрный четырехэлектродный датчик (МЧД).

Толсто пленочный графитовый электрод изготавливали на основе технологии "трафаретной печати" путем нанесения на полимерную подложку по заданному рисунку электропроводных паст или чернил, содержащих частицы графита. Выбор подложки и состава электропроводных паст или чернил оказался существенным при разработке толсто пленочного графитового электрода.

Варьирование молекулярной матрицей ТПГЭ и составом его

поверхности привело к созданию так называемых *химически модифицированных электрохимических сенсоров*. С помощью модифицирования поверхности ТПГЭ удалось существенно улучшить потребительские качества электродов и расширить их возможности. Исследованиям и разработке разнообразных видов модифицированных ТПГЭ посвящены публикации [6–17]. Модифицирование поверхности толсто пленочных электродов открыло новую эру в инверсионной вольтамперометрии, избавив экспериментатора от необходимости прибегать к трудоемкой операции обновления поверхности. Различные способы модифицирования как *in situ*, так и предварительно, обеспечивают широкие возможности ТПГЭ в *on-site* и традиционном лабораторных анализах. Компактные и простые в конструкции, модифицированные ТПГЭ стали основным элементом портативных приборов и проточных систем.

На рис. 2 показаны различные способы модифицирования толсто пленочных графитовых электродов. Способ модифицирования поверхности ТПГЭ ионами Hg(II) в режиме *in situ* нашел применение при определении амальгамообразующих металлов (Cu, Pb, Cd, Zn, Sn) [6–8]. Принимая во внимание хорошо выраженные адсорбционные свойства ТПГЭ, стало возможным модифициро-

вать их поверхность в режиме *in situ* адсорбирующимися органическими реагентами, селективными к определяемым ионам, например, Ni, Cr, W, Mo, Se, Mn [9–11].

Перспективными и удобными для применения в полевых условиях, на наш взгляд, являются ТПГЭ, модифицированные предварительно [11–18]. Предварительное модифицирование позволяет сократить до минимума число реактивов, необходимых для проведения *on-site* анализа, и сделать анализ более простым и удобным. В этом случае модификатор помещается не в анализируемый раствор, а наносится на поверхность или в объем электрода задолго до проведения анализа. Предварительное модифицирование может проводиться с использованием растворимых и нерастворимых соединений. В случае модифицирования поверхности растворимыми соединениями их закрепление на электроде осуществляли с помощью электропроводящих полимеров. Было предложено вводить в пленку катионообменного полимера-нафиона растворимые соли ртути [11–13] для определения катионов амальгамообразующих металлов или растворимые соли золота [17] для определения катионов ртути. К числу недостатков электродов, модифицированных рас-



Рис. 2. Различные способы модифицирования толсто пленочных графитовых электродов

творимыми соединениями, следует отметить:

- частичное вымывание растворимого соединения из полимерной пленки, что может приводить к загрязнению раствора токсичными ионами ртути и связанной с этим необходимостью утилизации отработанного раствора;
- электроды, модифицированные растворимыми соединениями, имеют достаточно малый срок хранения. Электроды, модифицированные растворимыми соединениями золота в полимерной пленке нафiona, через несколько дней хранения изменяют свои эксплуатационные характеристики из-за процесса гидролиза, протекающего с достаточно большой скоростью в полимерном покрытии [17].

Особенностью электродов, модифицированных малорастворимыми соединениями, является достаточно высокая стабильность во времени их физических и электрохимических свойств. Срок хранения таких электродов составляет от нескольких месяцев до 1—3 лет. Электроды, модифицированные нерастворимыми соединениями ртути [11—16], экологически более безопасны по сравнению с электродами, модифицированными растворимыми соединениями ртути. Подтверждением тому являются данные, приведенные в табл. 1. Из таблицы видно, что использование электрода, предварительно модифицированного нерастворимыми соединениями ртути, уменьшает содержание ионов ртути (II) в отработанных растворах в 10 раз по

сравнению с электродом, предварительно модифицированным растворимыми соединениями ртути, и в 1000 раз по сравнению с *in situ* модифицированным электродом. Использование так называемых безртутных электродов, модифицированных малорастворимыми соединениями золота, позволило полностью исключить из процесса анализа даже следы ионов ртути, а также создать дешевый и надежный электрод для определения ртути, мышьяка, меди, селена. Подготовка к анализу электродов, модифицированных нерастворимыми соединениями ртути или золота, заключается в электрохимическом восстановлении слоя модификатора по определенному алгоритму [11, 18]. Подготовленный к анализу электрод надолго сохраняет свою работоспособность и может обеспечить выполнение 50—200 элементоопределений без дополнительных приемов механической очистки поверхности.

На основе толстопленочных графитовых электродов разработан миниатюрный четырехэлектродный датчик (рис. 3, см. четвертую сторону обложки), состоящий из углеродсодержащих рабочего и вспомогательного электродов, электрода для пробоподготовки, а также Ag/AgCl электрода сравнения, нанесенных по screen-printed технологии на полимерную непроводящую подложку [19—21]. Оригинальная конструкция четырехэлектродного датчика позволила совместить в пространстве электрохимическую пробоподготовку и ИВ-определение. Электрохимическая пробоподготовка заключается в разрушении

органических веществ путем электрохимического и химического окисления генерированными сильными окислителями такими, как атомарный хлор, хлорноватистая кислота и др. Измерительная ячейка имеет объем 0,2—0,4 мл. Она может быть успешно использована в анализе тех объектов, объем которых должен быть минимизирован, например, в анализе биологических жидкостей (крови, плазмы, желчи и т. д.).

Одной из ограничительных особенностей использования твердых электродов в проточном долговременном анализе является отравление поверхности электрода в результате образования интерметаллических, малорастворимых неорганических и органических соединений, адсорбции ПАВ и т. д. Ряд попыток, направленных на увеличение продолжительности "жизни" твердого электрода (срезание поверхностного слоя, полировка, обновление ртутного покрытия путем растворения отработанного слоя и нанесения нового), не дали желаемого результата. Эти методы либо громоздки и неудобны, в частности, для использования в проточных системах, либо дают лишь временный, недостаточно стабильный эффект.

Для решения этой проблемы нами предложен *долгоживущий электрод* (ДЖЭ) с заменяемой поверхностью [22—24]. Его отличительной особенностью является то, что собственно сенсором служит гибкий электропроводный материал, рабочая часть которого замещается новой по мере необходимости. Такие электроды могут использоваться как в обычном лабораторном анализе, так и в проточных системах для дистанционного мониторинга. На рис. 4 (см. четвертую сторону обложки) приведена фотография автоматической системы для проточно-дискретного вольтамперометрического анализа природных и сточных вод на содержание следов тяжелых металлов.

Таблица 1

Содержание ионов ртути(II) в отработанных после анализа растворах при использовании разных типов модифицированных ТПЭ

Способ модифицирования электрода	Модификатор	Концентрация Hg(II), г/л
In situ	Растворимые соединения ртути	$2 \cdot 10^{-2}$
Предварительно	Растворимые соединения ртути	$2 \cdot 10^{-4}$
Предварительно	Нерастворимые соединения ртути	$2 \cdot 10^{-5}$
Предварительно	Нерастворимые соединения золота	0
In situ	Органические реагенты	0



Долгоживущий электрод может быть реализован как в виде модифицированного *in situ*, так и предварительно. Он может быть использован для определения ионов меди, свинца, кадмия, цинка, никеля, хрома и др. Разработанная конструкция проточно-дискректной ячейки для долгоживущего электрода обеспечивает выполнение стадии электрохимического

разложения анализируемого объекта и стадии ИВ-определения [24]. Число анализов, которое можно провести без замены картриджа, определяется лишь длиной ленты, на которую нанесены электроды.

Разработанные вольтамперометрические сенсоры были использованы в анализе природных, питьевых и сточных вод. В

табл. 2 приведены результаты определения концентрации ионов некоторых металлов в модельных и реальных объектах с использованием различных типов модифицированных сенсоров и различных видов предварительной пробоподготовки. Отсутствие значимой систематической погрешности разработанных методик анализа природных, сточных и питьевых

Таблица 2

Результаты определения содержания Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), As(III) методом ИВ без предварительной пробоподготовки (ПП), после электрохимической пробоподготовки (ЭХПП) и после ультрафиолетового облучения проб (УФО)

Элемент	Объект анализа	Способ модифицирования поверхности электрода	Электрод	Найденная концентрация, мкг/л		
				Без ПП	ЭХПП в течение 5 мин	УФО в течение 2 ч*
Cu(II)	Модельный раствор + 5 мкг/л Cu(II) Модельный раствор + 5 мкг/л Cu(II) Р. Исеть Исетский пруд Хоз. быт. стоки Р. Пышма	Предварительно, неорганическими соединениями Hg	ДЖЭ	5,2 ± 3,3	5,1 ± 0,3	5,0 ± 0,5
			МЧД	6,0 ± 0,1	4,9 ± 0,3	5,0 ± 0,2
			МЧД	7,8 ± 1,0	12,7 ± 2,7	11,5 ± 0,7
			МЧД	1,7 ± 0,2	3,0 ± 0,1	2,8 ± 0,1
			МЧД	2,0 ± 0,2	3,0 ± 0,2	2,6 ± 0,2
			ДЖЭ	2,4 ± 0,2	3,0 ± 0,3	2,9 ± 0,2
Pb(II)	Модельный раствор + 3 мкг/л Pb(II) Модельный раствор + 5 мкг/л Pb(II) Р. Исеть Исетский пруд Хоз. быт. стоки Р. Пышма	То же	ДЖЭ	2,2 ± 0,4	3,0 ± 0,2	3,1 ± 0,3
			МЧД	5,8 ± 0,2	5,1 ± 0,1	5,1 ± 0,1
			МЧД	2,7 ± 0,8	3,8 ± 0,4	3,2 ± 0,1
			МЧД	1,4 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,0 ± 0,1
			МЧД	3,4 ± 0,2	3,0 ± 0,2	2,6 ± 0,2
			ДЖЭ	0,24 ± 0,18	0,9 ± 0,1	0,95 ± 0,12
Cd(II)	Модельный раствор + 2 мкг/л Cd(II) Модельный раствор + 5 мкг/л Cd(II) Р. Исеть Исетский пруд Волчихинское водохранилище	"	ДЖЭ	0,8 ± 0,2	1,9 ± 0,2	2,0 ± 0,2
			МЧД	3,4 ± 0,2	4,7 ± 0,1	5,1 ± 0,1
			МЧД	Не обнаружено	0,33 ± 0,03	0,37 ± 0,05
			МЧД	0,30 ± 0,15	0,20 ± 0,10	0,15 ± 0,05
			ДЖЭ	0,27 ± 0,20	0,45 ± 0,10	0,55 ± 0,10
Zn(II)	Модельный раствор + 40 мкг/л Zn(II) Р. Исеть	"	ДЖЭ	43,5 ± 19,7	40,1 ± 2,7	40,3 ± 2,6
			ДЖЭ	27,6 ± 1,9	38,8 ± 1,9	37,5 ± 1,5
Ni(II)	Модельный раствор + 10 мкг/л Ni(II) Водопроводная вода (г. Екатеринбург)	In situ диметилглиоксим	ДЖЭ	4,0 ± 2,3	10,1 ± 0,8	—
			ДЖЭ	3,6 ± 0,2	6,3 ± 0,4	7,0 ± 0,3
As(III)	Модельный раствор + 5 мкг/л As(III) Р. Тобол	Предварительно, неорганическими соединениями Au	ТПГЭ	2,7 ± 0,5	—	4,9 ± 0,6
			ТПГЭ	3,0 ± 0,5	—	7,1 ± 0,8
Hg(II)	Водопроводная вода (г. Екатеринбург) Водопроводная вода + 0,5 мкг/л (г. Екатеринбург) Р. Исеть Р. Исеть + 5 мкг/л	То же	ТПГЭ	0,17 ± 0,03	—	0,48 ± 0,03
				—	—	0,93 ± 0,10
				0,26 ± 0,09	—	5,59 ± 0,24
				—	—	10,49 ± 0,59

Состав модельного раствора (мг/л): 0,25 — тритона-100; 0,25 — полиэтиленгликоля; 0,05 — фенола; 0,5 — диэтиламина; 2,5 — глюкозы; 0,15 — мочевины; 2,5 — гуминовой кислоты; 5 — фульвокислоты; 250 — масляной кислоты; 15 — трипсина;

\* — анализ проводили после обработки ультрафиолетовым облучением с использованием "705 UV Digester" (Metrohm Ltd) и анализатора "ИВА-5" в стационарной трехэлектродной электрохимической ячейке с объемом раствора 10 мл.

вод с использованием модифицированных сенсоров было доказано с помощью метода введения—найденно (табл. 2) и сравнения с результатами, полученными независимыми методами анализа.

\*\*\*

Появление новых вольтамперометрических сенсоров — толстопленочных графитовых электродов и долгоживущих электродов с заменяемой поверхностью — позволило решить проблему, связанную с регенерацией поверхностного слоя электрода, исключить из анализа токсичную металлическую ртуть и ее растворимые соли, увеличить срок работы электродов без изменения их характеристик. Использование вольтамперометрических сенсоров в сочетании с возможностями современной электроники и вычислительной техники сделало возможным создание портативных приборов и проточных автоматических устройств, позволяющих проводить измерения на месте (on-site) в дискретном и непрерывном (on-line) режимах.

На наш взгляд, следующим этапом развития электроанализа является создание микродатчиков для мониторинга токсикантов в объектах окружающей среды и особенно в биологических жидкостях. Для плодотворного решения этой задачи весьма целесообразным было бы объединить знания и опыт специалистов в области микроэлектронной техники и методов электрохимического анализа.

Авторы благодарят МНТЦ за финансовую поддержку работы (Проект 342).

## Список литературы

1. Брайнина Х. З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М.: Химия, 1972. 192 с.
2. Ройзенблат Е. М., Брайнина Х. З. Электрорастворение смешанных металлических осадков с поверхности твердого индифферентного электрода // Электрохимия. 1969. Т. 5. № 4. С. 396—403.
3. Florence T. Anodic stripping voltammetry with glassy carbon electrode mercury-plated in situ // J. Electroanal. Chem. 1970. V. 27. P. 273—281.
4. Брайнина Х. З., Нейман Е. Я., Слепущкин В. В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988. 264 с.
5. Brainina Kh., Neuman E. Electroanalytical Stripping Methods. Wiley & Sons, USA, 1993. P. 198.
6. Brainina Kh. Sensors and sample preparation in stripping voltammetry // Analytica Chimica Acta. 1996. V. 305. P. 146—153.
7. Brainina Kh., Malakhova N., Ivanova A. Solid Carbon Containing Stripping Voltammetric Sensors // Nikolelis DP et al (eds) Biosensors for direct monitoring of environmental pollutants in field, Klumer Academic Publishers, Dordrecht. 1998. P. 255—269.
8. Brainina Kh., Schafer H., Ivanova A. and oth. Thick Film Modified Electrodes for Stripping Voltammetry // 6<sup>th</sup> European Conference on Electroanalysis, ESEAC'96, Durham. 1996.
9. Стенниа Л. Э., Брайнина Х. З., Сараева С. Ю. Твердофазные сенсоры в инверсионной адсорбционной вольтамперометрии никеля // Тез. докл. конф. "Экоаналитика-98", Краснодар. 1998. С. 103—104.
10. Малахова Н. А., Стожко Н. Ю., Сараева С. Ю. и др. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия с твердыми углеродсодержащими сенсорами // Тез. докл. VII Всероссийской конференции "Органические реагенты в аналитической химии", Саратов. 1999. 206 с.
11. Brainina Kh., Henze G., Stojko N. and oth. Thick film graphite electrodes in stripping voltammetry. Fresenius J. // Anal. Chem. 1999. V. 364. P. 285—295.
12. Brainina Kh., Henze G., Stojko N. and oth. Modified Solid Electrodes For Stripping voltammetry determination in tin. Frez. // Anal. Chem. 1997. V. 358. P. 670—676.
13. Brainina Kh., Ivanova A., Malakhova N. Disposable thick film modified graphite electrodes for stripping voltammetry // Analytica Chimica Acta. 1997. V. 349. P. 85—91.

14. Brainina Kh., Malakhova N., Stojko N. Stripping voltammetry in environmental and food analysis. Frez. J. // Anal. Chem. 2000. V. 368. P. 307—325.

15. Zakharchuk N., Saraeva S., Borisova N. and oth. Modified thick-film graphite electrodes: morphology and stripping voltammetry // Electroanalysis. 1999. N 9. P. 614—622.

16. Брайнина Х. З., Иванова А. В., Сараева С. Ю. и др. Способ изготовления модифицированного электрода для инверсионно-вольтамперометрического метода определения следов тяжелых и токсичных металлов. Патент на изобретение № 2124720. Приоритет от 18.02.97.

17. Stojko N., Brainina Kh., Faller C. and oth. Stripping voltammetric determination of mercury at modified solid electrodes. I. Development of the modified electrodes // Analytica Chimica Acta. 1999. V. 371. P. 145—153.

18. Faller C., Stojko N., Henze G. and oth. Stripping voltammetric determination of mercury at modified electrodes. II. Determination of mercury traces using PDC/Au(III) modified electrodes // Analytica Chimica Acta. 1999. V. 396. P. 195—202.

19. Brainina Kh., Kubysheva I., Saraeva S. New four-electrode sensor for water analysis // ELACH 4, Rostok, Germany. 1999. P. 66.

20. Брайнина Х. З., Куйбышева И. В., Сараева С. Ю. Новый четырехэлектродный сенсор для анализа воды методом инверсионной вольтамперометрии // Тез. докл. 5 Всероссийской конференции "ЭМА-99", Москва. 1999. С. 21—22.

21. Брайнина Х. З., Сараева С. Ю., Колядина Л. И. и др. Патент на изобретение № 2166752 "Электрохимический датчик". Приоритет от 07.09.1999.

22. Brainina Kh., Khanina R., Kobzev U. and oth. A Long-Living Computer-controlled Electrochemical Sensor for Emerging Techniques and Batch Analysis // EUROANALYSIS IX, Bologna, Italy. 1996. P. 96.

23. Brainina Kh., Ivanova A., Kolyadina L. Long-lived Sensors for Stripping Voltammetry // ESEAC'98, Coimbra, Portugal. 1998. P. 0—10.

24. Brainina Kh., Sokolov S., Maksimov U. and oth. Sensors and Instruments for in-situ and on-site Environmental monitoring // Conference "Environmental Aspects of Converting CW Facilities to Peaceful Purposes and Derivative Technologies in Modeling, Medicine and Monitoring". Switzerland. 1999. P. 107—111.

# ПРИМЕНЕНИЕ МСТ

УДК 681.785

Г. Г. Горбунов, канд. техн. наук,  
ГОИ им. С. И. Вавилова, Санкт-Петербург

## РОССИЙСКИЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ РАСТРОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Приведено краткое описание некоторых оригинальных отечественных разработок В. Б. Шлишевского в области растровой спектроскопии. Даны их основные технические параметры, области применения и пример зарегистрированного спектра.*

Для решения многих актуальных задач физики атмосферы и океана, аналитической химии, биохимии, медицины, экологии и охраны окружающей среды, контроля технологий промышленных производств и утилизации их отходов, анализа качества сельскохозяйственной продукции и т. д. необходима спектральная аппаратура, обладающая высокой пороговой чувствительностью, быстродействием, простотой обслуживания, стабильностью и надежностью в эксплуатации. Помимо широко известных в настоящее время Фурье-спектрометров, удовлетворяющих этим требованиям, не следует забывать и о прекрасно зарекомендовавших себя и незаслуженно редко используемых растровых спектрометрах. Эти приборы органично и плодотворно соединяют в себе энергетическую эффективность с накопленным за десятилетия опытом использования дисперсионной техники, имеющей отлаженную систему контрольно-метрологического обеспечения.

Не касаясь теоретических и методологических основ растровой спектроскопии, подробно изложенных в [1], кратко рассмотрим только некото-

рые оригинальные прикладные разработки, выполненные в нашей стране.

Уже первые опыты применения принципа многощелевой фильтрации в двойных растровых монохроматорах (ДРМ) со сложением дисперсий [2] существенно повысили информативность спектрометрии с квантовыми приемниками излучения и позволили разработать целый ряд оригинальных приборов. Их основные технические параметры приведены в таблице: полевые ДРМ — № 1–3, бортовые ДРМ — № 4–5.

На приборе № 1 [3] оценены на практике спектроэнергетическая эффективность, эксплуатационные и предельные возможности аппаратуры с ДРМ. Монохроматор собран по близкой к автоколлимационной схеме с внеосевыми параболическими объективами. Выигрыш в светосиле по сравнению с одиночными щелями составил от 10 до 16 раз, уровень рассеянного света понизился до 0,02 %. При спектральном разрешении порядка 0,3 нм с неохлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-79 реализована пороговая чувствительность до  $6,5 \cdot 10^{-14}$  Вт·см<sup>-2</sup>·ср<sup>-1</sup>·мкм<sup>-1</sup> ("широкие" щели) и  $1,7 \cdot 10^{-10}$  Вт·см<sup>-2</sup>·ср<sup>-1</sup>·мкм<sup>-1</sup> ("узкие" щели), фотометрическая линейность — порядка 1–2 % в динамическом диапазоне изменения светового потока до  $10^5$ , сходимость по амплитуде — не хуже 1 %. Полевые испытания включали серию натуральных измерений спектров ночных атмосферных эмиссий, рассеянного атмосферой и облаками света Луны, сумеречной яркости атмосферы. В различных метеоусловиях зарегистрированы и надежно отождествлены эмиссии атомов ОI 557,7 нм, NaI 589,0–589,6 нм, Hg 546,1 и 577,0–579,1 нм, фоны рассеянного излучения, в том числе от удаленных наземных источников; с высокой точностью определены абсолютные значения интенсивностей свечений.

На усовершенствованном варианте подобного прибора (№ 2) чувствительность достигла

Основные параметры двойных растровых монохроматоров

Характеристики	Полевые приборы			Бортовые приборы	
	1	2	3	4	5
Рабочий спектральный диапазон, нм	420–700	400–720	400–800	200–700	1100–3500
Фокусные расстояния объективов, мм	270	270	500	270	270
Дифракционные решетки:	Плоские отражательные				
число штр. на 1 мм	600	1200	600	1200	300
рабочие порядки	2	1	2	1 и 2	1 и 2
размеры нарезанной части, мм	50 × 40	60 × 55	150 × 150	60 × 50	60 × 60
Растрь:					
число щелей	16	16	4	16 и 32	8
ширина и высота щелей, мм	0,2 × 22	0,24 × 30	1,6 × 20	0,2 × 30 и 0,06 × 20	0,6 × 30

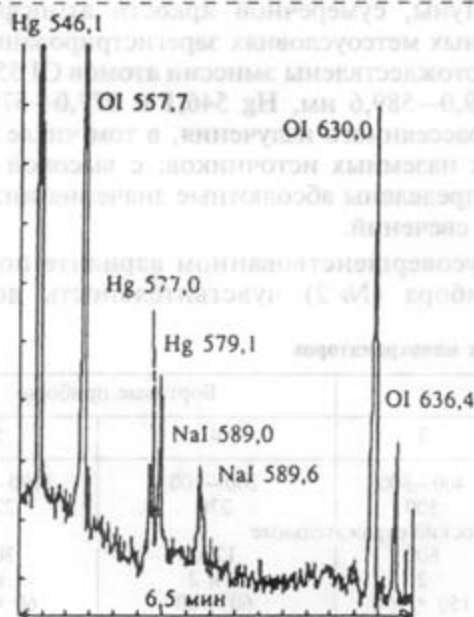


$1,3 \cdot 10^{-14}$  Вт  $\cdot$  см $^{-2}$   $\cdot$  ср $^{-1}$   $\cdot$  мкм $^{-1}$  и  $4 \cdot 10^{-11}$  Вт  $\times$   $\times$  см $^{-2}$   $\cdot$  ср $^{-1}$   $\cdot$  мкм $^{-1}$  [4]. Спектры атмосферных эмиссий, к которым добавились линии атомов OI 630,0—636,4 нм, и сопутствующие фоны регистрировались более чем уверенно, четко отражая динамику происходящих процессов. В качестве примера на рисунке представлена одна из спектрограмм свечения ночной атмосферы, полученная при визирировании в зенит. По совокупности параметров — отношение сигнал/шум, скорость записи и разрешающая способность — это до сих пор непревзойденный результат.

Прибор № 3, имеющий максимальную светосилу, установлен в передвижном лидарном комплексе Крымской научной экспедиции Института оптики атмосферы СО РАН для изучения слабых спектров люминесценции, комбинационного и аэрозольного рассеяния и др. [5].

Самолетно-аэростатные ДРМ (№ 4) [6], разработанные и изготовленные ГОИ под маркой СП-184, предназначены для исследования верхних (от 150 км) слоев атмосферы с целью поиска атомарных линий N и O, а также полос N $_2$  и O $_2$ , возникновение которых не объясняется фотохимическими реакциями, и проведения соответствующих количественных измерений для определения механизма возбуждения свечений и их вариаций в зависимости от состояния атмосферы.

В ДРМ № 5 для области 1,1—3,5 мкм, где сосредоточены богатые информацией полосы гидроксила OH, важной частью является осветительная система, состоящая из трех каналов: исследуемого объекта, модели абсолютно черного тела (АЧТ, 77 К) и эталонного источника излучения. Проекционная



Спектр свечения ночной атмосферы, полученный на спектрометре с ДРМ в 30 км восточнее г. Новосибирска

оптика (BaF $_2$ ) и ход лучей во всех каналах идентичны. Наведение на объект осуществляется головным зеркалом, поворачивающимся вокруг оси, совпадающей с оптической, на угол  $\pm 90^\circ$  от направления в зенит. Канал АЧТ служит для компенсации фоновых тепловых потоков от элементов конструкции; канал эталонного источника предназначен для периодической калибровки измерительного тракта в процессе работы.

Растровые приборы для работы в ИК диапазоне спектра базируются на новых принципах построения растров, обеспечивающих полное отсутствие побочных максимумов в контуре аппаратной функции [7]. Универсальные растры с двумерным распределением элементов, задаваемые матрицами Адамара или матрицами, образованными от них [8], пока являются единственными структурами, позволяющими продвинуть растровые методы в недоступную для них прежде дальнюю ИК область спектра.

Отмеченная перспектива послужила стимулом для оснащения подобными растрами длинноволновых (вплоть до 200 мкм) монохроматоров спектрофотометрических комплексов ОСФ [9] и КСДИ-82 [10], для того чтобы с минимальными затратами повысить их светосилу, по крайней мере, в несколько раз. При этом были решены три приоритетные задачи: во-первых, получение реальной аппаратной функции (АФ) с малым уровнем побочных максимумов (до 0,5 % — для ОСФ и до 1 % — для КСДИ); во-вторых, отработка техники изготовления обоих растров без крайне затруднительного в ИК области фотографирования изображения одного из них через прибор, и в-третьих, проверка действенности специально разработанного способа компенсации изменения увеличения по полю выходного растра [11]. Общее оптическое построение монохроматора не претерпело изменений. Лишь для исправления астигматизма, вызывающего удлинение изображения в каждой точке до 4 мм, плоское зеркало перед выходным растром было заменено на зеркальную металлическую мембрану, изогнутую по цилиндрической поверхности с горизонтальной образующей. Для достижения максимальной светосилы использовались растры с чересстрочным позитивно-негативным распределением элементов, изготовленные методом фототравления бронзовой фольги толщиной порядка 0,1 мм. Селективная модуляция с частотой 12,5 Гц осуществлялась путем возвратно-поступательного перемещения входного растра на высоту одной строки. Побочные максимумы АФ не превысили 0,3 %.

При переходе к оригинальным растрам с строчным позитивно-негативным распределением и с меньшим числом горизонтальных рядов элементов, но примерно в 1,5 раза увеличенных по высоте, побочные максимумы в контуре АФ отсутствуют вплоть до уровня  $\pm 0,1$  %, характеризующего шумы приемно-регистрирующей системы.

В случаях, когда размеры приемника излучения в меридиональной и сагиттальной плоскостях — величины одного порядка, наиболее оптимальны по энергетическим параметрам структуры, близкие к квадратным. Такие растры применены в автоматизированном спектрофотометрическом комплексе [12] для контроля качества и сертификации продукции сельскохозяйственного производства по коэффициентам диффузного отражения в ИК области спектра (0,8—25 мкм). Их световое поле сформировано из 16 строк и 13 столбцов [13] при размерах единичных выходных элементов  $1,1 \times 1,1$  мм. Размеры облучаемой (в пределах полусферы) зоны на образцах составляют  $15 \times 20$  мм и позволяют не принимать во внимание их оптические неоднородности. Разрешающая способность прибора для средин рабочих областей решеток (4000, 2000, 1000 и  $670 \text{ см}^{-1}$ ) равна примерно 500, побочные максимумы в контурах АФ не обнаружены.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что светосильные растровые спектрометры могут занять достойное место в научных и прикладных исследованиях, связанных с измерениями слабых световых потоков.

\*\*\*

В заключение этого краткого обзора необходимо отметить, что практически все перечисленные разработки принадлежат лидеру растровой спектроскопии в нашей стране Шлишевскому Виктору Бруновичу, доктору технических наук, профессору, заведующему кафедрой оптики Сибирской государственной геодезической академии.

#### Список литературы

1. Шлишевский В. Б. Оптико-физические и спектральные приборы. Основы растровой спектроскопии. Новосибирск: СГГА. 1998.
2. Шлишевский В. Б. Теория двойного растрового монохроматора // Журн. прикл. спектр. 1979. Т. 30, вып. 3. С. 537—545.
3. Гальцев А. П., Киселев Б. А., Шлишевский В. Б. Исследование предельных возможностей метода растровой фильтрации и спектрометров, построенных на основе его использования // ОМП. 1979. № 6. С. 6—9.
4. Чайка Н. Ф., Шлишевский В. Б. Светосильный растровый спектрометр и его использование для регистрации спектра свечения ночной атмосферы // Дистанц. исслед. окруж. среды оптич. и радиофизич. методами. Л.: ЛГУ, 1983. С. 95—105.
5. Копытин Ю. Д., Ушаков О. К., Шлишевский В. Б. Многоцелевой светосильный лидар // Изв. вузов. Сер. Приборостроение. 1999. № 8. С. 35—39.
6. Кулаков А. М., Чайка Н. Ф., Шлишевский В. Б. Конструктивные и технологические особенности двойного растрового монохроматора для ИК области спектра // Деп. ЦНИИТЭИ приборостр. 1983. № 8. С. 25 с.
7. Шлишевский В. Б. Элементарная теория растров с автокорреляционными функциями без побочных максимумов // Опт. и спектр. 1985. Т. 59, вып. 3. С. 649—654.
8. Murzin F. A., Murzina T. S., Shlishevsky V. V. New grilles for Girard spectrometers // Appl. Opt. 1985. Vol. 24. N 21. P. 3625—3630.
9. Никитин В. А., Воробьев В. Г. Прецизионная спектрофотометрия материалов и покрытий // ОМП. 1988. № 12. С. 47—56.
10. Полушкин Ю. И., Станевич А. Е., Лебедев В. И. и др. Длинноволновый ИК спектрометр // ОМП. 1983. № 5. С. 27—30.
11. Афанасьев В. В., Шлишевский В. Б. Растровый спектрометр. Пат. РФ № 1124182, кл. G01J3/42 // Бюл. изобр. 1984. № 42.
12. Горбунов Г. Г., Шлишевский В. Б. Спектрофотометрическая установка для анализа и контроля качества продукции // Оптический журнал. 1999. Т. 66, № 4. С. 106—107.
13. Афанасьев В. В., Ушаков О. К., Шлишевский В. Б. Методика построения новых двумерных растров // Оптический журнал. 1998. Т. 65, № 9. С. 32—35.
14. Горбунов Г. Г. Оригинальные отечественные разработки в области растровой спектроскопии // Оптический журнал. 2000. Т. 67, № 12. С. 63—66.

УДК 621.382.2.23

В. И. Чепурнов, канд. техн. наук, Т. П. Фридман, Самарский государственный университет

## ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ДАТЧИК ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ SiC/Si

*Рассмотрен термопреобразователь, сформированный на основе гетероэпитаксиальной структуры 3С—SiC/Si. Физический принцип преобразования — падение напряжения на прямосмещенном р—п-переходе при изменении температуры. Структура SiC/Si имеет гомо- и гетеропереход изотипного или анизотипного вида. Рабочий диапазон 300—600 К. Термометрическая характеристика в указанном диапазоне с погрешностью  $\pm 3$  °С близка к линейной, чувствительность 6,7 мВ/°С, рабочий ток 1,5 мА.*

Научный и практический интерес к карбиду кремния объясняется его потенциальными возможностями, обусловленными структурными особенностями, электрофизическими параметрами и возможностью использования классической кремниевой полупроводниковой технологии при выращивании гетероэпитаксиальных струк-

тур на подложках кремния [1]. В ряде работ [2—4] экспериментально показано, что энергетические барьеры в планарных полых транзисторных структурах функционируют до 720 К. Кроме того известны работы [5—7] по созданию датчиков температуры на диапазоне от 100 до 450 °С с чувствительным элементом на основе пленок карбида кремния, полученных распылением мишени в аргоне в вакуумной системе. Нарботка при 673 К в течение 2000 ч не дала заметного ухода сопротивления (до 3 %). Однако физический принцип преобразования температурного фактора в электрический сигнал отличается от описываемого в настоящей статье.

В случаях, когда размеры приемника излучения в меридиональной и сагиттальной плоскостях — величины одного порядка, наиболее оптимальны по энергетическим параметрам структуры, близкие к квадратным. Такие растры применены в автоматизированном спектрофотометрическом комплексе [12] для контроля качества и сертификации продукции сельскохозяйственного производства по коэффициентам диффузного отражения в ИК области спектра (0,8—25 мкм). Их световое поле сформировано из 16 строк и 13 столбцов [13] при размерах единичных выходных элементов  $1,1 \times 1,1$  мм. Размеры облучаемой (в пределах полусферы) зоны на образцах составляют  $15 \times 20$  мм и позволяют не принимать во внимание их оптические неоднородности. Разрешающая способность прибора для средин рабочих областей решеток (4000, 2000, 1000 и  $670 \text{ см}^{-1}$ ) равна примерно 500, побочные максимумы в контурах АФ не обнаружены.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что светосильные растровые спектрометры могут занять достойное место в научных и прикладных исследованиях, связанных с измерениями слабых световых потоков.

\*\*\*

В заключение этого краткого обзора необходимо отметить, что практически все перечисленные разработки принадлежат лидеру растровой спектроскопии в нашей стране Шлишевскому Виктору Бруновичу, доктору технических наук, профессору, заведующему кафедрой оптики Сибирской государственной геодезической академии.

#### Список литературы

1. Шлишевский В. Б. Оптико-физические и спектральные приборы. Основы растровой спектроскопии. Новосибирск: СГГА. 1998.
2. Шлишевский В. Б. Теория двойного растрового монохроматора // Журн. прикл. спектр. 1979. Т. 30, вып. 3. С. 537—545.
3. Гальцев А. П., Киселев Б. А., Шлишевский В. Б. Исследование предельных возможностей метода растровой фильтрации и спектрометров, построенных на основе его использования // ОМП. 1979. № 6. С. 6—9.
4. Чайка Н. Ф., Шлишевский В. Б. Светосильный растровый спектрометр и его использование для регистрации спектра свечения ночной атмосферы // Дистанц. исслед. окруж. среды оптич. и радиофизич. методами. Л.: ЛГУ, 1983. С. 95—105.
5. Копытин Ю. Д., Ушаков О. К., Шлишевский В. Б. Многоцелевой светосильный лидар // Изв. вузов. Сер. Приборостроение. 1999. № 8. С. 35—39.
6. Кулаков А. М., Чайка Н. Ф., Шлишевский В. Б. Конструктивные и технологические особенности двойного растрового монохроматора для ИК области спектра // Деп. ЦНИИТЭИ приборостр. 1983. № 8. С. 25 с.
7. Шлишевский В. Б. Элементарная теория растров с автокорреляционными функциями без побочных максимумов // Опт. и спектр. 1985. Т. 59, вып. 3. С. 649—654.
8. Murzin F. A., Murzina T. S., Shlishevsky V. V. New gratings for Girard spectrometers // Appl. Opt. 1985. Vol. 24. N 21. P. 3625—3630.
9. Никитин В. А., Воробьев В. Г. Прецизионная спектрофотометрия материалов и покрытий // ОМП. 1988. № 12. С. 47—56.
10. Полушкин Ю. И., Станевич А. Е., Лебедев В. И. и др. Длинноволновый ИК спектрометр // ОМП. 1983. № 5. С. 27—30.
11. Афанасьев В. В., Шлишевский В. Б. Растровый спектрометр. Пат. РФ № 1124182, кл. G01J3/42 // Бюл. изобр. 1984. № 42.
12. Горбунов Г. Г., Шлишевский В. Б. Спектрофотометрическая установка для анализа и контроля качества продукции // Оптический журнал. 1999. Т. 66, № 4. С. 106—107.
13. Афанасьев В. В., Ушаков О. К., Шлишевский В. Б. Методика построения новых двумерных растров // Оптический журнал. 1998. Т. 65, № 9. С. 32—35.
14. Горбунов Г. Г. Оригинальные отечественные разработки в области растровой спектроскопии // Оптический журнал. 2000. Т. 67, № 12. С. 63—66.

УДК 621.382.2.23

В. И. Чепурнов, канд. техн. наук, Т. П. Фридман, Самарский государственный университет

## ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ДАТЧИК ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ SiC/Si

*Рассмотрен термопреобразователь, сформированный на основе гетероэпитаксиальной структуры 3С—SiC/Si. Физический принцип преобразования — падение напряжения на прямосмещенном р—п-переходе при изменении температуры. Структура SiC/Si имеет гомо- и гетеропереход изотипного или анизотипного вида. Рабочий диапазон 300—600 К. Термометрическая характеристика в указанном диапазоне с погрешностью  $\pm 3$  °С близка к линейной, чувствительность 6,7 мВ/°С, рабочий ток 1,5 мА.*

Научный и практический интерес к карбиду кремния объясняется его потенциальными возможностями, обусловленными структурными особенностями, электрофизическими параметрами и возможностью использования классической кремниевой полупроводниковой технологии при выращивании гетероэпитаксиальных струк-

тур на подложках кремния [1]. В ряде работ [2—4] экспериментально показано, что энергетические барьеры в планарных полых транзисторных структурах функционируют до 720 К. Кроме того известны работы [5—7] по созданию датчиков температуры на диапазоне от 100 до 450 °С с чувствительным элементом на основе пленок карбида кремния, полученных распылением мишени в аргоне в вакуумной системе. Нарботка при 673 К в течение 2000 ч не дала заметного ухода сопротивления (до 3 %). Однако физический принцип преобразования температурного фактора в электрический сигнал отличается от описываемого в настоящей статье.



## Формирование гетероэпитаксиальных структур

Технология твердофазных процессов использована при формировании гетероэпитаксиальных структур. Карбидизация подложки кремния в потоке водорода осуществляется в вертикальном реакторе с холодными стенками. Карбидизированный графитовый контейнер с тепловыми экранами и горизонтально установленными подложками имеет по высоте градиент температуры, обеспечивающий однородное пересыщение по парам углеводородов. Пары углеводородов образуются по обратимой реакции углерода с водородом. Источник углерода — это свободный углерод и карбидизированное покрытие контейнера [1]. Максимальная температура (1360—1380 °С) и поток водорода диффузионной очистки (0,5 л/мин) обеспечивают условия формирования эпитаксиального карбида кремния со скоростью 1,5 мкм/мин.

### Структурные и электрофизические свойства пленок SiC

Твердофазный процесс карбидизации кремния протекает в диффузионном режиме. Морфология наружной поверхности пленок зеркальная, пленки 3С—SiC наследуют ориентацию подложек. Методом электронографии показано, что монокристаллические пленки формируются при температуре 1360—1380 °С. Совершенство кристаллической структуры пленок не зависит от того, формировался ли буферный слой с термоударом или наращивание осуществлялось при постоянной температуре без термоудара. Легирование пленок бериллием, бором, галлием до концентраций  $10^{17}$ — $10^{19}$  см<sup>-3</sup> не приводило к изменению морфологии поверхности, наращивание проходило эпитаксиально, структурные исследования были выполнены на пленках толщиной до 7,5 мкм с последовательно меняющимся типом проводимости.

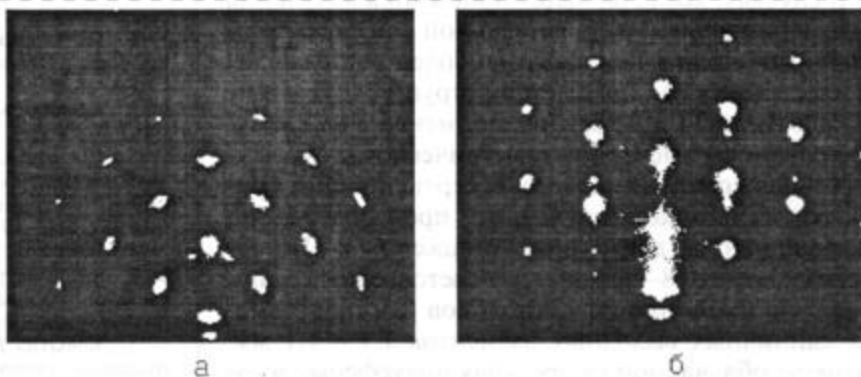


Рис. 1. Электронограммы дифракции быстрых электронов от поверхности: а — 3С—SiC/Si(100); б — 3С—SiC/Si(111)

Электронографические исследования являются неразрушающими и дают информацию о качестве очень тонких пленок (толщиной порядка 0,01—0,1 мкм). Электронограммы пленок 3С—SiC были получены на электроно-оптической установке EF-4 в режиме дифракции электронов "на отражение" при следующих режимах: ускоряющее напряжение  $U_{\text{уск}} = 65$  кВ, сила анодного тока (тока "эмиссии")  $I_a = 200$  мкА. Расстояние от фотопластины до исследуемого образца  $L = 260 \pm 1$  мм. В качестве эталонной принята дифракционная картина подложки кремния.

Тип вещества определяется на основе сопоставления набора межплоскостных расстояний, рассчитанных по данной электронограмме, с табличными значениями межплоскостных расстояний.

На рис. 1 приведены электронограммы дифракции быстрых

электронов "на отражение" от поверхности для исследуемых структур, выращенных при  $T_{\text{п}} \approx 1360$  °С.

В направлениях типа (111) на электронограммах (рис. 1, б) наблюдаются диффузные полосы и тяжи с расположением на них дополнительных пятен-спутников, что указывает на нарушение порядка чередования плотноупакованных плоскостей карбида кремния и присутствие в пленках дефектов упаковки и двойниковых прослоек, чередующихся в направлениях типа (111) кристаллитов пленки.

Данные исследований пленок методом Оже-спектроскопии [8] приведены на рис. 2 для случая формирования буферного слоя и эпитаксиально выращенной пленки на подложке кремния.

Концентрационный профиль зависимости концентрации атомов Si, C и O в массовых процентах  $C_{\text{масс}}$  от времени травления  $t_{\text{тр}}$

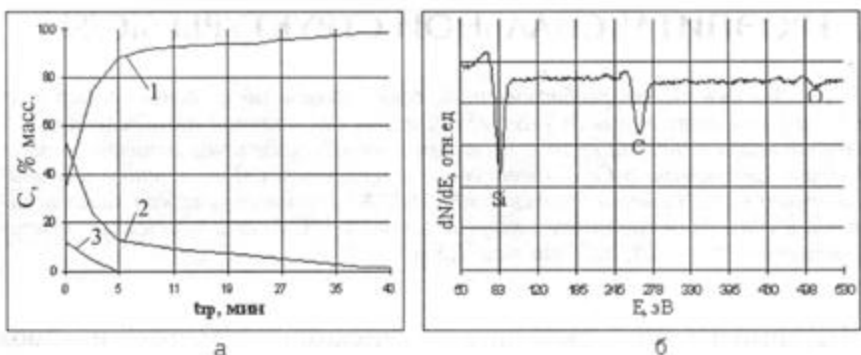


Рис. 2. Данные исследований пленок методом Оже-спектроскопии: а — концентрационный профиль атомов Si (линия 1), C (линия 2) и O (линия 3) для буферных слоев, сформированных на подложке кремния; б — Оже-спектры для гетероэпитаксиальной пленки 3С—SiC/Si

(рис. 2, а) показывает, что кислород в буферном слое присутствует только в тонком приповерхностном слое в виде оксида и адсорбированных СО соединений. В буферном слое концентрация атомов углерода  $C_C$  плавно изменяется до 15 %, а концентрация кремния  $C_{Si}$  до значений  $C_{Si} \approx 85$  %.

Результаты исследования состава гетероэпитаксиальных пленок 3С—SiC/Si (рис. 2, б) показали, что объемный состав получаемых гетероэпитаксиальных пленок 3С—SiC/Si близок к стехиометрическому — в зависимости от условий формирования массовая концентрация атомов кремния изменялась в пределах 63—72 %, углерода 27—33 % и кислорода 2—4 %. Увеличение температуры подложки в процессе выращивания эпитаксиальной пленки 3С—SiC/Si приводит к улучшению стехиометрического состава с одновременным уменьшением количества кислорода [9].

Анализ ИК спектров отражения для гетероэпитаксиальных структур 3С—SiC/Si показал (рис. 3), что пленки карбида кремния в исследуемых структурах по своим физическим характеристикам относятся к кристаллическим [10]. Для сравнительного анализа были взяты образцы, имеющие различие хотя бы по одному из приведенных в таблице факторов.

Были получены значения плазменной частоты, которые позволя-

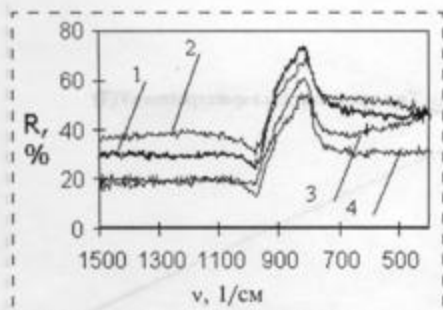


Рис. 3. ИК спектры отражения гетероэпитаксиальных структур 3С—SiC/Si (цифры соответствуют номерам образцов из таблицы):

R — коэффициент отражения;  $\nu$  — величина, обратная длине волны

#### Условия получения гетероэпитаксиальных структур 3С—Si/Si

№	Тип гетероэпитаксиальной структуры	Время роста буферного слоя, мин	Температура подложки, °С	Скорость потока водорода, л/ч	Время роста гетероэпитаксиального слоя, мин
1	<i>p</i> -SiC/ <i>p</i> -Si(100)	—	1300	15	30
2	<i>n</i> -SiC/ <i>p</i> -Si(100)	2	1380	30	150
3	<i>p</i> -SiC/ <i>n</i> -Si(111)	4	1350	30	45
4	<i>p</i> -SiC/ <i>p</i> -Si(100)	4	1380	30	90

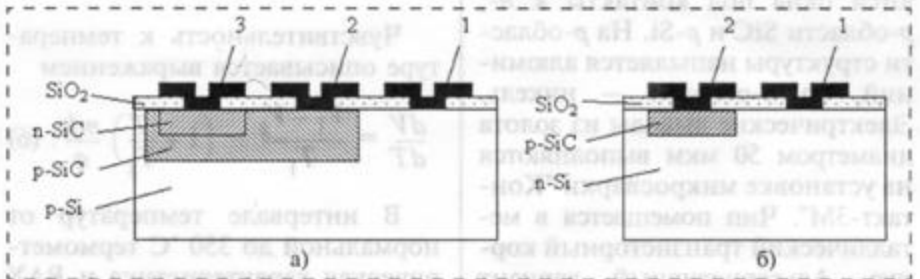


Рис. 4. Конструкция чувствительного элемента преобразователя:

а — структура *n*-*p*-SiC/*p*-Si; б — структура *p*-SiC/*n*-Si; 1, 2, 3 — металлизация

ют оценить концентрацию свободных носителей ( $10^{17}$ — $10^{18}$  см<sup>-3</sup>), что находится в согласии с технологическими условиями.

#### Гетероэпитаксиальная структура для термопреобразователя

Физический принцип преобразования рассматриваемого датчика температуры — это падение напряжения на прямосмещенном энергетическом барьере полупроводниковой структуры при изменении температуры. На этом принципе работают кремниевые датчики температуры MTS-102, MTS-105 [5] с рабочим диапазоном до 150 °С. Достоинства и недостатки термопреобразователей этого типа изложены в работах [6, 7]. К недостатку отнесен ограниченный рабочий диапазон функционирования энергетического барьера *p*-*n* (150 °С), так как относительная частота отказов при 150 °С в 8 раз выше, чем при 20 °С у *n*-*p*-*n*-переходов, и в 15 раз — у *p*-*n*-*p*-переходов. Гетероэпитаксиальные структуры SiC/Si обеспечивают функционирование барьера в рабочем диапазоне до 300 °С. Теоретический анализ анизотипных и изотипных энергетических барьеров, выполненный по методике, при-

веденной в работе [11], обосновал выбор структуры *n*-*p*-SiC/*p*-Si(100): *p*-область 3С—SiC легирована галлием, *n*-область — фосфором. Подложка кремния — КДБ-4,5(100), ориентация наследуется пленкой  $\beta$ SiC. Ориентация (111) исключена из рассмотрения, так как имеет место образование двойниковых дефектов в пленке. Альтернативный вариант конструкции чувствительного элемента — это структура с анизотипным гетеропереходом *p*-SiC/*n*-Si(100).

#### Конструкция чувствительного элемента и изготовление

Конструкция термопреобразователя на основе гетероэпитаксиальной структуры представлена на рис. 4. Подложка кремния *p*-Si КДБ-4,5(100) толщиной 380 мкм, размер скрайбированного чипа 1,5 × 1 мм. Подложка окисляется в сухом кислороде при температуре 1100 °С в течение одного часа, так как галлий способен диффундировать через SiO<sub>2</sub>. Методом фотолитографии и химического травления формируются окна под выращивание *p*-SiC. Пленка *p*-SiC, легированная галлием, толщиной 2—2,5 мкм растет в течение одного часа при температуре 1380 °С. Структура

окисляется в сухом кислороде при температуре 1100 °С в течение 30 мин и методом фотолитографии и химического травления формируются окна под выращивание *n*-SiC. Пленка *n*-SiC, легированная фосфором, толщиной 1–1,2 мкм растет в течение 40 мин. Структура окисляется, вскрываются окна под контакты к *n*-, *p*-области SiC и *p*-Si. На *p*-области структуры напыляется алюминий, на *n*-области — никель. Электрические выводы из золота диаметром 50 мкм выполняются на установке микросварки "Контакт-3М". Чип помещается в металлический транзисторный корпус. Альтернативный вариант (рис. 4, б) изготовлен по аналогичной технологической цепочке.

**Электрофизические измерения. Термометрическая характеристика, чувствительность**

Физический принцип преобразования температуры в электрический сигнал описывается классическим выражением

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{kT} - 1\right), \quad (1)$$

где обратный ток

$$I_0 = CT^m \left(-\frac{qV_g}{kT}\right). \quad (2)$$

Здесь *T* — температура, К; *q* — заряд электрона; *V<sub>g</sub>* — ширина запрещенной зоны, В; *m* — параметр, зависящий от температуры; *C* — константа, зависящая от геометрии перехода и уровня легирования и не зависящая от температуры; *k* — постоянная Больцмана.

При прямом смещении (*I* > *I*<sub>0</sub>) соотношение сводится к выражению

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right). \quad (3)$$

Зависимость (1) можно записать с учетом (2) и (3) в виде соотношения для напряжения

$$V = V_g + \frac{kT}{q} \lg I - \frac{kT}{q} m \lg T - \frac{kT}{q} \lg C. \quad (4)$$

Постоянные *C* и *I* можно исключить, если известно значение *V*<sub>1</sub> при температуре *T*<sub>1</sub>, соответствующие рабочему току ≈ 1 мА.

$$V = V_1 \left(\frac{T}{T_1}\right) + V_g \left(1 - \frac{T}{T_1}\right) - m \frac{kT}{q} \lg \frac{T}{T_1}. \quad (5)$$

Чувствительность к температуре описывается выражением

$$\frac{dV}{dT} = \frac{V_1 - V_g}{T_1} - \left(1 + \frac{T}{T_1}\right) \frac{mk}{q}. \quad (6)$$

В интервале температур от нормальной до 350 °С термометрическая характеристика и ВАХ приведены на рис. 5.

Для гетероэпитаксиальных структур *n*-3С—SiC(P)/*p*-Si(P) на подложке КДБ-4.5(100) эмпирический вариант температурного коэффициента напряжения при силе рабочего тока 1,5 мА и температуре 25 °С составляет *dV/dT* = 6,7 мВ/°С.

Зависимость напряжения от температуры аппроксимируется выражением

$$V(T) = V(25\text{ °С}) + \frac{dV}{dT}(T - 25\text{ °С}).$$

Погрешность нелинейности термопреобразователя, что следует из формулы (5), составляет порядка ±3–5 °С. Отклонение от линейности сопоставимо с параметрами платинового термометра

сопротивления ПТС-100. Взаимозаменяемость зависит от напряжения *V* при некоторых заданных значениях температуры и коэффициента *m*.

**Конструкция датчика**

Чувствительный элемент с электрическими выводами помещается в транзисторный корпус. Чтобы датчик выдержал испытания на вибрацию и удар, чувствительный элемент в корпусе транзистора заливается органоцикатной композицией ОС-52-01, сушка осуществляется под вакуумом с постепенным повышением температуры в течение часа. Коэффициент неидеальности энергетического барьера с ростом температуры увеличивается. Время инерционности чувствительного элемента составляет несколько секунд и определяется теплофизическими свойствами материалов гетероструктуры. У карбидокремниевой составляющей теплопроводность максимально большая по сравнению с другими полупроводниковыми материалами, однако определяющую роль в теплопроводности играет кремниевая подложка.

**Высокотемпературная стабильность**

Преобразователь температуры работает в области повышенных температур до 300 °С, поэтому образцы подвергались циклическому воздействию температур от

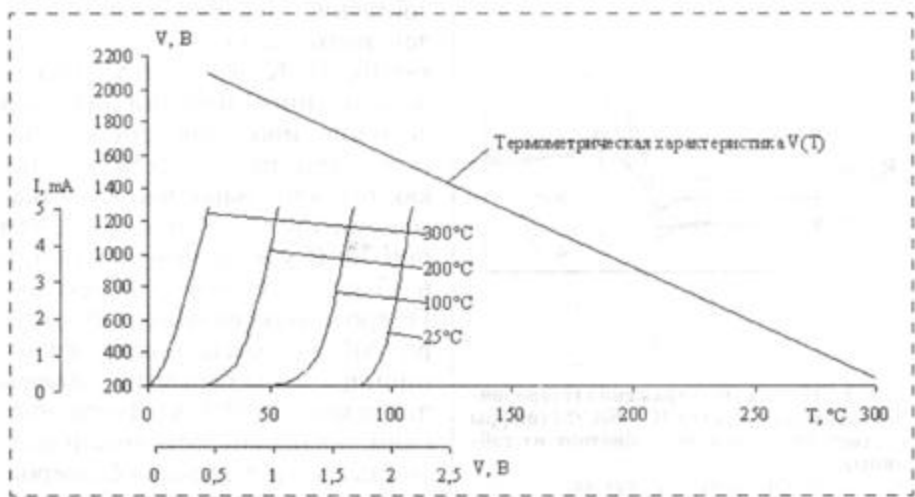


Рис. 5. Термометрическая характеристика и ВАХ структуры *n*–*p*-SiC/Si



нормальной до 300 °С со скоростью изменения 15°/мин, число циклов составляло 300. На стенде ВЭДС-10А были проведены испытания на синусоидальную вибрацию при постоянном уровне амплитуды виброускорения 15g в поддиапазонах частот 50—100, 100—200, 200—500, 500—1000, 1000—2500 Гц с временем воздействия 120 с. На стенде УС-3 были проведены испытания на устойчивость к воздействию механических ударов, время воздействия 1 мс, ускорение 150g. После каждого цикла испытаний образцов в транзисторном корпусе с заливкой ОС-52-01 проверялся уход выходного сигнала при температуре 100 °С. Образцы испытания выдержали, уход не превышал погрешности измерительного прибора.

#### Типичные характеристики преобразователя

Габаритные размеры, мм:	
без корпуса . . . . .	1,5 × 0,38 × 1
в транзисторном корпусе . . . . .	∅ 8, Н = 7
Масса, г:	
без корпуса . . . . .	0,0025
в транзисторном корпусе . . . . .	1
Диапазон рабочих температур, К . . . . .	300—600
Инерционность, с	
без корпуса . . . . .	5

в транзисторном корпусе . . . . .	50
Напряжение при 25 °С, В . . . . .	2,1
Сила рабочего тока при 25 °С, мА . . . . .	1,5
Чувствительность, мВ/°С . . . . .	6,7

\*\*\*

Гетероэпитаксиальные структуры SiC/Si могут быть использованы для датчиков температуры. Типичная термометрическая характеристика линейная в пределах погрешности измерения  $\pm 3$  °С. Рабочий диапазон — от нормальной температуры до 300 °С, чувствительность 6,7 мВ/°С. Технология изготовления преобразователя совместима с кремниевой технологией. Структуры расширяют диапазон функционирования полупроводниковых приборов, при этом сохраняется высокая чувствительность и надежность. Приведены технические характеристики термопреобразователя, высокая чувствительность датчика обеспечивает потенциал точности измерений.

#### Список литературы

1. Лебедев А. А. и др. Некоторые аспекты газофазной эпитаксии карбида кремния // ФТП. 2001. Т. 35. № 10. С. 1169—1171.

2. Palmour J. W. Characterization of device parameters in high-temperature metal-oxide-semiconductor field-effect transistors in  $\beta$ -SiC-thin film // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. N 4. P. 2168—2177.

3. Fuma H. High temperature operated enhancement-type  $\beta$ -SiC MOSFET // Extended abstracts of the 20-th (1988 Intern.) conference of solid state devices and materials. Tokio. 1988. P. 13—16.

4. Daimon H. Operation of schottky-barrier field-effect transistors of 3C—SiC up to 400 °C // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 51. N 25. P. 2106—2108.

5. Master Selection Guide. Motorola semiconductor. 1994. Rev. 7. P. 5.9—5.12.

6. Аш Ж. Датчики измерительных систем. М.: Мир, 1992. Т. 1. 306 с.

7. Оуэн Г. Методы отвода тепла от полупроводниковых приборов // Электроника. 1980. № 21. С. 44—54.

8. Атажанов Ш. Р., Костишко Б. М. Исследование структуры и состава пленок 3C—SiC на кремнии, полученных методом химических транспортных реакций с использованием твердофазного кремния и углерода // Уч. Записки Ульяновского гос. ун-та. Сер. физ. 1997. Вып. 1. № 3. С. 67—71.

9. Атажанов Ш. Р., Костишко Б. М., Горелик В. С. Влияние условий формирования на кристаллическую структуру и состав слоев кубического карбида кремния, выращенных из твердофазных источников на монокристаллическом кремнии // Кристаллография. 1999. Т. 43. № 6. С. 1—4.

10. Миков С. Н., Пузов И. П., Горелик В. С., Атажанов Ш. Р. Инфракрасные спектры 3C—SiC, выращенных на кремниевых подложках // Краткие сообщения по физике. 1998. № 6. С. 26—31.

11. Миллис А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. М.: Мир. 1975. 432 с.

УДК 621.3

А. Е. Панич, д-р техн. наук, В. Г. Смотраков, В. В. Еремкин, Ю. А. Вусевкер, НКТБ "Пьезоприбор", г. Ростов-на-Дону, НИИ физики Ростовского государственного университета

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОСТРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Рассмотрены вопросы разработки и применения активных керамических материалов. Приведены характеристики ряда таких материалов.*

В последние годы в ряде отраслей техники, тесно связанных с обороной и космическими исследованиями, возникла потребность в разработке и

применении активных керамических материалов, использующих электрострикционный эффект.

В США усилен акцент на необходимость применения активных сонаров для нужд Военно-морского флота, что требует разработки компактных, высокоомощных акустических прожекторов. Для низкочастотного использования в целях достижения наибольших деформаций желательно применять преобразовательные элементы, способные работать при высоких уровнях электрических полей. Широко используемые в настоящее время керамические пьезоэлектрики на основе цирконата-титаната свинца страдают от недостатков по ограничению достижимых деформаций и нелинейности при высоких уровнях прикладываемых полей.

Вторым основным направлением применения электрострикционных керамик является их использование в качестве рабочего материала для ак-

нормальной до 300 °С со скоростью изменения 15°/мин, число циклов составляло 300. На стенде ВЭДС-10А были проведены испытания на синусоидальную вибрацию при постоянном уровне амплитуды виброускорения 15g в поддиапазонах частот 50—100, 100—200, 200—500, 500—1000, 1000—2500 Гц с временем воздействия 120 с. На стенде УС-3 были проведены испытания на устойчивость к воздействию механических ударов, время воздействия 1 мс, ускорение 150g. После каждого цикла испытаний образцов в транзисторном корпусе с заливкой ОС-52-01 проверялся уход выходного сигнала при температуре 100 °С. Образцы испытания выдержали, уход не превышал погрешности измерительного прибора.

#### Типичные характеристики преобразователя

Габаритные размеры, мм:	
без корпуса . . . . .	1,5 × 0,38 × 1
в транзисторном корпусе . . . . .	∅ 8, Н = 7
Масса, г:	
без корпуса . . . . .	0,0025
в транзисторном корпусе . . . . .	1
Диапазон рабочих температур, К . . . . .	300—600
Инерционность, с	
без корпуса . . . . .	5

в транзисторном корпусе . . . . .	50
Напряжение при 25 °С, В . . . . .	2,1
Сила рабочего тока при 25 °С, мА . . . . .	1,5
Чувствительность, мВ/°С . . . . .	6,7

\*\*\*

Гетероэпитаксиальные структуры SiC/Si могут быть использованы для датчиков температуры. Типичная термометрическая характеристика линейная в пределах погрешности измерения  $\pm 3$  °С. Рабочий диапазон — от нормальной температуры до 300 °С, чувствительность 6,7 мВ/°С. Технология изготовления преобразователя совместима с кремниевой технологией. Структуры расширяют диапазон функционирования полупроводниковых приборов, при этом сохраняется высокая чувствительность и надежность. Приведены технические характеристики термопреобразователя, высокая чувствительность датчика обеспечивает потенциал точности измерений.

#### Список литературы

1. Лебедев А. А. и др. Некоторые аспекты газофазной эпитаксии карбида кремния // ФТП. 2001. Т. 35. № 10. С. 1169—1171.

2. Palmour J. W. Characterization of device parameters in high-temperature metal-oxide-semiconductor field-effect transistors in  $\beta$ -SiC-thin film // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. N 4. P. 2168—2177.

3. Fuma H. High temperature operated enhancement-type  $\beta$ -SiC MOSFET // Extended abstracts of the 20-th (1988 Intern.) conference of solid state devices and materials. Tokio. 1988. P. 13—16.

4. Daimon H. Operation of schottky-barrier field-effect transistors of 3C—SiC up to 400 °C // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 51. N 25. P. 2106—2108.

5. Master Selection Guide. Motorola semiconductor. 1994. Rev. 7. P. 5.9—5.12.

6. Аш Ж. Датчики измерительных систем. М.: Мир, 1992. Т. 1. 306 с.

7. Оуэн Г. Методы отвода тепла от полупроводниковых приборов // Электроника. 1980. № 21. С. 44—54.

8. Атажанов Ш. Р., Костишко Б. М. Исследование структуры и состава пленок 3C—SiC на кремнии, полученных методом химических транспортных реакций с использованием твердофазного кремния и углерода // Уч. Записки Ульяновского гос. ун-та. Сер. физ. 1997. Вып. 1. № 3. С. 67—71.

9. Атажанов Ш. Р., Костишко Б. М., Горелик В. С. Влияние условий формирования на кристаллическую структуру и состав слоев кубического карбида кремния, выращенных из твердофазных источников на монокристаллическом кремнии // Кристаллография. 1999. Т. 43. № 6. С. 1—4.

10. Миков С. Н., Пузов И. П., Горелик В. С., Атажанов Ш. Р. Инфракрасные спектры 3C—SiC, выращенных на кремниевых подложках // Краткие сообщения по физике. 1998. № 6. С. 26—31.

11. Миллис А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. М.: Мир. 1975. 432 с.

УДК 621.3

А. Е. Панич, д-р техн. наук, В. Г. Смотраков, В. В. Еремкин, Ю. А. Вусевкер, НКТБ "Пьезоприбор", г. Ростов-на-Дону, НИИ физики Ростовского государственного университета

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОСТРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Рассмотрены вопросы разработки и применения активных керамических материалов. Приведены характеристики ряда таких материалов.*

В последние годы в ряде отраслей техники, тесно связанных с обороной и космическими исследованиями, возникла потребность в разработке и

применении активных керамических материалов, использующих электрострикционный эффект.

В США усилен акцент на необходимость применения активных сонаров для нужд Военно-морского флота, что требует разработки компактных, высокоомощных акустических прожекторов. Для низкочастотного использования в целях достижения наибольших деформаций желательно применять преобразовательные элементы, способные работать при высоких уровнях электрических полей. Широко используемые в настоящее время керамические пьезоэлектрики на основе цирконата-титаната свинца страдают от недостатков по ограничению достижимых деформаций и нелинейности при высоких уровнях прикладываемых полей.

Вторым основным направлением применения электрострикционных керамик является их использование в качестве рабочего материала для ак-

туаторов и высокоточных позиционеров. Последние применяются для юстировки и управления системами деформируемых зеркал в телескопах наземного и космического базирования, в системах адаптивной оптики, для управления лазерным излучением и в других оптических технологиях двойного назначения. В отличие от большинства пьезоэлектрических керамик электрострикторы проявляют малый гистерезис при циклировании и не подвержены необратимым изменениям при приложении больших напряжений.

В чистом виде электрострикционный механизм деформации проявляется в неполярных диэлектриках, однако значения, пригодные для использования в практических устройствах, достигаются в так называемых релаксорных сегнетоэлектриках, т. е. в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом [1]. Они отличаются высокой поляризуемостью, большими значениями диэлектрической проницаемости ( $> 20000$ ) в максимуме, что способствует развитию значительной электрострикционной деформации при температурах, близких к температуре максимума. Поскольку электрострикционная деформация не сопровождается доменными поворотами, она характеризуется высокой скоростью отклика ( $< 10^{-6}$  с) на воздействие управляющего напряжения и отсутствием электро-механического гистерезиса, эффектов "старения".

В качестве электрострикционных материалов наилучшим образом себя зарекомендовали твердые растворы на основе магнониобата свинца (PMN) [2–4]. У лучших из них продольная электрострикционная деформация достигает  $(7-8) \cdot 10^{-4}$  (при  $E = 10$  кВ/см). Поперечная деформация, как правило, вдвое меньше. Рабочий температурный интервал для PMN простирается от температуры деполяризации (где поведение материала трансформируется от нормального пьезоэлектрического к электрострикционному) до температуры примерно на  $10$  °C выше температуры Кюри (где индуцированные свойства начинают деградировать).

На сегодня корпорация TRS [5] предлагает два стандартных состава PMN, PMN-RT (с рабочей температурной областью от  $-30$  до  $+30$  °C) и PMN-HT (с рабочей температурной областью от  $75$  до  $95$  °C) [5]. Основные параметры первого материала представлены на рис. 1 и 2.

Следует отметить, что керамические материалы группы PMN производятся ограниченным числом компаний, как правило, выполняющих правительственные заказы. Помимо TRS Ceramics, Inc. актуаторы на основе PMN выпускаются Xinetics Inc. (Littleton, MA, США) (PMN:RE — электрострикционный состав, PMN:RP — пьезоэлектрический состав), Kinetic Ceramics Inc. (Hayward, CA, США), Edo Corp. (Salt Lake City, UT, США) (в области пьезоэлектрических составов), Sensor Technology Ltd.

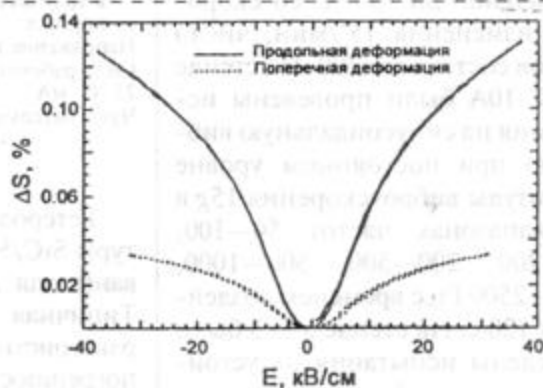


Рис. 1. Зависимость продольной деформации от электрического поля и температуры для материала PMN-RT

(Collingwood, Ontario, Канада) (материал BM600) [5–6].

Для BM600 приводятся следующие параметры [6]:

Относительная диэлектрическая проницаемость в точке максимума	18500
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,063
Температура максимума диэлектрической проницаемости, °C	30,9
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,8
Максимальная относительная деформация, индуцируемая электрическим полем	0,1

Характеристики других зарубежных материалов неизвестны.

Анализ литературных данных, посвященных синтезу PMN и его твердых растворов, позволил сделать вывод о том, что синтез PMN через монооксиды PbO, MgO и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не дает возможности избавиться от пироклорной фазы при температурах вплоть до  $1000$  °C. Наиболее перспективным является синтез с использованием промежуточного соединения — колумбита MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [7]. В НКТБ "Пьезоприбор" разработан и с применением "колумбитной" методики синтеза получен электро-

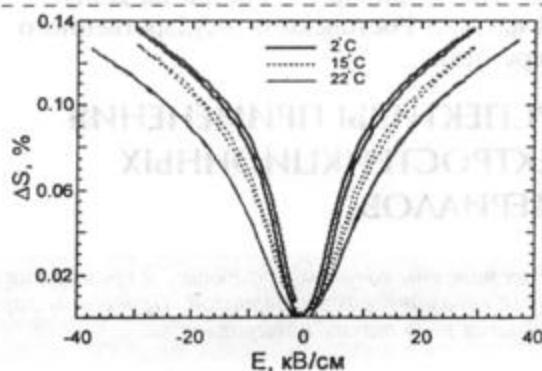


Рис. 2. Зависимость продольной деформации и модуля поперечной деформации от электрического поля для материала PMN-RT при  $T = 22$  °C



стрикционный материал МНС-7,5, не уступающий зарубежным аналогам. Его характеристики:

Относительная диэлектрическая проницаемость в точке максимума	20200—22425
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,082—0,088
Температура фазового перехода, °С	40—43
Относительная продольная деформация (при $E = 10$ кВ/см), %	0,1
Гистерезис относительной деформации, не более, %	5

Разработка технологии синтеза и спекания активных материалов, использующих электрострикционный эффект, является лишь первым этапом на пути создания электрострикционных актюаторов — прецизионных устройств перемещения и позиционирования, обладающих высокими механическими характеристиками и стойкостью к разрушению после повторяющихся циклов нагружения.

Из-за существенно более высоких значений относительной деформации, достижимых при применении электрострикционных материалов, а также отсутствия необходимости предварительной поляризации элементов, конструктивное выполнение устройств перемещения на их основе, а также технология формирования таких устройств значительно отличаются от технологии изготовления пьезоэлектрических актюаторов.

Современные электрострикционные актюаторы, как правило, являются многослойными. Они представляют собой набор керамических пластин толщиной 0,2—1 мм, чередующихся с внутренними электродными слоями. Механически электрострикционные элементы соединяются последовательно, а электрически — параллельно. При этом обеспечивается возможность значительных механических перемещений при приложении относительно невысоких (~100 В) управляющих напряжений, что снижает стоимость схемы управления и расширяет сферу применения устройств.

В качестве электрострикционной прослойки могут использоваться тонкие пленки, готовый керамический материал, но в последнее время наиболее часто используется полуфабрикат керамики с нанесенным на его поверхность электродформирующим составом. Спекание керамики и нанесение внутренних электродов на поверхность чередующихся керамических пластин осуществляются одновременно. При этом формируется монолитный блок, стойкий к механическому разрушению. Температура формирования такого блока определяется необходимой для спекания керамики температурой и обычно превышает 1150 °С, что накладывает ограничения на материал электродов. Электродформирующий состав помимо растворителя и пластификатора содержит либо мелкодисперсную платину, либо палладий, либо сплавы этих металлов. В частности, для удешевления материала электрода в TRS Ceramics Inc. используется сплав 70 % масс. Ag — 30 % масс. Pd [8]. Используя фазовую диаграмму непрерывного ряда твердых растворов Ag—Pd [9], можно подобрать со-

став сплава, соответствующий температуре спекания конкретного электрострикционного материала.

Описанный выше подход к построению электрострикционного актюатора является общепринятым. Патентные разработки последних лет посвящены главным образом такой модификации технологического процесса для производства актюатора, которая позволила бы эффективно подвести внешние контакты к чередующимся слоям внутренних электродов без опасения короткого замыкания между электродами противоположной полярности. При построении актюатора стремятся к тому, чтобы внешние контакты различной полярности прикладывались к противоположным граням актюаторного блока, при этом такой контакт, например серебряносодержащая глазурь, обычно наносится на всю грань актюатора.

Для предотвращения короткого замыкания между смежными внутренними электродами применяют два основных подхода. Во-первых, поверхность элементов, образующих стопку, покрывается электродным материалом не полностью, а таким образом, чтобы электродная область выступала на один край стопки, но не доходила до противоположного края. Элементы в наборе располагаются так, чтобы четные электродные слои выходили на одну сторону актюаторного блока, но не достигали его противоположной стороны. Нечетные электродные слои, в свою очередь, выходят на противоположную сторону актюаторного блока. На противоположные грани актюатора наносятся сплошные внешние контакты, к которым можно подпаять выводы для подачи напряжения различной полярности. Перемыкания соседних электродов не происходит из-за наличия непокрытых электродами керамических областей, находящихся между выступающими электродами.

Недостатком такого метода является то, что актюаторы содержат мостовое соединение керамика — керамика между соседними диэлектрическими слоями в тех областях, где отсутствует электродный материал. Установлено, что керамическая связь между слоями сдерживает способность керамики расширяться в направлении, перпендикулярном плоскости диэлектрических слоев. Более того, керамические элементы подвергаются изгибу и сдвиговым деформациям за счет того, что их центральные части, связанные электродом, свободно расширяются при приложении напряжений, а краевые сдерживаются контактом керамика — керамика. Поэтому актюаторы, приготовленные по данной методике, имеют тенденцию к растрескиванию и расслаиванию, особенно в условиях повторяющихся пульсаций.

Согласно другому подходу, многослойный монолит получают обычным способом, а затем изолируют выходы четных и нечетных электродных слоев на соответствующих поверхностях актюаторного блока. Внешний контакт наносится поверх изолирующего рисунка [10].

С нашей точки зрения, относительно простая и доступная методика изготовления многослойного электрострикционного актуатора описана в [11]. Метод предполагает формирование набора пластин из непропеченного керамического материала. На поверхность каждой пластины через трафарет или иным способом наносятся области электродформирующего материала и области псевдоэлектродформирующего материала. Под "псевдоэлектродом" понимается материал, который наносится для обеспечения разделения диэлектрических пластин при формовании стопки и подвергается испарению в процессе образования керамического монолита. Пример такого материала так называемых псевдоэлектродных чернил описан в [12].

#### Список литературы

1. Nomura S., Uchino K. // *Ferroelectrics*. 1983. V. 50. 1—2. P. 197—202.

2. Rittenmyer K. M., Ting R. Y. // *Abstr. of ASA 126<sup>th</sup> Meeting*, Denver, 1993, 2pEA7.

3. Ting R. Y. // *Abstr. of ASA 126<sup>th</sup> Meeting*, Denver, 1993, 2pEA4.

4. Piquette J. C., Forsythe S. E. // *Abstr. of ASA 129<sup>th</sup> Meeting*, Washington, 1995, 2pEA6.

5. <http://www.trsceramics.com/PMNproperties.htm>.

6. <http://www.sensortech.ca>.

7. Swartz S. L., ShROUT T. R. // *Mat. res. Bull.* 1982. V. 17. P. 1245—1250.

8. [http://www.onr.navy.mil/sci\\_tech/industrial/sbir\\_bbs/onrsb110.htm](http://www.onr.navy.mil/sci_tech/industrial/sbir_bbs/onrsb110.htm).

9. Хансен М., Андерко К. // Структура двойных сплавов (Т. 1). М.: Изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1962. 56 с.

10. Takahashi S., Yonesawa M., Ochi A., Yano T., Hamatsuki T., Fukui I. // US patent N 4523121, June 11, 1985.

11. Galvagni J. // US patent N 4903166, Feb. 20, 1990.

12. Rutt T. C. // US patent N 3679950, July 25, 1972.

13. Панич А. Е., Смотряков В. Г., Еремкин В. В., Вусевкер Ю. А. Перспективы применения электрострикционных материалов // Материалы Международной научно-практической конференции 27 ноября — 1 декабря 2000 г. М.: МИРЭА, 2000. С. 19—22.

## КОНСТРУИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МСТ

УДК 004.3

В. О. Толчеев, канд. техн. наук, доц.,  
Московский энергетический институт  
(технический университет)

### О НОВЫХ ПОДХОДАХ К РАЗРАБОТКЕ СЛОЖНЫХ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Рассматриваются возможности использования интеллектуальных технологий для создания сложных, многофункциональных объектов. Анализируется современный уровень и тенденции развития систем совмещенного проектирования (*Concurrent Engineering Systems*), сферы их применения. Обсуждается особая перспективность и эффективность использования таких систем для конструирования в области микромеханики, микроэлектроники, микроробототехники и нанотехнологий.

С середины 70-х годов для проектирования сложных объектов широкое применение получили системы автоматизированного проектирования (САПР), известные также как CAD/CAM-системы (CAD — *Computer Aided Design*; CAM — *Computer Aided Manufacturing*). CAD/CAM-системы представляли собой программные комплексы, позволявшие автоматизировать конструирование каких-либо элементов изделия или полностью всего изделия. Однако недостаточные вычислительные ресурсы компьютеров, низкое качество графических средств (мониторов), отсутствие возможностей параллельной обработки данных во многом сужали сферу примене-

ния подобных систем. Произошедший в первой половине 90-х годов качественный скачок в развитии компьютерной техники, а также прогресс в области автоматизированной разработки программного обеспечения (так называемой CASE-технологии<sup>1</sup>) серьезным образом изменили подходы к проектированию сложных систем.

В последние годы в области автоматизации проектирования развивается новый системный подход, который предполагает не только комплексное компьютерное моделирование самой системы и технологического процесса ее изготовления, но и учет таких факторов, как надежность, безопасность и экологичность ее функционирования. Подобные программные комплексы получили название систем совмещенного (параллельного) проектирования (*Concurrent Engineering*) или CAD/CAM/CAE систем<sup>2</sup> [1]. Они предоставляют пользователю следующие возможности:

- CAD-системы осуществляют проектирование двух- и трехмерных объектов с помощью специализированных программ. Позволяют вращать модели, составлять перечни требуемых для создания изделий материалов, выпускать проектную и конструкторскую документацию;
- CAM-системы осуществляют компьютерное управление технологическими процессами, прогнозирование расхода материалов, оперативное планирование профилактических ра-

<sup>1</sup>Компьютерная технология проектирования программных средств — Computer Aided Software Engineering.

<sup>2</sup>CAE (Computer Aided Engineering) — системы автоматизированного конструирования.



С нашей точки зрения, относительно простая и доступная методика изготовления многослойного электрострикционного актуатора описана в [11]. Метод предполагает формирование набора пластин из непропеченного керамического материала. На поверхность каждой пластины через трафарет или иным способом наносятся области электродформирующего материала и области псевдоэлектродформирующего материала. Под "псевдоэлектродом" понимается материал, который наносится для обеспечения разделения диэлектрических пластин при формовании стопки и подвергается испарению в процессе образования керамического монолита. Пример такого материала так называемых псевдоэлектродных чернил описан в [12].

#### Список литературы

1. Nomura S., Uchino K. // *Ferroelectrics*. 1983. V. 50. 1—2. P. 197—202.

2. Rittenmyer K. M., Ting R. Y. // *Abstr. of ASA 126<sup>th</sup> Meeting*, Denver, 1993, 2pEA7.

3. Ting R. Y. // *Abstr. of ASA 126<sup>th</sup> Meeting*, Denver, 1993, 2pEA4.

4. Piquette J. C., Forsythe S. E. // *Abstr. of ASA 129<sup>th</sup> Meeting*, Washington, 1995, 2pEA6.

5. <http://www.trsceramics.com/PMNproperties.htm>.

6. <http://www.sensortech.ca>.

7. Swartz S. L., Shrouf T. R. // *Mat. res. Bull.* 1982. V. 17. P. 1245—1250.

8. [http://www.onr.navy.mil/sci\\_tech/industrial/sbir\\_bbs/onrsb110.htm](http://www.onr.navy.mil/sci_tech/industrial/sbir_bbs/onrsb110.htm).

9. Хансен М., Андерко К. // Структура двойных сплавов (Т. 1). М.: Изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1962. 56 с.

10. Takahashi S., Yonesawa M., Ochi A., Yano T., Hamatsuki T., Fukui I. // US patent N 4523121, June 11, 1985.

11. Galvagni J. // US patent N 4903166, Feb. 20, 1990.

12. Rutt T. C. // US patent N 3679950, July 25, 1972.

13. Панич А. Е., Смотряков В. Г., Еремкин В. В., Вусевкер Ю. А. Перспективы применения электрострикционных материалов // Материалы Международной научно-практической конференции 27 ноября — 1 декабря 2000 г. М.: МИРЭА, 2000. С. 19—22.

## КОНСТРУИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МСТ

УДК 004.3

В. О. Толчеев, канд. техн. наук, доц.,  
Московский энергетический институт  
(технический университет)

### О НОВЫХ ПОДХОДАХ К РАЗРАБОТКЕ СЛОЖНЫХ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Рассматриваются возможности использования интеллектуальных технологий для создания сложных, многофункциональных объектов. Анализируется современный уровень и тенденции развития систем совмещенного проектирования (*Concurrent Engineering Systems*), сферы их применения. Обсуждается особая перспективность и эффективность использования таких систем для конструирования в области микромеханики, микроэлектроники, микроробототехники и нанотехнологий.

С середины 70-х годов для проектирования сложных объектов широкое применение получили системы автоматизированного проектирования (САПР), известные также как CAD/CAM-системы (CAD — *Computer Aided Design*; CAM — *Computer Aided Manufacturing*). CAD/CAM-системы представляли собой программные комплексы, позволявшие автоматизировать конструирование каких-либо элементов изделия или полностью всего изделия. Однако недостаточные вычислительные ресурсы компьютеров, низкое качество графических средств (мониторов), отсутствие возможностей параллельной обработки данных во многом сужали сферу примене-

ния подобных систем. Произошедший в первой половине 90-х годов качественный скачок в развитии компьютерной техники, а также прогресс в области автоматизированной разработки программного обеспечения (так называемой CASE-технологии<sup>1</sup>) серьезным образом изменили подходы к проектированию сложных систем.

В последние годы в области автоматизации проектирования развивается новый системный подход, который предполагает не только комплексное компьютерное моделирование самой системы и технологического процесса ее изготовления, но и учет таких факторов, как надежность, безопасность и экологичность ее функционирования. Подобные программные комплексы получили название систем совмещенного (параллельного) проектирования (*Concurrent Engineering*) или CAD/CAM/CAE систем<sup>2</sup> [1]. Они предоставляют пользователю следующие возможности:

- CAD-системы осуществляют проектирование двух- и трехмерных объектов с помощью специализированных программ. Позволяют вращать модели, составлять перечни требуемых для создания изделий материалов, выпускать проектную и конструкторскую документацию;
- CAM-системы осуществляют компьютерное управление технологическими процессами, прогнозирование расхода материалов, оперативное планирование профилактических ра-

<sup>1</sup>Компьютерная технология проектирования программных средств — Computer Aided Software Engineering.

<sup>2</sup>CAE (Computer Aided Engineering) — системы автоматизированного конструирования.



бот, контроль за качеством изделий (*CAT* — *Computer Aided Testing*);

- *CAE-системы* позволяют проводить технические испытания на основе компьютерного моделирования объекта (изделия) в различных условиях.

Активное использование в современных системах совмещенного проектирования возможностей искусственного интеллекта позволяет:

- интегрировать исходные данные и знания, относящиеся ко всем стадиям жизненного цикла изделия;
- вырабатывать оптимальные варианты построения модели изделия и окружающей его среды;
- учитывать проектную неопределенность (так называемые НЕ-факторы — нечеткость, неопределенность и немонотонность реальных технологических процессов);
- проводить оценку *атрибутов комплексности* (*Concurrency Attributes*) проекта — надежности, технологичности, ремонтпригодности, экологичности, эргономичности;
- разрабатывать многоуровневый интерфейс для управления производственным процессом изготовления изделия. По существу системы совмещенного проектирования заменяют процесс изготовления образца и его стендовые испытания, т. е. позволяют имитировать поведение будущего изделия еще на ранних стадиях проектирования;
- оперативно вносить соответствующие коррективы в его облик, технические параметры, технологию и организацию производства;
- проводить один и тот же эксперимент много раз, варьируя какие-либо параметры, что не всегда осуществимо на практике или может требовать существенных материальных затрат. Не менее важно и то, что при этом возможно параллельное выполнение различных видов проектных работ (синтеза, анализа, оценки) специалистами различного профиля, ответственными за создание конкретных узлов, а также установление необходимых связей между узлами, т. е. создание метамоделей изделия.

Системы совмещенного проектирования включают следующие основные подсистемы:

- ♦ блок управления специализированной (например, конструкторской) базой данных;
- ♦ математический модуль для расчета и оптимизации параметров системы;
- ♦ программу обработки трехмерных изображений и визуализации расчетов;
- ♦ блок подготовки чертежно-конструкторской документации.

Наиболее полно возможности и достоинства современных систем совмещенного проектирования (от обоснования целей разработки до оформления конструкторской документации) можно продемонстрировать на примере проектирования подводных телеуправляемых автономных аппаратов, которые используются для решения таких задач,

как ремонт судов, подводных трубопроводов и телекоммуникационных линий, взятие проб грунта, поиск полезных ископаемых, видеосъемка.

Подводный телеуправляемый автономный аппарат является весьма сложным объектом управления вследствие большого числа взаимосвязанных параметров, влияющих на его функционирование. Уже на ранних этапах разработки такого устройства требуется учитывать прочностные и динамические свойства используемых материалов, конструктивно обеспечивать устойчивое перемещение многозвенных манипуляторов, планировать оптимальную траекторию движения и т. д. Использование систем совмещенного проектирования, включающих специализированные базы данных, программы обработки трехмерных изображений и выбора наилучших параметров системы, а также автоматического оформления конструкторской документации, позволяет разбить процесс разработки аппарата на следующие этапы.

1. На начальном этапе проектирования прорабатываются компоновочные схемы аппарата и определяется схема размещения основных агрегатов. При этом широко используется объемная компоновка агрегатов на упрощенной двух- или трехмерной компьютерной модели. Типовые элементы, которые хорошо себя проявили на ранее созданных конструкциях, сопрягаются с новыми элементами (специально разработанными) в габаритах реальной сборки, после чего проводится компьютерный анализ динамических и прочностных характеристик конструкции, ее плавучести, устойчивости, надежности. Результатом данного этапа является выработка основных конструкторских параметров будущего аппарата, определение требований к его основным агрегатам, несущим конструкциям и материалам.

2. На этапе эскизного проектирования проводится контрольное моделирование всего устройства в трехмерном пространстве для окончательного определения его параметров и оценки управляемости объекта. Организуется проверка функционирования аппарата при выполнении основных технологических операций (например, перемещение манипуляторов в рабочей зоне), отрабатывается технология проведения работ в сложных подводных условиях. Рассматриваются различные сценарии возникновения отказов в целях обеспечения живучести системы в случае самопроизвольных внутренних изменений параметров или отказов (например, с помощью операции морфологической трансформации — перераспределения функций между нормально работающими элементами). При этом система должна перестраиваться и продолжать функционировать с частичной потерей эффективности.

3. На этапе подготовки рабочей документации проводится уточнение объемной модели всего аппарата и ее тестирование на согласованность геометрических размеров и форм, осуществляется контрольная компьютерная сборка аппарата из

рассчитанных моделей агрегатов. Определяется возможность изготовления необходимых деталей на существующем оборудовании.

Данный алгоритм совмещенного проектирования можно считать достаточно приближенным, но именно он лежит в основе проектирования различных мобильных роботов, баллистических ракет, космических станций (в том числе и при планировании операций с выходом космонавтов в открытый космос, стыковки, ремонтных работ).

В последнее десятилетие при проектировании робототехнических систем отмечается тенденция к их *миниатюризации*. По инициативе управления перспективных исследований министерства обороны США (ДАРПА) разработка микророботов была начата в 1997 г. В течение первых нескольких лет выполнения программы специалисты пришли к выводу, что микророботы должны с самого начала проектироваться как законченные системы, а использование общепринятого подхода, связанного с интегрированием отдельных подсистем в единое целое, оказалось неэффективным [2]. Более того, в настоящее время разработчики стараются в одном цикле проектировать как само изделие, так и сопутствующее оборудование. Например, для микроБПЛА (беспилотного летающего аппарата) таким оборудованием являются установка запуска, устройства связи, управления, диагностики неисправностей. Использование систем совмещенного проектирования при создании микроБПЛА позволило решить многие "конфликтные" ситуации. В частности, найти оптимальный компромисс между требованиями заказчика (минимумом массы и максимумом дальности полета), конструкторскими решениями (выбором местоположения и принципа действия сервомоторов, аккумуляторных батарей, гироскопов, ультралегких датчиков, навигационных компонентов) и аэродинамическими характеристиками. Успех применения систем совмещенного проектирования при разработке микроБПЛА обуславливается также тем, что в ней принимали участие такие фирмы, как Boeing, Northrop, Grumman, Lucent Technologies, имеющие большой опыт использования подобных программных продуктов в области самолетостроения и приборостроения [3]. В настоящее время фирмы-производители наукоемкой продукции рассматривают системы совмещенного проектирования как мощное средство по снижению стоимости процесса производства и времени на НИОКР, повышению качества и конкурентоспособности изделий.

Необходимо отметить, что применительно к микроБПЛА традиционная аэродинамика не способна описать многие режимы их работы. Малые размеры и низкая скорость подобных аппаратов более соответствуют полету небольших насекомых и птиц, чем современным самолетам. Однако ни способность пчел и ос переносить груз или осуществлять навигацию, ни маневренность и быстрота

стрекоз не могут быть определены с помощью классической аэродинамики. Поэтому в настоящее время особый интерес вызывают работы по моделированию аэродинамических характеристик насекомых, разработке парящих летательных аппаратов типа энтомотера и орнитоптера (электромеханических насекомых и птиц), а также имитированию "ползучих" и "прыгающих" свойств змей, муравьев, кузнечиков [4, 5].

Большая часть НИОКР по созданию микророботов концентрируется на совершенствовании силовых установок и источников питания (минимизации размеров, масс), а также исследований в смежных областях, прежде всего микромеханике, микроэлектронике и нанотехнологии. При этом наиболее серьезные работы осуществляются в США в рамках программ ДАРПА по созданию микроэлектрических и микроэлектронных систем (MEMS & Moletronics programs), сенсорных устройств (Uncooled Infrared Integrated Sensors & Information Technology for Sensor Networks programs), а также амбициозной программы "Национальная нанотехнологическая инициатива" (National Nanotechnology Initiative), осуществляемой администрацией США и предусматривающей приоритетное финансирование из федерального бюджета в размере около 500 млн долларов в течение 2001 г. По существу, уже можно говорить о формировании нового этапа развития робототехнических систем на основе достижений в области этих прорывных технологий. Ведущие зарубежные фирмы все более активно используют технологию систем совмещенного проектирования в нанотехнологии, микромеханике и микроэлектронике. Именно при проектировании сложных высокотехнологичных объектов малых габаритных размеров в полной мере проявляются такие возможности систем совмещенного проектирования, как выбор материалов, испытание на модели и компьютерная сборка изделия.

К числу новых областей использования систем совмещенного проектирования можно отнести *биотехнологии*. Один из основных разработчиков систем совмещенного проектирования в этой области компания Molecular Simulations Inc. (MSI) представила свой новый продукт, который многие специалисты оценили как "прорыв" в области специализированного программного обеспечения для задач химии и биологии. Например, задав ген (или взяв его из стандартной базы данных), исследователь может получить трехмерное изображение белка, кодируемое этим геном. Наиболее эффективно данное программное обеспечение функционирует на специализированных компьютерах фирмы Silicon Graphics. В ближайшее десятилетие использование подобных программных продуктов сможет значительно упростить создание так называемых "биороботов" (обычно это роботы, сенсоры которых реализованы на биомолекулярных материалах, фрагментах ДНК, или живые организмы (пчелы, мотыль-



ки, тараканы), оснащенные дополнительными ультралегкими датчиками, управляющими, радиопередающими и навигационными устройствами) [4].

В настоящее время работы по созданию микроботов выходят на новый уровень — объединение робототехнических устройств в распределенные сети или многоагентные системы [5]. Моделирование систем навигации, взаимодействия, организации иерархической подчиненности между агентами проводится с помощью специализированных систем совмещенного проектирования и виртуальной реальности. ДАРПА реализует широкомащтабную программу по созданию распределенной робототехнической системы (Distributed Robotics program), ориентированную, в первую очередь, на разработку подобных систем в интересах министерства обороны США.

В рамках работ по этой программе сотрудники Сандийской национальной лаборатории в США почти в реальном масштабе времени смоделировали групповое поведение более чем 100 миниатюрных роботов, способных преодолевать сильно пересеченную местность, а исследователи Калифорнийского университета в Беркли создали технологию "умной пыли" (Smart Dust), которая представляет собой совокупность кремниевых песчинок, оснащенных датчиками и передающих информацию на центральный процессор. Размер песчинок должен будет не превышать 2 мкм (сейчас они достигают нескольких сантиметров), дальность передачи информации такой "сетью" песчинок планируется довести до 20 км [6].

Другой подобной разработкой является проект "Рой" ("Swarm") по созданию микролетательных устройств MAV (Micro Air Vehicles) с размахом крыльев 15 см, массой 113 г, продолжительностью полета не более 1 ч на расстояние до 10 км [7].

Важная роль в процессе создания MAV отводится использованию широкого спектра возможностей систем совмещенного проектирования от создания микромеханических и микроэлектронных (а в перспективе — и наномеханических и нанозлектронных) изделий до моделирования их совместного функционирования в многоагентных системах.

Быстрые темпы научно-технического прогресса породили в развитых странах проблему нехватки высококвалифицированного персонала для осуществления проектов в области микробототехники, микромеханики, специализированных программных средств и, особенно, нанотехнологии. Стараясь скомпенсировать возникший разрыв между наукой, образованием и производством, ряд ведущих стран (США, Япония) приняли комплексные программы по существенному пересмотру научных дисциплин в университетских программах, введению междисциплинарных курсов, созданию новых специальностей, переподготовке кадров, которые уже в ближайшем будущем обеспечат промышленность и научные центры подготовленными специа-

листами. Данные программы должны способствовать созданию единой эффективной инфраструктуры проведения НИОКР, внедрению новых технологий в производство. К числу наиболее приоритетных технологий специалисты и эксперты относят системы совмещенного проектирования и виртуального моделирования. Общий объем капиталовложений в мире в системы совмещенного проектирования составляет более 150 млрд долл. в год. Из общего объема мировых капиталовложений на долю США приходится почти 53 %, а Японии и Германии — приблизительно по 12,5 %. Ведущим производителем в области систем совмещенного проектирования является компания Autodesk Inc., которая с 1982 г. является лидером на рынке программных продуктов автоматизированного проектирования, мультимедиа, обработки трехмерных изображений, производя наиболее мощный и популярный программный продукт AutoCAD. Годовой доход Autodesk превышает 440 млн долл. Как показывают зарубежные маркетинговые исследования, каждое второе автоматизированное рабочее место конструктора оснащено программными продуктами фирмы Autodesk.

В настоящее время рынок мобильных роботов имеет устойчивую тенденцию к существенному расширению. Ожидается, что к 2005 г. он может достигнуть 20 млрд долл., при этом только министерство обороны США планирует закупить более чем 500 новых телеуправляемых роботов в течение ближайших трех лет [8]. Во многом такой пик активности и стремительная динамика роста в области робототехнических систем обусловлены тем фактом, что системы совмещенного проектирования позволяют быстро и эффективно проводить разработку как новых поколений роботов, так и значительно упрощают модернизацию (или модификацию) уже имеющихся. Более того, системы совмещенного проектирования предоставляют возможность параллельно проводить конструирование в рамках целой группы разработчиков, каждый из которых реализует свой узел, а затем находить оптимальные (или хотя бы допустимые) значения для всех параметров и частей изделия. Интеллектуальность и универсальность таких комплексов позволяет им адаптироваться к задачам в различных предметных областях, т. е. функционировать как самоорганизующаяся система, динамически реагирующая на новые ситуации, собирающая и систематизирующая знания [9].

\*\*\*

В настоящее время эффективное использование современных информационных технологий при проведении НИОКР наряду с их финансированием становятся решающими факторами для развития "прорывных" научно-технических направлений XXI века. Можно с определенностью сказать, что наибольших успехов в области высоких техно-



логий в ближайшей перспективе достигнут те государства, которые будут располагать современными технологиями проектирования и конструирования, в том числе и на атомно-молекулярном уровне материалов, структур и устройств различного назначения. В этой связи необходимо рассматривать микро- и нанотехнологии как новую важную перспективную прикладную область применения систем совмещенного проектирования.

#### Список литературы

1. Тарасов В. Б. Искусственный интеллект в комплексной разработке машиностроительной продукции // Вестник МГТУ. Сер. "Машиностроение". 1995. № 3. С. 11—16.

2. Jane's International Defense Review. November 1999. P. 22—28.
3. Inside the Navy. January 15. 2001. Vol. 14. N 2. P. 1, 12.
4. Рубинов И. В., Нестеров В. Е., Рубинов В. И. Современная зарубежная военная микро- и мини-робототехника // Микросистемная техника. 2000. № 3. С. 36—42.
5. Мальцев П. П., Пономарев К. М., Толчев В. О., Чистяков В. М. Интеллектуальные робототехнические агенты и многоагентные системы // Мехатроника. 2001. № 5. С. 37—41.
6. Башилов Г. Пыль веков // Компьютерра 12 июня 2001. С. 1.
7. Defense Week. November 1. 1999. N 43. Vol. 20. P. 8.
8. Jane's International Defense Review. January 2001. P. 34—40.
9. Tang Ming Xi. A knowledge-based architecture for intelligent design support // Knowl. Eng. Rev. 1997. N 4. P. 387—406.

## МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

УДК 621.315.592.002

**В. В. Слепцов**, д-р техн. наук, проф.,  
МАТИ—РГТУ им. К. Э. Циолковского,  
**И. И. Диесперова**,  
МАТИ—РГТУ им. К. Э. Циолковского,  
**А. А. Бизиоков**, д-р физ.-мат. наук, доц.,  
Харьковский государственный университет,  
**С. Н. Дмитриев**, д-р физ.-мат. наук, проф.,  
ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна)

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР

#### Часть II

*Переход на субмикронный и нанометровый диапазоны размеров элементов требует учета факторов масштабирования, отражающих влияние геометрических размеров на свойства материала. Рассматриваются физико-химические основы синтеза наноконструктивных материалов, исследуется влияние энергетических и энтропийных характеристик материала на его свойства, а также влияние структуры и дисперсности (размеров наночастиц, структуры границ раздела и дефектов) на свойства наноконструктивного материала. Показано, что наноразмерные материалы и структуры являются самоорганизующимися устойчивыми системами, обеспечивающими кооперативное поведение электронных, фоновых и других подсистем материалов, и обеспечивающими недостижимые для массивных материалов статические и динамические характеристики.*

#### Наноконструктивные материалы как совокупность свойств наночастиц и границ раздела

В части I (см. журнал "Микросистемная техника, № 1, 2002 г.) были рассмотрены основные па-

раметры структуры наноконструктивного материала, воздействуя и изменяя которые, можно изменять энергетические характеристики формируемой системы и, следовательно, определять ос-

новные ее свойства. В качестве таких структурных параметров были рассмотрены размеры наночастиц, границы раздела и дефекты. Достаточно затруднительно точно разделить влияние объемных (связанных с размером частиц и включений) и поверхностных (связанных с границами раздела) эффектов на свойства композитной структуры в целом. Но исходя из рассмотренных теоретических особенностей формирования каждого из этих параметров, можно определить основные закономерности и диапазоны их значений для достижения наиболее оптимального комплексного решения. Так, например, выявлено, что уменьшение размера структурных элементов (наночастиц, включений, толщин пленок и др.) ниже некоторого порогового значения может приводить к значительному изменению свойств, что проявляется при средних размерах не более 100 нм и наиболее отчетливо наблюдается, когда размер элемента менее 10 нм [1, 3—7]. Структура границ раздела также определяет свойства наноконструктивных материалов, что связано с различными механическими и электрофизическими эффектами в этих областях.

логий в ближайшей перспективе достигнут те государства, которые будут располагать современными технологиями проектирования и конструирования, в том числе и на атомно-молекулярном уровне материалов, структур и устройств различного назначения. В этой связи необходимо рассматривать микро- и нанотехнологии как новую важную перспективную прикладную область применения систем совмещенного проектирования.

#### Список литературы

1. Тарасов В. Б. Искусственный интеллект в комплексной разработке машиностроительной продукции // Вестник МГТУ. Сер. "Машиностроение". 1995. № 3. С. 11—16.

2. Jane's International Defense Review. November 1999. P. 22—28.

3. Inside the Navy. January 15. 2001. Vol. 14. N 2. P. 1, 12.

4. Рубинов И. В., Нестеров В. Е., Рубинов В. И. Современная зарубежная военная микро- и мини-робототехника // Микросистемная техника. 2000. № 3. С. 36—42.

5. Мальцев П. П., Пономарев К. М., Толчев В. О., Чистяков В. М. Интеллектуальные робототехнические агенты и многоагентные системы // Мехатроника. 2001. № 5. С. 37—41.

6. Башилов Г. Пыль веков // Компьютерра 12 июня 2001. С. 1.

7. Defense Week. November 1. 1999. N 43. Vol. 20. P. 8.

8. Jane's International Defense Review. January 2001. P. 34—40.

9. Tang Ming Xi. A knowledge-based architecture for intelligent design support // Knowl. Eng. Rev. 1997. N 4. P. 387—406.

## МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

УДК 621.315.592.002

**В. В. Слепцов**, д-р техн. наук, проф.,  
МАТИ—РГТУ им. К. Э. Циолковского,  
**И. И. Диесперова**,  
МАТИ—РГТУ им. К. Э. Циолковского,  
**А. А. Бизюков**, д-р физ.-мат. наук, доц.,  
Харьковский государственный университет,  
**С. Н. Дмитриев**, д-р физ.-мат. наук, проф.,  
ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна)

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР

#### Часть II

*Переход на субмикронный и нанометровый диапазоны размеров элементов требует учета факторов масштабирования, отражающих влияние геометрических размеров на свойства материала. Рассматриваются физико-химические основы синтеза нанокompозитных материалов, исследуется влияние энергетических и энтропийных характеристик материала на его свойства, а также влияние структуры и дисперсности (размеров наночастиц, структуры границ раздела и дефектов) на свойства нанокompозитного материала. Показано, что наноразмерные материалы и структуры являются самоорганизующимися устойчивыми системами, обеспечивающими кооперативное поведение электронных, фоновых и других подсистем материалов, и обеспечивающими недостижимые для массивных материалов статические и динамические характеристики.*

#### Нанокompозитные материалы как совокупность свойств наночастиц и границ раздела

В части I (см. журнал "Микросистемная техника, № 1, 2002 г.) были рассмотрены основные па-

раметры структуры нанокompозитного материала, воздействуя и изменяя которые, можно изменять энергетические характеристики формируемой системы и, следовательно, определять ос-

новные ее свойства. В качестве таких структурных параметров были рассмотрены размеры наночастиц, границы раздела и дефекты. Достаточно затруднительно точно разделить влияние объемных (связанных с размером частиц и включений) и поверхностных (связанных с границами раздела) эффектов на свойства композитной структуры в целом. Но исходя из рассмотренных теоретических особенностей формирования каждого из этих параметров, можно определить основные закономерности и диапазоны их значений для достижения наиболее оптимального комплексного решения. Так, например, выявлено, что уменьшение размера структурных элементов (наночастиц, включений, толщин пленок и др.) ниже некоторого порогового значения может приводить к значительному изменению свойств, что проявляется при средних размерах не более 100 нм и наиболее отчетливо наблюдается, когда размер элемента менее 10 нм [1, 3—7]. Структура границ раздела также определяет свойства нанокompозитных материалов, что связано с различными механическими и электрофизическими эффектами в этих областях.

**Механические свойства.** Среди свойств нанокompозитных материалов в первую очередь необходимо отметить высокую твердость. Реально прочность и твердость материалов на несколько порядков меньше по сравнению с теоретическим пределом. Твердость определяется микроструктурой материалов, которая должна быть такой, чтобы эффективно подавлять умножение и движение дислокаций и рост трещин. Это может быть достигнуто различными путями: упрочнением межзеренной границы раздела, деформационным упрочнением и растворением. Твердость материала в основном определяется пределом текучести  $\delta_y$ . Согласно закону Холла-Петча [1]:

$$\delta_y = \delta_0 + k_y d^{-1/2}, \quad (23)$$

где  $\delta_0$  — внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокации;  $d$  — размер кристаллитов;  $k_y$  — постоянная. При температуре  $T/T_{пл} < 0,4-0,5$  ( $T_{пл}$  — температура плавления) твердость HV (микротвердость по Виккерсу) связана с пределом текучести  $\delta_y$  эмпирическим соотношением  $HV/\delta_y \approx 3$  [8]. Отсюда следует размерная зависимость твердости

$$HV \approx H_0 + kd^{-1/2}, \quad (24)$$

где  $H_0$  и  $k$  — постоянные.

Если деформация осуществляется диффузионным скольжением, то согласно [1], при небольшой температуре  $T/T_{пл}$  скорость деформации

$$d\varepsilon/dt = B\psi V_{\Omega} f D (k_B T d^3)^{-1}, \quad (25)$$

где  $B$  — коэффициент пропорциональности;  $\psi$  — приложенное напряжение;  $V_{\Omega}$  — атомный объем;  $f$  — толщина границы зерна;  $D$  — коэффициент зернограничной диффузии;  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Из уравнений (23)–(25) следует, что уменьшение размера зерен должно приводить к заметному изменению механических свойств. В частности, уравнения (23) и (24) предсказывают упрочнение

материала при уменьшении  $d$ . Вместе с тем, из (25) следует, что при нанометровом размере зерен даже при нормальной температуре важную роль приобретает диффузионное скольжение, заметно увеличивая скорость деформации. Таким образом, влияние размера зерен на прочностные свойства нанокompозитных материалов неоднозначно и зависит от соотношения между изменениями предела текучести и скорости деформации. При 300 К микротвердость нанокристаллических материалов в 2–7 раз выше, чем крупнозернистых [1].

Так, nc-TiN-SiNx (рис. 1) обладает максимально известной сегодня твердостью 105 ГПа (у алмаза — максимум 100 ГПа) [9]. Это было достигнуто путем подбора оптимального баланса между скоростью осаждения, температурой образца и ионной бомбардировкой. Этот результат связан с подавлением возможности сдвига по границам зерен (предполагается, что на границе зерна образуются в основном Ti-Si-связи, а в некоторых случаях образуются TiSi<sub>2</sub>).

Для получения сверхтвердого нанокompозита необходимо также получить определенное соотношение между концентрациями фаз. Концентрация Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> должна быть около 16–23 объемных %, что

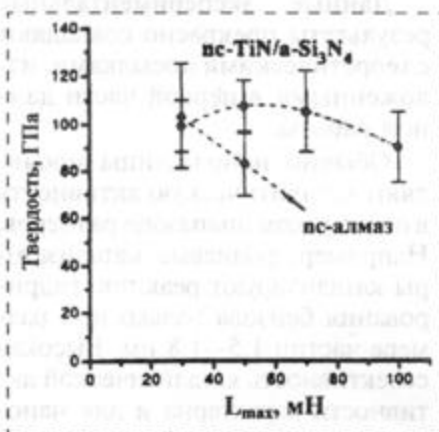


Рис. 1. Твердость 3,5-микронного слоя TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, осажденного на сталь, в сравнении с однофазным нанокристаллическим алмазом толщиной 1,5 мкм в зависимости от приложенной нагрузки [9]

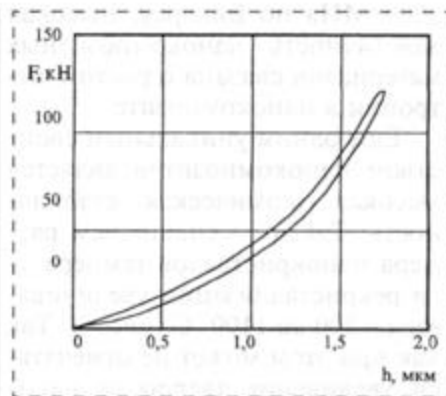


Рис. 2. Диаграмма вдавливания: график зависимости микротвердости от глубины проникновения индентора ( $F$  — усилие,  $h$  — глубина отпечатка)

что связано с особенностями формирования нанокompозитов. Типичная столбчатая структура получаемого плазменным осаждением TiN исчезает с увеличением доли Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, и изотропная зернистая структура (с размером кристаллов 3–4 нм) появляется, когда концентрация Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> составляет около 16–23 объемных %. Дальнейшее увеличение доли Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приводит к дальнейшему уменьшению размера кластеров. Но максимальная твердость достигается только в области 20 % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Это связано с порогом перколяции, когда структурно подвижный и менее полярный Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> смачивает поверхность нанокристаллов TiN, уменьшая свободную энергию Гиббса всей системы путем формирования прочной границы раздела [9].

На рис. 2 представлена зависимость микротвердости нанокompозитных материалов на основе наноразмерных алмазоподобных покрытий ( $\alpha$ -C:H) от глубины проникновения индентора. Происходит практически полное восстановление поверхности покрытия после снятия индентора. Таким образом, исследуемое покрытие обладает уникальным комплексом микромеханических характеристик — высокой твердостью и одновременно эластичностью. Микротвердость таких покрытий составляет 2500–



3000 МПа по Викаеру. Высокая эластичность нанокompозитных материалов связана с ростом энтропии в нанокompозите.

Еще одним уникальным свойством нанокompозитов является высокая термическая стабильность. Так, с уменьшением размера нанокристаллов температура рекристаллизации увеличивается с 800 до 1100 °С (рис. 3). Так как при этом может не отмечаться увеличение твердости нанокompозита, то увеличение термической стабильности не может быть объяснено простым уменьшением размера кристалла. Твердость покрытия не изменялась также при температурах ниже температуры рекристаллизации [9].

**Каталитические свойства.** Катализ химических реакций является широкой областью давнего и успешного применения малых частиц металлов, сплавов и полупроводников. Каталитические реакции обычно протекают при более низких температурах и являются более селективными. Высокую каталитическую активность малых частиц объясняют электронным и геометрическим эффектами, хотя такое деление весьма условно, так как оба эффекта имеют один источник — малый размер частицы [1]. Число атомов в изолированной металлической

частице мало, поэтому расстояние между энергетическими уровнями  $\delta \sim E_F/N$  ( $E_F$  — энергия Ферми,  $N$  — число атомов в частице) сравнимо с тепловой энергией  $k_B T$ . В пределе, когда  $\delta > k_B T$ , уровни оказываются дискретными и частица теряет металлические свойства. Каталитическая активность малых металлических частиц начинает проявляться, когда значение  $\delta$  близко к  $k_B T$ . Это позволяет оценить размер частицы, при котором проявляются каталитические свойства. Для металлов энергия Ферми  $E_F$  составляет около 10 эВ, при нормальной температуре (примерно 300 К)  $\delta \approx E_F/N = 0,025$  эВ, поэтому  $N \approx 400$ ; частица из 400 атомов имеет диаметр примерно 2 нм. Действительно, большинство данных подтверждают, что физические и каталитические свойства начинают заметно меняться при достижении частицами размера 2–8 нм [1, 10].

Помимо описанного первичного электронного эффекта существует вторичный электронный эффект. Он обусловлен тем, что в малых частицах велика доля атомов, находящихся на поверхности и имеющих иную конфигурацию по сравнению с атомами, расположенными внутри частицы. Вторичный электронный эффект также приводит к изменению каталитических свойств [1, 10].

Данные экспериментальные результаты прекрасно совпадают с теоретическими посылками, изложенными в первой части данной работы.

Обычно наночастицы проявляют каталитическую активность в очень узком диапазоне размеров. Например, родиевые катализаторы катализируют реакцию гидрирования бензола только при размере частиц 1,5–1,8 нм. Высокая селективность каталитической активности характерна и для наночастиц таких распространенных катализаторов, как палладий и платина. Так, исследования гидрирования этилена при температуре 520 К и давлении водорода

98 кПа с использованием в качестве катализатора платины Pt, осажденной на  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обнаружили устойчивый максимум скорости реакции, соответствующий размеру наночастиц платины около 0,6 нм [1, 10].

Катализ на малых металлических частицах можно рассматривать как проявление и химического размерного эффекта. Так, в реакции гидрирования бензола с использованием в качестве катализатора наночастиц никеля или палладия на подложке  $\text{SiO}_2$  с уменьшением размера металлических частиц наблюдается увеличение удельной каталитической активности, т. е. активности, отнесенной к одному поверхностному атому металла. При температуре 373 К и давлении бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$  и водорода  $\text{H}_2$  6700 и 46700 Па соответственно, резкий рост (в 3–4 раза) удельной каталитической активности наночастиц Ni в этой реакции происходит, когда размер частиц становится меньше 1 нм, и дисперсность (отношение числа поверхностных атомов к общему числу атомов в частице) стремится к единице; при катализе на наночастицах Pd с дисперсностью, близкой к единице, аналогичный эффект в этой реакции наблюдается при 300 К.

Резкое изменение скорости реакции гидрогенизации циклопентана и метилциклопентана, отнесенной к одному поверхностному атому металла-катализатора, при использовании наночастиц Pt, Ir, Pd, Rh, нанесенных на стекло,  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наблюдается также, когда доля поверхностных атомов в частице металла-катализатора приближается к единице [1].

**Электрофизические свойства.** При изменении размеров структурных элементов нанокompозитных систем изменяются также электрофизические свойства. Так, исследование электропроводности алмазоподобных пленок показало зависимость удельного сопротивления от их толщины  $d$

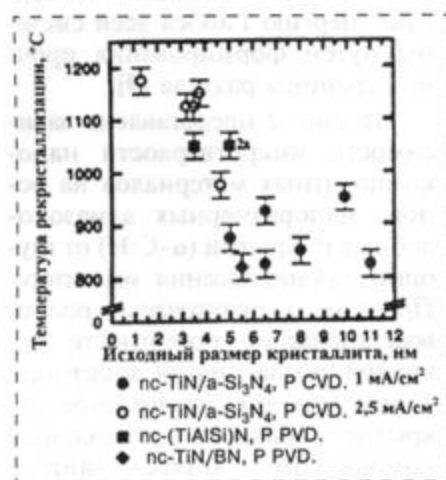


Рис. 3. Температура рекристаллизации нанокompозитов nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и (TiAlSi)N в зависимости от среднего размера кристаллов

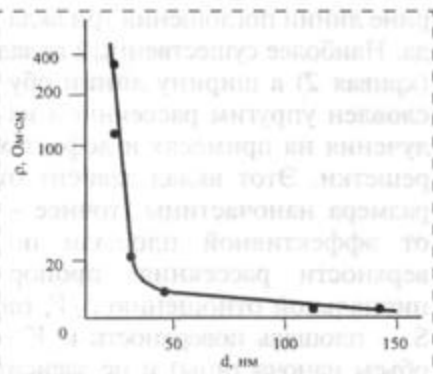


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления пленок  $\alpha$ -C:H от толщины

(рис. 4). Были получены пленки  $\alpha$ -C:H различной толщины и структуры с помощью магнетронного распыления в атмосфере Ar. Для пленок толщиной больше 50 нм удельное сопротивление слабо зависит от  $d$ , значительное же увеличение удельного сопротивления наблюдается при толщине пленок менее 30 нм.

Для объяснения полученных результатов были проанализированы температурные зависимости проводимости для пленок различной толщины в интервале температур 77–500 К [11, 12]. Было установлено, что в температурном диапазоне 77–270 К для пленок толщиной более 100 нм (область I, рис. 5) логарифм проводимости линейно зависит от

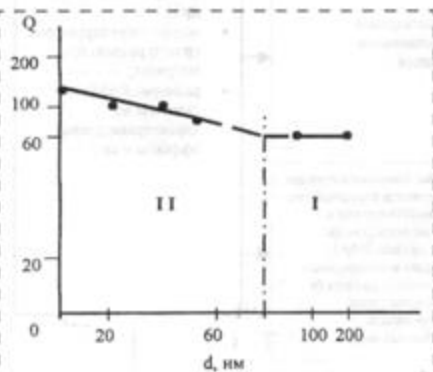


Рис. 5. Влияние толщины пленки на тангенс угла наклона прямых  $Q$  в координатах  $\ln(\sigma) = f(T^{-1/4})$  (область I) и  $\ln(\sigma) = f(T^{-1/3})$  (область II)

$T^{-1/4}$ , кроме того, наклон прямых не зависит от толщины пленок. Такой характер зависимости соответствует прыжковому механизму проводимости по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. С уменьшением толщины пленок наблюдается переход от трехмерной прыжковой проводимости к двумерной. Полученные экспериментальные результаты позволили оценить критическую толщину, при которой происходит этот переход механизмов проводимости (~60 нм).

Изучение сопротивления нанокристаллических пленок Co толщиной от 2 до 50 нм показало, что величина  $\rho$  почти не зависит от температуры, уменьшается с ростом толщины пленки и больше, чем у массивного кобальта [13]. Согласно [13], большое удельное сопротивление и близкий к нулю температурный коэффициент сопротивления нанокристаллических пленок Co являются следствием частичной локализации электронов, когда размеры зерен становятся меньше длины свободного пробега электронов. Локализация влияет на электропроводность сильнее, чем увеличение рассеяния носителей заряда на границах раздела, так как приводит к снижению концентрации носителей заряда. В результате уменьшение размера кристаллитов приводит к росту локализации и уменьшению концентрации носителей заряда и тем самым — к увеличению удельного электросопротивления.

**Оптические свойства.** Исследование влияния толщины нанокристаллических  $\alpha$ -C:H пленок на оптические свойства позволило установить, что пленки толщиной более 50 нм имеют сильную аномальную дисперсионную зависимость  $n(\lambda)$ , в то время как при меньших толщинах эта зависимость становится слабее и практически исчезает при толщинах порядка 10 нм (рис. 6, 7). Определенное значение коэффициента преломления и малая дисперсионная зависимость имеют

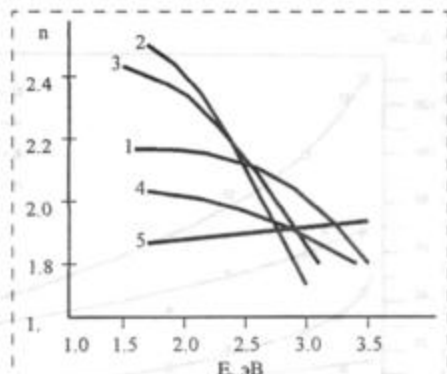


Рис. 6. Дисперсионная зависимость коэффициента преломления пленок  $\alpha$ -C:H при  $d$ : 1 — 200 нм; 2 — 75 нм; 3 — 50 нм; 4 — 20 нм; 5 — 10 нм

определяющее значение, например, при создании теплосберегающих, антибликовых или декоративных покрытий на стекле.

Размерные эффекты оптических свойств становятся определяющими для размеров, меньших длины волны и не превышающих 15 нм [14, 15]. Различия спектров поглощения наночастиц и массивных материалов обусловлены различием их диэлектрической

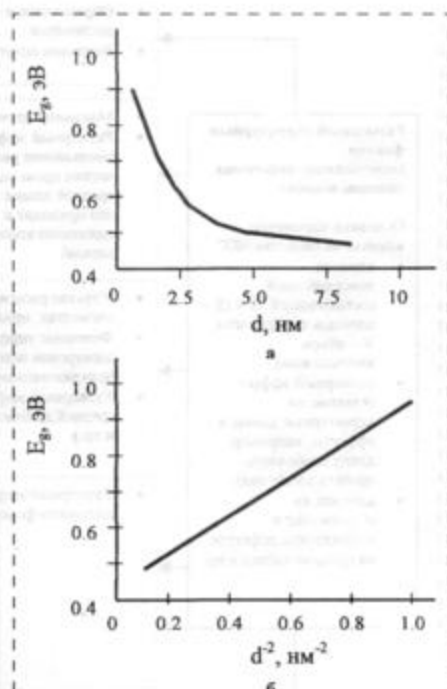


Рис. 7. Экспериментальная зависимость оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  от толщины  $d$  узкозонных слоев (а) и  $E_g = d^{-2}$  (б)

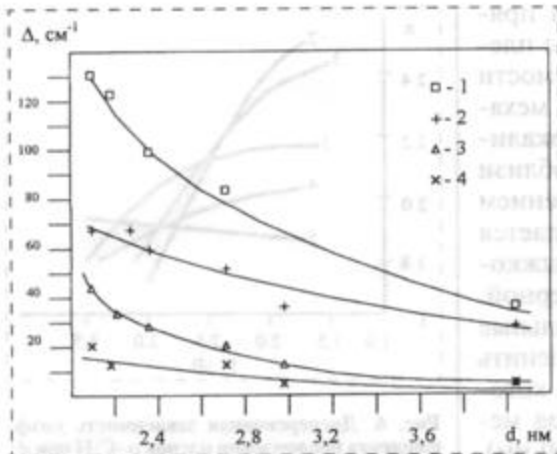


Рис. 8. Зависимость истинной ("гомогенной") ширины  $\Delta$  оптической линии поглощения и вкладов в нее от диаметра наночастиц CdSe при 15 K [64]: 1 — истинная ширина линии; 2 — вклад, обусловленный упругим рассеянием на примесях и дефектах решетки; 3 — фоновое уширение, обусловленное связыванием низкочастотных колебательных мод; 4 — вклад, учитывающий время жизни экситона

проницаемости  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ . Согласно [1], мнимая часть диэлектрической проницаемости обратно пропорциональна радиусу  $r$  частицы:

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_{\infty 2}(\omega) + A(\omega)/r, \quad (26)$$

где  $\epsilon_{\infty 2}(\omega)$  — мнимая часть диэлектрической проницаемости макроскопического кристалла;  $A(\omega)$  — некоторая функция частоты.

От размера частиц зависят также ширина полосы поглощения, форма низкочастотного края полосы поглощения, а также смещение резонансного пика поглощения света. Согласно [1], ширина поглощения является сложной функцией размера частиц и достигает максимума вблизи  $d \approx 1,1$  нм. На рис. 8 показана зависимость истинной ("гомогенной") ширины линии поглощения, точно соответствующая размеру частиц CdSe: уменьшение диаметра наночастиц приводит к увеличению ширины линий поглощения [16] (кривая 1). Авторы [16] выделили в "гомогенной" ши-

рине линии поглощения три вклада. Наиболее существенный вклад (кривая 2) в ширину линии обусловлен упругим рассеянием излучения на примесях и дефектах решетки. Этот вклад зависит от размера наночастицы (точнее — от эффективной площади поверхности рассеяния, пропорциональной отношению  $S/V$ , где  $S$  — площадь поверхности и  $V$  — объем наночастицы) и не зависит от температуры. Второй вклад (кривая 3) обусловлен связыванием низкочастотных колебательных мод нанокристалла. Этот вклад сильно зависит от температуры и вызывает уширение линии, которое линейно растет с увеличением температуры. Третий вклад (кривая 4) связан со временем жизни экситона, которому соответствует быстрый распад исходного состояния на другие электронные конфигурации, слабо связанные с основным состоянием. Изменение состояния заметно зависит от размера части-



Рис. 9. Упрощенная схема влияния параметров структуры на некоторые свойства нанокomпозитных структур (НКС)



цы вследствие захвата экситона локализованными поверхностными состояниями. Если захват связан с простым перекрытием внешних волновых функций с локализованными поверхностными состояниями, то скорость захвата должна быть пропорциональна отношению площади поверхности частицы к ее объему (т. е.  $S/V$ ).

Таким образом, рассмотрев влияние размерных эффектов наночастиц и наноструктур, а также включений и границ раздела на различные свойства наносистем, можно утверждать, что существует четкая зависимость свойств нанокompозитных материалов от указанных факторов. Поэтому представляется возможным путем изменения данных параметров управлять внутренней энергией, которая, в соответствии с приведенными теоретическими исследованиями, преимущественно определяет функциональные характеристики создаваемой системы. В частности, изменение размеров наночастиц, толщины пленок, формирование структур границ, введение дополнительных дефектов позволяют воздействовать на такие свойства, как твердость и пластичность, удельное сопротивление и ширина запрещенной зоны, оптическая зона поглощения и дисперсионная зависимость поглощения от частоты, теплофизические, каталитические и магнитные свойства. На рис. 9 представлена упрощенная схема влияния параметров структуры на некоторые свойства нанокompозитных структур.

## Заключение

Рассмотрены физико-химические основы синтеза нанокompозитных материалов. Большое внимание уделено исследованию влияния энергетических и энтропийных характеристик материала на его свойства. Показано, что нанокompозитные материалы представляют собой принципиально новый тип веществ, которые находятся в устойчивом состоянии

вдали от термодинамического равновесия.

Объединяя свойства наночастицы и свойства границы раздела, можно уверенно говорить о том, что данные материалы можно отнести к диссипативным самоорганизующимся структурам. В связи с этим свойства нанокompозитных материалов определяются взаимодействием кооперативного поведения электронных, фононных и других подсистем с проявлением достаточного количества дискретных энергетических уровней.

Суть формирования принципиально нового материала заключается в суперпозиции объемных свойств наночастицы с ее поверхностными характеристиками. Такие материалы в настоящее время совершенно правомерно относят к фрактальным материалам (т. е. материалам, свойства которых зависят от фрактальных характеристик структуры). Эти материалы уже начинают использоваться в создании изделий микросистемной техники и имеют значительный потенциал внедрения во всех отраслях промышленности.

Поэтому дальнейшие исследования были связаны с изменением энергетических характеристик системы путем управления структурными параметрами, такими как размер элементов (наночастиц, включений, дефектов, толщины пленочных слоев и др.) и морфологии границ раздела, что позволяет получать заданные свойства нанокompозитного материала в целом. В связи с этим исследуется корреляция между изменением структурных элементов системы и ее свойствами. Рассмотренные зависимости свойств нанокompозитных структур от структурных параметров не претендуют на универсальную и точную модель формирования нанокompозитных структур и материалов. Наиболее важным является обнаружение четкой взаимосвязи между рассмотренными факторами структуры и свойствами и уста-

новление определенных граничных условий для получения структур с необходимыми функциональными характеристиками.

На наш взгляд, полученные результаты могут представлять не только научный интерес для специалистов в области материаловедения, физической химии и различных наукоемких узкоспециализированных областей, но и имеют несомненную прикладную значимость. Управление фундаментальными свойствами твердых тел (полупроводников, металлов, полимеров и т. д.), основанное на синтезировании в их объеме наноразмерных включений, кристаллитов, дефектных структур или формировании наноразмерных пленок и структур, в настоящее время составляет одну из главных проблем ведущих научных центров мира, работающих в области нанотехнологий. Различного рода нанокompозитные и пленочные структуры, обладающие прецизионными заданными характеристиками, являются основой для дальнейшего развития таких областей, как микросистемная техника и наноэлектроника, оптика, энергетика, биотехнология и многих других.

## Список литературы

1. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000.
2. Workshop Report: SRC/NASA Ames Workshop on Emerging Opportunities and Issues in Nanotubes and Nanoelectronics; Workshop: November 12–13, 1998; (SRC/NASA), D. Herr, M. Meyappan and V. Zhimov.
3. National Nanotechnology Initiative: Leading to the Next Industrial Revolution: Internal government report, supplement to the President's FY 2001 Budget, 2000.
4. Nanostructure Science and Technology: Worldwide status and trends. NSTC Report, Kluwer Academic Publ., 1999.
5. Nanotechnology: Shaping the World Atom by Atom: NSTC Report, 1999.
6. Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report. NSTC Report, Kluwer Academic Publ., 2000.

7. Russian Research and Development Activities on Nanoparticles and Nanostructured Materials (proceedings of an August 1997 workshop held in St. Petersburg, Russia).
8. Tabor D. The hardness of Metals. London: Oxford University Press, 1951.
9. Verpek S. The search for novel, superhard materials // J. Vac. Sci. Technol. 1999. A 17 (5). P. 2401—2421.
10. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. С. 634—648.

11. Баранов А. М., Елинсон В. М., Кондрашов П. Е., Слепцов В. В. Влияние толщины пленок  $\alpha$ -C на механизм переноса носителей заряда // Письма в ЖТФ. 1990. 16. 3. С. 36—39.
12. Ivanovsky G. F., Sleptsov V. V., Elinson V. M., Baranov A. M., Kuzin A. A., Kondrashov P. E. Properties of diamond-like films forced by ion-assisted methods for multilayer structures // Surface and coating Technology. 1991. 48. P. 189—191.
13. Фролов Г. И., Жигалов В. С., Польский А. И., Поздняков В. Г. Иссле-

- дование электропроводности в нанокристаллических пленках Co // ФТТ. 1996. 38. № 4. С. 1208.
14. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
15. Mittleman D. M., Schoenlein R. W., Shiang J. J. Quantum Size Dependence of Femtosecond Electronic Dephasing and Vibrational Dynamics in CdSe Nanocrystals Phys. Rev. 1994. B 49. 20. P. 14435.

УДК 539.24/27

**В. В. Старков\***, канд. техн. наук, **И. Конли\*\***, д-р наук,  
**Х. Престинг\*\***, д-р, **У. Кёниг\*\***, д-р наук,  
**А. Ф. Вяткин\***, д-р физ.-мат. наук, **В. М. Цейтлин\***

\* Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской АН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия.

\*\*Исследовательский центр фирмы Даимлер Крайслер в г. Ульм, Германия

## КРЕМНИЕВЫЕ ПОРИСТЫЕ ФОЛЬГИ<sup>1</sup>

*Рассматриваются методы получения кремниевых пористых фольг. Приведены экспериментальные зависимости, позволяющие формировать фольгу с требуемым расположением и плотностью пор. Последнее достигается изменением профиля травления (формы) пор по глубине. Анализируются способы и механизмы отделения от кремниевой подложки пористых фольг с упорядоченным и неупорядоченным расположением пор.*

### Введение

Прогресс в развитии процессов, целью которых является формирование пористых слоев с заданными характеристиками пор методами электрохимического травления кремния, позволяет создавать на базе таких пористых структур интегрированные твердотельные приборы, работа которых основана на различных физических явлениях, и простейшие мембраны, изготовленные из пористых фольг. К числу первых устройств следует отнести многочисленные сенсоры [1—4] на основе пористых пленок или мембран, которые, как правило, изготавливаются в

интегральном исполнении с электронными схемами обработки полученной информации. Ко вторым можно отнести пористые фольги, способные функционировать автономно в качестве своеобразного "сита" [5—7]. Авторами работы [5] исследованы фотолюминесцирующие, абсорбционные и трансмиссионные оптические характеристики пористых кремниевых фольг толщиной от 0,1—100 мкм. В работе [6] продемонстрирована экспериментальная возможность обогащения водородом не менее чем в 28 раз газовой смеси на основе  $\text{CH}_4$  после пропускания смеси через пористую мембрану. Авторы работы [7] использовали макропористую кремниевую фольгу с вы-

соким аспектным соотношением (около 60) в качестве коллиматора атомных пучков.

Учитывая вышеизложенное, в настоящей статье анализируются методы получения пористых фольг на основе кремния, а также способы и механизмы отделения пористых фольг с упорядоченным и неупорядоченным расположением пор от кремниевой подложки.

### Экспериментальная часть

Схема экспериментальной установки и описание принципов ее работы представлены в работе [8]. В основе процесса формирования пористых слоев лежит процесс глубокого анодного травления (ГАТ)  $p$ -типа кремния, или процесс глубокого фотоанодного травления (ГФАТ)  $n$ -типа кремния. Эти процессы достаточно подробно рассмотрены в наших работах [8—11]. Для создания пористых фольг на основе кремния достаточно после формирования необходимого пористого слоя удалить оставшуюся часть кремниевой пластины либо механически (с помощью шлифовки), либо химическим методом, как это продемонстрировано, например, авторами работы [7]. Для отделения пористого слоя от подложки разумно воспользоваться результатами, которые были получены нами в работах [8—11]:

- возможность управляемого изменения профиля пор с помо-

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 00-02-17154).

7. Russian Research and Development Activities on Nanoparticles and Nanostructured Materials (proceedings of an August 1997 workshop held in St. Petersburg, Russia).
8. Tabor D. The hardness of Metals. London: Oxford University Press, 1951.
9. Verpek S. The search for novel, superhard materials // J. Vac. Sci. Technol. 1999. A 17 (5). P. 2401—2421.
10. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. С. 634—648.

11. Баранов А. М., Елинсон В. М., Кондрашов П. Е., Слепцов В. В. Влияние толщины пленок  $\alpha$ -C на механизм переноса носителей заряда // Письма в ЖТФ. 1990. 16. 3. С. 36—39.
12. Ivanovsky G. F., Sleptsov V. V., Elinson V. M., Baranov A. M., Kuzin A. A., Kondrashov P. E. Properties of diamond-like films forced by ion-assisted methods for multilayer structures // Surface and coating Technology. 1991. 48. P. 189—191.
13. Фролов Г. И., Жигалов В. С., Польский А. И., Поздняков В. Г. Иссле-

- дование электропроводности в нанокристаллических пленках Co // ФТТ. 1996. 38. № 4. С. 1208.
14. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
15. Mittleman D. M., Schoenlein R. W., Shiang J. J. Quantum Size Dependence of Femtosecond Electronic Dephasing and Vibrational Dynamics in CdSe Nanocrystals Phys. Rev. 1994. B 49. 20. P. 14435.

УДК 539.24/27

**В. В. Старков\***, канд. техн. наук, **И. Конли\*\***, д-р наук,  
**Х. Престинг\*\***, д-р, **У. Кёниг\*\***, д-р наук,  
**А. Ф. Вяткин\***, д-р физ.-мат. наук, **В. М. Цейтлин\***

\* Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской АН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия.

\*\*Исследовательский центр фирмы Даимлер Крайслер в г. Ульм, Германия

## КРЕМНИЕВЫЕ ПОРИСТЫЕ ФОЛЬГИ<sup>1</sup>

*Рассматриваются методы получения кремниевых пористых фольг. Приведены экспериментальные зависимости, позволяющие формировать фольгу с требуемым расположением и плотностью пор. Последнее достигается изменением профиля травления (формы) пор по глубине. Анализируются способы и механизмы отделения от кремниевой подложки пористых фольг с упорядоченным и неупорядоченным расположением пор.*

### Введение

Прогресс в развитии процессов, целью которых является формирование пористых слоев с заданными характеристиками пор методами электрохимического травления кремния, позволяет создавать на базе таких пористых структур интегрированные твердотельные приборы, работа которых основана на различных физических явлениях, и простейшие мембраны, изготовленные из пористых фольг. К числу первых устройств следует отнести многочисленные сенсоры [1—4] на основе пористых пленок или мембран, которые, как правило, изготавливаются в

интегральном исполнении с электронными схемами обработки полученной информации. Ко вторым можно отнести пористые фольги, способные функционировать автономно в качестве своеобразного "сита" [5—7]. Авторами работы [5] исследованы фотолюминесцирующие, абсорбционные и трансмиссионные оптические характеристики пористых кремниевых фольг толщиной от 0,1—100 мкм. В работе [6] продемонстрирована экспериментальная возможность обогащения водородом не менее чем в 28 раз газовой смеси на основе  $\text{CH}_4$  после пропускания смеси через пористую мембрану. Авторы работы [7] использовали макропористую кремниевую фольгу с вы-

соким аспектным соотношением (около 60) в качестве коллиматора атомных пучков.

Учитывая вышеизложенное, в настоящей статье анализируются методы получения пористых фольг на основе кремния, а также способы и механизмы отделения пористых фольг с упорядоченным и неупорядоченным расположением пор от кремниевой подложки.

### Экспериментальная часть

Схема экспериментальной установки и описание принципов ее работы представлены в работе [8]. В основе процесса формирования пористых слоев лежит процесс глубокого анодного травления (ГАТ)  $p$ -типа кремния, или процесс глубокого фотоанодного травления (ГФАТ)  $n$ -типа кремния. Эти процессы достаточно подробно рассмотрены в наших работах [8—11]. Для создания пористых фольг на основе кремния достаточно после формирования необходимого пористого слоя удалить оставшуюся часть кремниевой пластины либо механически (с помощью шлифовки), либо химическим методом, как это продемонстрировано, например, авторами работы [7]. Для отделения пористого слоя от подложки разумно воспользоваться результатами, которые были получены нами в работах [8—11]:

- возможность управляемого изменения профиля пор с помо-

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 00-02-17154).



шью анодного тока травления как для ГФАТ процесса [10, 11], так и для ГАТ процесса [9];

- процесс анодного травления в обоих случаях локализуется на дне макропор [8, 9].

Практическое использование этих выводов будет продемонстрировано на приведенных ниже экспериментальных результатах по формированию свободных пористых фольг на основе кремния  $p$ -типа и  $n$ -типа проводимостей.

При формировании макропор в кремнии  $p$ -типа изменение плотности тока в электрохимической ячейке в процессе роста макропор приводит к изменению диаметра растущих макропор. Данная закономерность, демонстрируемая рис. 1, была получена при ступенчатом изменении плотности тока при травлении кремния  $p$ -типа в растворе 1:10 = HF:DMF (диметилформамид). Подобные зависимости наблюдаются для

двух режимов формирования макропор в кремнии  $p$ -типа: при упорядоченном росте макропор (рис. 1, *a*) и на второй стадии ГАТ при так называемом неупорядоченном росте макропор (рис. 1, *б*) [8, 9]. Аналогичные зависимости были использованы нами при формировании параболического профиля травления при создании матриц фокусирующих рентгеновских линз на базе кремния  $n$ -типа проводимости [10, 11].

Наличие зависимости диаметра макропор от плотности тока открывает принципиальную возможность получения пористых фольг кремния, отделенных от подложки кремния, на которой осуществлялся рост этих макропор. Действительно, если после формирования системы макропор заданной глубины изменить плотность тока до некоторого большего значения, чем то, при котором осуществлялся рост ис-

ходных пор, то тогда из-за увеличения диаметра пор произойдет перекрытие соседних макропор. Это означает, что толщина стенок, разделяющих поры, уменьшается до такой степени, что происходит их полное исчезновение. Поскольку процесс анодного травления локализуется на дне макропор [8, 9], то такое слияние соседних макропор не ведет к исчезновению всего пористого слоя, а приводит к образованию некоторого единого пространства на дне макропор и отделению пористого слоя от подложки (lift off-процесс). Именно такая последовательность операций привела к формированию макропористых фольг кремния  $p$ -типа для двух режимов роста макропор: при упорядоченном росте (рис. 2, см. третью сторону обложки) и при неупорядоченном росте (рис. 3).

#### Обсуждение результатов

На рис. 4, *a* показано оптическое изображение  $45^\circ$ -ного шлифа, полученного в результате ГФАТ-процесса на кремнии  $n$ -типа проводимости. Ориентация поверхности (100), удельное сопротивление 4–5 Ом·см. Травление происходило в течение 120 мин в 5 %-ном растворе плавиковой кислоты при плотности фототока травления  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $U = 3 \text{ В}$ ). На рис. 4, *a* стрелкой *A* обозначена область, полученная в результате этого этапа травления. Затем, не прекращая процесса и не изменяя интенсивности подсветки образца [8], увеличили концентрацию кислоты в растворе до 10 %. При этом плотность тока травления возросла до  $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , что привело, как это было показано в [10, 11], к увеличению диаметра растущих пор на их дне. Диаметр пор в этом месте оказался таким, что произошло перекрытие соседних областей. Этому режиму соответствует участок *Б* на рис. 4, *a*. Травление при токе плотностью  $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  осуществлялось в течение 15 мин, поэтому после образования сплошной области *Б*, фактически отделившей порис-

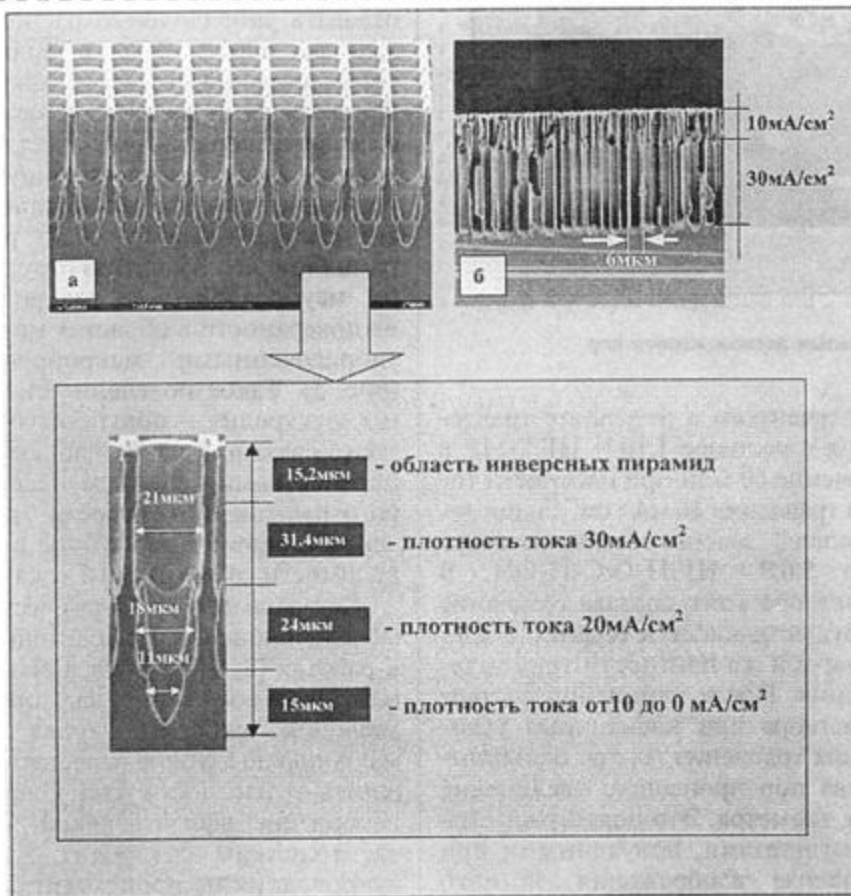


Рис. 1. Изменение диаметра пор при ступенчатом изменении плотности тока травления: *a* — упорядоченный рост пор [9]; *б* — неупорядоченный рост пор [8]

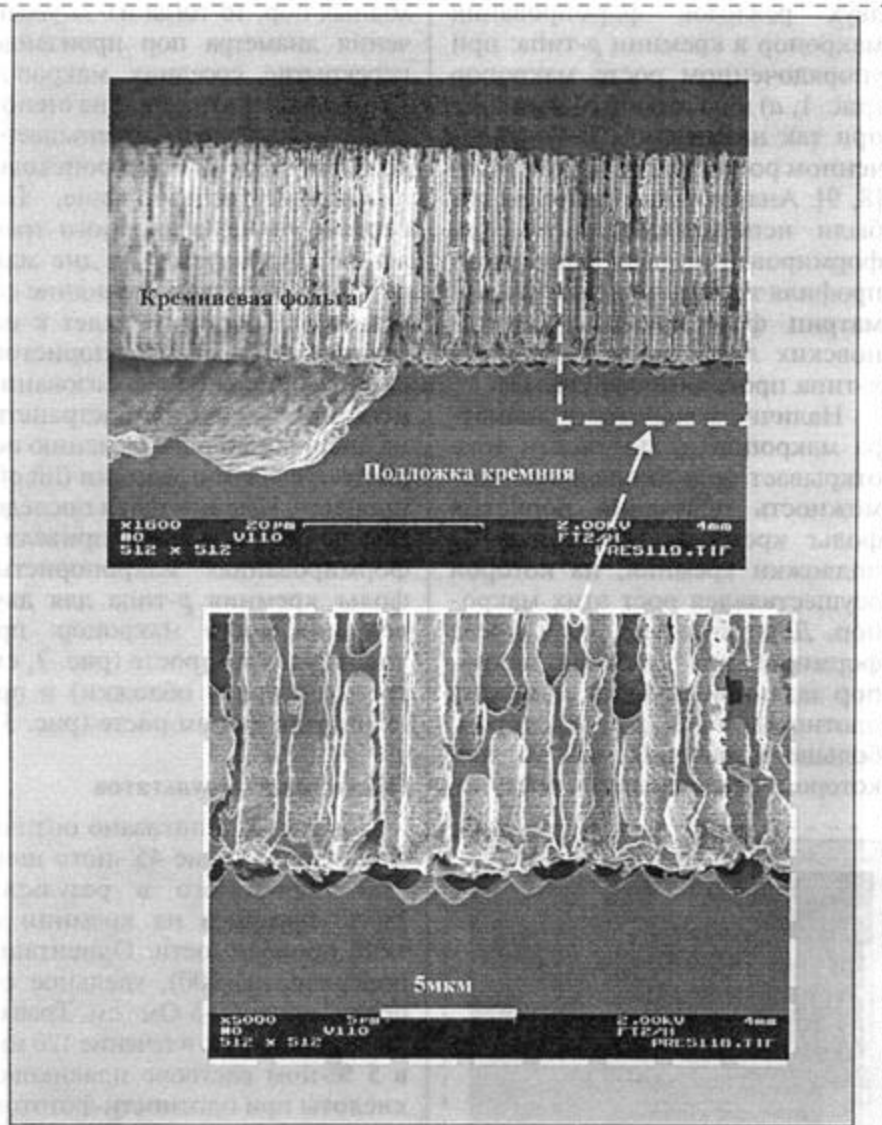


Рис. 3. Кремниевая пористая фольга с произвольным расположением пор

тую фольгу *A* от кремниевой подложки, произошло зарождение и последующий рост на подложке пор с большим диаметром (соответствующим большему току [8]) — область *B* (рис. 4, *a*).

Добиться ступенчатого увеличения диаметра растущей макропоры возможно также путем замены состава травителя, поскольку диаметр пор при одной и той же плотности тока травления может определяться, как это следует из работ [8, 9], и составом травящего раствора. На рис. 4, *b* показано оптическое изображение скола образца кремниевой пластины *p*-типа проводимости,

полученного в результате травления в растворе 1:10 = HF:DMF в течение 60 мин при плотности тока травления  $16 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  и последующей замены состава раствора на 5:6:9 = HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH. В растворе этого состава травление осуществлялось в течение 2 мин при той же плотности тока травления. После изменения состава раствора при идентичных условиях травления на дне большинства пор произошло увеличение их диаметра. Это подтверждается результатами, полученными при анализе изображения 45°-ного шлифа (рис. 4, *b*). В дальнейшем должно было бы произойти пере-

крытие соседних областей и отделение фольги от подложки по аналогии со случаем, описанным выше. Однако, из анализа изображения поперечного шлифа (рис. 4, *b*) видно, что в ряде мест наблюдаются участки с нарушением сплошности области, разделяющей пористый слой от нижерасположенной подложки кремния (отмечено стрелкой *P* на рис. 4). Оптическое изображение скола свидетельствует о том, что наблюдаются поры (показано стрелкой *P* на рис. 4, *b*), в которые не проникает новый состав раствора. Очевидно, что в подобных случаях необходимо предпринимать специальные меры, например, постепенно изменять состав без попадания образца на воздух и т. п.

Немаловажным фактором, обеспечивающим одновременное перекрытие области оснований всех соседних пор, является расстояние между ними. При этом предпочтение необходимо отдавать упорядоченно расположенным порам. Однако, если в упорядоченной структуре макропор в кремнии расстояние между соседними порами превышает некоторую критическую величину, то увеличение плотности тока приводит не к увеличению диаметра растущих пор, а к развитию структуры неупорядоченных макропор на поверхности в областях между упорядоченными макропорами (рис. 5). Такое поведение системы электролит — полупроводник тесно связано с ранее наблюдавшимся нами явлением некоторого насыщения скорости травления макропор по глубине в зависимости от плотности тока.

Согласно феноменологической модели процесса, предложенной в работах [8, 9], при увеличении плотности тока выше некоторого значения скорость травления макропор по глубине перестает зависеть от плотности тока. Однако накопление заряда в какой-либо части системы электролит — полупроводник не происходит. Избыточный ток, не расходуемый на травление кремния на дне

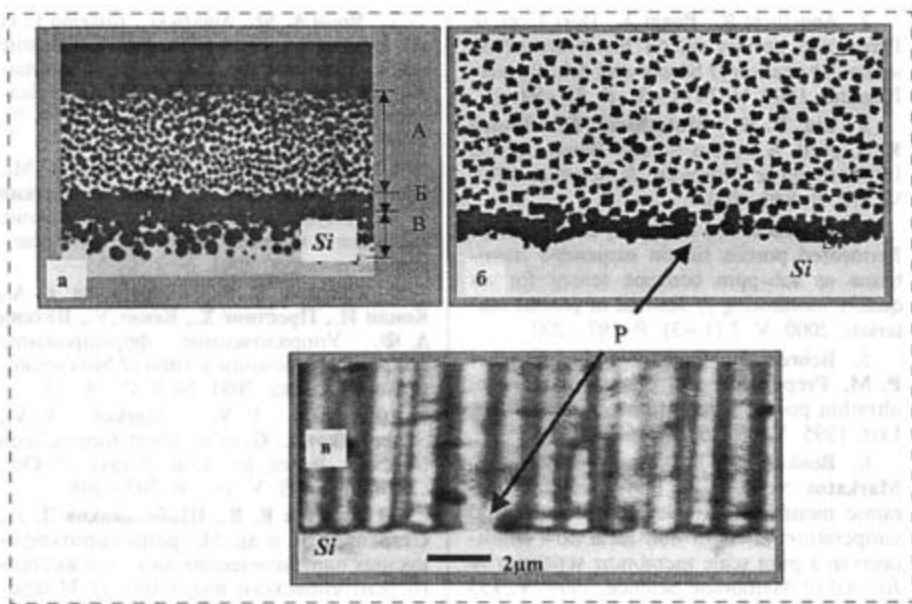


Рис. 4. Оптическое изображение 45°-ных шлифов пористых фольг: *a* — кремний *n*-типа; *б* — кремний *p*-типа; *в* — оптическое изображение фрагмента произвольного скола образца, показанного на рис. 4, *б*

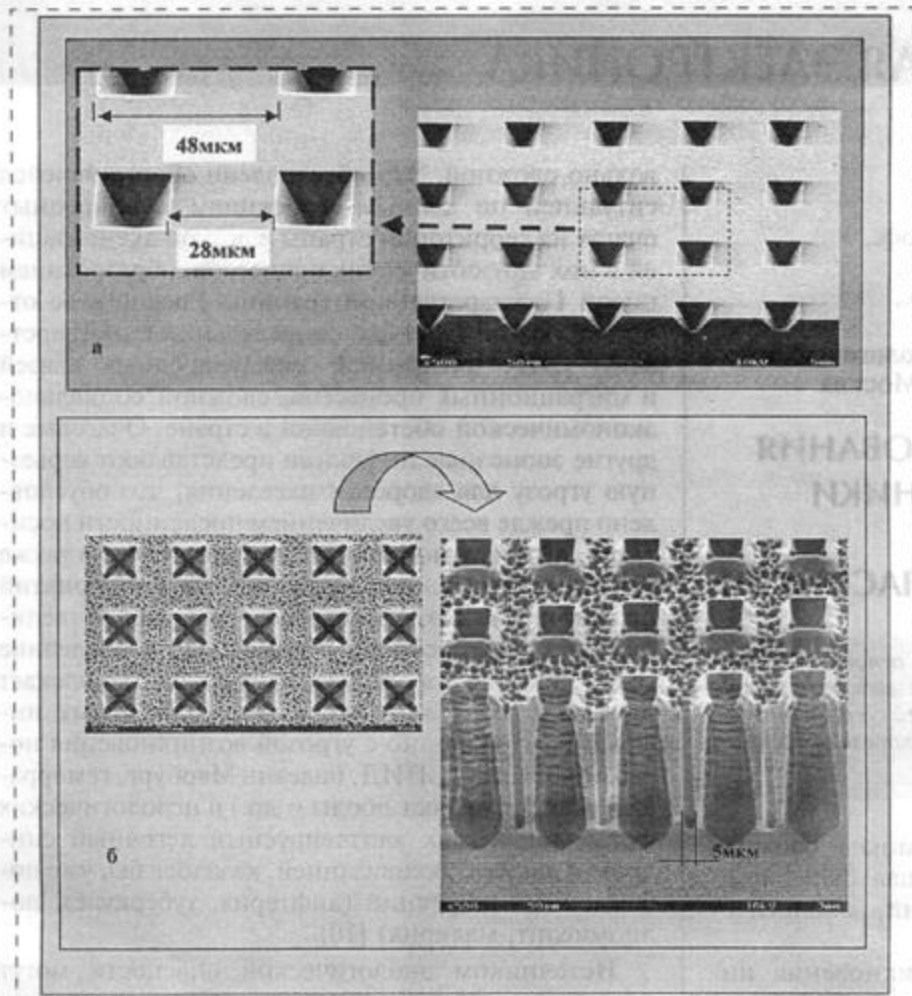


Рис. 5. Формирование макропор с упорядоченным и произвольным расположением пор на одной и той же кремниевой пластине: *a* — расположение обратных пирамид на пластине перед процессом ГАТ; *б* — изображение поверхности и произвольного скола кремниевой пластины после проведения ГАТ

макропор, расходуется в этом случае или на увеличение диаметра растущих пор, или на неупорядоченное зарождение и рост новых пор в областях между упорядоченными порами. Следовательно, для определения условий отрыва макропористого слоя от подложки кремния решающим является также расстояние между упорядоченными макропорами. Экспериментальные исследования этой зависимости для кремния с удельным сопротивлением 20—1000 Ом·см позволили установить это критическое расстояние. Для всех типов используемых растворов это расстояние составляет 1—2 диаметра пор, формирующихся самопроизвольно при неупорядоченном травлении данного типа кремния в исследуемом растворе.

При неупорядоченном образовании макропор в кремнии *p*-типа первая (или начальная стадия формирования макропор) задает предельную плотность макропор, зависящую от плотности тока. Поэтому последующее ступенчатое увеличение плотности тока в условиях насыщения скорости травления от плотности тока при неупорядоченном росте, как правило, приводит к увеличению диаметра растущих пор на дне. Эта зависимость и была использована для получения пористых кремниевых фольг, демонстрируемых на рис. 3.

#### Выводы

- В статье рассмотрены методы формирования макропористых фольг кремния на заключительной (финишной) стадии процесса анодного травления.
- Экспериментально продемонстрированы возможности формирования макропористых фольг кремния *p*-типа, отделенных от подложки, на которой происходил рост пор.
- Установлено, что при упорядоченном формировании макропор этот процесс реализуется за счет увеличения плотно-



сти тока выше некоторого заданного значения только в определенном интервале состояний между растущими упорядоченными макропорами.

- Установленные экспериментальные зависимости хорошо описываются в рамках феноменологической модели, предполагающей локализацию тока, поступающего из внешней цепи, на дне растущих микропор.

#### Список литературы

1. Talierecio T., Dilhan M., Massone E. et al. Realization of porous silicon membranes for gad sensor application // Thin solid Films. 1995. V. 255. P. 310—312.
2. Angelucci R., Poggi A., Dori L. et al. Permeated porous silicon for hydrocarbon sensor fabrication // Sensor and Actuators A-Physical. 1999. V. 74 (1—3). P. 95—99.
3. Lin V. S., Motesharei K., Dancil K. S. et al. A Porous Silicon-Based Optical Interferometric Biosensor // Science. 1997. V. 278. P. 840—843.
4. Angelucci R., Poggi A., Dori L. et al. Permeated porous silicon suspended membrane as sub-ppm benzene sensor for air quality monitoring // Journal of porous materials. 2000. V. 7 (1—3). P. 197—200.
5. Behren J., Tsubeskov L., Fauchet P. M. Preparation and characterization of ultrathin porous silicon films // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66 (13). P. 1662—1664.
6. Boukou M. K., Papayannakos N., Markatos N. C. et al. Performance of ceramic membranes at elevated pressure and temperature: effect of non-ideal flow conditions in a pilot scale membrane separator // Journal of Membrane Science. 1999. V. 155 (2). P. 241—259.
7. Rossi A. M., Amato G., Boarino L. et al. Realization of membranes for atomic beam collimator by macropore micromachining technique (MMT) // Material Science and Engineering. 2000. B69—70. P. 66—69.
8. Старков В. В., Цейтлин В. М., Коли И., Престинг Х., Кениг У., Вяткин А. Ф. Неупорядоченное формирование макропор в кремнии  $p$ -типа // Микросистемная техника. 2001. № 7. С. 35—39.
9. Старков В. В., Старостина Е. А., Коли И., Престинг Х., Кениг У., Вяткин А. Ф. Упорядоченное формирование макропор в кремнии  $p$ -типа // Микросистемная техника. 2001. № 8. С. 34—38.
10. Aristov V. V., Starkov V. V., Shabel'nikov L. G. et al. Short-focus silicon parabolic lenses for hard X-rays // Opt. Commun. 1999. V. 161. P. 203—208.
11. Аристов В. В., Шабельников Л. Г., Старков В. В. и др. Матрицы короткофокусных параболических линз для жесткого рентгеновского излучения // Микросистемная техника. 2001. № 8. С. 39—42.

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 614.4

Ю. Т. Калинин, д-р биол. наук, проф.,  
В. Н. Злобин, д-р техн. наук, проф.,  
Е. Н. Храмов, д-р техн. наук, проф.,  
Н. С. Осин, д-р биол. наук, проф.,  
ГНЦ — Государственный НИИ биологического приборостроения Минздрава РФ, Москва

### ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

*Рассмотрены тенденции развития основных групп технических средств биологической разведки, предназначенных для мониторинга окружающей среды и быстрой индикации и идентификации возбудителей опасных инфекционных заболеваний.*

Биологическая безопасность страны — сложная комплексная проблема, включающая санитарно-эпидемиологический, медицинский, экологический и военный аспекты.

Постоянным источником возникновения инфекционных заболеваний является существование природных очагов. Эпидемиологическая обстановка в России и других странах по особо опасным вирусным и бактериальным инфекциям остается до-

вольно сложной. Это обусловлено обострившейся ситуацией по данным инфекциям в природных очагах на территории страны с резкой активизацией в них эпизоотических процессов, образованием новой Государственной границы России с ее открытостью на участках, сопредельных с государствами СНГ, активацией международных связей и миграционных процессов, сложной социально-экономической обстановкой в стране. Очаговые и другие зоонозные инфекции представляют серьезную угрозу для здоровья населения, что обусловлено прежде всего увеличением численности носителей, интенсивной эпизоотией среди них, а также значительным сокращением объема мероприятий по регулированию численности грызунов и членистоногих переносчиков. Кроме того, в последние годы пристальное внимание ученых привлекает проблема эмерджентных и реэмерджентных инфекций, что связано с угрозой возникновения новых инфекций (СПИД, болезнь Марбург, геморрагическая лихорадка Эбола и др.) и нозологических форм, таких, как хантавирусный легочный синдром, а также с активизацией, казалось бы, уже побежденных инфекций (дифтерия, туберкулез, полиомиелит, малярия) [10].

Источником экологической опасности могут быть также генетически измененные микроорганизмы, что обусловлено наметившейся в последние годы устойчивой тенденцией к их широкомасштабному использованию для индуцированного

сти тока выше некоторого заданного значения только в определенном интервале состояний между растущими упорядоченными макропорами.

- Установленные экспериментальные зависимости хорошо описываются в рамках феноменологической модели, предполагающей локализацию тока, поступающего из внешней цепи, на дне растущих микропор.

#### Список литературы

1. Talierecio T., Dilhan M., Massone E. et al Realization of porous silicon membranes for gad sensor application // Thin solid Films. 1995. V. 255. P. 310—312.

2. Angelucci R., Poggi A., Dori L. et al. Permeated porous silicon for hydrocarbon sensor fabrication // Sensor and Actuators A-Physical. 1999. V. 74 (1—3). P. 95—99.

3. Lin V. S., Motesharei K., Dancil K. S. et al. A Porous Silicon-Based Optical Interferometric Biosensor // Science. 1997. V. 278. P. 840—843.

4. Angelucci R., Poggi A., Dori L. et al. Permeated porous silicon suspended membrane as sub-ppm benzene sensor for air quality monitoring // Journal of porous materials. 2000. V. 7 (1—3). P. 197—200.

5. Behren J., Tsubeskov L., Fauchet P. M. Preparation and characterization of ultrathin porous silicon films // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66 (13). P. 1662—1664.

6. Boukou M. K., Papayannakos N., Markatos N. C. et al. Performance of ceramic membranes at elevated pressure and temperature: effect of non-ideal flow conditions in a pilot scale membrane separator // Journal of Membrane Science. 1999. V. 155 (2). P. 241—259.

7. Rossi A. M., Amato G., Boarino L. et al. Realization of membranes for atomic beam collimator by macropore micromachining technique (MMT) // Material Science and Engineering. 2000. B69—70. P. 66—69.

8. Старков В. В., Цейтлин В. М., Коли И., Престинг Х., Кениг У., Вяткин А. Ф. Неупорядоченное формирование макропор в кремнии  $p$ -типа // Микросистемная техника. 2001. № 7. С. 35—39.

9. Старков В. В., Старостина Е. А., Коли И., Престинг Х., Кениг У., Вяткин А. Ф. Упорядоченное формирование макропор в кремнии  $p$ -типа // Микросистемная техника. 2001. № 8. С. 34—38.

10. Aristov V. V., Starkov V. V., Shabel'nikov L. G. et al. Short-focus silicon parabolic lenses for hard X-rays // Opt. Commun. 1999. V. 161. P. 203—208.

11. Аристов В. В., Шабельников Л. Г., Старков В. В. и др. Матрицы короткофокусных параболических линз для жесткого рентгеновского излучения // Микросистемная техника. 2001. № 8. С. 39—42.

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 614.4

Ю. Т. Калинин, д-р биол. наук, проф.,  
В. Н. Злобин, д-р техн. наук, проф.,  
Е. Н. Храмов, д-р техн. наук, проф.,  
Н. С. Осин, д-р биол. наук, проф.,  
ГНЦ — Государственный НИИ биологического приборостроения Минздрава РФ, Москва

### ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

*Рассмотрены тенденции развития основных групп технических средств биологической разведки, предназначенных для мониторинга окружающей среды и быстрой индикации и идентификации возбудителей опасных инфекционных заболеваний.*

Биологическая безопасность страны — сложная комплексная проблема, включающая санитарно-эпидемиологический, медицинский, экологический и военный аспекты.

Постоянным источником возникновения инфекционных заболеваний является существование природных очагов. Эпидемиологическая обстановка в России и других странах по особо опасным вирусным и бактериальным инфекциям остается до-

вольно сложной. Это обусловлено обострившейся ситуацией по данным инфекциям в природных очагах на территории страны с резкой активизацией в них эпизоотических процессов, образованием новой Государственной границы России с ее открытостью на участках, сопредельных с государствами СНГ, активацией международных связей и миграционных процессов, сложной социально-экономической обстановкой в стране. Очаговые и другие зоонозные инфекции представляют серьезную угрозу для здоровья населения, что обусловлено прежде всего увеличением численности носителей, интенсивной эпизоотией среди них, а также значительным сокращением объема мероприятий по регулированию численности грызунов и членистоногих переносчиков. Кроме того, в последние годы пристальное внимание ученых привлекает проблема эмерджентных и реэмерджентных инфекций, что связано с угрозой возникновения новых инфекций (СПИД, болезнь Марбург, геморрагическая лихорадка Эбола и др.) и нозологических форм, таких, как хантавирусный легочный синдром, а также с активизацией, казалось бы, уже побежденных инфекций (дифтерия, туберкулез, полиомиелит, малярия) [10].

Источником экологической опасности могут быть также генетически измененные микроорганизмы, что обусловлено наметившейся в последние годы устойчивой тенденцией к их широкомасштабному использованию для индуцированного

биовосстановления загрязненных территорий. Последствия такого применения не могут быть полностью предсказуемыми и подконтрольными.

Одной из важнейших составляющих проблемы биологической безопасности является защита войск и населения от биологического оружия (БО). Сохранение потенциальной опасности применения БО некоторыми государствами обусловлено отсутствием надежных механизмов контроля за соблюдением Конвенции 1972 г. и трудностью разграничения между разрешенной деятельностью в области защиты и исследованиями по совершенствованию БО. Кроме того, в последние годы особую актуальность приобрела проблема биотерроризма. Анализ последствий применения бактериального БО, представленный американскими специалистами [6], показывает, что для города с населением в 100 тыс. человек материальный ущерб может составлять от 470 млн до 22 млрд долларов США в зависимости от вида использованного биологического агента, при этом число пораженных людей с летальным исходом может достигать 35 тыс.

Обобщенно источники биологической опасности можно представить в следующем виде: 1) природно-очаговые инфекции; 2) внезапно возникающие и возвращающиеся инфекции; 3) аварии при техногенной деятельности; 4) генетически измененные микроорганизмы в окружающей среде; 5) угрозы терроризма; 6) военные угрозы.

Комплексный характер проблемы биологической безопасности требует координации усилий различных министерств и ведомств с привлечением специалистов различного профиля. Более того, проблемы биологической безопасности не имеют территориальных рамок государственной границы.

В начале 90-х годов наметились новые перспективы сотрудничества по проблеме биологической безопасности на межгосударственном уровне. Усилия российских ученых, ранее работавших над проблемами противобиологической защиты войск и населения от БО в интересах Министерства обороны, в настоящее время интегрируются через международные проекты для решения наиболее значимых медицинских и санитарно-эпидемиологических задач по профилактике, диагностике и лечению инфекционных заболеваний, экологическому мониторингу природно-очаговых инфекций и др.

Важнейшими звеньями в системе мероприятий по противобиологической защите являются быстрое обнаружение и идентификация возбудителей опасных инфекционных заболеваний в воздухе, воде, почве, органах и тканях людей и животных. Можно выделить три основные группы индикационных задач: 1) быстрая индикация — в течение 1—10 мин; 2) индикация, идентификация возбудителей и токсинов, диагностика инфекций в течение

2—3 ч; 3) мониторинг природной среды (водоисточников, воздуха) в реальном масштабе времени с использованием средств быстрой индикации и с периодическим отбором проб в течение заданных промежутков времени.

Эффективное функционирование системы биологической индикации базируется на разработке высокочувствительных, специфичных (селективных) методов индикации биологических агентов и создании на основе этих методов современных технических средств.

Для решения задач второй группы могут быть использованы наиболее высокочувствительные и специфичные из известных методов иммуно- и молекулярно-генетического анализа, широко используемые в практическом здравоохранении.

Задачи первой и отчасти третьей группы, связанные с быстрым обнаружением биоагентов в воздушной среде, в настоящее время не могут быть решены с помощью традиционных методов биоспецифического связывания. Для их решения используются специальные средства неспецифической биологической разведки — датчики локального мониторинга и системы лидарного слежения. Вместе с тем задачи биологической разведки в целом существенно шире и, помимо контроля воздушной среды, включают анализ проб воды и почвы, а также сбор материала для последующего анализа. В связи с этим важное значение имеют и другие технические средства биологической разведки, такие, как комплекты (укладки) для неспецифического обнаружения биологических агентов в пробах (эту задачу решают и приборы для оснащения полевых химических лабораторий), средства пробоотбора и доставки проб, средства (автоматические, полуавтоматические, комплекты) для автономного или лабораторного определения видовой или групповой принадлежности биологических агентов, в том числе позволяющие осуществлять биологическое обогащение проб с целью выдачи окончательного ответа по идентификации возбудителя болезни. Последняя группа включает не только технические, но и диагностические средства, в том числе для иммунохимического и молекулярно-генетического анализа биологических агентов.

Средства индикации, помимо удобной конструкции и управляемости, должны обеспечивать хорошую воспроизводимость анализа, возможность миниатюризации, высокую скорость определения и низкие эксплуатационные расходы. Важнейшим критерием при этом остается надежность. Ниже рассмотрены тенденции развития основных групп технических средств биологической разведки, предназначенных для мониторинга окружающей среды и быстрой индикации и идентификации возбудителей опасных инфекционных заболеваний.



## 1. Лазерное зондирование биоаэрозолей

Лазерное зондирование атмосферы является довольно эффективным инструментом для контроля за загрязнением окружающей среды на основе светорассеяния, деполяризации излучения и люминесценции анализируемых веществ. Вместе с тем лазерное зондирование биоаэрозолей в приземных слоях атмосферы и выделение характерного спектра люминесценции являются очень сложной в техническом отношении задачей. В настоящее время этот метод обеспечивает контроль за довольно объемными выбросами биологических материалов в атмосферу. Для детекции биоаэрозолей используются высокоинтенсивные импульсные источники УФ излучения. Комплексные характеристики рассеяния и люминесценции биоаэрозолей позволяют дать прогностическую оценку наличия биологических агентов в атмосфере в концентрациях до 1000 микробных клеток в 1 л воздуха на расстоянии 300—1000 м от источника [4]. Дальность зондирования и селективность к биологическим аэрозолям в присутствии многокомпонентных примесей в существенной степени определяются энергетическими характеристиками лидаров. Основная проблема, с которой приходится сталкиваться при создании лидаров, это поиск компромисса между желаемыми характеристиками и стоимостью системы лидарного зондирования. Учитывая основные тенденции развития лазерной техники, в ближайшей перспективе следует ожидать создания довольно экономичных лидаров с дальностью зондирования до 3—5 км в условиях дневного рассеянного света.

## 2. Датчики локального обнаружения биоаэрозолей

Датчики этого типа ориентированы на непрерывное мониторингирование воздушной среды и обнаружение биоагентов в воздухе за время не более 1 мин в условиях высокой концентрации мешающих примесей (в 100—1000 раз превышающей концентрации биоагентов в приземных слоях атмосферы). При установке на летательные аппараты такие датчики могут быть использованы для мониторинга биоаэрозолей и в более высоких слоях атмосферы — на высоте до 1—2 км. Принципы действия датчиков, предназначенных для неспецифического обнаружения биоагентов, базируются на выявлении общих свойств последних.

Следует отметить, что из всех существующих физических принципов детектирования, которые были апробированы для решения задач по быстрой индикации биоагентов, люминесцентно-оптические методы имеют очевидные преимущества с точки зрения аппаратного оформления. За последние 25 лет было создано четыре типа приборов, имеющих принципиальные методические различия. Переход от пиролитического детекти-

рования в датчиках 1-го поколения к хемилуминесцентному анализу гемсодержащих ферментов, а затем (в датчиках 3-го поколения) к анализу белковой флуоресценции сопровождался повышением чувствительности и помехоустойчивости детекции более чем в 100 раз.

Качественно более высокой помехоустойчивости в отношении мешающих примесей аэрозолей и микрочастиц небиологической природы удалось достичь в датчиках 4-го поколения за счет использования флуоресцентных зондов — люминофоров, люминесценция которых многократно усиливается в присутствии биоагентов. Использование набора люминофоров (АНС, хелатов, ионов редкоземельных элементов — европия и тербия) позволяет осуществить частично групповую индикацию биоагентов и выявлять наличие споровых форм микроорганизмов в концентрации до  $10^{-10}$  г в 1 л воздуха.

Все перечисленные выше детектирующие системы были ориентированы на импакцию образцов на твердую полимерную основу с лентопротяжным механизмом и последующую обработку пробы, что обуславливало необходимость периодической заправки датчиков расходными реагентами. Этот недостаток удалось преодолеть в последнем поколении датчиков локального мониторингирования, в основе которых заложен принцип проточного оптико-люминесцентного сортирования частиц биоаэрозолей. Проточный сортирование и компьютеризованный многокомпонентный анализ, учитывающий характеристики светорассеяния и люминесценции, т. е. характеристику "образа" каждой частицы, позволили повысить порог детекции до  $10^{-9}$  г на 1 л воздуха при обнаружении 1 частицы на 1000 частиц мешающих примесей. Более того, компьютерный анализ "образа" массива частиц биоаэрозоля позволяет прогнозировать и оценивать с той или иной вероятностью принадлежность возбудителя к группе биоагентов (вирусы, бактерии споровой и вегетативной форм, риккетсии, токсины). Существенное повышение чувствительности датчиков этого типа для определения ультранизких концентраций биоаэрозолей (единицы клеток в 1 л воздуха) нецелесообразно из-за резкого увеличения числа ложноположительных ответов, обусловленных природным биологическим фоном.

В докладе, представленном канадской стороной, участвующей в выполнении американско-канадского проекта по созданию детектора для индикации агентов БО в воздухе [9], также рассматриваются вопросы создания детектора БО в воздухе на основе учета распределения частиц по размеру и другим характерным параметрам. Предполагается, что этот детектор заменит находящийся в настоящее время на вооружении детектор MASU/MAGIDU.

Дальнейшее совершенствование этого типа датчиков, по-видимому, будет направлено на уменьшение массо-габаритных и энергетических характеристик автоматических датчиков за счет использования новейших технологий детектирования люминесценции и светорассеяния частиц и современной элементной базы (микропроцессорная техника, компактные полупроводниковые лазерные системы оптического зондирования и фотоприемные устройства) [11].

Очевидные успехи в миниатюризации основных элементов детекторов для люминесцентно-оптического детектирования биоаэрозолей позволяют рассчитывать на создание в ближайшей перспективе персональных полевых мониторов. Такие персональные мониторы для их эффективного использования должны быть интегрированы в общую систему с помощью системы наземной и космической связи.

Последнее направление, на наш взгляд, является наиболее перспективным, так как позволяет создавать широкий спектр датчиков, достаточно селективных к определенным группам биоагентов, и за счет снижения стоимости каждого изделия существенно расширить оснащенность подразделений биологической разведки. Ориентация на создание персональных мониторов экономически более оправдана.

### 3. Комплекты (укладки) для неспецифического обнаружения биологических агентов в пробах

Полевые носимые комплекты предназначены главным образом для анализа проб из водоемных объектов, с поверхности техники, других предметов и для анализа проб почвы. Основная задача при использовании комплектов — получение быстрого, в течение 10—15 мин, предварительного ответа о наличии и групповой принадлежности биологических агентов. Для этой цели используется набор ферментативных реакций и биохимических тестов, характерных для различных групп биоагентов. В настоящее время совершенствование таких упаковок осуществляется преимущественно в направлении создания стабильных диагностических тест-полосок, совмещающих одновременно несколько ферментов или биохимических маркеров. Эта группа тестов ("сухая биохимия") имеет принципиальные ограничения по чувствительности и специфичности. Значение их, по-видимому, будет снижаться по мере развития био- и иммуносенсорных средств индикации.

*Средства отбора и доставки проб.* Для отбора проб из аэрозоля используются высокопроизводительные пробоотборные устройства, представляющие собой воздухозаборные системы и пробоотборники (фильтры, импинджеры, импакторы, барботеры). Эта область техники довольно консервативна

и вряд ли претерпит в ближайшей перспективе существенные изменения. Следует лишь отметить, что современные высокопроизводительные пробоотборники включают в качестве обязательного элемента концентраторы респиральной фракции аэрозоля с дисперсностью от 1 до 20 мкм, обеспечивающие более чем 100-кратное концентрирование аэрозоля с последующим мягким (шадящим) режимом перевода его в жидкость или на твердую поверхность. Повышение производительности пробоотборных устройств до 3—5 м<sup>3</sup> в 1 мин и более связано с неоправданным увеличением материальных затрат (стоимости изделий и эксплуатационных расходов) и, по-видимому, экономически нецелесообразно.

Наиболее важными направлениями в совершенствовании пробоотборных устройств являются повышение селективности отбора (сепарация части в аэрозоле), совмещение этапов пробоотбора с пробоподготовкой и концентрированием, обеспечение длительной сохранности отобранных проб в нативном виде. При решении этих задач необходимо ориентироваться на создание универсальных пробоотборных систем, обеспечивающих высокую эффективность пробоотбора биоагентов всех таксономических групп.

*Средства экспресс-индикации и идентификации возбудителей опасных инфекционных заболеваний, токсинов и других биологически активных соединений.* Основная проблема в создании универсальных средств специфической индикации биологических агентов заключается в множественности потенциальных источников биологической опасности. Так, военные угрозы и угрозы терроризма связаны с использованием БО, которое, по данным анализа Malkolm Dando (см. таблицу), может включать широкий спектр возбудителей бактериальных, вирусных, риккетсиозных инфекций и генетически модифицированных микроорганизмов и токсинов. Критериально-рейтинговый подход, предложенный российскими специалистами [1], позволяет дать прогностическую оценку вероятности использования возбудителей и токсинов в качестве БО. Однако имеющиеся данные по созданию генетически измененных форм возбудителей требуют внимательного изучения и учета большинства факторов патогенности.

Множественность потенциальных источников биологической опасности диктует необходимость создания универсальных групповых средств диагностики для быстрой предварительной оценки ситуации и одновременно для разработки высокоспецифичных диагностических средств для идентификации биологических агентов. Специфическая индикация и идентификация биоагентов осуществляются на основе реакций биоспецифического связывания. В решении этой проблемы можно выделить

## Источники биологической опасности

Бактерии	Вирусы	Токсин
Bacillus anthracis	Чикунгунья	Абрин
Brucella abortus	Конго-крымской геморрагической лихорадки	Ботулинический
Brucella melitensis		Холерный
Brucella suis	Лихорадки Денге	Токсин Clostridium perfringens
Chlamydia psittaci	Восточного энцефаломиелита лошадей	Конотоксин
Clostridium botulinum	Эболы геморрагической лихорадки	Микроцистин (Циангинозинс)
Clostridium perfringens	Хантаан	Рицин
Clostridium tetani	Японского энцефалита	Сакситоксин
Escherichia coli 0157	Хунин	Шигатоксин
Francisella tularensis	Киассанурской лесной болезни	Токсин Staphylococcus aureus
Legionella pneumophila	Лихорадки Ласса	Столбнячный
Pseudomonas mallei	Шотландского энцефаломиелита овец	Тетродотоксин
Pseudomonas pseudomallei	Лимфоцитарного хориоменингита	Веротоксин
Salmonella typhi	Мачупо	
Shigella dysenteriae	Болезни Марбург	
Vibrio cholerae	Оспы обезьян	
Yersinia pestis	Долины Мюррея	
Yersinia pseudotuberculosis	Омской геморрагической лихорадки	
Coxiella burnetii	Оропуш	
Rickettsia prowasecki	Повассан	
Rickettsia rickettsia	Долины Рифт	
Rochallmaea quintana	Росио	
	Желтой лихорадки	
	Натуральной оспы	
	Клещевого энцефалита	
	Энцефалита Сент-Луис	

три блока задач: 1) совершенствование биологических технологий специфической индикации (иммунохимический, молекулярно-генетический и мембранно-рецепторный анализы); 2) совершенствование систем физического детектирования сигнала реакций биоспецифического связывания (люминесцентный анализ, магнитно-резонансная спектроскопия, электрохимия, хромато-масс-спектрометрия, туннельная микроскопия высокого разрешения и другие оптические и полупроводниковые методы детектирования); 3) оптимизация организационной структуры контроля и управления, разработка технических и диагностических средств специфической индикации с учетом их места в этой структуре.

Для решения задач первого блока важнейшее значение имеют работы по созданию диагностических средств индикации на основе исследования генетической структуры факторов патогенности, получению панелей моноклональных антител к различным эпитопам поверхностных структур биоагентов, созданию синтетических молекул для решений специфического узнавания. В настоящее время наиболее интенсивно развиваются амплификационные методы усиления реакций молеку-

лярно-генетического и иммунохимического анализов. Эти методы, как правило, требуют существенно большего времени, чем реакции прямого детектирования. По этой причине их применение оправдано в традиционных клинических и санитарно-эпидемиологических исследованиях для получения ответа в течение 2—4 ч [8].

Для экспресс-индикации в ближайшей перспективе следует ожидать смещения акцентов в сторону существенного ускорения и упрощения процедуры анализа путем прямого обнаружения биоагентов без предварительного обогащения проб и амплификации биоматериала. Предпосылками для создания таких экспресс-тестов служат современные технические приемы детекции маркеров в реакциях иммунохимического и молекулярно-генетического анализов на основе люминесцентных и магнитно-резонансных методов, а также получение диагностических реагентов, ориентированных на выявление довольно регулярных элементов (представленных десятками и сотнями тысяч копий) в структурах биоагентов. Следует отметить, что методы биологического детектирования обладают огромными потенциальными возможностями для обнаружения широкого спектра



веществ, представляющих биологическую опасность. Известно, что эти методы позволяют прекрасно справляться с задачами обнаружения токсинов биологического происхождения, лекарственных средств, токсичных (дефолианты, гербициды, пестициды и т. п.) и отравляющих веществ, в том числе газов и ионов тяжелых металлов. При этом методы биоспецифического связывания будут, по-видимому, иметь очевидные преимущества по чувствительности, специфичности, экспрессности и экономичности перед традиционными методами физико-химического анализа. Вероятно в ближайшей перспективе они заметно потеснят другие методы экологического контроля за природной средой (хромато-масс-спектрометрию, газофазную хроматографию и др.), положение которых в этой области считалось весьма устойчивым.

Одним из наиболее перспективных направлений в индикации широкого спектра токсинов и биологически активных соединений является создание комплексных систем на основе мембранной рецепции, ионного транспорта и других механизмов избирательного реагирования на биологические агенты. Так, хеморецепторы, которыми особенно богаты нейрорецепторы, могут претендовать на роль универсальных структур для селективного распознавания токсинов и лекарств [3]. Спектр различных механизмов, лежащих в основе избирательного детектирования токсикантов и других биологически активных соединений, в обобщенном виде представлен на рисунке (см. вторую сторону обложки). Воздействие токсикантов на клетку сопровождается характерным откликом мембранных и внутриклеточных структур. Для детекции большинства из рассматриваемых биоагентов наиболее подходящим может оказаться электрохимический метод с использованием целых клеток или их фрагментов, иммобилизованных на микроэлектродах. Тем не менее, в ближайшей перспективе, по-видимому, не следует ожидать создания универсальных биосенсоров, избирательно детектирующих на основе единого методического подхода широкий спектр биоагентов. Наиболее вероятным является создание довольно узкоспециализированных биосенсоров или мультикомпонентных систем, состоящих из отдельных элементов (чипов), селективных к определенным видам биоагентов. Серьезную конкуренцию электрохимическим методам детектирования могут составить полупроводниковые сенсоры на полевых транзисторах и люминесцентно-оптические сенсоры с использованием люминесцентных маркеров биомолекул, обладающих сильной зависимостью их спектрально-люминесцентных характеристик от молекулярного окружения. Решить проблему краткого срока жизни биологических элементов в биосенсорах по-

может использование дешевой технологии массового изготовления сменяемой сенсорной части [2].

Биосенсорные технологии в настоящее время имеют очевидные преимущества в их практическом использовании для решения широкого спектра задач по биоиндикации. Анализ тенденций к расширению рынка биосенсоров медицинского назначения, проведенный фирмой "Market Intelligence" [13], свидетельствует о том, что этот рынок интенсивно расширяется, в начале 90-х годов он составил около 2 млрд долл. США. В разработку сенсорных устройств биомедицинского назначения включались более 100 американских компаний.

Среди методов физической детекции реакций биоспецифического связывания, по-видимому, будут доминировать люминесцентные методы микроанализа. На смену традиционным люминесцентным методам приходят новые, такие, как регистрация длительной люминесценции в режиме временного разрешения с использованием недиссоциативных метчиков типа хелатов редкоземельных элементов и металлопорфиринов; лазериндуцируемая двухфотонная антистоксовская люминесценция [7, 12]; гомогенный анализ с использованием эффекта индуктивно-резонансного переноса энергии и др. [5].

Эти методы в сочетании с современной химической базой люминесцентных метчиков и техникой детектирования слабых световых потоков способны обеспечить обнаружение до 1000 биомолекул в образце.

Сложность задач и комплексный характер проблем биоиндикации требуют постоянного совершенствования организационной структуры, которая, в свою очередь, может реформироваться, опираясь на реальные успехи в развитии техники биоиндикации. С учетом сложившейся организационной структуры и специфических задач различных ведомств можно выделить ряд ключевых направлений в разработке средств специфической индикации:

- 1) персональные био- и иммуносенсоры для полевых исследований;
- 2) полевые укладки и комплекты для обработки проб одним оператором;
- 3) средства для оснащения автолабораторий (на основе мультикомпонентного анализа с высокой производительностью, в том числе приборы для полностью автоматизированного отбора и анализа биопроб);
- 4) средства для непрерывного и периодического мониторинга в автоматическом режиме воды и воздуха с использованием концентрирования биопроб на основе реакций биоспецифического связывания;
- 5) приборы и комплекты диагностических средств для стационарных лабораторий.

В заключение следует отметить, что совершенствование методической и технической базы биоиндикации как одной из составных частей биологической защиты требует серьезных усилий коллективов специалистов биологического и технического профилей, а успех во многом определяется эффективностью этой кооперации.

\*\*\*

Эта статья первая из серии статей, в которых представлены итоги работы ученых ведущей организации — ГНЦ НИИ биологического приборостроения Минздрава РФ по созданию отечественных средств биоиндикации.

#### Список литературы

1. Воробьев А. А., Черкасский Б. Л., Степанов А. В. и др. // Особо опасные инфекционные заболевания: эпидемиология,

экспресс-диагностика и профилактика: Материалы международного симпозиума. Киров, 1997.

2. Aizawa M. // Biosensors. Principles and Applications / Eds L. J. Blum, P. R. Coulet. — New York, 1991. P. 249–266.

3. Blum L. J., Coulet P. R. // Ibid. P. 339–344.

4. Bronk B. V., Reinich I., Setlow P. // Govern. Rep. 1993. Vol. 93. N 21. P. 176.

5. Hemmila I., Mikkala V.-M., Takalo H. // J. Alloys and Compounds. 1997. Vol. 249. P. 158–162.

6. Kaufmann A. F., Meltzer M. I., Schmid G. P. // Emerg. infect. Dis. 1997. Vol. 3, N 2. P. 83–94.

7. Lakowicz J. R., Gryczynski I., Malak H. et al. // J. Biophys. 1997. Vol. 72. P. 567–578.

8. Mathis G. // J. clin. Chem. 1993. Vol. 39. P. 1953.

9. McFee J. E., Lee W. E. // Govern. Rep. 1993. Vol. 93, N 21. P. 188.

10. Morse S. S. // Emerg. infect. Dis. 1995. Vol. 1, N 1. P. 7–15.

11. Nohkura M., Kiyoshi S. // Shimadzu Rev. 1991. Vol. 48. N 3. P. 203.

12. Wirth M. J., Koskela A., Sanders M. J. // J. Appl. Spectrosc. 1981. Vol. 35. P. 14–21.

13. World biomedical sensors markets // Market Intelligence. Mountain View, CA, 1993.

14. Калинин Ю. Т., Злобин В. Н., Храмов Е. Н., Осин Н. С. Проблемы биологической безопасности на пороге XXI века // Вестник Академии медицинских наук. 1999. № 8. С. 3–8.

## Новости нанотехнологий

На достижения разработчиков компании IBM по созданию элементной базы нанoeлектроники, сообщивших (27.08.01. <http://www.research.ibm.com/resources/press/logiccircuit>) о создании логического элемента, в котором активным элементом является нанотрубка (одна "длинная молекула") последовал ответ компании Bell Labs. Научное подразделение компании Lucent Technologies представило образец нового органического транзистора, основанного на углероде: он выращен методом так называемой химической самосборки ([www.bell-labs.com/news/2001/october/17/1.html](http://www.bell-labs.com/news/2001/october/17/1.html)). Длина канала транзистора равна размеру всего одной молекулы, как и в нанoelementах компании IBM с использованием углеродных нанотрубок.

За плечами компании Bell Labs — богатая история исследований в области транзисторов, именно здесь в 1947 г. был изобретен транзистор, за который девять лет спустя трое ученых Bell Labs — Уильям Шокли, Джон Бардин, Уолтер Браттейн — получили Нобелевскую премию по физике.

Сотрудники Bell Labs считают образец органического транзистора доказательством справедливости идеи о возможности создания транзисторов молекулярных размеров и их использования в будущих чипах.

Расстояние между электродами (исток-сток) в новом транзисторе составляет 1–2 нм, т. е. примерно в 100 раз меньше предельных возможностей современной микрoeлектронной технологии (130 нм). Например, микропроцессоры Pentium 4 изготавливаются по 180-нанометровой технологии. От длины канала зависит максимальная скорость переключения транзисторов. Кроме того, меньшие размеры позволяют упаковать в один чип больше транзисторов. Процесс создания микросхем методом самосборки также принципиально отличается от того, что используется в мире кремния. "Мы можем организовать этот процесс в пробирке, так что чистая комната со сложным оборудованием здесь не нужна, — сказал на пресс-конференции сотрудник компании Шон, — кроме того, чтобы выдержать столь малые размеры, не потребуются совершенных инструментов литографии, подобных тем, что применяются в современной электронной промышленности".

Новые транзисторы, как написано в сообщении, собирают себя сами, когда раствор органического полупроводника выливается на подложку: молекулы "находят" электроды и присоединяются к ним. "Этот процесс кажется гораздо более дешевым и простым, чем современный, но он совсем другой. Ведь речь идет о создании устройства, объе-

В заключение следует отметить, что совершенствование методической и технической базы биоиндикации как одной из составных частей биологической защиты требует серьезных усилий коллективов специалистов биологического и технического профилей, а успех во многом определяется эффективностью этой кооперации.

\*\*\*

Эта статья первая из серии статей, в которых представлены итоги работы ученых ведущей организации — ГНЦ НИИ биологического приборостроения Минздрава РФ по созданию отечественных средств биоиндикации.

#### Список литературы

1. Воробьев А. А., Черкасский Б. Л., Степанов А. В. и др. // Особо опасные инфекционные заболевания: эпидемиология,

экспресс-диагностика и профилактика: Материалы международного симпозиума. Киров, 1997.

2. Aizawa M. // Biosensors. Principles and Applications / Eds L. J. Blum, P. R. Coulet. — New York, 1991. P. 249–266.

3. Blum L. J., Coulet P. R. // Ibid. P. 339–344.

4. Bronk B. V., Reinich I., Setlow P. // Govern. Rep. 1993. Vol. 93. N 21. P. 176.

5. Hemmila I., Mikkala V.-M., Takalo H. // J. Alloys and Compounds. 1997. Vol. 249. P. 158–162.

6. Kaufmann A. F., Meltzer M. I., Schmid G. P. // Emerg. infect. Dis. 1997. Vol. 3, N 2. P. 83–94.

7. Lakowicz J. R., Gryczynski I., Malak H. et al. // J. Biophys. 1997. Vol. 72. P. 567–578.

8. Mathis G. // J. clin. Chem. 1993. Vol. 39. P. 1953.

9. McFee J. E., Lee W. E. // Govern. Rep. 1993. Vol. 93, N 21. P. 188.

10. Morse S. S. // Emerg. infect. Dis. 1995. Vol. 1, N 1. P. 7–15.

11. Nohhara M., Kiyoshi S. // Shimadzu Rev. 1991. Vol. 48. N 3. P. 203.

12. Wirth M. J., Koskela A., Sanders M. J. // J. Appl. Spectrosc. 1981. Vol. 35. P. 14–21.

13. World biomedical sensors markets // Market Intelligence. Mountain View, CA, 1993.

14. Калинин Ю. Т., Злобин В. Н., Храмов Е. Н., Осин Н. С. Проблемы биологической безопасности на пороге XXI века // Вестник Академии медицинских наук. 1999. № 8. С. 3–8.

## Новости нанотехнологий

На достижения разработчиков компании IBM по созданию элементной базы нанoeлектроники, сообщивших (27.08.01. <http://www.research.ibm.com/resources/press/logiccircuit>) о создании логического элемента, в котором активным элементом является нанотрубка (одна "длинная молекула") последовал ответ компании Bell Labs. Научное подразделение компании Lucent Technologies представило образец нового органического транзистора, основанного на углероде: он выращен методом так называемой химической самосборки ([www.bell-labs.com/news/2001/october/17/1.html](http://www.bell-labs.com/news/2001/october/17/1.html)). Длина канала транзистора равна размеру всего одной молекулы, как и в нанoelementах компании IBM с использованием углеродных нанотрубок.

За плечами компании Bell Labs — богатая история исследований в области транзисторов, именно здесь в 1947 г. был изобретен транзистор, за который девять лет спустя трое ученых Bell Labs — Уильям Шокли, Джон Бардин, Уолтер Браттейн — получили Нобелевскую премию по физике.

Сотрудники Bell Labs считают образец органического транзистора доказательством справедливости идеи о возможности создания транзисторов молекулярных размеров и их использования в будущих чипах.

Расстояние между электродами (исток-сток) в новом транзисторе составляет 1–2 нм, т. е. примерно в 100 раз меньше предельных возможностей современной микрoeлектронной технологии (130 нм). Например, микропроцессоры Pentium 4 изготавливаются по 180-нанометровой технологии. От длины канала зависит максимальная скорость переключения транзисторов. Кроме того, меньшие размеры позволяют упаковать в один чип больше транзисторов. Процесс создания микросхем методом самосборки также принципиально отличается от того, что используется в мире кремния. "Мы можем организовать этот процесс в пробирке, так что чистая комната со сложным оборудованием здесь не нужна, — сказал на пресс-конференции сотрудник компании Шон, — кроме того, чтобы выдержать столь малые размеры, не потребуются совершенных инструментов литографии, подобных тем, что применяются в современной электронной промышленности".

Новые транзисторы, как написано в сообщении, собирают себя сами, когда раствор органического полупроводника выливается на подложку: молекулы "находят" электроды и присоединяются к ним. "Этот процесс кажется гораздо более дешевым и простым, чем современный, но он совсем другой. Ведь речь идет о создании устройства, объе-



диняющего десятки миллионов таких элементов", — говорит директор отделения нанотехнологии Bell Labs Джон Роджерс.

В первое время новая технология, скорее всего, будет применяться не в микропроцессорах для ПК, а в гибких электронных приборах — так называемых пластиковых чипах, используемых, например, в управляющих цепях электронных дисплеев, похожих на бумагу.

Успех в создании нанотранзисторов с углеродными нанотрубками, который развивает компания IBM, зависит от владения технологией осаждения и перемещения нанотрубок по поверхности подложки к заданной паре электродов и умения создать омический электрический контакт между электродами и нанотрубкой, что весьма не просто. При этом необходимо овладеть технологией разрезания нанотрубок, их выпрямления и изгиба.

На наш взгляд, технология создания нанотранзистора с использованием углеродного полимера является не менее перспективной. В частности, в этой технологии наряду с высоким качеством про-

водящих каналов решается проблема контактирования молекул с электродами. Нами в 1989 г. были созданы нанодиоды вертикального типа между проводящей подложкой и зондом туннельного микроскопа в эпоксидной смоле, проявляющие уникальные свойства. Наблюдалось квантование проводимости полимерного канала при нормальной температуре, что свидетельствует о высоком качестве канала проводимости. Имелась возможность пропускания токов через полимерный канал до 90 мА (Неволин В. К. Проводимость полимерных микропроводников // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. 1989. № 3. С. 58—59.). Оценка проводимости полимерного канала давала значение, на три порядка большее, чем проводимость лучших металлов. Практически все сопротивление участка цепи с полимерным микропроводником складывалось из контактных сопротивлений между электродами и полимером.

**В. К. Неволин**, д-р физ.-мат. наук, проф.

e-mail: [vkn@micee.ru](mailto:vkn@micee.ru)

<http://www.micee.ru/m/projects/ntmdt>



## СТРАНИЧКА РФФИ

*В этом номере мы продолжаем публикацию аннотационных отчетов, полученных в инициативных научных проектах в области математики, информатики, механики, химии и физики и поддержанных РФФИ по итогам конкурса 1997 г. (начало см. в № 1—12, 2001 г., № 1, 2002 г.). Данные по исполнителям проектов можно найти в "Информационном бюллетене РФФИ" № 5 за 1997 г.*

<http://intra.rfbr.ru>

### АННОТАЦИОННЫЕ ОТЧЕТЫ ПО ТЕМАМ РФФИ

#### Нелинейная динамика молекулярных кристаллов

Номер проекта: 97-02-17825-а  
Год предоставления отчета: 1997

Было проведено теоретическое моделирование динамики нелинейных возбуждений солитонного типа в изолированных зигзагообразных и спиральных молекулярных цепях. В рамках реалистичной модели, учитывающей изменения валентных связей, валентных и торсионных углов, найдены акустические солитоны, описывающие распростране-

ние динамически устойчивых локальных деформаций. Показано, что акустические солитоны в молекулярных цепях могут иметь только конечный сверхзвуковой интервал скоростей и что в альфа-спиральной молекуле белка акустические солитоны описывают локальное сжатие, а в зигзагообразной молекуле полиэтилена — локальное растяжение. Исследована динамика дозвуковых топологических солитонов в зигзагообразной цепи, окруженной неподвижными цепями. Изучена их роль в начальной стадии плавления кристалла.

диняющего десятки миллионов таких элементов", — говорит директор отделения нанотехнологии Bell Labs Джон Роджерс.

В первое время новая технология, скорее всего, будет применяться не в микропроцессорах для ПК, а в гибких электронных приборах — так называемых пластиковых чипах, используемых, например, в управляющих цепях электронных дисплеев, похожих на бумагу.

Успех в создании нанотранзисторов с углеродными нанотрубками, который развивает компания IBM, зависит от владения технологией осаждения и перемещения нанотрубок по поверхности подложки к заданной паре электродов и умения создать омический электрический контакт между электродами и нанотрубкой, что весьма не просто. При этом необходимо овладеть технологией разрезания нанотрубок, их выпрямления и изгиба.

На наш взгляд, технология создания нанотранзистора с использованием углеродного полимера является не менее перспективной. В частности, в этой технологии наряду с высоким качеством про-

водящих каналов решается проблема контактирования молекул с электродами. Нами в 1989 г. были созданы нанодиоды вертикального типа между проводящей подложкой и зондом туннельного микроскопа в эпоксидной смоле, проявляющие уникальные свойства. Наблюдалось квантование проводимости полимерного канала при нормальной температуре, что свидетельствует о высоком качестве канала проводимости. Имелась возможность пропускания токов через полимерный канал до 90 мА (Неволин В. К. Проводимость полимерных микропроводников // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. 1989. № 3. С. 58—59.). Оценка проводимости полимерного канала давала значение, на три порядка большее, чем проводимость лучших металлов. Практически все сопротивление участка цепи с полимерным микропроводником складывалось из контактных сопротивлений между электродами и полимером.

**В. К. Неволин**, д-р физ.-мат. наук, проф.

e-mail: [vkn@mice.ru](mailto:vkn@mice.ru)

<http://www.mice.ru/m/projects/ntmdt>



## СТРАНИЧКА РФФИ

*В этом номере мы продолжаем публикацию аннотационных отчетов, полученных в инициативных научных проектах в области математики, информатики, механики, химии и физики и поддержанных РФФИ по итогам конкурса 1997 г. (начало см. в № 1—12, 2001 г., № 1, 2002 г.). Данные по исполнителям проектов можно найти в "Информационном бюллетене РФФИ" № 5 за 1997 г.*

<http://intra.rfbr.ru>

### АННОТАЦИОННЫЕ ОТЧЕТЫ ПО ТЕМАМ РФФИ

#### Нелинейная динамика молекулярных кристаллов

Номер проекта: 97-02-17825-а  
Год предоставления отчета: 1997

Было проведено теоретическое моделирование динамики нелинейных возбуждений солитонного типа в изолированных зигзагообразных и спиральных молекулярных цепях. В рамках реалистичной модели, учитывающей изменения валентных связей, валентных и торсионных углов, найдены акустические солитоны, описывающие распростране-

ние динамически устойчивых локальных деформаций. Показано, что акустические солитоны в молекулярных цепях могут иметь только конечный сверхзвуковой интервал скоростей и что в альфа-спиральной молекуле белка акустические солитоны описывают локальное сжатие, а в зигзагообразной молекуле полиэтилена — локальное растяжение. Исследована динамика дозвуковых топологических солитонов в зигзагообразной цепи, окруженной неподвижными цепями. Изучена их роль в начальной стадии плавления кристалла.

## Теоретическое исследование сверхвысокочастотных приборов вакуумной микроэлектроники с распределенным взаимодействием

Номер проекта: 97-02-16546-а

Год предоставления отчета: 1997

В течение первого года работы над проектом проводились следующие исследования. Был развит метод теоретического анализа взаимодействия электронного потока с электромагнитными волнами с учетом разброса электронов по скоростям, справедливый для случая, когда относительный разброс сравним с параметром усиления Пирса, и пригодный для произвольной начальной формы распределения электронов по скоростям. Метод основан на самосогласованном решении системы двух связанных интегральных уравнений, одно из которых описывает возбуждение электромагнитной волны током, а другое — эволюцию сгруппированного тока под действием поля. Получены безразмерные критерии, определяющие качество электронного пучка в низковольтной ЛОВ, при котором возможна эффективная работа прибора. Выполнено теоретическое исследование и численный расчет двухсекционной схемы микроэлектронного сверхвысокочастотного усилителя со скрещенными полями с автоэмиссионным распределенным катодом во входной секции. Проведено численное моделирование процессов нестационарного взаимодействия предварительно сгруппированного электронного потока с полем СВЧ резонатора, в том числе в случае, когда поток эмитируется автоэмиссионным катодом. Выявлено влияние различных параметров на эффективность взаимодействия. Проведен сравнительный анализ различных схем нового микроэлектронного сверхвысокочастотного устройства для усиления и преобразования ВЧ сигналов с периодическим отклонением дискретного электронного потока из локализованных автоэмиссионных пучков. Разработаны программы, позволяющие рассчитывать характеристики автоэлектронной эмиссии (напряженность электростатических полей и плотность эмиссионного тока) на поверхности эмиттера с малыми неоднородностями, характерный размер которых на 2—3 порядка меньше, чем у основного эмиттера. Соз-

данные программы основаны на методе интегрального уравнения и обеспечивают погрешность расчета порядка 1—2 %. Первые результаты численного моделирования для лезвийного эмиттера показали, что эмиссия почти целиком концентрируется на неоднородности и определяется ее параметрами.

## Исследование термофотоэлектрических преобразователей на основе гетероструктур

Номер проекта: 97-02-18112-а

Год предоставления отчета: 1997

Проведено компьютерное моделирование работы однопереходных и двухкаскадных полупроводниковых фотоэлементов в составе термофотоэлектрической системы при различных температурах излучателя. Показано, что оптимальными материалами в этом случае являются узкозонные полупроводники с Eg в диапазоне 0,72–0,55 эВ (GaSb и четверные твердые растворы InGaAsSb).

Разработана технология выращивания гетероструктур преобразователей методом жидкофазной эпитаксии из сурьмяного расплава и формирования фотоактивных *p-n*-переходов методом диффузии Zn из газовой фазы. Разработана технология нанесения однослойных и двухслойных антиотражающих покрытий, а также низкоомных фотолитографических контактов. Были изготовлены и исследованы термофотоэлектрические преобразователи на основе GaSb, а также InGaAsSb с шириной запрещенной зоны 0,55 эВ. В этих элементах длинноволновый край фоточувствительности был смещен в область длин волн 2200 нм. Получена близкая к рекордной плотность фототока 58 мА/см<sup>2</sup> при облучении светом со спектром АМ0. Были разработаны и изготовлены двухвыводные монолитные GaSb/InGaAsSb каскадные термофотоэлектрические преобразователи с туннельным коммутационным *p-n*-переходом. Получена внешняя квантовая эффективность 80—85 % в "верхнем" элементе и 75—80 % в "нижнем" элементе. Наряду с этим получены высокое напряжение холостого хода 0,60 В и фактор заполнения нагрузочной характеристики 0,75 при плотности фототока 0,70 А/см<sup>2</sup>.



# ИНФОРМАЦИЯ

## ХАРЬКОВСКАЯ НАУЧНАЯ АССАМБЛЕЯ

Министерство образования и науки Украины  
 Национальная Академия наук Украины  
 Ассоциация металловедов и термистов Украины  
 Национальный научный центр  
 "Харьковский физико-технический институт"  
 Научно-технологический концерн  
 "Институт монокристаллов"  
 Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"  
 Государственный НИИ вакуумной техники  
 им. С. А. Векшинского  
 Физико-технический институт низких температур  
 НАНУ  
 Институт физической химии РАН  
 Научно-технологический Центр в Украине  
 Сумский государственный университет  
 Украинское вакуумное общество  
 Харьковский Дом науки и техники

Оргкомитет Харьковской научной ассамблеи, в рамках которой пройдут 5-я Международная конференция "Вакуумные технологии и оборудование" (ICVTE-5), 14-й Международный симпозиум "Тонкие пленки в оптике и электронике" (ISTFE-14), 5-й Международный симпозиум "Алмазные пленки и пленки родственных материалов" (ISDF-5), 8-й Международный симпозиум "Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы" (ISPM-8), а также Школа молодых ученых и специалистов по технологиям тонких пленок и покрытий, приглашает Вас принять участие в ее работе. Данные мероприятия будут проходить 22–27 апреля 2002 года в г. Харькове. Конференции и симпозиумы по данной тематике являются традиционными и собирают очень много участников. В апреле 2001 года поступило около 480 докладов. В апреле 2002 года их ожидается больше. Участвуя в Харьковской научной ассамблее, Вы получаете доступ к новейшей информации по исследованиям, технологиям и разработкам, а также возможность общения с известными учеными и ведущими специалистами в данных областях. Сборники докладов издаются по международным полиграфическим стандартам.

### Виды представления докладов:

- пленарные
- секционные
- стендовые

### Адрес для переписки:

✉ 61108, Украина, Харьков, а/я 10363  
 E-mail: vacuum\_org@kipt.kharkov.ua  
 v.shulayev@kipt.kharkov.ua  
 ☎ (0572) 35-64-32, 35-25-45, 35-63-23  
 Тел./факс 35-35-29

25 декабря 2001 г. в Наноцентре состоялся семинар Института прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН (ИПМ РАН), Института нанотехнологий Международного фонда конверсии, Московского государственного инженерно-физического института (технического университета) "Математическое моделирование процессов в нанотехнологиях и структурах под председательством член-корр. РАН Ю. П. Попова.

На семинаре был сделан доклад на тему "Математическое моделирование физико-химических процессов в наносистемах. Кинетический подход". Докладчики В. В. Веденяпин, Я. Г. Батищева (ИПМ им. М. В. Келдыша РАН), А. Я. Горбачевский, И. В. Мелихов (Химфак МГУ).

Рассматривались проблемы математического моделирования в физике и химии наноструктур, для решения которых предлагается кинетический подход. Сценарий кристаллизации описывается уравнением Беккера-Дьеринга. Туннельный микроскоп, как наноконструктор, описывается уравнением Власова-Максвелла. Изучается хемореактивное движение, когда на поверхности кристаллов возникают зоны реакции и движение кристалла в газе отличается от броуновского.