

ЭЛЕМЕНТЫ МСТ И МИКРОСИСТЕМЫ

УДК 544.6.018.42-16: 544.636:544.72.023

А. Л. Деспотули, канд. физ.-мат. наук,
А. В. Андреева, д-р физ.-мат. наук, проф.
Институт проблем технологии микроэлектроники
и особо чистых материалов РАН,
п. Черноголовка, Московская обл.
E-mail: despot@ipmt-hpm.ac.ru
andreeva@ipmt-hpm.ac.ru

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТИПОВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ДЛЯ МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ И МИКРО(НАНО)ЭЛЕКТРОНИКИ.

Часть II*

Критически рассмотрено современное состояние разработок пленочных суперконденсаторов. С целью создания суперконденсаторов для МСТ, микро- и нанозлектроники предложена концепция совершенных (когерентных) границ электрод/твердый электролит. Разработаны и исследованы тонкопленочные емкостные гетероструктуры разных типов.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Рассмотренные в настоящей работе тонкопленочные конденсаторные структуры создавали на основе изоморфных RbAg_4I_5 твердых электролитов—СИП $\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x$, которые имеют рекордно высокие значения σ_i в широком температурном интервале, включая температуру 300 К. Впервые эти СИП были синтезированы в ИПТМ РАН [37,51,52]. Отличие $\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x$ при $x \approx 0,3$ от других членов семейства RbAg_4I_5 заключается в их устойчивости (не разлагаются) в контакте с металлическим серебром [37]. Обнаруженное свойство $\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x$ позволяет создавать различные пленочные приборы, в которых серебряный вспомогательный электрод обеспечивает поставку и сток ионов Ag^+ в результате обратимой реакции $\text{Ag}^0 \leftrightarrow \text{Ag}^+ + e^-$, что критически важно

*Часть I см в № 11, 2003 г.

для приложений. Исследованные в работе гетероструктуры $n^+\text{Si}/\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x/\text{Ag}$ на открытом воздухе имели стабильные во времени характеристики.

На рис. 1 представлена схема пленочной конденсаторной $n^+\text{Si}/\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x/\text{Ag}$ гетероструктуры с вспомогательным серебряным электродом, смещенным латерально для удобства исследований. Такое положение электрода ведет к появлению в эквивалентной схеме резистора с сопротивлением $\sim 10^6$ Ом, включенного последовательно с исследуемой емкостью. Толщина пленки $\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x$ составляла $\sim 0,2$ мкм. На рис. 2 даны статические вольт-амперные характери-

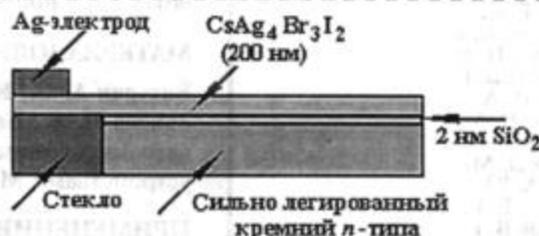


Рис. 1. Тонкопленочная конденсаторная гетероструктура $n^+\text{Si}/\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x/\text{Ag}$ со вспомогательным серебряным электродом



Рис. 2. Статические вольт-амперные характеристики гетероструктур:

1 — $n^+\text{Si}/\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x/\text{Ag}$ (см. рис. 1); 2 — прототип $\text{Au}/\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x/\text{Ag}$

стики гетероструктур $n^+Si/CsAg_4Br_3-xI_2+x/Ag$ и прототипа $C/CsAg_4Br_3-xI_2+x/Ag$. Наличие на ВАХ двух участков с разной полярностью напряжения указывает на возможность использования емкостных свойств гетероструктур $n^+Si/СИП$ в цепях переменного тока.

Рис. 3 показывает схему конденсаторной сэндвичевой планарной тонкопленочной гетероструктуры $n^+Si/CsAg_4Br_3-xI_2+x/Au$ площадью 1 мм^2 , к которой через включенный последовательно внешний резистор $R = 10^6\text{ Ом}$ прикладывали прямоугольные импульсы напряжения обеих полярностей. Толщина пленки СИП составляла $\sim 0,2\text{ мкм}$. На рис. 4 представлены осциллограммы $U = f(t)$ этой гетероструктуры. Форма кривой $U = f(t)$ на начальном участке осциллограммы соответствует заряду конденсатора емкостью $\sim 0,01\text{ мкФ}$, т. е. удельная емкость гетероструктуры $\sim 1\text{ мкФ/см}^2$. Такое же значение емкости было получено с помощью импедансных измерений на переменном токе малой амплитуды (Impedance meter VM 563, Tesla).



Рис. 3. Схема планарной сэндвичевой конденсаторной гетероструктуры $n^+Si/CsAg_4Br_3-xI_2+x/Au$

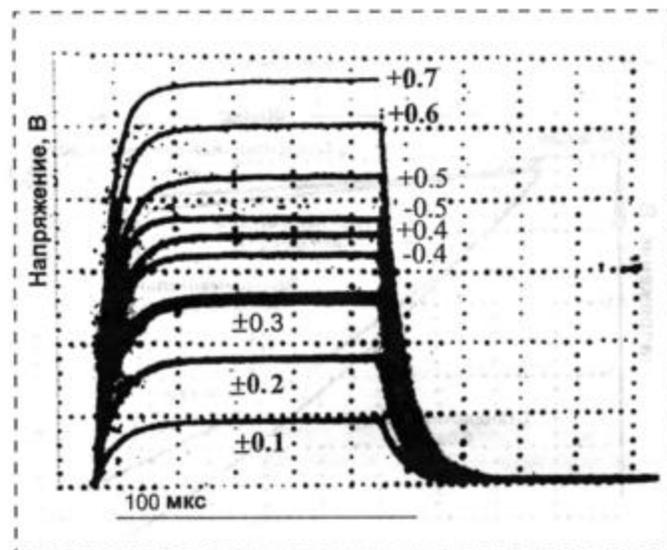


Рис. 4. Осциллограммы заряд-разряд гетероструктуры $n^+Si/CsAg_4Br_3-xI_2+x/Au$ (см. рис. 3) прямоугольными импульсами напряжения обеих полярностей

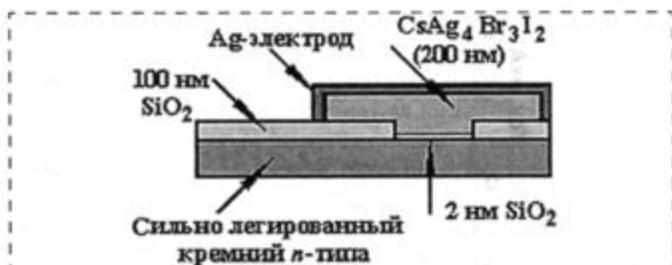


Рис. 5. Схема планарной сэндвичевой конденсаторной гетероструктуры $n^+Si/CsAg_4Br_3-xI_2+x/Ag$

Модуль полного комплексного сопротивления Z и угол сдвига фаз φ в гетероструктуре $n^+Si/CsAg_4Br_3-xI_2+x/Ag$ (см. рис. 5)

$f, \text{ Гц}$	5	50	500	5000	50000
<i>После изготовления гетероструктуры $n^+Si/CsAg_4Br_3-xI_2+x/Ag$</i>					
Mod $Z, \text{ Ом}$	40 000	4 800	600	72	8
$\varphi, ^\circ$	-70	-85	-85	-85	-85
<i>После трех лет хранения гетероструктуры</i>					
Mod $Z, \text{ Ом}$	110 000	11 500	1 300	150	16
$\varphi, ^\circ$	-88	-86	-85	-85	-85

Поскольку толщина пленки естественного оксида на поверхности монокристаллического кремния обычно составляет $\sim 2\text{ нм}$ [55], то для межэлектродных зазоров этой толщины емкость гетероструктуры должна быть $\sim 10\text{ мкФ/см}^2$. Полученное противоречие между измеренным значением емкости и ее оценкой указывает на нарушение кристаллической структуры в слоях СИП, прилегающих к пленке оксида. Следствием этого будет значительное уменьшение концентрации и подвижности ионов Ag^+ , а также проникновение электрического поля в СИП. Эквивалентная электрическая цепь подобной гетероструктуры содержит два включенных последовательно конденсатора и общая емкость будет ниже наименьшей. Поскольку экспериментальное значение общей емкости $\sim 1\text{ мкФ/см}^2$, то это означает, что нарушенная структура приповерхностных слоев $CsAg_4Br_3-xI_2+x$ определяет суммарную удельную емкость конденсатора. Полагаем, что с помощью дизайна границ диэлектрик/СИП могут быть созданы тонкопленочные высокочастотные неполярные конденсаторы с высокой удельной емкостью $\sim 10\text{ мкФ/см}^2$.

На рис. 5 представлена схема сэндвичевой планарной тонкопленочной гетероструктуры $n^+Si/CsAg_4Br_3-xI_2+x/Ag$ (площадь $\approx 0,2\text{ см}^2$). Толщина пленки СИП $\approx 0,2\text{ мкм}$. На гетерострук-

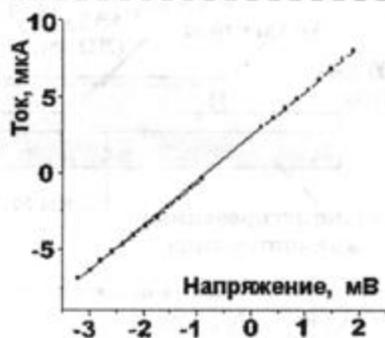


Рис. 6. Статическая вольт-амперная характеристика гетероструктуры $n^+Si/CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}/Ag$ (см. рис. 5) в области малых напряжений

туру подавали переменное напряжение малой амплитуды в диапазоне частот 5...50 000 Гц (Impedance meter VM 563). Данные о модуле полного комплексного сопротивления Z и угле сдвига фаз между током и напряжением ϕ , представленные в таблице, соответствуют выраженному емкостному поведению. Обнаружено снижение удельной емкости гетероструктуры после трех лет ее хранения (с 4 мкФ/см² до ~2 мкФ/см²). На рис. 6 показана статическая вольт-амперная характеристика рассматриваемой гетероструктуры в области малых напряжений.

Данные таблицы подтверждают возможность использования планарных сэндвичевых гетероструктур типа $n^+Si/CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}/Ag$ в качестве неполярных конденсаторов в частотном интервале 5...50 000 Гц.

При создании тонкопленочных суперконденсаторов нового типа необходимо иметь структурное



Рис. 7. Осциллограммы заряда гетероструктуры сплав/ $CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}/Ag$ прямоугольным импульсом напряжения в сухом воздухе и при относительной влажности 50 % (300 К)

и химическое совершенство (когерентность) гетеропереходов электрод/СИП, что можно осуществить инженерией межкристаллитных границ. Большое различие в типе химической связи, в значении работ выхода и энергии Ферми, кристаллографических параметрах контактирующих материалов препятствует синтезу когерентных гетеропереходов.

При разработке суперконденсаторов на основе СИП для выбора материала электрода применяли кристаллохимический метод поиска преимущественных по симметрии границ гетероэпитаксии. Для создания когерентной гетерограницы электрод/ $CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}$ (кубическая симметрия, пространственная группа $R4_132$, изоморфная $RbAg_4I_5$; параметр элементарной ячейки $a = 1,124$ нм [26, 52]) был выбран химически индифферентный, идеально поляризуемый по отношению к СИП металлический сплав кубической симметрии (пространственная группа $Fd3m$) с близким параметром элементарной ячейки 1,125 нм, что позволило заметно повысить емкость пленочных конденсаторов даже для поликристаллической структуры электрода. Более подробные данные о фазовом составе электрода и атомной структуре гетерограницы сплав/СИП будут опубликованы в следующей работе.

В сухом воздухе или вакууме гетероструктуры сплав/ $CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}/Ag$ с латерально смещенным вспомогательным серебряным электродом (см. рис. 1) имели удельную емкость 2—3 мкФ/см². Обнаружено обратимое изменение емкости гетероструктур в 5—10 раз при изменении относительной влажности воздуха в интервале 0—50 % ($T = 300$ К). На рис. 7 представлены осциллограммы зарядки рассматриваемой гетероструктуры прямоугольным



Рис. 8. Осциллограммы разряда гетероструктуры сплав/ $CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}/Ag$ прямоугольным импульсом напряжения в сухом воздухе и при относительной влажности 50 % (300 К)

импульсом напряжения амплитудой $+0,4$ В (на сплав). Для сухого воздуха форма кривой $U = f(t)$ на начальном участке осциллограммы соответствует заряду емкости $C \approx 0,08$ мкФ. При относительной влажности 50 % емкость гетероструктуры возрастает до $\sim 0,88$ мкФ. Обнаруженная зависимость емкости от относительной влажности воздуха может быть использована для создания новых типов высокочувствительных сенсоров влажности газов.

Такие же значения емкости получены при разряде гетероструктуры, когда на электрод (сплав) подавали постоянное напряжение $+0,4$ В, а затем дополнительно прикладывали прямоугольный импульс амплитудой $-0,4$ В (рис. 8). Напряженность электрического поля в двойном электрическом слое при разряде в момент $t = 0$ была $\sim 0,4/5 \cdot 10^{-8} \approx 10^7$ В/см. Из данных рис. 7, 8 следует вывод о постоянстве емкости двойного электрического слоя в полях напряженностью $10^6 - 10^7$ В/см.

Поведение гетероструктур сплав/ $\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x/\text{Ag}$ во влажной атмосфере может определяться тем, что: 1) адсорбированные на гетерогранице молекулы H_2O модифицируют взаимодействие частиц электрода и $\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x$, уменьшая искажения кристаллической структуры СИП вблизи границы; 2) диссоциация молекул H_2O [56] на поверхности сплава вызывает появление высокой концентрации точечных частиц — протонов, уменьшающих толщину двойного электрического слоя; 3) молекулярная прослойка H_2O в результате смачивания понижает поверхностное натяжение и уменьшает искажения кристаллической структуры приповерхностных слоев СИП. Для выяснения причин наблюдаемого поведения емкости гетероструктур сплав/ $\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x/\text{Ag}$ во влажной атмосфере необходимы дополнительные исследования.

Заключение

Для создания тонкопленочных суперконденсаторов с рекордно высокими характеристиками предложена новая концепция совершенных (когерентных) гетерограниц электрод/суперионный проводник (СИП). Тонкопленочные высокочастотные суперконденсаторы на основе перспективных материалов — высокопроводящих твердых электролитов (СИП) требуются для развития микросистемной техники, микро- и наноэлектроники.

Для разработки новых типов тонкопленочных суперконденсаторов необходимы электрохимически индифферентные электроды, образующие когерентные границы с твердыми электролитами

(СИП). Характеристики суперконденсаторов определяются природой и положением частиц в молекулярно-тонких двойных электрических слоях на гетерогранице электрод/СИП.

Обнаружена зависимость емкости некоторых гетерограниц электрод/СИП от относительной влажности воздуха, что может быть использовано для создания новых типов высокочувствительных газовых сенсоров.

Сформулирована и развита концепция "Наноионика": "Наноионика — раздел ионики твердого тела, имеющий в качестве предмета исследования новые свойства, явления, эффекты и практические приложения наноразмерных когерентных и некогерентных гетероструктур на основе суперионных проводников и твердых электролитов".

Современный уровень развития технологий позволяет путем инженерии межкристаллитных границ создавать перспективные новые приборы (Interface engineering approach: from advanced materials to advanced devices).

Авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН, проф. В. В. Аристову за поддержку работы, проф. В. С. Крапошину и проф. П. П. Мальцеву за плодотворные обсуждения и советы.

Список литературы

1. Климов Д. М., Васильев А. А., Лучинин В. В., Мальцев П. П. Перспективы развития микросистемной техники в XXI веке // Микросистемная техника. 1999. № 1. С. 3.
2. Лапота В. А., Юревич Е. И. Мехатроника — основа интеллектуальной техники будущего // Микросистемная техника. 2003. № 1. С. 36.
3. Watanabe T. An approach to grain boundary design for strong and ductile polycrystals // Res Mechanica. 1984. V. 11. P. 47–84.
4. Watanabe T. A new approach to grain boundary engineering for structural and functional materials in the 21st century // Int. Conf., "Interfaces in advanced materials", Book of abstracts, Chernogolovka, 26–30 May, 2003. P. 2.
5. Despotuli A. L., Andreeva A. V. Double-layer thin-film supercapacitors for nano-electro-mechanical systems (NEMS) // Proc. IARP International workshop "Micro Robots, Micro Machines, Micro Systems". Moscow. April 24–25. 2003. P. 129.
6. Andreeva A. V., Despotuli A. L. The interface design of thin film system based on solid state electrolyte (RbAg_4I_5) as a way towards supercapacitors // Int. Conf., "Interfaces in advanced materials" / Book of abstracts. Chernogolovka, 26–30 May, 2003. P. 32.
7. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Тонкопленочные твердо-электролитные суперконденсаторы для микро (нано) электроники и микросистемной техники // Материалы Международной научно-практической конференции INTERMATIC-2003, Москва, 9–12 июня 2003. С. 156.
8. Yoon Y. S., Cho W. I., Lim J. H., Choi D. J. Solid-state thin-film supercapacitor with ruthenium oxide and solid electrolyte thin film // J. Power Sources. 2001. V. 101. P. 126.
9. Ezhilvalavan S., Tseng T. Progress in the developments of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST) thin films for Gigabit era DRAMs // Materials Chemistry and Physics. 2000. V. 65. P. 227.

10. Воротилов К. А., Коханчик Л. С., Сигов А. С. Сегнетоэлектрические пленки титаната бария-стронция: микроструктура и электрофизические свойства // Микросистемная техника. 2002. № 6. С. 2.
11. Maboudian R. Surface process in MEMS technology // Surf. Sci. Rep. 1998. V.30. P. 208.
12. Rang B. S., Yoon Jong-Gul, Noh T. W. Polarization dynamics and retention loss in fatigued Pt/PbZr_{0.4}Ti_{0.06}O₃/Pt ferroelectric capacitors // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 248.
13. Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Гольцаев А. В., Афанасьев В. П. Электромеханический подход к оптимизации параметра самополяризации в тонких пленках цирконата-титаната-свинца // Микросистемная техника. 2003. № 4 С. 29.
14. Philpy S. C. Kamp D. A., Meester T. A. at el. Reliability of ferroelectric memory for high-rel and space application // http://www.celis-semi.com/Technology_Papers/Celis_JPL_MRQ_Paper.pdf
15. Jones R. E., Zurcher P., Chu P. at el. Memory application based on ferroelectric and high-permittivity dielectric thin films // Microelectronic Engineering. 1995. V. 29. P. 11.
16. Шурыгина В. Суперконденсаторы // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2003. № 3. С. 20.
17. Астахов А., Карабанов С., Кухмистров Ю. Конденсаторы с двойным электрическим слоем // Радио. 1997. № 3. С. 57.
18. Астахов А., Карабанов С., Кухмистров Ю. Конденсаторы с двойным электрическим слоем // Радио. 1997. № 4. С. 57.
19. <http://www.skeleton-technologies.com>
20. Nomoto S., Nakata H., Yoshioka K. at el. Advanced capacitor and their applications // J. Power Sources. 2001. V. 97—98. P. 807.
21. Conway B. E., Birss V., Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors // J. Power Sources. 1997. V. 66. P. 1.
22. Conway B. E. Electrochemical supercapacitors. New York: Kluwer Academic. 1999.
23. Lim J. H., Choi D. J., Cho W. I., Yoon Y. S. RuO₂ sputtered thin film supercapacitor's performance as function of oxygen-incorporation // J. Korean Phys. Soc. 2001. V. 39. P. S382.
24. Атовмян Л. О., Укше Е. А. Твердые электролиты. Проблемы кристаллохимии суперионных проводников // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983. С. 92.
25. Owens B. B., Argue R. G. High-conductivity solid electrolytes: MgAgI₅ // Science. 1967. V. 157. P. 308.
26. Geller S. Crystal structure of the solid electrolyte: RbAg₄I₅ // Science. 1967. V. 157. P. 310.
27. Bradley J. N., Greene P. D. Solids with high conductivity in group I halide systems // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 424.
28. Волков А. А., Козлов Г. В., Мирзоев Г. И., Гоффман В. Г. Субмиллиметровые колебательные спектры суперионного проводника RbAg₄I₅ // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. С. 182.
29. Di Salvo F. J. New and artificially structured electronic and magnetic materials // Advancing materials research. National Academy of Engineering and National Academy of Sciences, National Materials Advisory Board and Solid State Sciences Committee, National Research Council, P. A. Psaras, H. D. Langford, editors (1987); www.nap.edu/html/materials_and_man/03090-36976/HTML/161-176.HTML
30. Иванов-Шниц А. К., Мурич И. В. Ионика твердого тела. Т. 1. С.-Петербург: СПбГУ, 2000.
31. Jamnik J., Maier J. Defect chemistry and chemical transport involving interfaces // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 191.
32. Despotuli A. L., Nikolaichic V. I. A step towards nanoionics // Solid State Ionics. 1993. V. 60. P. 275.
33. Nikolaichic V. I., Despotuli A. L. Electron beam writing in thin film of highly conducting solid electrolytes RbAg₄I₅ and CsAg₄Br_{3-x}I_{2+x} // Phyl. Mag. Lett. 1993. V. 67. P. 19.
34. Despotuli A. L., Shestakov A. A., Lichkova N. V. An external electric field effect in electron-beam lithography of RbAg₄I₅ solid electrolyte film // Solid State Ionics. 1994. V. 70/71. P. 130.
35. Ahn J., Rabalais J. W. Composition and structure of the Al₂O₃ (0001) - (1 × 1) surface // Surf. Sci. Rep. 1997. V. 388.
36. Sutton A. P., Baluffi R. W. Interfaces in crystalline materials // Clarendon Piess, Oxford, 1995. 819 P.
37. Деспотули А. Л., Личкова Н. В., Мищенко Н. А., Носенко С. В. Получение и некоторые свойства тонких пленок твердых электролитов CsAg₄Br_{3-x}I_{2+x} и RbAg₄I₅ // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 1524.
38. Kiguchi M., Inoue H., Sasaki T. at el. Electronic structure of alkali hahde-metal interface: LiCl(0011)/Cu(001) // Surf. Sci. 2003. V. 522. P. 84.
39. Friedel J. Dislocations and walls in crystals // NATO ASI, ed. R. Balian, M. Klemm, J-P. Poirier, 1981. P. 5.
40. Шубников А. В., Кошчик В. А. Симметрия в науке и искусстве // М., Наука, 1972. 340 С.
41. Андреева А. В. Симметрия структуры и ее проявление в свойствах гомо- и гетерофазных границ раздела кристаллов // Препринт ИПТМ АН СССР, Черногловка, 1987. 73 С.
42. Андреева А. В. Симметрия межкристаллитных границ: приложение к задачам гетероэпитаксии // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. № 46. С. 117.
43. Андреева А. В., Фирсова А. А. Симметрия межкристаллитных границ: алгоритмы, программы, таблицы // Препринт ИПТМ АН СССР, Черногловка, 1990. 44 С.
44. Andreeva A. V. The interface symmetry and heteroepitaxy // Material Science Forum. 1991. V. 69. P. 111.
45. Andreeva A. V., Meiler D. L. The interface symmetry and epitaxy in Ni/GaAs system // Crystal properties and preparation. 1991. V. 35—38. P. 358.
46. Andreeva A. V., Talijan N. M., Milutinovic A. at el. Interface design of high coercive sintered permanent magnets of the SmCo₅-type // <http://preprint.chemweb.com/CPS/>, inorgchem/0302001 (2003).
47. Bredikhin S., Hattory T., Ishigame M. Schottky barriers and their properties in superionic crystals // Phys.Rev. B. 1994 V. 50. P. 2444.
48. Гохштейн А. Я. Электролиз и поверхностные явления // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. С. 779.
49. Деспотули А. Л., Личкова Н. В. Конденсатор с двойным электрическим слоем: Патент РФ. № 2004024.
50. Деспотули А. Л., Личкова Н. В. Ионистор: Патент РФ. № 2012105.
51. Личкова Н. В., Деспотули А. Л., Загороднев В. Н., Мищенко Н. А. Твердый электролит: Авт. свид. СССР. № 1697573.
52. Личкова Н. В., Деспотули А. Л., Загороднев В. Н. и др. Ионная проводимость твердых электролитов двух- и трехкомпонентных AgX-CsX (X = Cl, Br, I) стеклообразующих систем // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1636.
53. Kamigawa H., Kishimoto Y., Kojima Y., at el. Solid electrolyte saracitor, and process and apparatus for producing same: Patent US. # 6362950.
54. Taketani Y., Yoshida K., Kamigawa H. at el. Solid electrolyte saracitor: Patent US. # 6313979.
55. Лачинов А. Н., Корнилов В. М. Электронная природа модификации поверхности в системе Si—SiO₂ // Микросистемная техника. 2003. № 4. С. 11.
56. Hass K. C., Schneider W. F., Curioni A., Andreoni W. The chemistry of water on alumina surface: Reaction dynamics from first principles // Science. 1998. V 282. P. 265.

КОНСТРУИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МСТ

УДК 621.3

В. Г. Градецкий, д-р техн. наук, проф.,
М. М. Князьков, В. Н. Соловцов,
Институт проблем механики РАН, г. Москва

ДИНАМИКА УПРАВЛЯЕМЫХ ДВИЖЕНИЙ МИНИАТЮРНЫХ РОБОТОВ ВНУТРИ ТРУБ*

Рассматриваются методы формирования управляемых движений миниатюрных роботов в трубках малых диаметров, наполненных вязкой жидкостью. Основу методов составляет оптимизация параметров электромагнитных двигателей мини-роботов и формирование необходимых законов изменения токов в обмотках управления. Экспериментальные исследования позволили определить такие параметры подводимых сигналов, как частоты, амплитуды, длительности импульсов и паузы между импульсами.

Введение

Миниатюрные роботы, перемещающиеся по внутренним трубам малых диаметров, предназначены для проведения технической диагностики внутренних поверхностей труб машин и агрегатов нефтехимической, газовой промышленности, энергетических объектов, а также для выполнения регламентных и ремонтных работ трубопроводов малых диаметров, применения в технологических процессах высокоточной обработки изделий для систем энергетики, транспорта, машиностроения, авиации [1]. В работе [2] было предложено микро-сенсорное управление движением миниатюрных роботов в диапазоне диаметров труб от нескольких миллиметров до десятков сантиметров.

В подобных роботах, оснащенных системой микродатчиков, управление движением осуществляется в зависимости от информационных сигналов в цепях обратной связи, что обеспечивает высокоточные перемещения.

*Исследования выполнялись в рамках Государственного контракта № 40.010.1.1.1194 ФЦНТП Минпромнауки России "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники" на 2002—2006 гг. блока "Ориентированные фундаментальные исследования" (Механика) и гранта РФФИ № 02-01-0205.

Микропроцессорная обработка сигналов от диагностических микродатчиков (микротелекамер, микроакустических, электромагнитных, пневматических и др.) позволяет выявить состояние внутренних поверхностей и представить результаты диагностики в обобщающей и наглядной форме. Достоверность результатов таких измерений зависит не только от свойств измерительно-информационных систем, но и от динамики микро-робота.

Исследованию динамических процессов в микросистемах уделяется серьезное внимание [3—5]. Одна из важных проблем — осуществление плавных троганий с места, торможений, плавного движения вдоль заданной траектории с учетом помех и действия внешних сил [5].

Приемлемых динамических характеристик движения робота с заданными свойствами можно достичь за счет микросенсорного управления [2] при условии осуществления динамических процессов высокого качества привода, что потребовало дополнительных исследований.

В настоящей статье описываются методы формирования управляемых движений миниатюрных роботов, обеспечивающие необходимые динамические характеристики двигателей приводной системы при оптимизации их параметров. Посредством формирования требуемых законов изменения токов в обмотках управления двигателей осуществляется корректировка рабочих режимов.

Экспериментальные исследования позволяют определить параметры подводимых сигналов — частоты, амплитуды, длительности и скважности импульсов. При этом используются подходы и технологии, приведенные в работах [6—9]. Для уточнения динамических процессов применялись также результаты моделирования [9] электромагнитных миниатюрных клапанов в части исследования электродинамических явлений системы и исследования параметров, необходимых для проектирования. В этих работах использовался миниатюрный робот, снабженный микротелекамерой для визуальной инспекции качества внутренних поверхностей труб малых диаметров с последующим анализом изображений посредством микропроцессорной обработки информации.

Оптимизация параметров по быстродействию основывалась на данных, полученных в работах [10, 11].

1. Динамические характеристики электромагнитного двигателя привода мини-робота для перемещения внутри труб малого диаметра

Электромагнитный двигатель состоит из статора-катушки, якоря, возвратной пружины и упоров (рис. 1). При подаче напряжения на статор двигателя якорь, представляющий собой ферромагнитный цилиндр, занимает положение магнитного равновесия, при котором индуктивность системы "включенный статор — якорь" максимальная. После снятия питания со статора якорь под действием возвратной пружины возвращается в первоначальное положение. Затем цикл повторяется, при этом якорь двигателя совершает возвратно-поступательное движение, вид которого существенно зависит от величины и формы тяговой характеристики двигателя $F_{эм}(x)$.

Имеется много способов формирования различных законов изменения функции $F_{эм}(x)$. Они заключаются как в выборе соответствующей геометрии взаимодействующих элементов полюсов статора и якоря, обеспечивающих вариацию производной проводимости по координате перемещения якоря, так и в формировании различных законов изменения тока в обмотке управления. Для исследования динамических управляемых процессов, создаваемых в электромагнитном двигателе, усилие выразим через энергию, сосредоточенную в некотором объеме воздушного зазора электромагнитного двигателя:

$$W_{эм} = 0,5\mu_0 H^2 V_B,$$

где V_B — объем воздушного зазора; μ_0 — магнитная проницаемость воздуха; H — напряженность магнитного поля.

Развиваемое двигателем необходимое усилие определим через производную от магнитной энергии по координате перемещения x :

$$F_{эм} = \frac{dW_{эм}}{dx}.$$

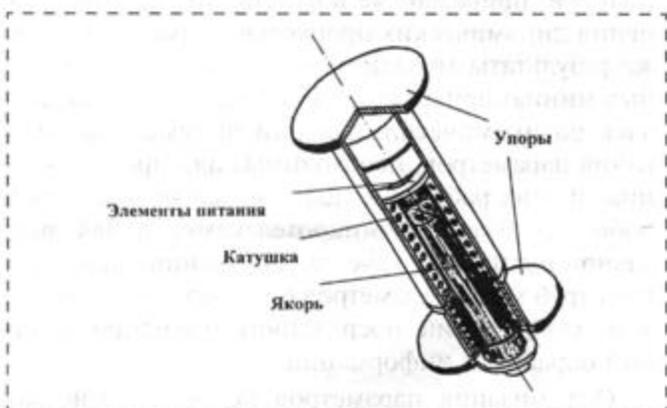


Рис. 1. Принципиальная схема внутритрубного робота пушпультного типа

Для магнитного поля, создаваемого током I , протекающего по обмотке статора, энергию можно выразить через ток, магнитный поток, индуктивность и магнитное сопротивление:

$$W_{эм} = 0,5\Phi^2 R_M = 0,5LI^2 = 0,5I^2 n,$$

где n — число витков обмотки двигателя; Φ — магнитный поток; L — индуктивность магнитной системы, зависящей от положения якоря; R_M — магнитное сопротивление цепи двигателя; I — сила тока.

Зная магнитную энергию для линейной системы, можно определить развиваемое усилие

$$F = 0,5\Phi^2 dR_M/dx = 0,5Ind\Phi/dx = 0,5I^2 dL/dx.$$

Из формулы видно, что для электромеханического преобразования энергии необходимо изменение по крайней мере одного из параметров R_M , Φ или L . При изменении индуктивности системы $L(x)$ изменяется энергия, запасенная в магнитном поле, т. е. осуществляется процесс электромеханического преобразования энергии, а поскольку $F_{эм}$ зависит как от I , так и от dL/dx , то одновременное изменение этих величин обеспечивает требуемую форму статических тяговых характеристик. Поскольку при постоянном токе I зависимость $F_{эм}(x)$ следует закону изменения dL/dx , при необходимости формирования характеристик с максимальным значением силы на каком-то рабочем участке геометрию магнитных полюсов статора и якоря конструируем по максимуму dL/dx . При этом двигатель может преодолевать критическую силу и обеспечивать максимальное быстродействие. Для пояснения этого факта приведем систему уравнений и начальные условия в терминах теории оптимального управления, описывающих движение некоторой материальной точки с массой m :

$$\begin{aligned} \frac{dx_2}{dt} &= \frac{1}{m_{пр}} (F_{эм} - Dx_2 - F_{пр}); \\ \frac{dx_1}{dt} &= x_2(t); \end{aligned}$$

где x_1, x_2 — фазовые координаты материальной точки; $x_2(t)$ — скорость якоря; $x_1(t)$ — перемещение якоря; D — коэффициент демпфирования; Dx_2 — сила сопротивления, пропорциональная скорости; $F_{пр}$ — противодействующая сила;

$$F_{пр} = F_{тр} + F_{пруж};$$

$F_{тр}$ — сила трения; $F_{пруж}$ — сила упругости пружины.

Работа A , совершаемая усилием $F_{эм}$ при перемещении массы $m_{пр}$ на расстояние l_x , является заданной величиной и выражается в виде

$$A = \int_0^{l_x} F_{\text{эм}} dx_1 = \int_0^T F_{\text{эм}} x_2(t) dt,$$

где T — время перемещения массы на расстояние l_x .

Дополнительную фазовую координату $dy/dt = F_{\text{эм}} x_2^2(t)$ вводим с начальным условием $y = 0$ при $t = 0$.

Функция $y(t)$ является работой, совершаемой к моменту времени T :

$$y(t) = \int_0^T F_{\text{эм}} x_2(t) dt = A.$$

2. Расчет оптимального по быстродействию тягового усилия миниатюрного робота

Используя приведенные в разделе 1 динамические характеристики, можно определить оптимальное по быстродействию движение робота [10]. Тогда задача определения оптимальной по быстродействию тяговой характеристики двигателя сводится к переводу системы, определяемой уравнениями

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= x_2; \\ dx_2/dt &= 1/m(F_{\text{эм}} - Dx_2 - F_{\text{пр}}); \\ dy/dt &= F_{\text{эм}} x_2^2, \end{aligned}$$

из состояния $x_1 = x_2 = y = 0$ на прямую $x_1 = l_x$; $y = A$ в пространстве переменных x_1 ; x_2 ; y за минимальное время.

Из решения этой задачи формулируется требование к оптимальной тяговой характеристике, состоящее в том, что в начале хода к подвижной части двигателя должно быть приложено максимальное тяговое усилие

$$F_0 = F_{\text{эм}} - Dx_2 - F_{\text{пр}}.$$

Усилие нужно поддерживать на максимальном уровне в течение максимально возможного времени, время существования усилия F_0 определяется

максимально возможной работой A электромагнитного двигателя.

Координаты выключения тягового усилия F_0 определяются условием выполнения заданной работы:

$$x_{\text{выкл}} = A/F_0.$$

Таким образом, при $0 < x < A/F_0$ включается максимальная сила F_0 . В момент, когда $x_1 = A/F_0$, выключение и торможение происходит под действием сил Ddx_1/dt и $F_{\text{пр}}$.

Пренебрегая силами сопротивления, находим момент отключения $t_{\text{выкл}} = t_1$ силы F_0 из условия

$$\int_0^{t_1} F_0 x_2(t) dt = A.$$

Учитывая, что $x_2(t) = F_0 t/m_{\text{пр}}$, находим:

$$\int_0^{t_1} F_0 x(t) dt = F_0/m_{\text{пр}} \int_0^{t_1} t dt = F_0 t_1^2 / (2m_{\text{пр}}) = A;$$

$$t_1 = \sqrt{\frac{2Am_{\text{пр}}}{F_0}};$$

$$x_2 = \sqrt{\frac{2A}{m_{\text{пр}}}} \quad \text{при } t = t_1;$$

$$x_1 = F_0 t_1^2 / m_{\text{пр}} = A/F_0 \quad \text{при } t = t_1.$$

Следовательно, в отсутствие сил сопротивления движение происходит со скоростью $\sqrt{\frac{2A}{m_{\text{пр}}}}$ и остаток пути преодолевается за время

$$T - t_1 = \frac{l_x - A/F_0}{\sqrt{\frac{2A}{m_{\text{пр}}}}} = l_x \sqrt{\frac{m_{\text{пр}}}{2A}} - \frac{1}{F_0} \sqrt{\frac{Am_{\text{пр}}}{2}}.$$

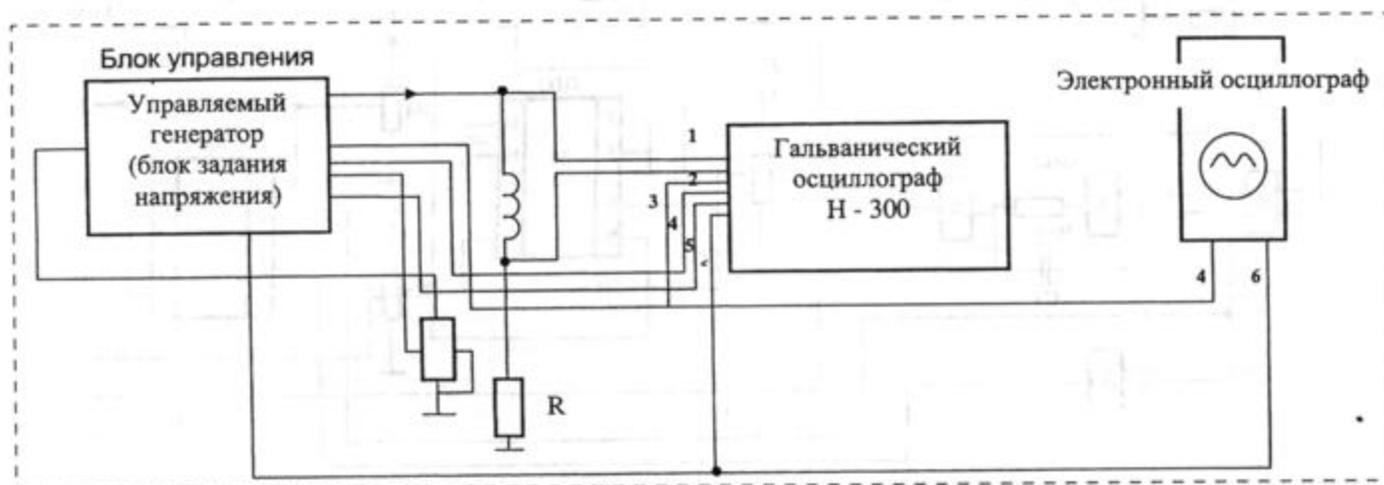


Рис. 2. Схема стенда исследования динамических характеристик роботов для движения внутри труб малого диаметра

Общее время движения

$$T = l_x \sqrt{\frac{m_{np}}{2A}} - \frac{1}{F_0} \sqrt{\frac{Am_{np}}{2}} + \sqrt{\frac{2Am_{np}}{F_0}} =$$

$$= l_x \sqrt{\frac{m_{np}}{2A}} + \frac{1}{F_0} \sqrt{\frac{Am_{np}}{2}}$$

3. Экспериментальное исследование динамических характеристик управляемых движений миниатюрного робота

Из приведенных выше методов формирования движений миниатюрных роботов с электромагнитным двигателем следует, что при одинаковых параметрах l_x , m_{np} , A более высокое быстродействие будет в двигателе, имеющем максимальное тяговое усилие. Определение момента выключения тягового усилия для электромагнитного двигателя робота перемещения в трубах малого диаметра является весьма актуальной задачей. Запаздывание приводит к ударному воздействию якоря на магнитопровод, удержанию его в этом положении и выделению тепловой энергии, увеличению энергопотерь и дополнительному нагреву обмоток статора двигателя, что отрицательно сказывается на ресурсе его работы. Опережение момента снятия тягового усилия приводит к уменьшению рабочего хода якоря и ухудшению динамических характеристик. Поэтому определение момента выключения тягово-

го усилия является весьма актуальной задачей для электромагнитных двигателей приводов роботов.

Кроме теоретических исследований по нахождению момента снятия тягового усилия были проведены экспериментальные исследования, с помощью которых можно было определить параметры подводимого сигнала, такие как амплитуда, частота, длительность импульса и паузы между импульсами. Нахождение параметров подводимого сигнала позволило полностью избавиться от вредных процессов, получить оптимальные динамические характеристики, ликвидировать энергопотери, образующиеся в виде тепловых потерь, что особенно важно для миниатюрных роботов с автономным питанием. Исследования позволили подобрать амплитуду сигнала при различных статических нагрузках робота.

Кроме того, с помощью экспериментальных исследований были определены оптимальные перемещения хода якоря для конкретной статической нагрузки в средах с различной упругостью и вязкостью. Исследовательский стенд представлен на рис. 2. Он состоит из следующих блоков:

- блока управления и формирования сигналов (управляемого генератора) (рис. 3), с помощью которого можно получить сигнал управления с регулируемой амплитудой, частотой и скважностью, и устройства для получения уровней сигналов, соответствующих длине перемещения якоря электромагнитного двигателя;

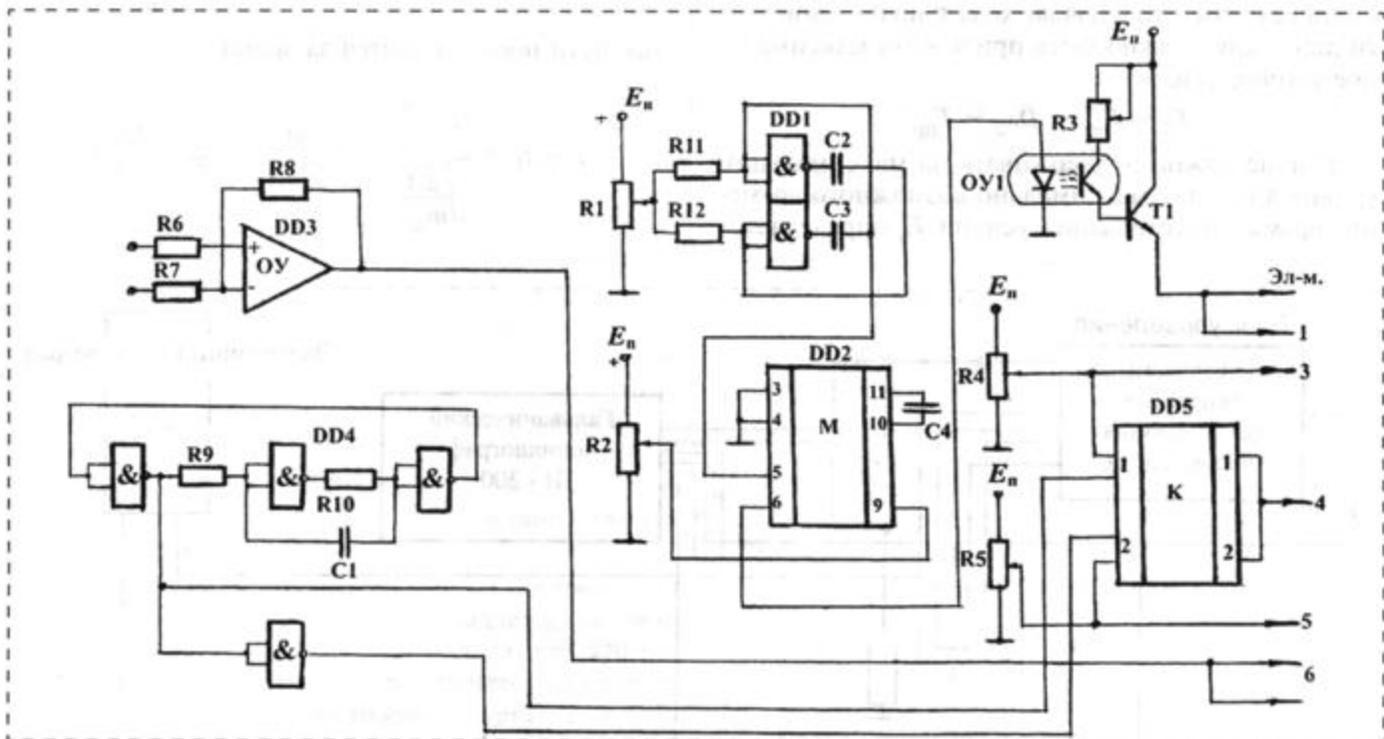


Рис. 3. Блок управления и формирования сигналов

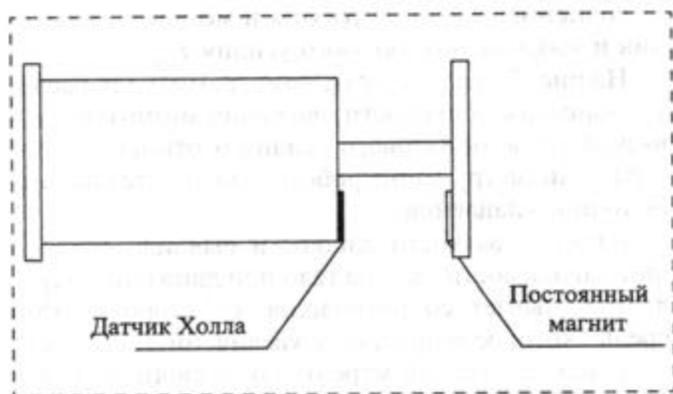


Рис. 4. Робот с электромагнитным двигателем для движения внутри труб малого диаметра

- датчика Холла, с помощью которого измеряется напряжение, соответствующее положению якоря. Он крепится на неподвижной поверхности робота (рис. 4), а на подвижном якоре закреплен постоянный магнит. ЭДС, снимаемая с датчика Холла, прямо пропорциональна магнитному потоку. С втягиванием якоря выходное напряжение будет максимальным, а с возвратом якоря за счет пружины в исходное положение — минимальным;
- гальванического осциллографа Н-300, позволяющего фиксировать быстротекущие процессы на фотопленку или фотобумагу;
- электронного двухлучевого осциллографа для визуального наблюдения за уровнем напряжения, соответствующим положению якоря электромагнитного двигателя, и за его крайними положениями.

Управляемый генератор состоит из источника импульсов, выполненного на двух логических элементах "И-НЕ" *DD1* и навесных элементах. С помощью генератора вырабатываются импульсы с изменяемой частотой. В состав управляемого генератора входит одновибратор *DD2*, с помощью которого можно изменять скважность вырабатываемых импульсов, т. е. длительность импульсов и пауз между ними. Амплитуды выходного сигнала регулируются с помощью усилителя мощности, выполненного на транзисторе *T1*. Связь между формирователем выходных сигналов и обмоткой электромагнитного двигателя осуществляется через оптоновую пару *ОУ1*. Все перечисленные величины регулируются с помощью переменных сопротивлений *R1–R3*.

В состав блока управления и формирования сигналов входит усилитель *DD3* сигнала, снимаемого с датчика Холла, а также коммутационное устройство на элементах *DD4, DD5*, позволяющее с помощью одного канала электронного осциллографа получить два сигнала крайних положений

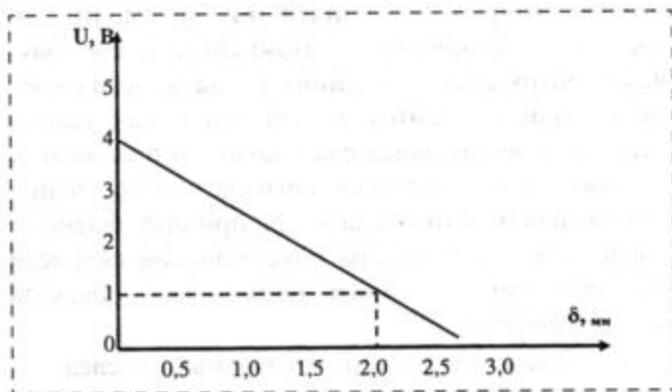


Рис. 5. График зависимости выходного напряжения датчика Холла от размера воздушного зазора

хода якоря двигателя за счет динамической коммутации. Значения напряжений двух крайних положений якоря устанавливаются с помощью переменных резисторов *R4–R5*. Напряжения, снимаемые с датчика Холла, были предварительно измерены (рис. 5). На рис. 6 представлены временные диаграммы напряжений датчика положения, с по-

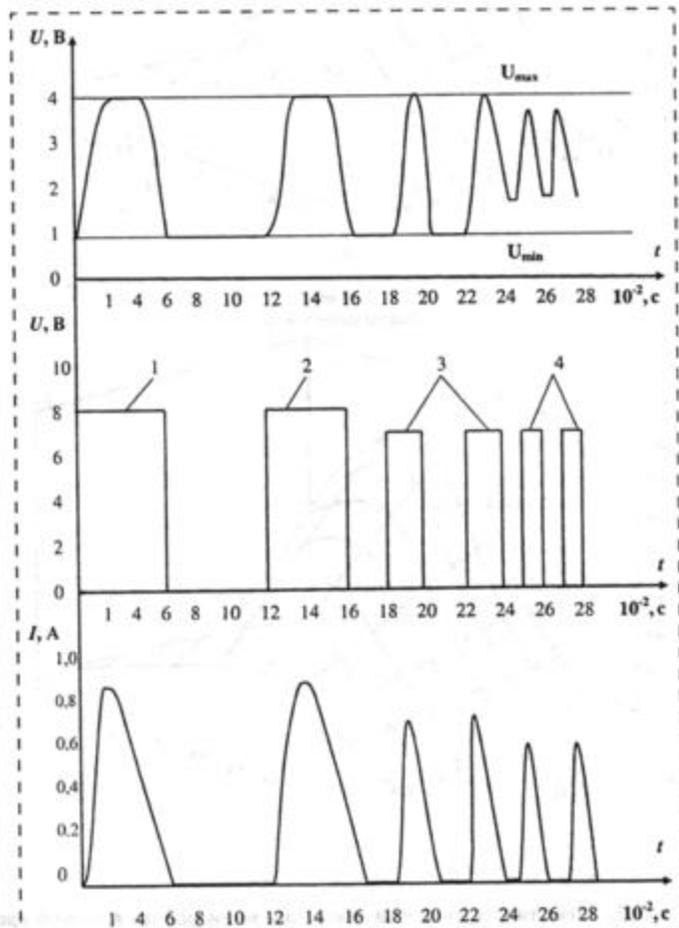


Рис. 6. Временные диаграммы напряжения датчика положения якоря и управляющих сигналов робота

мошью которых проводился подбор амплитуды, частоты и скважности входного сигнала для получения оптимального входного сигнала, исключающего такие нежелательные явления, как удар и удержание якоря двигателя в крайнем положении, а также подбор входного сигнала для получения оптимальной длины хода якоря при определенной нагрузке в целях выбора максимальной скорости передвижения и самого наименьшего расхода электроэнергии.

Проведенные экспериментальные исследования внесли коррективы в методику расчета и в постановку задачи о выборе граничных условий по

выполнению заданной работы и момента включения и выключения тягового усилия $F_{эм}$.

На рис. 7 представлены номограммы для расчета зависимости скорости движения мини-робота в вязкой среде от тягового усилия и отношения зазора к диаметру мини-робота при отсутствии избыточного давления.

Влияние вязкости жидкости выявило следующие зависимости: всякое тело при движении в среде испытывает сопротивление со стороны этой среды, которое возрастает с увеличением скорости и зависит в большей мере от таких свойств среды, как плотность и вязкость, а также от размера и формы этого тела.

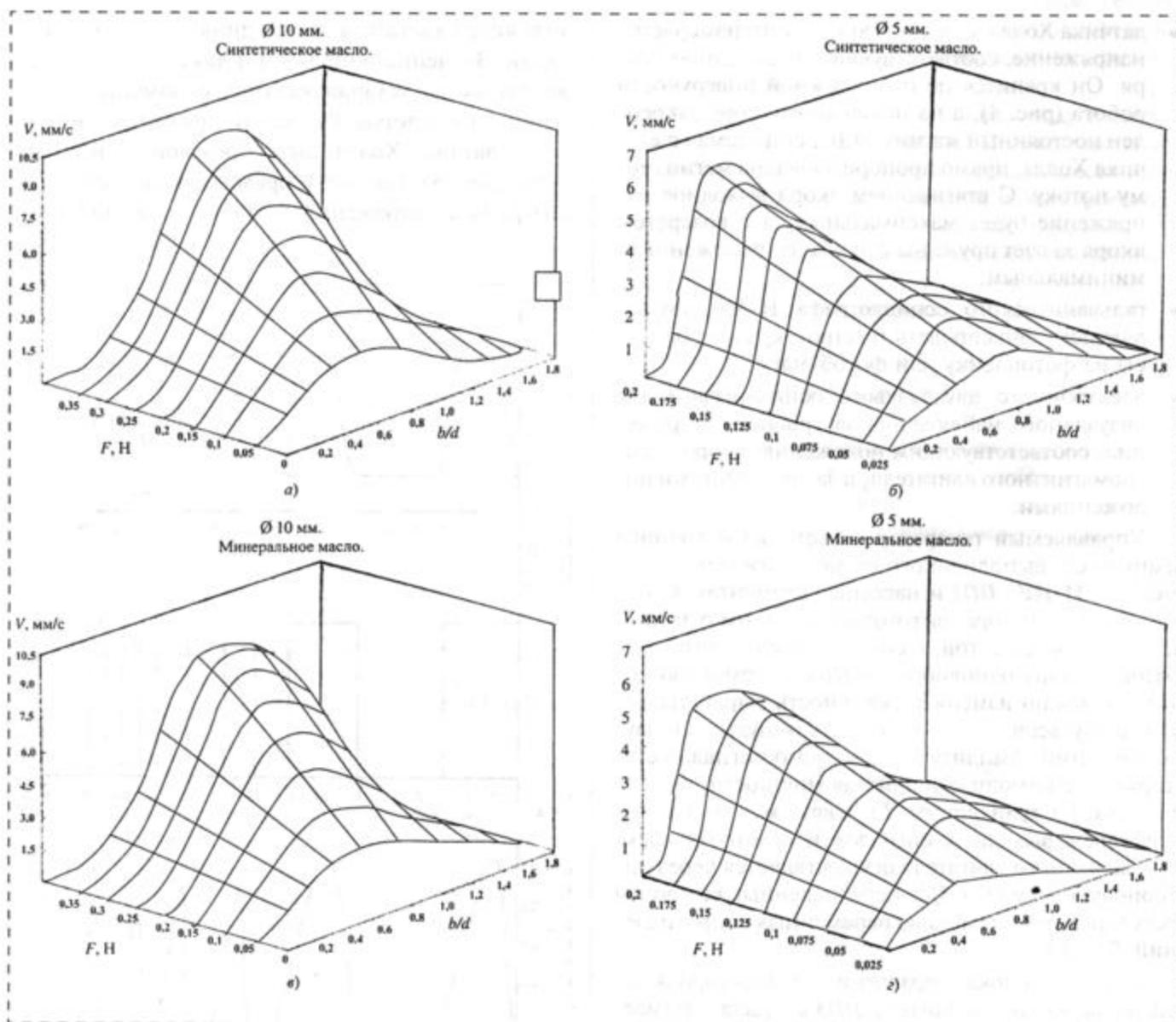


Рис. 7. Зависимость скорости движения мини-робота в вязкой среде от тягового усилия и отношения зазора к диаметру мини-робота при отсутствии избыточного давления:

$a - d = 10$ мм, синтетическое масло; $б - d = 5$ мм, синтетическое масло; $в - d = 10$ мм, минеральное масло; $г - d = 5$ мм, минеральное масло

Диаметр робота, мм	Наименование параметров										
	Индукция магнитного поля, В, Тл	Магнитный поток, Ф, Вб	Число витков l	Электромагнитная сила F_1 , Н	Силы, препятствующие движению ΣF_2 , Н	Среднее значение напряжения питания $U_{ср}$, В	Среднее значение тока $I_{ср}$, А	Длительность импульса питания $t_{и}$, с	Длительность паузы между импульсами $t_{п}$, с	Период следования импульсов T , с	Частота следования импульсов питания f , Гц
10	0,5	$4 \cdot 10^{-6}$	200	0,4	0,31	6,8	0,8	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	20
5	0,5	$1 \cdot 10^{-6}$	180	$0,25 \cdot 10^{-1}$	$0,2 \cdot 10^{-1}$	4,5	0,5	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	18,1
1	0,5	$4 \cdot 10^{-8}$	120	$0,4 \cdot 10^{-2}$	$0,32 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,15	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	17,2
0,1	0,5	$4 \cdot 10^{-10}$	80	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$0,33 \cdot 10^{-4}$	0,8	$0,6 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	16,6
0,01	0,5	$4 \cdot 10^{-12}$	50	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$0,35 \cdot 10^{-6}$	0,4	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	15,0

Если скорость движущегося тела невелика, то силу сопротивления можно считать пропорциональной скорости:

$$V = \dot{x}; F_c = -KV.$$

Коэффициент пропорциональности $K > 0$, а знак минус указывает, что сила сопротивления всегда направлена против движения.

При движении в жидкости коэффициент пропорциональности

$$K = 6\pi RQ,$$

где Q — вязкость среды; R — радиус тела.

В этом случае с учетом сопротивления среды уравнение движения мини-робота примет вид

$$\ddot{x} = \frac{1}{m} [F_1 - Dx - F_{пр} - F_{тр} - 6\pi R\eta \dot{x}].$$

При движении мини-роботов в трубах малого диаметра в средах с различными вязкостями с избыточным давлением в системе кроме силы сопротивления среды возникает сила, стремящаяся вернуть мини-робот в состояние равновесия, причем эта сила пропорциональна отклонению от первоначального равновесия.

Если обозначить через S расстояние от положения равновесия, а через W коэффициент пропорциональности, то сила (ее называют восстанавливающей) будет равна $K_c^2 S$, где K_c — коэффициент восстановления.

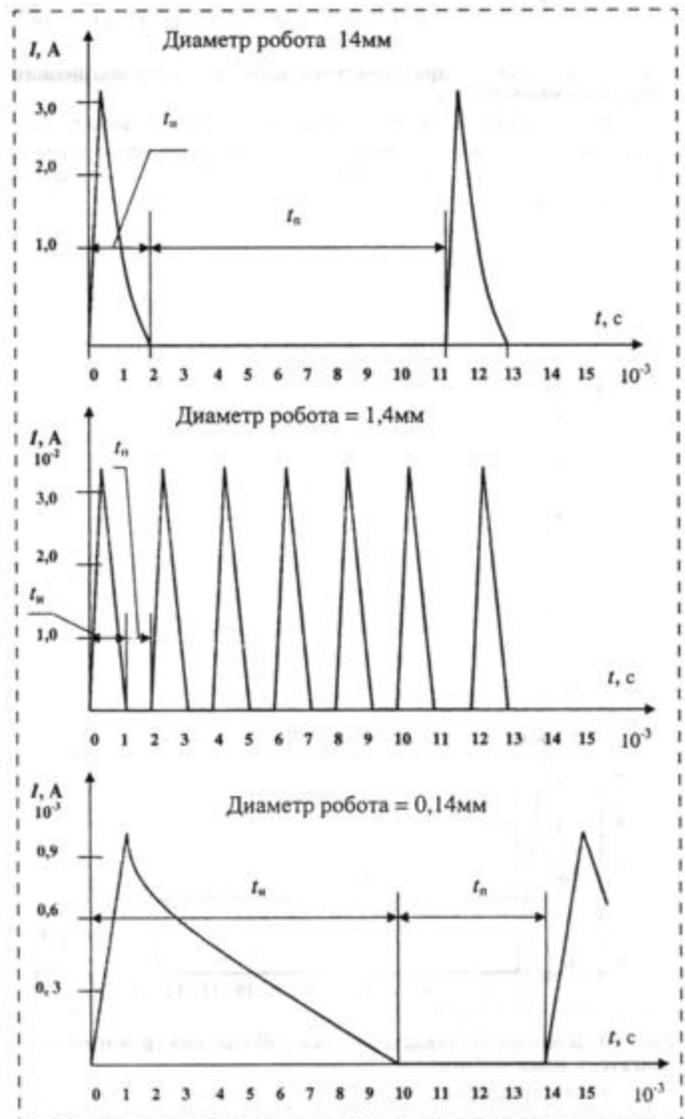


Рис. 8. Графики зависимости тока статора электромагнитного двигателя от времени при движении якоря на размер зазора

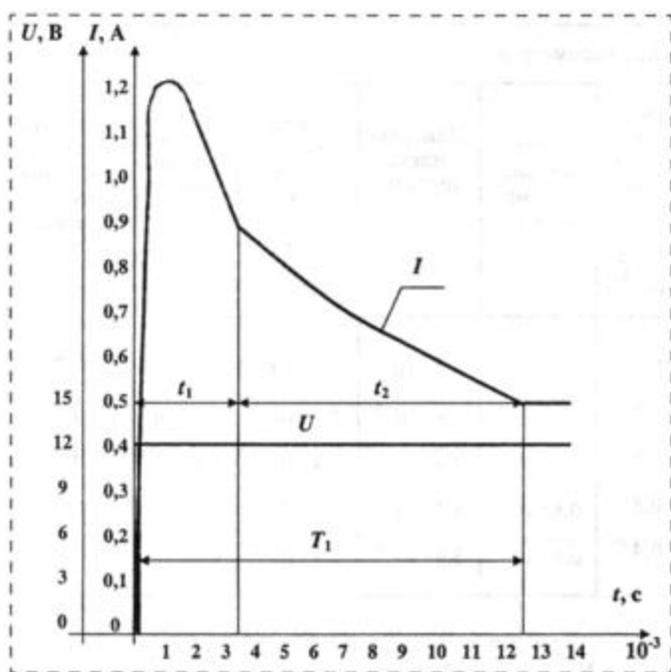


Рис. 9. Временные характеристики работы электромагнитного двигателя мини-робота:

t_1 — время переходного процесса включения; t_2 — время перемещения якоря электромагнитного двигателя мини-робота; $T_1 = (t_1 + t_2)$ — время включения электромагнитного двигателя мини-робота

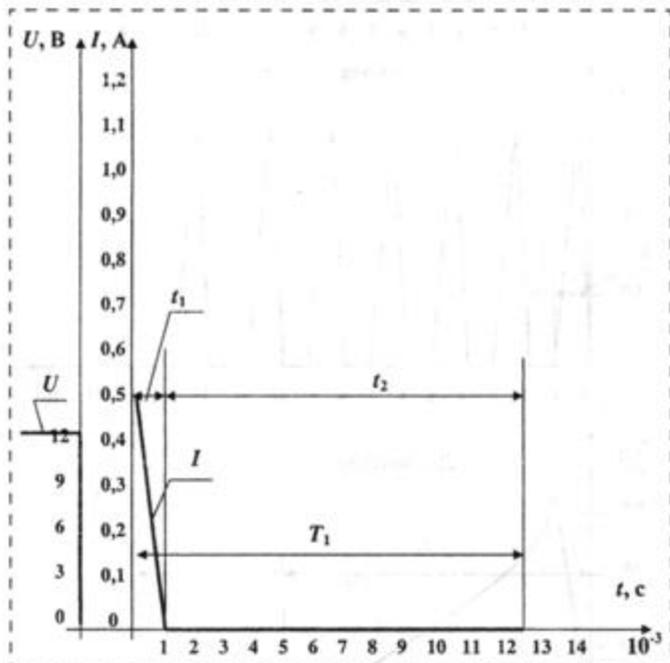


Рис. 10. Временные характеристики работы электромагнитного двигателя мини-робота:

t_1 — время переходного процесса выключения; t_2 — время перемещения якоря электромагнитного двигателя при выключении; $T_1 = (t_1 + t_2)$ — время выключения электромагнитного двигателя мини-робота

Дифференциальное уравнение движения мини-робота в вязкой среде с избыточным давлением в системе примет следующий вид:

$$\ddot{x} = \frac{1}{m} [F_1 - Dx - F_{\text{пр}} - F_{\text{тр}} - 6\pi R\eta\dot{x} - W^2 S].$$

Исследование зависимости скорости перемещения мини-роботов в трубах малого диаметра проводилось в средах различной вязкости при изменении диаметра робота в 1000 раз, а именно от 10 до 0,01 мм. Числовые изменения функциональных параметров в зависимости от изменения диаметра приведены в таблице.

Входные сигналы управления были рассчитаны для мини-роботов со следующими геометрическими параметрами: диаметр 14—0,14 мм. (рис. 8).

Временные характеристики при включении и выключении (рис. 9, 10) определяют качество переходных процессов, возникающих при работе электромагнитного двигателя мини-робота.

Список литературы

1. Myers D. Pipe and duct application for CLAWAR machines // Proceed. of 4th international Conference on Climbing and Walking Robot, professional Engineering publishing Ltd., UK. 2001. P. 1045—1052.
2. Градецкий В. Г., Князьков М. М., Кравчук Л. Н., Соловцов В. Н. Микропроцессорное управление движением миниатюрных роботов внутри труб малых диаметров // Микросистемная техника. 2002. № 8. С. 11—19.
3. Градецкий В. Г., Кравчук Л. Н., Пушкин М. М. Динамические процессы в многозвенных микросистемах // Микросистемная техника. 2000. № 4. С. 10—15.
4. Черноусько Ф. Л. Динамика управляемых движений многозвенников по плоскости // Материалы VIII Всероссийского съезда по теоретической и прикладной механике. 2001.
5. Градецкий В. Г., Пушкин М. М. Исследование динамических процессов в микроботах // Материалы VIII Всероссийского съезда по теоретической и прикладной механике. 2001.
6. Мальцев П. П., Никифоров А. Ю. Технологии и изделия микроэлектромеханики // Микросистемная техника. 2001. № 10. С. 18—24.
7. Градецкий В. Г., Вешников В. Б., Калинин С. В., Кравчук Л. Н. Управляемое движение мобильных роботов по произвольно ориентированным в пространстве поверхностям. М.: Наука, 2001. 359 с.
8. Klimov D., Gradetsky V., Rizzotto G. G. Micromechanics and Advanced technologies // Proceed. of IARP Workshop on Microrobots, Micromachines and Microsystems, Moscow, IPM RAS. 2003. P. 17—44.
9. Rizzotto G. G., Amato P., Gradetsky V., Solovtsov V., Kni-azkov M. Simulation and Modeling of Electro-Magnetic Mechatronic Microsystems // Proceed. of IARP Workshop on Microrobots, Micromachines and Microsystems, Moscow, IPM RAS. 2003. P. 97—106.
10. Черноусько Ф. Л., Болотник Н. Н., Градецкий В. Г. Манипуляционные роботы. Динамика, управление, оптимизация. М.: Наука, 1989. 363 с.
11. Электромагнитный привод робототехнических систем. Киев: Наукова думка, 1986.

УДК 621.317.4

Д. Е. Балабанов, канд. техн. наук.,
 Московский физико-технический институт
 (государственный университет),
 С. А. Никитов, д-р. физ.-мат. наук,
 чл.-корр. РАН,
 Институт радиотехники и электроники РАН,
 г. Москва

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОМАГНИТНЫХ ОБЪЕКТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАГНИТОСИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

В работе предложен новый механизм, влияющий на формирование изображения в магнитосиловой микроскопии (МСМ) бесконтактным методом, основанный на учете влияния нелинейных компонент константы упругости кантилевера. Предложена методика определения магнитных параметров среды по результатам измерений МСМ на основе учета вклада различных механизмов в процесс формирования изображения.

Введение

Одной из актуальных задач в области магнитосиловой микроскопии (МСМ) является получение информации о физических свойствах магнитных структур на основе анализа и обработки получаемых изображений в виде контрастов. Для решения этой задачи необходимо детальное понимание механизмов взаимодействия кантилевера с исследуемой магнитной структурой. Поскольку в МСМ основным является бесконтактный резонансный метод, то прежде всего необходимо изучить механизмы, ответственные за изменение параметров колебаний кантилевера, которые и приводят к формированию изображения.

Степень воздействия самого кантилевера на магнитную структуру можно оценить в первом приближении, используя соотношение для осевой компоненты магнитного поля рассеяния иголки кантилевера $H_z = 7,3 \cdot 10^6 / z^{1,7}$ [1], где H_z — напряженность магнитного поля в эрстедах, z — расстояние от кончика иголки вдоль оси в нанометрах.

В настоящее время основной причиной, влияющей на изменение параметров колебаний кантилевера, считается наличие градиента силы, воздействующей на кантилевер со стороны поверхности, что приводит к эффективному изменению константы упругости и, соответственно, к изменению собственной частоты [2, 3]. Изменение резонансной частоты $\Delta\omega$ можно найти из выражения [2]

$\Delta\omega = \omega_0 F' / 2k$, при выполнении условия $F' \ll k$, где ω_0 — собственная частота кантилевера; F' — градиент силы, действующей на кантилевер со стороны поверхности; k — константа упругости Гука. Очевидно, что с изменением собственной частоты изменятся резонансная частота, фаза и амплитуда колебаний.

Другой механизм, ответственный за изменение параметров колебаний кантилевера, заключается в частичной диссипации энергии кантилевера [1] за счет взаимодействия доменной структуры с полями рассеяния намагниченного кантилевера, что проявляется в уменьшении значения добротности колебаний. Уменьшение добротности скажется на всех остальных параметрах колебаний. Очевидно, что для каждой из моделей изменения параметров должны быть увязаны между собой.

Таким образом, чтобы определить механизм образования изображения в каждом конкретном случае, необходимо результаты экспериментальных измерений параметров колебаний кантилевера сравнить с теоретическими для каждой из моделей и определить вклад каждого из механизмов.

В данной статье предлагается к рассмотрению теоретическая модель, описывающая формирование изображения при МСМ за счет изменения постоянного силового воздействия на кантилевер при сканировании во втором проходе. Разработана методика, позволяющая на основе модельных представлений распределения намагниченности в образце определить степень изменения параметров колебаний кантилевера вследствие его взаимодействия с полями рассеяния, что позволяет определить магнитные параметры образца.

Модель

Как известно, поведение кантилевера в бесконтактном методе измерения МСМ описывается следующими уравнениями колебательной системы при наличии затухания и внешней периодической силы [5]:

$$A = (F_0/m) / ((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\delta^2\omega^2)^{1/2}; \quad (1)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = -2\delta\omega / (\omega_0^2 - \omega^2); \quad (2)$$

$$\omega_{\text{рез}} = (\omega_0^2 - 2\delta^2)^{1/2}; \quad (3)$$

$$\delta = \omega_0 / (2Q); \quad (4)$$

$$\omega_0 = (k/m)^{1/2}, \quad (5)$$

где A — амплитуда колебаний; m — масса; F_0 — амплитуда вынуждающей силы; ω — частота вынуж-

дающей силы; w_0 — собственная частота колебаний кантилевера; k — константа упругости Гука; φ — сдвиг фазы между колебаниями и вынуждающей силой; δ — параметр затухания; Q — добротность колебаний.

А. Влияние постоянного силового воздействия на параметры колебаний кантилевера. Предположим, что при измерении в бесконтактном режиме остается постоянным значение добротности колебаний и отсутствует градиент силы, действующий на кантилевер. В этом случае под воздействием постоянной силы на колеблющийся кантилевер он получает изгиб и колебания начинают происходить вокруг нового положения равновесия. Это приводит к изменению константы упругости кантилевера. Таким образом, выражение для константы упругости в зависимости от степени изгиба имеет вид

$$k = k_0 + k_1 x, \quad (6)$$

где k_0, k_1 — константы; x — относительная деформация кантилевера (отношение значения изгиба кантилевера к его длине). Следовательно, при изгибе константа упругости кантилевера изменяется на величину

$$\Delta k = k_1 x. \quad (7)$$

Таким образом, для относительного изменения частоты резонанса при изменении константы упругости на Δk можно записать, используя выражения (3)—(5),

$$\frac{\Delta w}{w} = \frac{w_2}{w_1} - 1; \quad (8)$$

$$\text{где } w_1 = \sqrt{\frac{k}{m}} \left(1 - \frac{1}{2Q^2}\right)^{1/2}, \text{ а}$$

$$w_2 = \sqrt{\frac{k + \Delta k}{m}} \left(1 - \frac{1}{2Q^2}\right)^{1/2}.$$

В итоге, учитывая, что $\Delta k \ll 1$ и $Q \gg 1$, получаем

$$\frac{\Delta w}{w} = \sqrt{1 + \frac{\Delta k}{k}} - 1 \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta k}{k}. \quad (9)$$

Далее найдем выражение для изменения фазы колебаний в резонансе при изменении собственной частоты системы на Δw . Для удобства введем угол $\gamma = \pi/2 - \varphi$, тогда поскольку в резонансе $\varphi \approx \pi/2$, то $\gamma \approx \text{tg} \gamma \approx 1/\text{tg} \varphi \approx (w_0^2 - w_{\text{рез}}^2)/(2\delta w_{\text{рез}})$.

Используя выражение (2), можно записать:

$$\Delta \varphi = \gamma_1 - \gamma_2 \approx (w_{01}^2 - w_{\text{рез}}^2)/(2\delta w_{\text{рез}}) - (w_0^2 - w_{\text{рез}}^2)/(2\delta w_{\text{рез}}), \quad (10)$$

$$\text{где } w_{01} = w_0 + \Delta w. \quad (11)$$

Подставив в (10) выражения (3) и (11), после преобразований получаем

$$\Delta \varphi \approx 2Q \Delta w / w_{\text{рез}}. \quad (12)$$

Аналогичным образом определим соотношение, связывающее изменение амплитуды с изменением собственной частоты колебаний. Используя соотношения (1), (3)—(5) можно записать

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\sqrt{((w_0 + \Delta w)^2 - w_{\text{рез}}^2)^2 + 4\delta^2 w_{\text{рез}}^2}}{\sqrt{(w_0^2 - w_{\text{рез}}^2)^2 + 4\delta^2 w_{\text{рез}}^2}} - 1. \quad (13)$$

Далее, учитывая условия $Q \gg 1$, $\Delta w \ll w$ и $w_0 \approx w_{\text{рез}}$, получаем

$$\frac{\Delta A}{A} \approx 2 \left(Q \frac{\Delta w}{w_{\text{рез}}} \right)^2. \quad (14)$$

Чтобы получить соотношения, связывающие изменение параметров колебаний кантилевера с изменением константы упругости, необходимо в формулы (12) и (14) подставить соотношения (7) и (9). Таким образом получаем

$$\Delta \varphi \approx Q \frac{k_1 x}{k_0}; \quad (15)$$

$$\frac{\Delta A}{A} \approx \frac{1}{2} \left(Q \frac{k_1 x}{k_0} \right)^2. \quad (16)$$

Как известно, кантилевер представляет собой балку с заземленным концом. Механическое поведение такой системы хорошо известно. Поскольку вклад в константу упругости слагаемых, зависящих от деформации, крайне мал, то при расчете параметров системы на изгиб ими можно пренебречь. Тогда выражение для относительной деформации (при малых деформациях) балки имеет вид

$$x = \frac{1}{EJ_x} \frac{FL^2}{3}, \quad (17)$$

где F — внешняя сила, действующая на конец балки; L — длина балки; E — модуль Юнга материала балки; J_x — главный центральный момент инерции.

В результате, объединяя выражения (9), (15)—(17), получаем зависимость изменения параметров колебаний кантилевера от свойств материала кантилевера и внешней силы, действующей на него. Вместе с тем, согласно закону Гука можно записать выражение для относительной деформации:

$$x = \frac{F}{k_0 L}. \quad (18)$$

Сравнивая выражения (17) и (18), получаем, что постоянная упругости балки пропорциональна модулю Юнга и отношению k_1/k_0 равно отношению линейной и нелинейной частей модуля Юнга. Для кремния (типичный материал из которого изготавливаются кантилеверы) [5]

$$k_1/k_0 = -4,97. \quad (19)$$

Таким образом, соотношения (9), (15)—(19) описывают влияние постоянной силы на параметры колебаний кантилевера в бесконтактном методе измерения МСМ.

Б. Влияние диссипативных процессов на параметры колебаний кантилевера. Как уже отмечалось, в результате диссипации энергии кантилевера происходит уменьшение добротности его колебаний. Определим, как изменение добротности влияет на остальные параметры колебаний. Предположим, что при взаимодействии магнитного кантилевера с образцом добротность колебаний изменилась на ΔQ , при этом константа упругости кантилевера постоянна. В этом случае, как следует из (1)—(5), выражение для относительного изменения частоты принимает вид

$$\frac{\Delta w}{w} = \frac{\sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}}{\sqrt{1 - \frac{1}{2(Q - \Delta Q)^2}}} - 1. \quad (20)$$

Далее, при условии $\Delta Q \ll Q$ после преобразования получаем

$$\frac{\Delta w}{w} \approx \frac{\Delta Q}{2Q^3}, \quad (21)$$

Действуя аналогичным образом, из (1), (2), (4), (5) получаем соответствующие выражения для изменения фазы и относительного изменения амплитуды колебаний кантилевера в резонансе.

$$\frac{\Delta A}{A} \approx \frac{\Delta Q}{Q}, \quad (22)$$

$$\Delta \varphi \approx \frac{\Delta Q}{2Q^2}. \quad (23)$$

В. Методика определения параметров магнитной среды при МСМ. Как указывалось во введении, наличие градиента силы, действующей на кантилевер, приводит к изменению его собственной частоты. При этом установлено, что воздействие постоянной силы также приводит к изменению собственной частоты кантилевера (формулы (7), (9), (17)). Таким образом, выражение для суммарного сдвига резонансной частоты имеет вид

$$\Delta w = \frac{w_0 F'}{2k} + \frac{w_0 F}{2kL} \left(\frac{k_1}{k_0} \right). \quad (24)$$

Следовательно, экспериментально разделить проявление этих двух механизмов по данным одного измерения не представляется возможным.

Ниже мы предлагаем методику, которая позволяет не только определить степень влияния каждого из механизмов на изменение параметров колебаний кантилевера, но и охарактеризовать магнитные свойства исследуемого объекта. Прежде всего, на основании полученных МСМ-контрастов необходимо выбрать модель распределения намагниченности, что позволяет установить закономерность, по которой изменяется с расстоянием нормальная компонента полей рассеяния исследуемого объекта. Например, для периодической доменной структуры с перпендикулярным поверхности направлением вектора намагниченности напряженность магнитных полей рассеяния зависит от расстояния по экспоненциальному закону [6]:

$$H = H_0 e^{-\alpha z}, \quad (25)$$

где H_0 — нормальная компонента магнитного поля на поверхности, α — постоянная, причем ее значение обратно пропорционально характерному размеру домена; z — расстояние до поверхности. Для силы, действующей на магнитный кантилевер, можно записать

$$F = \mu_0 M_k \frac{dH}{dz}, \quad (26)$$

или

$$F = -\alpha \mu_0 H_0 M_k e^{-\alpha z}, \quad (27)$$

где M_k — магнитный момент кантилевера; μ_0 — магнитная постоянная.

Соответственно, выражение для градиента силы имеет вид

$$F' = \alpha^2 \mu_0 H_0 M_k e^{-\alpha z} \quad (28)$$

Далее подставим соотношения (27) и (28) в выражение (24) и получим выражение для суммарного сдвига резонансной частоты кантилевера в зависимости от расстояния до поверхности:

$$\Delta w = \alpha \mu_0 M_k H_0 e^{-\alpha z} \frac{w_0}{2k} \left(\frac{1}{L} \left| \frac{k_1}{k_0} \right| + \alpha \right) \quad (29)$$

Следующим шагом является измерение сдвига частоты кантилевера при разных расстояниях последнего от поверхности. Полученные данные позволяют, используя (29), определить величины α и H_0 :

$$\alpha = \frac{\ln(\Delta w_1 / \Delta w_2)}{z_2 - z_1}; \quad (30)$$

$$H_0 = \frac{2k\Delta w_1}{\mu_0 w_0 \alpha M_k e^{-\alpha z_1} \left(\frac{1}{L} \left| \frac{k_1}{k_0} \right| + \alpha \right)} \quad (31)$$

где $\Delta w_1, \Delta w_2$ — значения сдвига резонансной частоты кантилевера на расстояниях до поверхности z_1 и z_2 соответственно. Таким образом, получаем распределение по площади сканирования нормальной компоненты напряженности H_0 магнитного поля рассеяния на поверхности, откуда в принципе возможно определить намагниченность насыщения материала поверхности. Чтобы оценить влияние каждого из механизмов на параметры колебаний кантилевера, необходимо сравнить вклады в значение сдвига частоты каждого из слагаемых формулы (24). Для этого определим отношение этих слагаемых

$$C = \left(\frac{w_0 F'}{2k} \right) / \left(\frac{w_0 F}{2kL} \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \right); \quad (32)$$

или используя (27) и (28), получаем

$$C = \frac{\alpha L}{\left| k_1 / k_0 \right|} \quad (33)$$

Поскольку для периодической доменной структуры $\alpha = 2\pi/\lambda$, где λ — период доменной структуры, то выражение (33) сводится к виду

$$C \approx 1,2L/\lambda \quad (34)$$

Таким образом, при МСМ-исследовании периодической доменной структуры вклад каждого из механизмов образования изображения определяется соотношением длины кантилевера L и периода доменной структуры λ и не зависит от расстояния до исследуемой поверхности.

Другим важным объектом исследования в МСМ являются монодоменные магнитные микрочастицы, находящиеся на немагнитной поверхности. Для простоты будем считать их круглой формы. Если вектор намагниченности ориентирован перпендикулярно плоскости пленки, то в этом случае его можно представить в виде витка с током, равным $I = Mh$ (M — намагниченность насыщения пленки; h — толщина) и "текущим" в центральном горизонтальном сечении магнитной пленки [7]. Тогда зависимость напряженности нормальной компоненты магнитного поля от расстояния до частицы описывается выражением

$$H = \frac{IR^2}{2 \left(R^2 + \left(z + \frac{h}{2} \right)^2 \right)^{3/2}} \quad (35)$$

Выражение для суммарного изменения частоты кантилевера при использовании соотношений (24) и (26) принимает вид

$$\Delta w = -\frac{3}{2} IR^2 M_k \mu_0 \frac{w_0}{2k} \left[\frac{1}{\left(R^2 + \left(z + \frac{h}{2} \right)^2 \right)^{5/2}} - \frac{5 \left(z + \frac{h}{2} \right)^2}{\left(R^2 + \left(z + \frac{h}{2} \right)^2 \right)^{7/2}} + \frac{\left(z + \frac{h}{2} \right)}{\left(R^2 + \left(z + \frac{h}{2} \right)^2 \right)^{5/2}} \frac{1}{L} \left| \frac{k_1}{k_0} \right| \right] \quad (36)$$

Далее, используя соотношение (32), находим величину C :

$$C = \frac{L}{\left| \frac{k_1}{k_0} \right|} \left(\frac{1}{z + \frac{h}{2}} - \frac{5 \left(z + \frac{h}{2} \right)}{R^2 + \left(z + \frac{h}{2} \right)^2} \right) \quad (37)$$

Анализ выражения (37) показывает, что на расстоянии от поверхности $z = (R - h)/2$ величина $C = 0$. Это означает, что в этой точке градиент силы, действующей на кантилевер, равен нулю и определяющее влияние на сдвиг частоты оказывает

постоянная сила. Таким образом, вклад каждого из механизмов в сдвиг частоты кантилевера в сильной степени зависит как от размеров магнитного образования, длины кантилевера, так и от расстояния до поверхности. Для определения намагниченности насыщения среды необходимо из соотношения (36) определить значение эквивалентного тока и далее $M = I/h$.

В случае намагничивания микрочастицы параллельно плоскости пленки выражение для максимальной нормальной компоненты магнитного поля принимает вид [8] (точное решение приведено в работе [7]):

$$H = \frac{M}{2\pi} \ln \left(1 + \frac{d^2}{z^2} \right), \quad (38)$$

где d — линейный размер частицы.

В этом случае выражение (24) для суммарного сдвига резонансной частоты кантилевера принимает вид

$$\Delta w = \frac{w_0 M \mu_0 M_k}{4\pi k} \left(\frac{4d^2}{(z^2 + d^2)^2} + \frac{2d^2}{z(z^2 + d^2)L} \left| \frac{k_1}{k_0} \right| \right). \quad (39)$$

Выражение (32) принимает вид:

$$C = \frac{2zL}{(z^2 + d^2) |k_1/k_0|}. \quad (40)$$

Следует заметить, что при $z = d$ соотношение (40) принимает максимальное значение

$$C = \frac{L}{d |k_1/k_0|}. \quad (41)$$

Значение намагниченности насыщения среды определяем по формуле (39).

Экспериментальная часть

Для экспериментальной проверки модели формирования изображения, основанной на учете влияния нелинейных упругих свойств кантилевера, были проведены измерения параметров колебаний кантилевера в зависимости от степени его деформации, вызванной воздействием постоянной внешней силы. Измерения проводили на сканере Solver P47 (NT-MDT). При этом были обеспечены условия, при которых добротность колебаний остается

постоянной, а влияние градиента силы минимальным в процессе всего эксперимента.

Для реализации указанных условий кантилевер поместили по оси катушки подмагничивания на расстоянии, примерно равном половине радиуса (в этой точке градиент силы равен нулю). Далее проводились измерения двух типов:

1. В статическом режиме измерялась зависимость значения смещения кончика кантилевера от тока в катушке. Полученная зависимость имела строго линейный характер во всем диапазоне токов.

2. С помощью пьезопреобразователя кантилевер приводился в колебательное движение на резонансной частоте. Далее измерялась зависимость изменения фазы колебаний от силы тока в катушке. Таким образом, была получена экспериментальная зависимость сдвига фазы колебаний кантилевера от значения относительной деформации последнего. Кроме того, с использованием формулы (15) и соотношения (19) была рассчитана зависимость сдвига фазы от значения относительной деформации x при экспериментальном значении добротности колебаний $Q = 260$. Результаты измерений и расчета представлены на рис. 1.

Как следует из полученных результатов, при данном значении добротности в диапазоне сдвига фазы от нуля до 1° наблюдается количественное согласие модели с экспериментом.

Таким образом, можно заключить, что при определении механизмов формирования изображения в МСМ необходимо учитывать влияние постоянной силы, действующей на кантилевер со стороны образца.

Чтобы определить роль диссипативных процессов, необходимо определить степень изменения добротности колебаний для расчета изменения параметров по формулам (21)–(23). Экспериментальные исследования были выполнены на образце

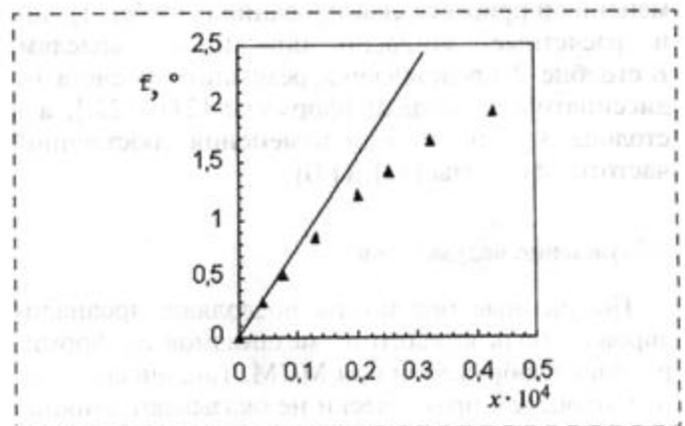


Рис. 1. Зависимость сдвига фазы колебаний кантилевера от его относительной деформации. Точки — экспериментальные данные. Сплошная линия — теория (формула 15)

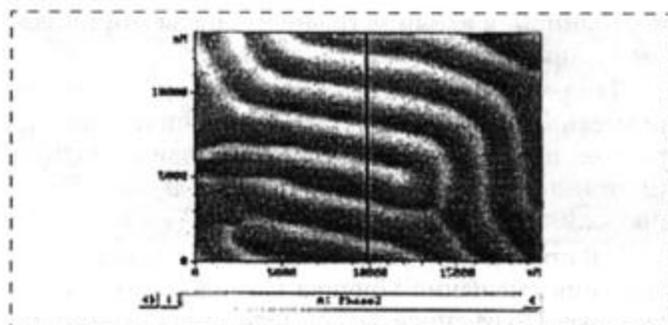


Рис. 2. Изображение доменной структуры в режиме фазового контраста

Параметр	№ столбца		
	1	2	3
$\Delta w/w$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	—
$\Delta A/A$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
$\Delta \varphi$	$6,1 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$
Q	280	—	—
ΔQ	2	—	—

эпитаксиальной пленки феррит-граната состава $(Y\text{SmTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ толщиной 3 мкм и периодом доменной структуры 4 мкм. Расстояние между образцом и кантилевером во время второго прохода было равно 50 нм. В процессе сканирования во втором проходе измерялись следующие параметры: сдвиг фазы, частота, амплитуда колебаний кантилевера, а также изменение его добротности. На рис. 2 представлено полученное изображение доменной структуры в режиме фазового контраста. В таблице представлены как измеренные параметры кантилевера при МСМ и их максимальные изменения в процессе сканирования (столбец 1), так и расчетные, согласно описанным моделям. В столбце 2 представлены результаты расчета по диссипативной модели [формулы (21)–(23)], а в столбце 3 — по модели изменения собственной частоты [формулы (12), (14)].

Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют проанализировать роль каждого из механизмов на формирование изображения при МСМ. Так, диссипативные процессы практически не оказывают влияния на частоту и фазу колебаний, поскольку их расчетные значения на основе данных изменения добротности кантилевера не только на несколько по-

рядков меньше экспериментальных, но и существенно меньше приборной погрешности измерений. Вместе с тем, расчетные значения изменения амплитуды колебаний кантилевера соответствуют экспериментальным значениям.

Результаты (изменение фазы и амплитуды), полученные по модели сдвига собственной частоты (столбец 3 таблицы), показывают качественное согласие с экспериментальными данными. Следует отметить, что аппаратная ошибка измерения сдвига частоты составляет несколько герц, а добротности — примерно единица, что неизбежно приводит к повышенной погрешности в результатах расчета.

Заключение

В работе описан новый механизм формирования изображения бесконтактным методом МСМ, сущность которого заключается в изменении параметров колебаний кантилевера при воздействии на него постоянной силой, что и было продемонстрировано в эксперименте. Предложена и опробована методика, позволяющая определить вклад каждого из механизмов в процесс формирования изображения по результатам измерений МСМ. Определены соотношения, связывающие изменения параметров колебаний кантилевера для каждого из механизмов в зависимости от параметров магнитной среды. Разработана методика, позволяющая экспериментально, по результатам МСМ, получить либо распределение нормальной компоненты магнитного поля на плоскости по площади скана, либо значение намагниченности насыщения образца.

Работа поддержана РФФИ (грант 02-02-17166) и МНТЦ (грант 1522).

Список литературы

1. Procsch R., Babcock K., Cleveland J. Magnetic dissipation microscopy in ambient conditions // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74, N 3. P. 419–421.
2. Martin Y., Williams C., Wickramasinghe H. Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale // *J. Appl. Phys.* 1987. 61 (10). P. 4723–4729.
3. Wassermann E. F., Burgel Ch., Carl A., Lohau J. Magnetization measurements on the nanometer — scale // *J. Magn. And Magn. Mater.* 2002. (239). P. 220–223.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. М.: Наука, 1988. 218 с.
5. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 308 с.
6. Кооу С., Энз У. Experimental and theoretical study of the domain configuration of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ // *Philips Res. Repts.* 1960. 15. P. 7–29.
7. О'Делл Т. Магнитные домены высокой подвижности. М.: Мир, 1978. 197 с.
8. Василевский Ю. А. Носители магнитной записи. М.: Искусство, 1989. 288 с.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

УДК 537.533.2, 537.533.8

А. С. Батурич, канд. физ.-мат. наук, доц.,
А. И. Князев, **К. Н. Никольский**, **Р. Г. Чесов**,
Е. П. Шешин, д-р физ.-мат. наук, проф.,
 Центр автоэмиссионных технологий при МФТИ (ЦАТ МФТИ)
 e-mail: nkn@lafeet.mipt.ru,
Н. А. Зайцев, канд. техн. наук, **В. Н. Басина**, **М. Ф. Равилов**,
 АООТ "НИИМЭ и Микрон"
 e-mail: zaitsev@mikron.ru

МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АВТОЭМИССИОННЫХ КАТОДОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ УПРАВЛЕНИЯ УСТРОЙСТВАМИ МСТ

Предлагается подход, на основе которого становится возможным совместить микротехнологию и технологию вакуумной электроники для создания более надежных систем управления микросистемными устройствами. Подход заключается в параллельном изготовлении МЭМС-устройства и схемы управления на одном кристалле по технологии поверхностной микромеханики. В данном подходе схема управления основана на автоэмиссионных элементах. Главной трудностью при таком подходе является изготовление эффективного катода, обеспечивающего стабильную автоэмиссию при низких напряженностях поля. Использование в качестве материала катода углеродных волокон позволяет решить проблемы такого рода.

В настоящее время отрасль микросистемной техники (МСТ) усиленно развивается. Это связано с тем, что устройства МСТ имеют огромный потенциал для применения в различных отраслях, таких как оборонная и ядерная промышленность, биология и медицина.

Разработка и изготовление изделий МСТ, пользующихся спросом на рынке микроэлектроники, выявили ряд проблем, требующих безотлагательного решения. Одной из таких проблем является необходимость повышения уровня системности устройств путем присоединения к классической микросистеме электронной системы управления.

Микросистемные приборы включают в себя, как правило, два базовых модуля: исполнительный механизм или чувствительный элемент и схему управ-

ления для обработки сигнала. В последнее время предпринимаются попытки совместить микротехнологию и технологию вакуумной электроники для создания более надежных систем управления. Используемая в большинстве электровакуумных приборов термоэлектронная эмиссия не удовлетворяет современным требованиям по многим параметрам, прежде всего по тепловому рассеиванию, высокому энергопотреблению и инерционности.

Развитие современной вакуумной электроники предъявляет существенные требования к эмиссионным источникам — катодам. Особое место среди них занимает автоэлектронная эмиссия — испускание свободных электронов с поверхности катода при приложении сильного электрического поля. Автоэмиссия — единственный вид эмиссии, не требующий пред-

варительного возбуждения электронов.

Основные достоинства автоэлектронной эмиссии:

- отсутствие накала;
- высокая плотность тока (порядка 10^3 – 10^6 А/см²);
- устойчивость тока к колебаниям температуры, в широком диапазоне;
- нечувствительность тока к внешней радиации;
- безынерционность отклика тока на изменение напряжения;
- высокая крутизна вольт-амперной характеристики, обусловленная экспоненциальной зависимостью между током и напряжением.

Совокупность этих свойств делает автоэмиссионные катоды (АЭК), весьма привлекательными для использования в электровакуумных приборах, интегрированных в устройства МСТ.

В настоящее время в мире широкое распространение получили катоды в виде микроострий. Получение таких острий является сложной технологической задачей, для решения которой требуется высокая прецизионность технологических процессов. Кроме того, такие катоды имеют следующие недостатки: сильная зависимость эмиссионной способности острия от его формы, временная деградация прибора вследствие распыления острия катода за счет ионной бомбардировки остаточных газов. Проблемой также является совмещение технологии формирования катода с технологией формирования других электродов вакуумного прибора и образования рабочих зазоров между ними размером в единицы микрометра.

Задача формирования электродов вакуумного прибора может быть решена путем использования технологии поверхностной микромеханики, которая заключается в последовательном нанесении тонких пленок структурных и жертвенных слоев, с последующим избирательным удалением жертвенных слоев. Способ формирования триодоподобной структуры можно описать следующим образом.

На полупроводниковой пластине формируется слой оксида методом окисления в сухом кислороде и осаждается защитная пленка LPCVD нитрида кремния (Si_3N_4), которые изолируют вакуумно-эмиссионный прибор от подложки. Осаждается первый базовый слой поликремния (Si1). С помощью литографии формируется необходимый рисунок в первом слое поликремния (первый электрод микролампы и первый уровень разводки). Наносится первый жертвенный слой LPCVD оксида кремния, выполняется химико-механическая полировка первого жертвенного слоя оксида кремния (SiO_2 1). Далее осаждается второй слой LPCVD поликремния (Si1), с помощью литографии формируется необходимый рисунок во втором слое поликремния (второй электрод микролампы, второй уровень разводки). Осаждается второй жертвенный слой оксида кремния (SiO_2 2) и осуществляется химико-механическая полировка второго слоя оксида кремния. Проводится фотолитография для формирования окна во втором слое оксида кремния и осаждается третий слой LPCVD поликремния (Si2). С помощью литографии формируется необходимый рисунок (третий электрод микролампы, микропетли, микрозеркало, ось шестерни и другие элементы, третий уровень разводки). Осаждается слой металла, формируется с помощью литографии рисунок в слое металла, удаляются жертвенные

слои жидкостным или газовым травлением, осуществляется сушка пластин. Получаем следующую структуру, показанную на рис. 1 (см. третью сторону обложки).

Автокатоды на основе углеродных материалов получили широкое распространение. Углеродные материалы очень удобны и доступны для автоэмиссионных применений. Одним из таких материалов являются углеродные волокна [1—4]. Эмиссионными центрами у такого вида автокатады являются многочисленные микровыступы, образованные выходящими на торцевую поверхность волокна фибриллами и их совокупностями. Автокатоды на основе углеродных волокон отличаются высокой стабильностью эмиссионного тока и большим сроком службы в условиях технического вакуума.

В последнее время возрос интерес к автокатадам из углеродных нанотрубок. Разработаны различные методики изготовления нанотрубок и формирования автокатадов на их основе. Наибольшую популярность приобрели два метода изготовления нанотрубок: метод дугового разряда [5] и метод газозафазного осаждения [6]. Эти методы различаются способами изготовления катодов. В случае метода дугового разряда сначала создаются нанотрубки, затем они с помощью различных методик (электрофореза, трафаретной печати) наносятся на подложку. Метод газозафазного осаждения позволяет вырастить нанотрубки непосредственно на подложке, упрощая тем самым процесс изготовления катода.

Несмотря на то, что углеродные материалы хорошо подходят на роль автоэмиссионных катодов (АЭК) [3—4], очень сложно изготовить планарные АЭК.

В структуре, представленной на рис. 1, роль катода может выполнять электрод 1 или электрод 2. Это зависит от того, на какой электрод будут осаждены угле-

родные волокна. На рис. 2 (см. третью сторону обложки) представлена структура, где катод на основе углеродных нанотрубок реализован на нижнем электроде. Углеродные волокна были осаждены в контактные окна слоя SiO_2 1. Формирование катода из углеродных нанотрубок по такой технологии является наиболее перспективным.

Проблему изготовления планарных АЭК легко устранить путем приготовления порошков из углеродных волокон или углеродных нанотрубок с последующим нанесением на поверхность катода.

Для нанесения порошков на поверхность катода могут быть использованы следующие методы: шелкография, или метод трафаретной печати; электрофорез; электрохимическое осаждение; напыление и т. п.

Самым простым и соответственно самым дешевым из вышеперечисленных методов является метод шелкографии, или трафаретной печати. Суть метода состоит в том, что порошки углеродных материалов смешиваются с клеящим компаундом и наносятся через трафарет на проводящую подложку. К достоинствам предложенной методики относится прежде всего ее простота, применимость для изготовления плоских катодов, а также возможность изготовления катодов с произвольным рисунком эмитирующей части. На рис. 3 (см. третью сторону обложки) приведено изображение катода, изготовленного методом трафаретной печати из углеродных нанотрубок. Однако существует ряд проблем, вызванных трудностью совмещения технологии трафаретной печати с технологиями MCT.

С точки зрения совместимости с технологией MCT, автокатоды из углеродных нанотрубок, изготовленные методом газозафазного осаждения, обладают рядом преимуществ по сравнению с катодами, изготовленными мето-

дом трафаретной печати. Требуются дальнейшие исследования, эксперименты, направленные на совмещение технологий изготовления автокатодов из углеродных материалов и микротехнологии.

Повышая точность нанесения катодных покрытий и улучшая контроль межэлектродного расстояния, можно изготавливать низковольтные автоэмиссионные приборы, интегрированные с устройствами МСТ. Это значительно облегчает изготовление

элементов управления для микросистемных устройств на основе АЭК.

Список литературы

1. Углеродные волокна и углекомпозиции / Под ред. Э. М. Фитцера. М.: Мир. 1988.
2. Lea C. Field emission from carbon fibers // J. Phys. D. 1973. 6. P. 1105.
3. Бондаренко Б. В., Макуха В. И., Шешин Е. П. Стабильность эмиссии и долговечность некоторых вариантов автокатодов // Радиотехника и электроника. 1983. Т. 28. № 8. С. 1649—1652.

4. Бондаренко Б. В., Рыбаков Ю. Л., Шешин Е. П. Автоэлектронная эмиссия углеродного волокна // Радиотехника и электроника. 1982. 27. № 8. С. 1593.

5. Chuang F.-Yu, Wang W.-C., Lin I.-N., Kwo J.-L., Yokoyama M., Lee C.-C., Tsou C. C. Field emission characteristics of carbon nanotube emitters synthesized by arc discharge // Journal of Vacuum Science and Technology. 2001. 19. N 1. P. 23—27.

6. Han J., Yang W.-S., Yoo Ji-B., Park C.-Y. // Growth and emission characteristics of vertically well-aligned carbon nanotubes grown on glass substrate by hot filament plasma-enhanced chemical vapor deposition // Journal of Applied Physics. 2000. 88. N 12. P. 7363—7366.

ПРИМЕНЕНИЕ МСТ

УДК 621.3.049.77:629.119

Ю. И. Степанов, канд. техн. наук,
ФГУП "22 ЦНИИИ Минобороны России",
г. Мытищи Московской области

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ МЭМС И МСТ В АВТОМОБИЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ

Приведен краткий обзор применения технологий и устройств МЭМС/МСТ в автомобильной технике за пятилетний период.

Электронные системы играют важную и с годами увеличивающуюся роль в автомобильной технике. Если в 1990 г. их доля составляла 7 %, то в 2000 г. — уже 17 %, а к 2005 г. достигнет 25 % и более. Эта устойчивая тенденция сформировалась под влиянием рынка и государственных законов.

В большинстве стран мира законодательство требует защиты окружающей среды путем уменьшения потребления топлива, выхлопа токсичных веществ и эмиссии CO₂, что может быть достигнуто за счет систем зажигания с электронным управлением. В современных автомобилях используются подушки и ремни безопасности, антиблокировочные тормозные и другие электронные системы обеспечения стабильности режимов эксплуатации и условий управления движением, в том числе мини-радиолокационные станции, видеодатчики, средства климатконтроля, средства электронной навигации.

С 2000 г. в мире начался переход на построение автомобильных электронных систем с использованием электронных технологий и компонентной базы (ЭКБ) микроэлектромеханических систем (МЭМС) в целях увеличения гарантийного пробега транспортных средств до 250 тыс. км (или до 10 лет эксплуатации), повышения их эксплуатационной надежности, эффективности топливных систем и систем безопасности, комфортности, расширения функции сервисных эргономических и диагностических систем и оперативного контроля параметров и режимов движения (рис. 1). Автомобилестроители США к 2005 г. должны оборудовать до 40—45 % автомобилей устройствами МЭМС, которые, например, смогут отслеживать массу пассажиров и корректировать режимы срабатывания подушек безопасности. К 2006 г. все новые транспортные средства США должны содержать указанные элементы МЭМС в системах безопасности.



Рис. 1. Типовое распределение МЭМС-датчиков в составе автомобильной электроники по видам контролируемых физических величин

дом трафаретной печати. Требуется дальнейшие исследования, эксперименты, направленные на совмещение технологий изготовления автокатодов из углеродных материалов и микротехнологии.

Повышая точность нанесения катодных покрытий и улучшая контроль межэлектродного расстояния, можно изготавливать низковольтные автоэмиссионные приборы, интегрированные с устройствами МСТ. Это значительно облегчает изготовление

элементов управления для микросистемных устройств на основе АЭК.

Список литературы

1. Углеродные волокна и углекомпози́ты / Под ред. Э. М. Фитцера. М.: Мир. 1988.
2. Lea C. Field emission from carbon fibers // J. Phys. D. 1973. 6. P. 1105.
3. Бондаренко Б. В., Макуха В. И., Шешин Е. П. Стабильность эмиссии и долговечность некоторых вариантов автокатодов // Радиотехника и электроника. 1983. Т. 28. № 8. С. 1649—1652.

4. Бондаренко Б. В., Рыбаков Ю. Л., Шешин Е. П. Автоэлектронная эмиссия углеродного волокна // Радиотехника и электроника. 1982. 27. № 8. С. 1593.

5. Chuang F.-Yu, Wang W.-C., Lin I.-N., Kwo J.-L., Yokoyama M., Lee C.-C., Tsou C. C. Field emission characteristics of carbon nanotube emitters synthesized by arc discharge // Journal of Vacuum Science and Technology. 2001. 19. N 1. P. 23—27.

6. Han J., Yang W.-S., Yoo Ji-B., Park C.-Y. // Growth and emission characteristics of vertically well-aligned carbon nanotubes grown on glass substrate by hot filament plasma-enhanced chemical vapor depositor // Journal of Applied Physics. 2000. 88. N 12. P. 7363—7366.

ПРИМЕНЕНИЕ МСТ

УДК 621.3.049.77:629.119

Ю. И. Степанов, канд. техн. наук,
ФГУП "22 ЦНИИИ Минобороны России",
г. Мытищи Московской области

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ МЭМС и МСТ В АВТОМОБИЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ

Приведен краткий обзор применения технологий и устройств МЭМС/МСТ в автомобильной технике за пятилетний период.

Электронные системы играют важную и с годами увеличивающуюся роль в автомобильной технике. Если в 1990 г. их доля составляла 7 %, то в 2000 г. — уже 17 %, а к 2005 г. достигнет 25 % и более. Эта устойчивая тенденция сформировалась под влиянием рынка и государственных законов.

В большинстве стран мира законодательство требует защиты окружающей среды путем уменьшения потребления топлива, выхлопа токсичных веществ и эмиссии CO₂, что может быть достигнуто за счет систем зажигания с электронным управлением. В современных автомобилях используются подушки и ремни безопасности, антиблокировочные тормозные и другие электронные системы обеспечения стабильности режимов эксплуатации и условий управления движением, в том числе мини-радиолокационные станции, видеодатчики, средства климатконтроля, средства электронной навигации.

С 2000 г. в мире начался переход на построение автомобильных электронных систем с использованием электронных технологий и компонентной базы (ЭКБ) микроэлектромеханических систем (МЭМС) в целях увеличения гарантийного пробега транспортных средств до 250 тыс. км (или до 10 лет эксплуатации), повышения их эксплуатационной надежности, эффективности топливных систем и систем безопасности, комфортности, расширения функции сервисных эргономических и диагностических систем и оперативного контроля параметров и режимов движения (рис. 1). Автомобилестроители США к 2005 г. должны оборудовать до 40—45 % автомобилей устройствами МЭМС, которые, например, смогут отслеживать массу пассажиров и корректировать режимы срабатывания подушек безопасности. К 2006 г. все новые транспортные средства США должны содержать указанные элементы МЭМС в системах безопасности.



Рис. 1. Типовое распределение МЭМС-датчиков в составе автомобильной электроники по видам контролируемых физических величин

Элементы МЭМС используются в автомобильных электронных системах с 1979 г. Первыми устройствами, в которых они применялись, были преобразователи и датчики абсолютного давления. И в настоящее время это один из наиболее распространенных вариантов применения устройств МЭМС в автомобильной электронике. В начале 90-х годов конструкторы автомобилей стали активно использовать кремниевые акселерометры, как элементы микросистемной техники (МСТ), в составе устройств управления срабатыванием подушек безопасности.

К 1997 г. мировой рынок автомобильной электроники вырос до 18 млрд долл., а к 2002 г. составил 25,5 млрд долл. Доля в нем микроэлектронных преобразователей физических величин (ПФВ) и датчиков, как элементной базы МСТ, составила в указанные годы — 5,2 млрд долл. и 8,8 млрд долл. при объемах производства соответственно 740 млн шт. и 1,1 млрд шт. Средняя стоимость ЭКБ МЭМС/МСТ в составе автомобиля выросла за этот период незначительно с 406 до 494 долл., но значительно расширились ее функциональные возможности [1].

Жесткие условия эксплуатации автомобилей предъявляют повышенные требования по устойчивости ЭКБ в составе систем управления к воздействию факторов внешней среды — повышенной температуры (вблизи двигателя) и перепадов температур, одиночных и многократных ударов вибрации, влажности (в том числе тумана, перехода "иней — роса" при перепадах температур) агрессивных сред, конденсатов и др. По существу автомобильная ЭКБ должна отвечать большинству требований по устойчивости к климатическим и механическим факторам внешней среды, требования по устойчивости к которым установлены в военных стандартах, но при этом в силу массовости ее применения стоимость изделий должна быть сравнительно низкой.

Современные технологии и устройства кремниевых МЭМС/МСТ в значительной мере удовлетворяют этим противоречивым требованиям и обеспечивают эксплуатацию в транспортных средствах различного назначения.

Так, в последнее время трехосными МЭМС-акселерометрами для контроля параметров ускорения и торможения, горизонтального ускорения при поворотах, а также вертикального ускорения при измерении силы гравитации оснащаются автомобили-бolidы, двигающиеся со скоростью более 380 км/ч [2].

Информация, передаваемая датчиками, предоставляет необходимые статистические данные для обеспечения увеличения скорости автомобиля при различных стартовых условиях. Большинство кон-

структоров интересуется горизонтальными измерениями, так как они позволяют судить о захвате шин автомобиля гоночной поверхности. Однако важными являются и вертикальные измерения, когда речь заходит о безопасности водителя.

Во время гонок комбинация вертикального и горизонтального ускорений иногда превышает допустимый для человека предел нагрузки. На высоко группированных углах горизонтальное ускорение силы тяжести может превышать 4g. В пиковых случаях ускорение силы тяжести достигает уровня 6g при одновременном вертикальном ускорении силы тяжести в среднем 2,5g. Таким образом, водители испытывают перегрузки более высокие и длительные, чем космонавты космического челнока во время старта. В этом смысле их справедливо называют "пилотами".

Большое внимание уделяется "голубому ящику" автомобилей-бolidов. В отличие от бортового самолетного самописца ("черного ящика"), он представляет собой небольшой корпусированный датчик в кабине, который записывает силу и направление механических перемещений и ударов. Прибор запитывается от электрической системы автомобиля и обеспечивает постоянный мониторинг режимов его движения. Информация, собранная во время тестирования, помогает разрабатывать надежные пассажирские и специальные автомобили будущего.

Элементы и устройства МЭМС/МСТ фактически не имеют узлов трения, перемещения под нагрузкой и поэтому обладают высокой надежностью и износостойкостью. Поэтому в последние годы постоянный контакт с гоночными командами для проведения различных натуральных экспериментов поддерживают фирмы Ford, Oldsmobile, Mercedes-Benz, Toyota и Honda [2].

Более 20 лет при изготовлении чувствительных элементов (ЧЭ) электронных ПФВ и датчиков используется кремний, его электрофизические и механические свойства и характеристики хорошо изучены и нормированы. Выполненные на основе кремния ЧЭ и преобразователи (датчики) технологически и информационно хорошо совместимы с микроэлектронными аналоговыми, аналого-цифровыми и цифровыми устройствами, включая микропроцессоры, устройства памяти и др., используемыми для преобразования формы и вида информации о входной физической величине, ее нормализации, обработки и передачи на встроенные (интегрированные) исполнительные узлы.

Анализ применения кремниевых МЭМС/МСТ в средствах автомобильной электроники (рис. 2) в период с 1997 по 2002 гг. позволяет сделать вывод о следующих распространенных областях их применения [1, 2]:

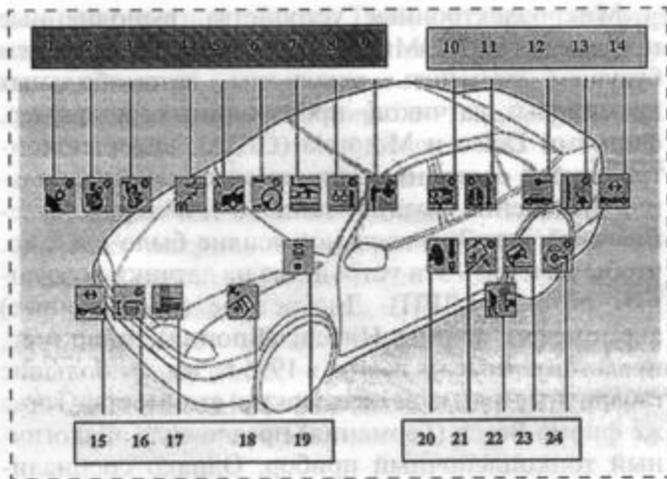


Рис. 2. Примеры применения кремниевых МЭМС/МСТ в составе средств автомобильной электроники

- акселерометры для динамического контроля режимов движения и подушек безопасности;
- датчики давления в системах передач, торможения, подачи топлива, охлаждения, контроля состояния и автоматической подкачки шин, динамического контроля угла рыскания и др.;
- датчики положения и скорости вращения колес, положения распределительных и коленчатых валов, педалей управления и др.;
- датчики влажности и климата контроля салона;
- датчики солнечного света и дождя;
- датчики расстояния и сближения с объектом (для обнаружения препятствия и предотвращения столкновения) и т. п.

Одной из наиболее распространенных областей применения технологий МЭМС/МСТ в автомобиле являются его электронные системы безопасности. В так называемых "подушках безопасности" применяются кремниевые акселерометры. Известными мировыми изготовителями монолитных и двухкристалльных устройств являются фирмы GM/Delco, Motorola, Ford/Visteon (США), Sensorog (Норвегия), Nippondenso (Япония) и др. Кремниевые акселерометры потеснили датчики давления сжатого газа, используемого для аварийного развертывания подушек безопасности.

Системы безопасности, использующие сжатый газ и соответствующие датчиковые устройства, сохранились в основном в большегрузных транспортных средствах. В их состав входят специальные гидравлические узлы, не допускающие срабатываний датчиков давления в подушках безопасности при остановках, крутых поворотах, внезапных торможениях и ускорениях, движении по "грубым" дорогам. Очевидно, что такая система безопасности значительно увеличивает массу и поглощает лошадиные силы двигателя транспортного средства, а ее

стоимость может достигать 3000—5000 долл. Линейные акселерометры и датчики смещения используются в узлах амортизации. На рынке подобных датчиковых устройств (пределы разброса преобразуемых величин ускорения $\pm 2g$) распространены изделия фирм Analog Devices, Breed и Motorola (США).

С 1995 г. в автомобилях Mercedes S-класса (Германия) используются кремниевые датчики давления жидкости в контурах главных тормозных цилиндров, а также угловые датчики динамического контроля и регулирования положения и скорости вращения колес в системах автоматической блокировки и тяги.

Поскольку стоимость контроля одной условной единицы углового вращения, например, с помощью датчиковых устройств фирм Bosch (Германия) или Matsushita (Япония) составляет ~30 долл., их использование пока ограничено автомобилями представительского класса (Mercedes, BMW, Cadillac). Поэтому производители автомобильной электроники (фирмы Bosch, Siemens, Lucas, Temic) заняты созданием более рентабельных устройств угловых измерений. Созданием таких устройств на основе более дешевых и эффективных технологий МЭМС/МСТ заняты фирмы C. S. Draper Lab, GM, Analog Devices (США), Bosch и BEI (Германия).

Во встроенных автомобильных навигационных системах в дополнение к информации от датчиковых или компасных систем угловых измерений используется информация, полученная по спутниковым каналам GPS и содержащаяся в бортовой CD-ROM карте. Совокупная стоимость таких систем может достигать 2000 долл. Изготовители аналоговых систем на основе технологий МЭМС/МСТ ставят своей задачей снижение их стоимости до 900—500 долл.

Качественная оценка возможностей применения технологий МЭМС/МСТ в автомобильных электронных системах безопасности представлена в табл. 1.

Необходимость контроля и измерения давления компрессора в системе кондиционирования воздуха транспортного средства открывает большие возможности для применения технологий МЭМС/МСТ при обеспечении комфортности и безопасности движения. Так, совместными усилиями конструкторов фирм Measurement Specialties, Texas Instruments (США) и Fasco, Keller (Швейцария) создаются ПФВ на основе технологий МЭМС/МСТ, которые должны заменить в автомобилях керамические емкостные датчики давления (например, фирмы Texas Instruments). Качественная оценка возможностей применения технологий МЭМС/МСТ в автомобильных электронных системах обеспечения комфортности движения представлена в табл. 2.

Таблица 1

Оценка возможности применения технологий МЭМС/МСТ в автомобильных электронных системах обеспечения безопасности движения

Автомобильная электронная система	Электронный ПФВ, датчик	Возможности технологий МЭМС/МСТ
<i>Антиблокировка, вращение колес, подвеска</i>		
Рулевое управление	П	Средние
Контроль параметров давления	МП	Средние
Контроль параметров ускорения	МП	Высокие
Впрыск топлива	Опытное	Низкие
Контроль параметров скорости	МП	Высокие
Контроль режимов двигателя	МП	Средние
Контроль параметров вращения	МП	Средние
<i>Привод подушки безопасности</i>		
Контроль параметров ускорения	П	Высокие
Контроль параметров давления	МП	Средние
<i>Панели управления (рабочие и сервисные панели водителя и пассажиров)</i>		
Индикация, указания	МП	Средние
Расход топлива	МП	Средние
<i>Ремень безопасности</i>		
Контроль параметров ускорения	МП	Высокие
<i>Исключение столкновения с объектом</i>		
Индикация, определение расстояния и объемов	МП	Средние
<i>Навигация</i>		
Скорость рыскания, гироскоп	МП	Высокие
Скорость движения	МП	Средние
<i>Условия движения</i>		
Оптика	Опытное	Высокие

Примечание. П — серийное производство; МП — производство малыми партиями.

Таблица 2

Оценка возможности применения технологий МЭМС/МСТ в автомобильных электронных системах обеспечения комфорта движения

Автомобильная электронная система	Электронный ПФВ, датчик	Возможности технологий МЭМС/МСТ
<i>Контроль кресел водителя и пассажиров</i>		
Контроль параметров давления	МП	Низкие
Управление механическими приводами	Опытное	Средние
Изменение объемов	Опытное	Низкие
<i>Климатконтроль</i>		
Контроль воздушного потока	Опытное	Низкие
Контроль температуры	П	Средние
Контроль влажности	МП	Средние
Контроль чистоты воздуха	Опытное	Высокие
<i>Контроль компрессоров</i>		
Давления	П	Высокие
Тепловых потоков	П	Средние
<i>Охрана</i>		
Охранная сигнализация	МП	Низкие
Исполнительные механизмы	МП	Средние
Контроль параметров вибрации	МП	Средние
Контроль параметров перемещения	МП	Низкие
Личинки замков	МП	Низкие
Контроль угла наклона	МП	Высокие

Примечание. П — серийное производство; МП — производство малыми партиями.

Микроэлектронные устройства, выполненные по технологии МЭМС/МСТ, должны в ближайшем будущем заменить миллионы автомобильных кремниевых датчиков, производимых, например, фирмами Delco и Motorola (США), которые контролируют состояние топливной смеси (правильное отношение "воздух—топливо"), измеряя давление впрыска. Значительное усилие было сделано, чтобы заменить эти устройства на датчики воздушных потоков (ДВП). Дискретные (проволочные) анемометры фирмы Hitachi (Япония), например, представленные на рынок в 1995 г., имеют большие габаритные размеры и высокую стоимость. Тогда же фирма Bosch (Германия) предложила аналогичный тонкопленочный прибор. Однако специалисты считают, что вариант исполнения анемометра на основе технологии МЭМС/МСТ более перспективен, так как обеспечивает более точное измерение параметров и расширяет функциональные возможности контроля.

Для выбора оптимального режима работы двигателя важным параметром является давление в блоке цилиндров. Из-за высокой температуры, как правило, применяют пьезоэлектрические или волоконно-оптические методы. В автомобилях Ford и Chrysler используется система, в которой необходимо контролировать параметры процесса рециркуляции выхлопного газа. Обычно для этой цели используется керамический емкостный датчик давления фирмы Kavlico (США). Но по мнению специалистов, в обоих случаях устройства МЭМС/МСТ могли бы обеспечить более надежное и дешевое альтернативное решение.

Постоянного контроля требуют различные гидравлические системы автомобиля. В области создания телеметрических и диагностических систем на базе МЭМС/МСТ-устройств с изолированными диафрагмами успешно работают фирмы Fasco, Measurement Specialties, Integrated Sensor Solutions, SSI Technologies (США). Обычно эти устройства интегрируются в полужаказные гибридные КМОП микросхемы, которые имеют в своем составе ПФВ, аналого-цифровые схемы, контроллеры, электрически стираемые программируемые постоянные устройства и др.

Единственным известным эффективным применением МЭМС в составе механических устройств автомобиля являются носики форсунки впрыска топлива. В автомобиле Ford, например, для этого используется микрообработанный кремний, позволяющий создавать высокооднородные прямоугольные отверстия и профили. Малыми партиями изготовлено более 3 млн таких МЭМС-устройств.

Качественная оценка возможностей применения технологий МЭМС/МСТ в автомобильных электронных системах управления режимами ра-

боты двигателя и подачи топлива представлена в табл. 3.

Высокая эффективность достигнута при использовании технологий МЭМС/МСТ для контроля в реальном масштабе времени уровня давления в шинах, что не только повышает безопасность движения, но обеспечивает рациональный расход топлива транспортным средством. Примером использования управляющих систем может служить продукция фирмы Michelin (начиная уже с 60-й серии шин), оснащенная недорогими и чувствительными встроенными датчиками давления фирм Lucas NovaSensor, Motorola и Sensorog (США).

На рубеже 2000 г. разработчиками электронных автомобильных МЭМС/МСТ-систем управления преодолен 5—7-долларовый ценовой барьер на пути широкого применения устройств мониторинга рабочего давления масла в двигателе. Особенностью применения устройств МЭМС/МСТ в

таких систем является повышенная температура среды эксплуатации.

Ужесточение требований к экологичности транспортных средств создало предпосылки для развития ПФВ и датчиков давления в топливном баке для контроля и гарантии отсутствия утечек токсичных паров бензина.

Качественная оценка возможностей применения технологий МЭМС/МСТ в автомобильных электронных системах диагностики и телеметрии представлена в табл. 4.

Развитие распределенных систем контроля, электронная часть которых изолирована от чувствительных датчиков ПФВ и датчиков параметров среды, выполнена на основе полужаказных и заказных больших интегральных микросхем, интегрированных с микропроцессорными средствами обработки информации, пока регламентируется национальными нормативными документами (например, в США это протокол SAE J1850). Но, начиная с 2000 г., мировой рынок МЭМС/МСТ

Таблица 3

Оценка возможности применения технологий МЭМС/МСТ в автомобильных электронных системах управления режимами работы двигателя и подачи топлива

Автомобильная система контроля	Контролируемая входная величина	Электронный ПФВ, датчик	Возможности технологий МЭМС/МСТ
<i>Цифровой контроль двигателя</i>			
Заправка топлива	Уровень	П	Низкие
Блок цилиндров	Давление	Опытное	Низкие
Топливная магистраль	Давление	П	Высокие
Барометрия	Давление	П	Высокие
Детонации	Вибрации	П	Средние
Воздушный поток	Поток воздуха	МП	Средние
Выхлопные газы	Состав газа	П	Средние
Коленчатый вал	Положение	П	Средние
Распределительный вал	Положение	МП	Средние
Трамблер	Положение	МП	Средние
Эффективность смеси	Состав смеси	П	Высокие
Подача топлива	Положение	Опытное	Высокое
Вращающий момент	Вращающий момент	МП	Средние
<i>Мониторинг коробки передач</i>			
		Опытное	Низкие
		МП	Высокие
		Опытное	Низкие
<i>Инжекция (впрыск) топлива</i>			
		МП	Высокие
		МП	Высокие
<i>Турбоусиление дизеля</i>			
		МП	Высокие

При м е ч а н и е. П — серийное производство; МП — производство малыми партиями.

Таблица 4

Оценка возможности применения технологий МЭМС/МСТ в автомобильных электронных системах диагностики и телеметрии

Автомобильная электронная система	Электронный ПФВ, датчик	Возможности технологий МЭМС/МСТ
<i>Система охлаждения</i>		
Контроль температуры	П	Средние
Контроль уровня охлаждающей жидкости	МП	Средние
<i>Система контроля давления шин</i>		
Контроль давления	П	Высокие
<i>Система контроля давления масла двигателя</i>		
Контроль давления	П	Высокие
Контроль уровня масла	П	Средние
Контроль уровня загрязнения	МП	Средние
<i>Тормозная система</i>		
Контроль давления	МП	Высокие
Контроль уровня тормозной жидкости	П	Низкие
<i>Система трансмиссии</i>		
Контроль давления	МП	Высокие
Контроль уровня масла	МП	Низкие
<i>Топливная система</i>		
Контроль давления	МП	Высокие
Контроль уровня тормозной жидкости	МП	Средние
Контроль уровня (давления) испарений	Опытное	Высокие
<i>Система контроля скорости движения</i>		
Измерение скорости движения	П	Средние

При м е ч а н и е. П — серийное производство; МП — производство малыми партиями.

технологий в области автомобилестроения стремительно расширяется и управление его развитием потребует в скором времени принятия международных стандартов качества. Высокие технические, эргономические, эксплуатационные и экологические требования, предъявляемые к современному автомобилю, создают для этого все необходимые предпосылки.

Сравнительно большие (по сравнению с темпами развития микроэлектроники) циклы создания новых образцов автомобилей (США — 5 лет, Европа — 4 и Япония — 3,5 года) позволяют разработчикам МЭМС/МСТ создавать системно ориен-

тированные высокофункциональные и чувствительные, сравнительно дешевые и устойчивые к воздействию факторов внешней среды устройства и узлы распределенного микропроцессорного контроля и телеметрии важнейших электронных управляющих систем.

Список литературы

1. Grace R. H. The growing presence of mems and mst in automotive applications. <http://www.sensorsmag>.
2. Swan E. MEMS devices give Indy cars' pit crews speedy delivery of vital information. <http://www.smalltimes.com>.

НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.382.049.077.001.576(06)

Н. Н. Балан,
ООО "АНГСТРЕМ — ЦЕНТР НАНОТЕХ"

ГОЛОГРАФИЧЕСКАЯ МИКРОМЕТРИЯ ПОДВИЖНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ MEMS-СТРУКТУР

Описывается применение методов голографической интерферометрии для измерения микросмещений и деформаций диффузно отражающих MEMS-структур. Получено соотношение для определения модуля Юнга материала по измерению прогиба тестового объекта — консольной балки. Приведены схема экспериментальной установки и результаты тестового эксперимента по измерению смещения объекта в его плоскости.

Введение

Настоящая работа посвящена сравнительно новому направлению микросистемной техники — микро- и нанометрии MEMS-структур. Микромеханика развивается уже достаточно давно [1], однако в последние 5—10 лет в ее развитии произошел серьезный скачок, связанный с появлением технологии MEMS [2—3] (MEMS — microelectromechanical systems). Работы по созданию новых видов этих устройств, а также по усовершенствованию имеющихся ведутся в последнее время все с большей интенсивностью. Совершенствуются технологические процессы, вводятся новые материалы. В связи с этим возникает необходимость в разработке новых (и привлечении уже существующих) методик измерения упругих констант MEMS-ма-

териалов, а также методов контроля параметров опытных образцов изделий, создании установок, позволяющих бесконтактно измерять микросмещения диффузно отражающих объектов с необходимой степенью точности (вплоть до нанометровой). Это нужно для создания эффективных математических моделей, используемых в процессе дизайна MEMS-структур на основе "подвижного кремния". Целью работы является разработка таких методов.

В данной статье рассматривается интегральный способ измерения микросмещений и деформаций диффузно отражающих элементов MEMS-структур, основанный на методах голографической интерферометрии. Голографическая интерферометрия является универсальным способом регистрации изменений, происходящих как с прозрачными, так и с отражательными объектами [8—9]. Рассматриваемый способ может, в частности, найти применение при решении обозначенных задач.

В литературе описан ряд методов, позволяющих решать эти задачи [4]. Важное место среди них занимают оптические методы, такие, например, как лазерная интерферометрия [6—7] или лазерная доплеровская виброметрия. В работе [5] предлагается измерять составной модуль Юнга непосредственно на многослойных тестовых объектах — консольных балках. Путем лазерной доплеровской виброметрии определяется резонансная частота структур (рис. 1), непосредственно зависящая от модуля упругости. Структуры приводятся в движение с помощью переменного электрического поля, приложенного между проводящей подложкой и нижней металлизацией балок.

Достоинства предлагаемого в настоящей работе метода заключаются в его сравнительной простоте

технологий в области автомобилестроения стремительно расширяется и управление его развитием потребует в скором времени принятия международных стандартов качества. Высокие технические, эргономические, эксплуатационные и экологические требования, предъявляемые к современному автомобилю, создают для этого все необходимые предпосылки.

Сравнительно большие (по сравнению с темпами развития микроэлектроники) циклы создания новых образцов автомобилей (США — 5 лет, Европа — 4 и Япония — 3,5 года) позволяют разработчикам МЭМС/МСТ создавать системно ориен-

тированные высокофункциональные и чувствительные, сравнительно дешевые и устойчивые к воздействию факторов внешней среды устройства и узлы распределенного микропроцессорного контроля и телеметрии важнейших электронных управляющих систем.

Список литературы

1. Grace R. H. The growing presence of mems and mst in automotive applications. <http://www.sensorsmag>.
2. Swan E. MEMS devices give Indy cars' pit crews speedy delivery of vital information. <http://www.smalltimes.com>.

НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.382.049.077.001.576(06)

Н. Н. Балан,
ООО "АНГСТРЕМ — ЦЕНТР НАНОТЕХ"

ГОЛОГРАФИЧЕСКАЯ МИКРОМЕТРИЯ ПОДВИЖНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ MEMS-СТРУКТУР

Описывается применение методов голографической интерферометрии для измерения микросмещений и деформаций диффузно отражающих MEMS-структур. Получено соотношение для определения модуля Юнга материала по измерению прогиба тестового объекта — консольной балки. Приведены схема экспериментальной установки и результаты тестового эксперимента по измерению смещения объекта в его плоскости.

Введение

Настоящая работа посвящена сравнительно новому направлению микросистемной техники — микро- и нанометрии MEMS-структур. Микромеханика развивается уже достаточно давно [1], однако в последние 5—10 лет в ее развитии произошел серьезный скачок, связанный с появлением технологии MEMS [2—3] (MEMS — microelectromechanical systems). Работы по созданию новых видов этих устройств, а также по усовершенствованию имеющихся ведутся в последнее время все с большей интенсивностью. Совершенствуются технологические процессы, вводятся новые материалы. В связи с этим возникает необходимость в разработке новых (и привлечении уже существующих) методик измерения упругих констант MEMS-ма-

териалов, а также методов контроля параметров опытных образцов изделий, создании установок, позволяющих бесконтактно измерять микросмещения диффузно отражающих объектов с необходимой степенью точности (вплоть до нанометровой). Это нужно для создания эффективных математических моделей, используемых в процессе дизайна MEMS-структур на основе "подвижного кремния". Целью работы является разработка таких методов.

В данной статье рассматривается интегральный способ измерения микросмещений и деформаций диффузно отражающих элементов MEMS-структур, основанный на методах голографической интерферометрии. Голографическая интерферометрия является универсальным способом регистрации изменений, происходящих как с прозрачными, так и с отражательными объектами [8—9]. Рассматриваемый способ может, в частности, найти применение при решении обозначенных задач.

В литературе описан ряд методов, позволяющих решать эти задачи [4]. Важное место среди них занимают оптические методы, такие, например, как лазерная интерферометрия [6—7] или лазерная доплеровская виброметрия. В работе [5] предлагается измерять составной модуль Юнга непосредственно на многослойных тестовых объектах — консольных балках. Путем лазерной доплеровской виброметрии определяется резонансная частота структур (рис. 1), непосредственно зависящая от модуля упругости. Структуры приводятся в движение с помощью переменного электрического поля, приложенного между проводящей подложкой и нижней металлизацией балок.

Достоинства предлагаемого в настоящей работе метода заключаются в его сравнительной простоте

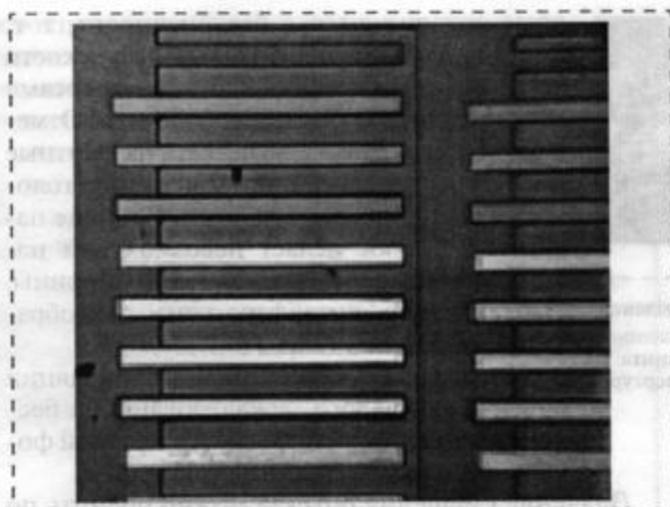


Рис. 1. Тестовые объекты для определения модуля Юнга — консольные балки [5]

и многофункциональности. Также необходимо отметить, что использование голографических методов позволяет применить интерферометрию к объектам с оптически грубой поверхностью, а также снизить требования к качеству оптики по сравнению с классической интерферометрией.

Принцип метода и описание установки

Принцип голографического метода регистрации смещений и деформаций непрозрачных объектов состоит в интерферометрическом сравнении двух световых полей, рассеянных объектом в разное время — до и после его изменения. По крайней мере одно из этих полей должно быть восстановлено голографическим способом.

Для измерения упругих констант MEMS-материалов необходимо использование специальных тестовых объектов, изготовленных из этих материалов по технологии, принятой при производстве изделий, в которых эти материалы применяют.

Тестовые объекты, используемые для измерения модуля Юнга материала, представляют собой микромеханические структуры простой формы — консольные балки и прямоугольные мембраны, имеющие размеры от десятых долей до единиц миллиметров. С помощью методов голографической интерферометрии можно с точностью до долей микрометра зарегистрировать значение их непосредственного прогиба под действием известной нагрузки — электростатического притяжения, вызванного подачей постоянной разности потенциалов U между проводящим нижним слоем балки или мембраны и расположенным под ней отклоняющим электродом, с точностью до десятых долей микрометра. На рис. 2 изображена характерная интерферограмма, возникающая при прогибе консольной балки.

Используя методы, приведенные в работе [10], можно повысить точность измерения смещений диффузно отражающих объектов до значения $\lambda/16$, где λ — длина волны используемого излучения.

В случае использования консольной балки в качестве тестового объекта для модуля Юнга материала верна формула (малые прогибы)

$$E = \frac{U^2 l^4}{d^2 h^3} \frac{(1 + \cos \alpha)}{16 \lambda N}, \quad (1)$$

где α — угол освещения тестового объекта; U — прикладываемая электрическая разность потенциалов; l, h — соответственно длина и толщина консольной балки; d — расстояние между отклоняющим электродом и нижним слоем балки; N — порядок крайней полосы (определяется из эксперимента).

Для проведения измерений предлагается схема, приведенная на рис. 3. Свет от гелий-неонового лазера ЛГ делится на предметный и опорный пучки посредством делителя КД, зеркала З1 и расшири-



Рис. 2. Характерная интерференционная картина, возникающая при прогибе консольной балки

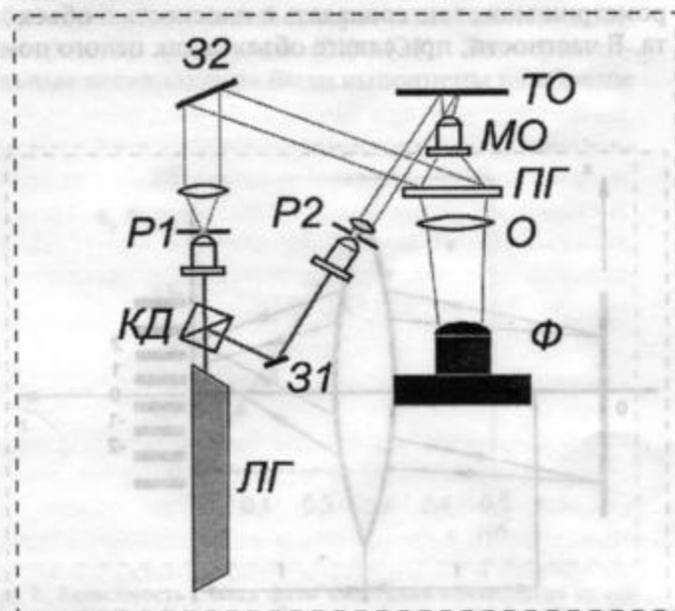


Рис. 3. Схема экспериментальной установки

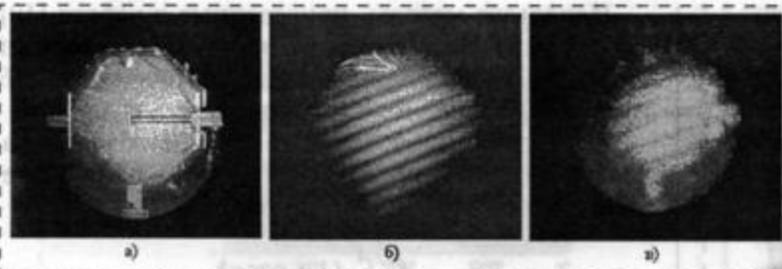


Рис. 4. Картины, наблюдаемые в выходной плоскости системы наблюдения: а — исследуемый объект; б — интерференционные полосы, образовавшиеся в результате сдвига объекта в его плоскости с помощью микровинта на 2 мкм (локализованы за объектом); в — при фотосъемке с малой апертурой системы наблюдения — изображение объекта, покрытое полосами.

тельных систем *P1* и *P2*. Предметный пучок рассеивается тестовым объектом и, пройдя через микрообъектив *МО*, попадает на фотопластинку *ПГ*, на которую также посредством зеркала *З2* подается опорный пучок. Изображение объекта и получаемые интерферограммы можно наблюдать с помощью системы наблюдения *O—Ф*. На описанной схеме могут быть реализованы как метод двойной экспозиции, так и метод реального времени, однако в случае последнего требуется обработка фотоматериала "на месте экспонирования".

Результаты тестовых экспериментов

На описанной экспериментальной установке были проведены тестовые эксперименты по определению смещения диффузно отражающего объекта, как целого, в его плоскости. Смещение производилось с помощью микровинтов.

В общем случае плоскость локализации интерференционных полос в голографической интерферометрии может не совпадать с плоскостью объекта. В частности, при сдвиге объекта как целого по-

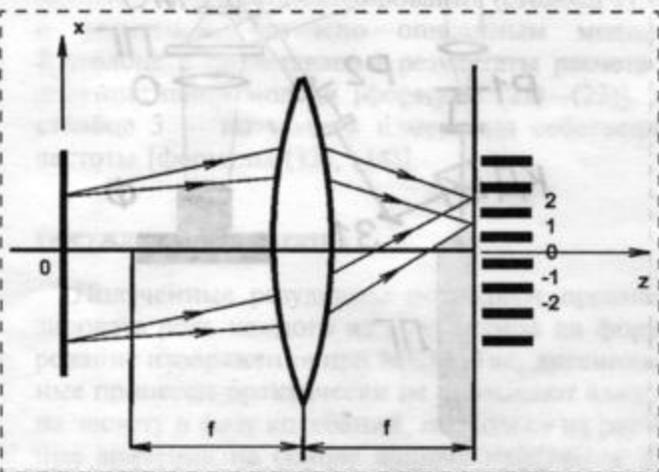


Рис. 5. Образование полос при трансляции объекта

лосы локализируются в бесконечности, т. е. могут наблюдаться в фокальной плоскости линзы. По расстоянию между полосами можно судить о смещении объекта. Отметим, что могут также возникать паразитные полосы из-за случайного смещения голограммы в процессе обработки. Наличие паразитных полос делает невозможным настройку на полосу бесконечной ширины. Наблюдаемые интерферограммы изображены на рис. 4.

Полосы, получающиеся при трансляции объекта как целого, локализованы на бесконечности, т. е. наблюдаются в задней фокальной плоскости линзы (рис. 5).

Значение смещения объекта можно оценить по формуле

$$L_x = f \frac{\lambda}{d_{fp}}, \quad (2)$$

где λ — длина волны излучения; d_{fp} — измеренное расстояние между полосами; f — фокусное расстояние системы наблюдения.

Полученные полосы перпендикулярны вектору смещения. Таким образом, по ориентации полос можно определить направление сдвига, а по расстоянию между ними — значение сдвига. По результатам эксперимента $d_{fp} = 0,15 \pm 0,01$ см. Фокусное расстояние системы наблюдения $f = 0,5$ см. Следовательно, $L_x = (2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ см. С помощью микровинта объект смещался на $2 \pm 0,5$ мкм.

Основные результаты работы можно сформулировать следующим образом. Разработан метод экспериментального измерения смещений тестовых MEMS-структур с точностью до 0,2 мкм. Чувствительность метода может быть повышена до $\lambda/16$, что по порядку значения составляет десятки нанометров. Переход к измерению нанометровых смещений диффузно отражающих объектов предполагается обсудить отдельно.

Выведены соотношения для получения из экспериментальных данных модуля Юнга исследуемых образцов.

Для подтверждения возможности использования голографической интерферометрии в задачах измерения смещений и деформаций MEMS-изделий была собрана экспериментальная установка, на которой проведены измерения трансляции диффузно отражающего тестового объекта в его плоскости. Точность измерения значения трансляции объекта по полученным интерферограммам для данной установки составила 0,2 мкм.

Список литературы

1. Petersen K. E. Silicon as a mechanical material // Proc. IEEE. May 1982. N 70 (5). P. 420—457.
2. Jerman H., Terry S. Sensors and Actuators / Ed. by P. Rai-Choudhury // Handbook of Microlithography, Micromachining and Micro fabrication. Vol.2: Micromachining and Microfabrication. Washington: SPIE Optical Engineering Press, 1997. P. 379.
3. Fedder G. Integrated MEMS in Conventional CMOS // Proc. of the NSF/ASME Workshop on Tribology Issues and Opportunities in MEMS. Kluwer Academic Publishers. November, 1997.
4. Taechung Yiand, Chang-Jin Kim. Measurement of mechanical properties for MEMS materials // Meas. Sci. Technol. 1999. N 10. P. 706—716.
5. Herman D., Gaitan M., DeVoe D. MEMS Test Structures for Mechanical Characterization of VLSI Thin Films // Proc. SEM Conference. Portland Oregon. June 4—6, 2001.

6. Суминов В. М., Панфилова Е. Е., Смирнова Н. В. Исследование полупроводниковых чувствительных элементов различных конструкций методами лазерной интерферометрии // Автоматизация и современные технологии. 1993. № 12. С. 21—23.

7. Суминов В. М., Панфилова Е. Е., Смирнова Н. В. Исследование чувствительных элементов полупроводниковых датчиков давления методами лазерной интерферометрии // Автоматизация и современные технологии. 1994. № 1. С. 10—12.

8. Вест Ч. Голографическая интерферометрия. М.: Мир, 1982. 504 с.

9. Островский Ю. И., Щепинов В. П., Яковлев В. В. Голографические интерференционные методы измерения деформаций. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. 248 с.

10. Toyooka S. Holographic interferometry with increased sensitivity for diffusely reflecting objects // Applied Optics. 1977. V. 16. N 4. P. 1054—1057.

УДК 546.18;541.15

Б. Г. Ершов, д-р хим. наук, проф.
Институт физической химии РАН, г. Москва

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ: АТОМЫ И КЛАСТЕРЫ, БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕАЦИИ

Атомы и ионы в необычных состояниях окисления образуются в качестве промежуточных продуктов одноэлектронного восстановления ионов металлов в водных растворах. Короткоживущие гомо- и гетероэлементные положительно заряженные и нейтральные кластеры появляются на стадиях агрегации атомов и ионов. Рассмотрен механизм нуклеации металлов, который включает образование атомов и ионов металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления и иллюстрирует последовательность и многообразие форм малых кластеров, предшествующих выделению фазы металла (наночастиц).

Восстановление ионов металлов в водных или других полярных средах с целью получения наночастиц с заданными размерами является достаточно распространенным и эффективным методом современной нанотехнологии. Существует мнение о том, что механизм формирования металлических наночастиц включает последовательное образование атомов, достижение состояния пересыщения и затем возникновение зародышей, на которых и происходит нуклеация. Такая картина является упрощением существенно более сложного реального процесса. В действительности механизм включает ряд быстропротекающих стадий с участием короткоживущих атомов, ионов металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления и кластеров

различной степени сложности. Заметный прогресс в этой области связан с созданием метода импульсного радиолиза [1] и его широким использованием при изучении многостадийного механизма восстановления ионов металлов в водных растворах вплоть до формирования наночастиц. Настоящая статья посвящена обсуждению указанных вопросов.

1. Сущность метода импульсного радиолиза

Метод импульсного радиолиза был создан для изучения быстрых реакций, инициированных действием ускоренных электронов на вещество в жидком, твердом или газовом состоянии. На рис. 1 приведена схема, иллюстрирующая сущность метода. Он включает генерацию импульсом ускоренных электронов (обычно длительностью нано- или микросекунды) в изучаемом объекте ионно-радикальных частиц, которые (или продукты их взаимодействия с растворенными соединениями) детектируются обычно оптическим или кондуктометрическим методом.

Наночастицы металлов получают восстановлением ионов металлов в водных растворах. Радиационно-химическое восстановление (или окисление) осуществляется ионными и радикальными



Рис. 1. Схема установки импульсного радиолиза

Список литературы

1. Petersen K. E. Silicon as a mechanical material // Proc. IEEE. May 1982. N 70 (5). P. 420—457.
2. Jerman H., Terry S. Sensors and Actuators / Ed. by P. Rai-Choudhury // Handbook of Microlithography, Micromachining and Micro fabrication. Vol.2: Micromachining and Microfabrication. Washington: SPIE Optical Engineering Press, 1997. P. 379.
3. Fedder G. Integrated MEMS in Conventional CMOS // Proc. of the NSF/ASME Workshop on Tribology Issues and Opportunities in MEMS. Kluwer Academic Publishers. November, 1997.
4. Taechung Yiand, Chang-Jin Kim. Measurement of mechanical properties for MEMS materials // Meas. Sci. Technol. 1999. N 10. P. 706—716.
5. Herman D., Gaitan M., DeVoe D. MEMS Test Structures for Mechanical Characterization of VLSI Thin Films // Proc. SEM Conference. Portland Oregon. June 4—6, 2001.

6. Суминов В. М., Панфилова Е. Е., Смирнова Н. В. Исследование полупроводниковых чувствительных элементов различных конструкций методами лазерной интерферометрии // Автоматизация и современные технологии. 1993. № 12. С. 21—23.

7. Суминов В. М., Панфилова Е. Е., Смирнова Н. В. Исследование чувствительных элементов полупроводниковых датчиков давления методами лазерной интерферометрии // Автоматизация и современные технологии. 1994. № 1. С. 10—12.

8. Вест Ч. Голографическая интерферометрия. М.: Мир, 1982. 504 с.

9. Островский Ю. И., Щепинов В. П., Яковлев В. В. Голографические интерференционные методы измерения деформаций. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. 248 с.

10. Toyooka S. Holographic interferometry with increased sensitivity for diffusely reflecting objects // Applied Optics. 1977. V. 16. N 4. P. 1054—1057.

УДК 546.18;541.15

Б. Г. Ершов, д-р хим. наук, проф.
Институт физической химии РАН, г. Москва

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ: АТОМЫ И КЛАСТЕРЫ, БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕАЦИИ

Атомы и ионы в необычных состояниях окисления образуются в качестве промежуточных продуктов одноэлектронного восстановления ионов металлов в водных растворах. Короткоживущие гомо- и гетероэлементные положительно заряженные и нейтральные кластеры появляются на стадиях агрегации атомов и ионов. Рассмотрен механизм нуклеации металлов, который включает образование атомов и ионов металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления и иллюстрирует последовательность и многообразие форм малых кластеров, предшествующих выделению фазы металла (наночастиц).

Восстановление ионов металлов в водных или других полярных средах с целью получения наночастиц с заданными размерами является достаточно распространенным и эффективным методом современной нанотехнологии. Существует мнение о том, что механизм формирования металлических наночастиц включает последовательное образование атомов, достижение состояния пересыщения и затем возникновение зародышей, на которых и происходит нуклеация. Такая картина является упрощением существенно более сложного реального процесса. В действительности механизм включает ряд быстропротекающих стадий с участием короткоживущих атомов, ионов металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления и кластеров

различной степени сложности. Заметный прогресс в этой области связан с созданием метода импульсного радиолиза [1] и его широким использованием при изучении многостадийного механизма восстановления ионов металлов в водных растворах вплоть до формирования наночастиц. Настоящая статья посвящена обсуждению указанных вопросов.

1. Сущность метода импульсного радиолиза

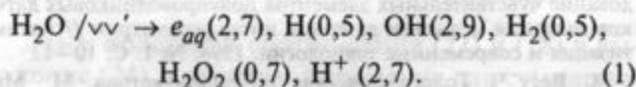
Метод импульсного радиолиза был создан для изучения быстрых реакций, инициированных действием ускоренных электронов на вещество в жидком, твердом или газовом состоянии. На рис. 1 приведена схема, иллюстрирующая сущность метода. Он включает генерацию импульсом ускоренных электронов (обычно длительностью нано- или микросекунды) в изучаемом объекте ионно-радикальных частиц, которые (или продукты их взаимодействия с растворенными соединениями) детектируются обычно оптическим или кондуктометрическим методом.

Наночастицы металлов получают восстановлением ионов металлов в водных растворах. Радиационно-химическое восстановление (или окисление) осуществляется ионными и радикальными

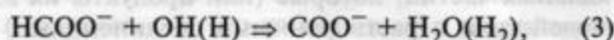
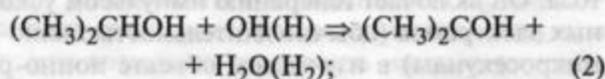


Рис. 1. Схема установки импульсного радиолиза

частицами, которые возникают при разложении воды в результате ее взаимодействия с ионизирующим излучением. В общем виде процесс может быть выражен в виде следующего уравнения:



В скобках приведены значения первичных радиационно-химических выходов продуктов радиолитического разложения в объеме раствора на 100 эВ поглощенной энергии для легких видов излучения (γ -лучей или ускоренных электронов). Образующиеся гидратированный электрон (e_{aq}^-) и атом водорода (H) имеют высокие восстановительные потенциалы ($-2,87$ В и $-2,3$ В, соответственно), а гидроксильный радикал (OH) напротив обладает высокой окислительной способностью (1,9 В). Поэтому при их взаимодействии с ионами металлов, если соотношение потенциалов удовлетворяет требованию уменьшения свободной энергии системы, происходят одноэлектронные реакции восстановления или окисления. В соответствии с поставленной задачей ограничимся случаем восстановления ионов и последующей нуклеацией металла. Для создания восстановительной среды исследователи добавляют в растворы органические соединения — спирты или соли органических кислот, которые являются акцепторами частиц окислительной природы — гидроксильных радикалов, а также и атомов водорода. Таким образом, например, при использовании изопропилового спирта или формиат-ионов в результате протекания реакций

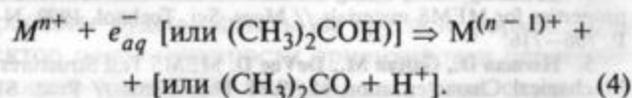


инициированных действием на водный раствор ионизирующего излучения, в нем генерируются только восстановительные частицы — гидратированные электроны и органические радикалы. Возникающие подобным образом органические радикалы обладают высокими восстановительными потенциалами: $-1,39$ В для $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ и $-1,9$ В для CO_2 .

2. Образование атомов и ионов металлов в необычных состояниях окисления

Одноэлектронное восстановление ионов металлов приводит к образованию атомов или ионов в необычных состояниях окисления. Именно эти короткоживущие интермедиаты являются исходными продуктами восстановительного процесса, приводящего в конечном итоге к образованию наночастиц. Их существование до 70-х годов про-

шлого века постулировалось в химии. Однако прямое наблюдение и изучение свойств было впервые осуществлено методом импульсного радиолитического разложения. Они образуются в результате одноэлектронного восстановления иона металла в устойчивом состоянии окисления M^{n+} гидратированным электроном или органическим радикалом по следующей реакции:



На рис. 2 показаны спектры оптического поглощения серии изоэлектронных атомов и ионов металлов 5-го периода Ag^0 , Cd^+ и In^{2+} , полученных при восстановлении ионов Ag^+ , Cd^{2+} и In^{3+} , соответственно.

Присутствие одного электрона на внешней s-орбитали атома или иона металла обуславливает их исключительно высокую реакционную способность. Такие частицы можно сопоставить с радикалами, также имеющими неспаренный электрон. Времена их жизни в водных растворах определяются кинетическими факторами и, как правило, составляют микро- или миллисекунды.

К настоящему времени методом импульсного радиолитического разложения получены и исследованы очень многие металлы в необычных состояниях окисления. Большое внимание уделялось их комплексному состоянию. В сборнике [2] можно найти данные о значениях констант скоростей их получения в реакциях восстановления или окисления устойчивых ионов, а в сборнике [3] — значения констант скоростей некоторых реакций с их участием. Наиболее полно

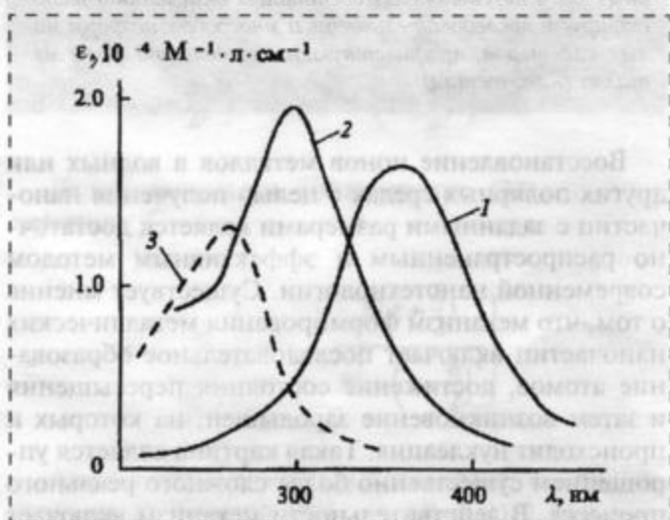


Рис. 2. Спектры оптического поглощения атомов и ионов металлов с электронной конфигурацией $d^{10}s^1$ в воде:

1 — Ag^0 ; 2 — Cd^+ ; 3 — In^{2+} [5]

Таблица 1

Оптические характеристики и восстановительные потенциалы аквакомплексов ионов металлов в необычных состояниях окисления

Металл	λ_{max} , нм	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	E^0 , В
Cu^0	380	$5,6 \cdot 10^3$	-2,6
Cu^{3+}	265	$1,1 \cdot 10^3$	-1,8
Zn^+	310	$1,8 \cdot 10^4$	-2,3
Ga^{2+}	270	—	-0,63
Ag^0	360	$1,6 \cdot 10^4$	-1,8
Ag^{2+}	275	$5,4 \cdot 10^3$	—
Cd^0	240	$2,0 \cdot 10^4$	-0,81
Cd^+	295	$1,8 \cdot 10^4$	-1,8
In^0	500	$1,8 \cdot 10^3$	-1,05
In^{2+}	250	$2,0 \cdot 10^4$	-0,45
Sn^{3+}	-215	—	-0,7
Au^0	260	$4,2 \cdot 10^3$	-1,5
Au(II)	270 440	$6,3 \cdot 10^4$ $2,0 \cdot 10^3$	— —
Hg^0	254	$2,8 \cdot 10^3$	0,68
Hg^+	250	$1,4 \cdot 10^4$	-1,4
Tl^{2+}	-225	—	+0,3
Tl^0	260, 450	$9 \cdot 10^3$ $5 \cdot 10^3$	-1,9
Pb^0	300	$1,2 \cdot 10^4$	-0,96
Pb^{3+}	<210	—	+1,8
Pb^+	320	$2,5 \cdot 10^3$	-1,0
Bi^{2+}	285	$2,4 \cdot 10^4$	—
Mn^+	-300	—	—
Co^+	310 370	$4,4 \cdot 10^3$ $4,8 \cdot 10^3$	-1,8
Ni^+	300	$5,5 \cdot 10^3$	-2,7
Ir(II)	280	$1,7 \cdot 10^3$	—
Pd^+	290	$6,4 \cdot 10^3$	—
Pd^{3+}	250	$4,7 \cdot 10^3$	—

свойства этих короткоживущих частиц рассмотрены в обзорах [4, 5].

В табл. 1 приведены характеристики оптического поглощения аквакомплексов, т. е. комплексов, содержащих в качестве лигандов во внешней сфере молекулы воды, металлов в необычных состояниях окисления в водных растворах, а также значения восстановительных потенциалов. Поглощение атомов и ионов металлов с электронной конфигурацией $d^{10}s^1$, как видно из рис. 2, характеризуется одиночной интенсивной полосой в УФ-области. Было установлено [4, 5], что значения энергий оптических переходов в максимуме полос поглощения ($E_{\lambda_{\text{max}}}$) для таких ионов линейно возрастают с ростом заряда иона Z . В подгруппах значения энергий, напротив, возрастают с увеличением номера периода.

Оптическое поглощение аквакомплексов металлов в электронном состоянии $^1S_{1/2}$ обусловлено переходом $2a_{1g} \Rightarrow 2t_{1u}$. Этот переход в значительной степени можно рассматривать как перенос неспаренного электрона с атомной орбитали центрального иона металла на смешанную np , $2s$ и $2p$ -орбиталь.

Экспериментальные данные для ионов металлов, имеющих электронную конфигурацию $d^{10}s^2p^1$, ограничены. Тем не менее было выявлено [5], что и для них полоса поглощения со стороны длинных волн в ряду Tl^0 , Pb^+ и Bi^{2+} смещается в УФ-область, а $E_{\lambda_{\text{max}}}$ при этом линейно возрастает с увеличением заряда иона.

В гидроксокомплексах в результате замещения молекулы воды во внешней сфере ионом OH^- наблюдается появление дополнительной полосы со стороны длинных волн, что вызвано понижением симметрии и расщеплением энергетического уровня [5].

Структура оптического поглощения хлоридных комплексов металлов в неустойчивых состояниях окисления существенно более сложная, чем наблюдаемая для аквакомплексов [5]. Для металлов 5-го и 6-го периодов наблюдаются две-три полосы поглощения. Для однотипного электронного переноса $E_{\lambda_{\text{max}}}$ уменьшается с увеличением степени окисления Z . В отличие от аква- и гидроксокомплексов, где перенос электрона происходит от иона металла на молекулы лигандов, в галогенидных комплексах электрон фактически переносится с лиганда на металл. Это обстоятельство объясняет противоположный ход зависимости $E_{\lambda_{\text{max}}}$ от Z [5].

Фундаментальной характеристикой атомов и ионов металлов в необычных состояниях окисления в воде являются их восстановительные потенциалы. В табл. 1 приведены известные к настоящему времени значения потенциалов. В изоэлектронных сериях металлов прослеживается тенденция к росту потенциала при увеличении заряда иона металла. Данные, относящиеся к ионам металлов с электронной конфигурацией $d^{10}s^2p^1$, имеются только для элементов 6-го периода (Tl^0 , Pb^+ и Bi^{2+}) (см. табл. 1). На основании их можно прийти к заключению о том, что и для них существует аналогичная зависимость роста потенциала с увеличением заряда катиона.

Изменение степени окисления иона металла в водном растворе сопровождается изменением его заряда и размера. Несмотря на короткое время существования иона в необычном состоянии окисления в водном растворе формируется соответствующая ему равновесная координационная сфера [5–7].

Атомы и ионы металлов в необычных состояниях окисления обладают высокой реакционной спо-

Таблица 2

Константы скорости реакций ионов металлов в необычных состояниях окисления

Металл	Константа скорости, $k \cdot 10^9, M^{-1}c^{-1}$						
	O ₂	H ₂ O ₂	NO ₃ ⁻	MnO ₄ ⁻	Cu ²⁺	Pb ²⁺	CH ₃ COCH ₃
Ag ⁰	5,0	3,5		12,0	0,65	1,2	
Cd ⁺	3,6	2,2	0,35	7,8	0,12	0,75	0,25
Co ⁺	6,0		1,8	10,0	0,41		
Ni ⁺	1,4	3,2	0,22	7,2	≤0,024		
Tl ⁰	3,5	3,7			3,5	2,3	0,016
Zn ⁺	2,4	2,5	2,1		0,25	0,4	≤0,1

способностью. Они восстанавливают или окисляют в зависимости от их потенциала органические или неорганические соединения. Константы скорости реакций, как правило, очень высокие и в ряде случаев соответствуют диффузионным пределам.

В табл. 2 приведены константы скорости реакций ионов металлов с некоторыми типичными соединениями в необычных состояниях окисления. Присутствие этих соединений в растворе тормозит процесс восстановления ионов металлов и, таким образом, препятствует образованию наночастиц. Это важное обстоятельство необходимо учитывать при получении наночастиц для обеспечения благоприятных условий их формирования. Целесообразно также добавить, что некоторые анионы не являются индифферентными и их влияние на двойной электрический слой возникающих зелей сказывается на их устойчивости.

3. Простые малые кластеры металлов

Атомы и ионы металлов в необычных состояниях окисления являются химически активными частицами и при взаимодействии друг с другом и присутствующими ионами образуют короткоживущие малые (2–13 атомов) положительно заряженные или нейтральные кластеры. Если в растворе присутствуют ионы одного металла, то возникают гомоэлементные кластеры. Положительно заряженные кластеры образуются в растворах, содержащих избыток ионов металла по сравнению с концентрацией генерированных излучением радикалов-восстановителей (реализуется неполное восстановление). Такие частицы методом импульсного радиолиза были обнаружены и подробно изучены для серебра [8–14]. Было найдено, что в реакции ионов серебра с гидратированными электронами образуются атомы Ag⁰:

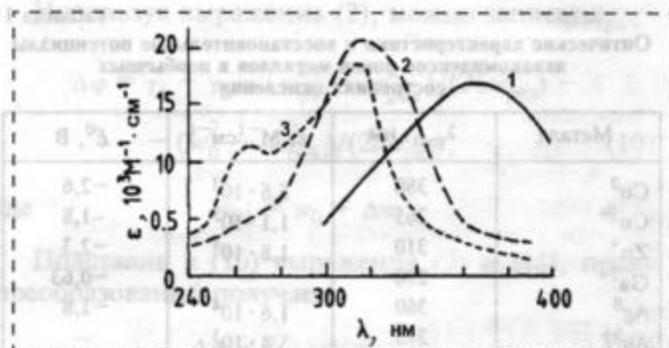
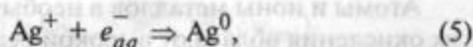
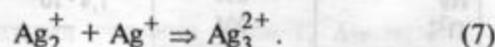
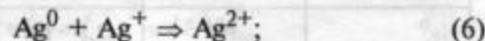


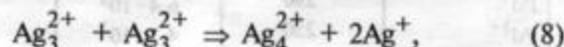
Рис. 3. Спектры поглощения атома Ag⁰ (1) и кластеров Ag₂⁺ (2) и Ag₃²⁺ (3) [12]

которые в реакциях с присутствующими ионами серебра образуют положительно заряженные кластеры



В водном деаэрированном 1 · 10⁴ М AgClO₄ растворе спустя примерно 3–5 мкс поглощение кластера Ag₃²⁺ доминирует в оптическом спектре. На рис. 3 показаны оптические спектры частиц Ag⁰, Ag₂⁺ и Ag₃²⁺.

Исчезновение Ag₃²⁺ приводит к появлению нового кластера — Ag₄²⁺ (полоса с λ_{max} = 265 нм):



который оказывается достаточно устойчивым и время его полного исчезновения составляет примерно одну секунду. При его гибели, по-видимому, через стадию промежуточного неустойчивого кластера Ag₈⁴⁺ возникает кластер Ag₈²⁺, который характеризуется в оптическом спектре двумя полосами поглощения при 290 и 325 нм. Кластер устойчив в водных растворах и время его жизни измеряется уже десятками минут. В присутствии некоторых полиэлектролитов (полифосфата, полиакрилата и др.) можно получить достаточно устойчивые водные растворы этих частиц [15]. Кластер Ag₈²⁺ обладает восстановительными свойствами. Он легко окисляется кислородом и восстанавливает тетранитрометан, приводя к образованию аниона C(NO₂)₃⁻.

Исчезновение Ag_8^{2+} сопровождается появлением широкой полосы при 360–370 нм, принадлежащей квазиметаллическим частицам (рис. 4). Полоса поглощения постепенно сдвигается в видимую область и преобразуется в интенсивную полосу поглощения с максимумом при 390 нм, плавно спадающую в видимую область. Последняя принадлежит золям серебра и обусловлена поглощением света поверхностными плазмонами.

Нейтральные кластеры серебра образуются тогда, когда концентрация радикалов-восстановителей превышает концентрацию ионов Ag^+ (достигается полное восстановление).

Рис. 5 иллюстрирует образование нейтральных кластеров серебра. Согласно анализу кинетики восстановительного процесса при этом возникают следующие кластеры: Ag_3 , Ag_6 и Ag_{13} (или Ag_{13}^+). Они действительно не несут заряда, поскольку изменение ионной силы раствора не сказывается на кинетике их появления и гибели. Нейтральные кластеры в отличие от положительно заряженных кластеров кинетически неустойчивы и реакции их исчезновения контролируются диффузией. Спустя примерно 40 мс после действия импульса ускоренных электронов их агломерация завершается обра-

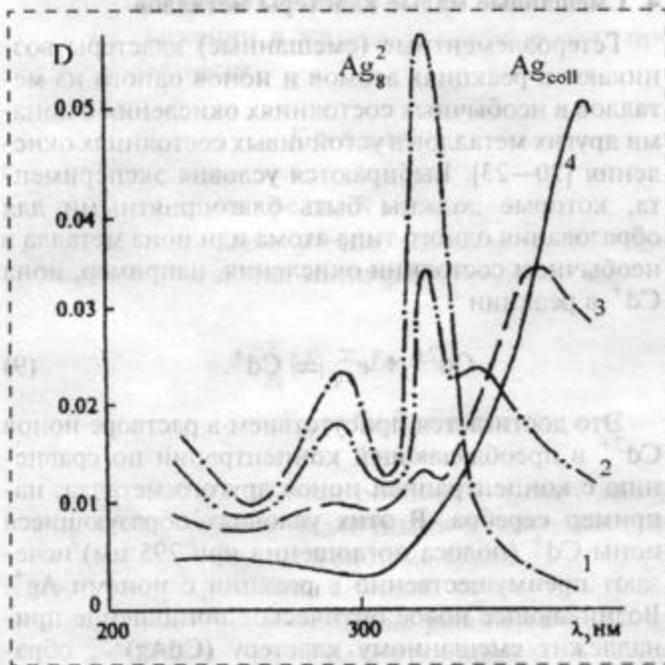


Рис. 4. Нуклеация серебра, трансформация кластеров Ag_8^{2+} в золи металла. Изменение спектра поглощения спустя 6 с (1), 1 мин (2), 5 мин (3) и 15 мин (4) после действия электронного импульса. Раствор: $1 \cdot 10^{-4}$ М $AgClO_4$ и 0,1 М изопропилового спирта. После облучения импульсом ускоренных электронов возникает $4 \cdot 10^{-6}$ М e_{aq}^- и радикалов $(CH_3)_2COH$ [11]

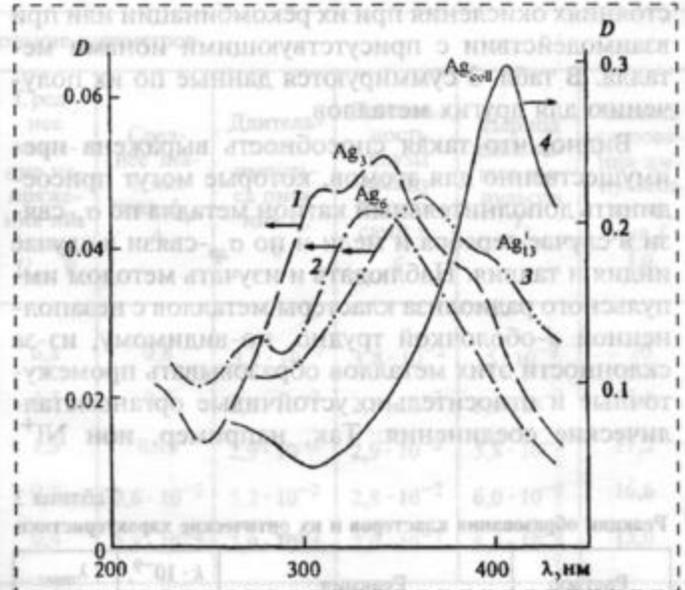


Рис. 5. Нуклеация серебра, трансформация нейтральных кластеров в золи металла. Изменение спектра поглощения спустя 10 мкс (1), 250 мкс (2), 4 мс (3) и 40 мс (4) после действия импульса ускоренных электронов.

Раствор: $2 \cdot 10^{-5}$ М $AgClO_4$; $1 \cdot 10^{-2}$ М $HCOONa$ и $2,5 \cdot 10^{-2}$ М N_2O . При облучении возникает $4 \cdot 10^{-5}$ М ион-радикалов CO_2^- [11]

зованием коллоидного металла. Полосы поглощения нейтральных кластеров (не только серебра, но и таллия [16]) существенно более широкие и менее интенсивные. Это вызвано большим числом валентных электронов в них и соответственно более полным заполнением молекулярных орбиталей и реализацией большего числа электронных переходов, которые сливаются в широкие размытые полосы.

Кинетически устойчивые кластеры Ag_4^{2+} и Ag_8^{2+} могут быть определены как "магические". Отличительным признаком этих кластеров является соответствие их структурных и электронных свойств свойствам компактного металла. Элементарная ячейка металлического серебра имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку и число s -электронов, приходящихся на одну связь $Ag-Ag$, составляет 0,5. Это же число электронов приходится на одну связь $Ag-Ag$ и в положительно заряженных кластерах. Кроме того, важным оказывается соблюдение конфигураций структурным фрагментам ячейки ГЦК-решетки металла, а число атомов в кластере и его заряд должны быть четными.

Установлено хорошее согласие оптических и электронных свойств положительно заряженных кластеров серебра, проявляемых ими в опытах, и найденных путем квантово-химических расчетов [17]. Образование малых гомоэлементных кластеров металлов является, по-видимому, достаточно общим свойством атомов и ионов в необычных со-

стояниях окисления при их рекомбинации или при взаимодействии с присутствующими ионами металла. В табл. 3 суммируются данные по их получению для других металлов.

Видно, что такая способность выражена преимущественно для атомов, которые могут присоединить дополнительный катион металла по σ_s -связи в случае серебра и меди и по σ_{sp} -связи в случае индия и таллия. Наблюдать и изучать методом импульсного радиолиза кластеры металлов с незаполненной d -оболочкой трудно, по-видимому, из-за склонности этих металлов образовывать промежуточные и относительно устойчивые органометаллические соединения. Так, например, ион Ni^+ ,

Таблица 3
Реакции образования кластеров и их оптические характеристики

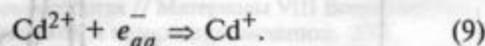
Раствор	Реакция	$k \cdot 10^{-9},$ $M^{-1}c^{-1}$	$\lambda_{max},$ нм
$AgClO_4,$ $2 \cdot 10^{-4} M,$ пропанол-3, $0,3 M$	$Ag^0 + Ag^+ \Rightarrow Ag_2^+$	8,5	310
	$Ag_2^+ + Ag^+ \Rightarrow Ag_3^{2+}$	2,0	265, 310
$AgClO_4,$ $1 \cdot 10^{-4} M,$ $HCOONa,$ $2 \cdot 10^{-3} M,$ $N_2O,$ pH = 5,5	$Ag_3^{2+} + Ag_3^{2+} \Rightarrow Ag_6^{2+} +$ $+ 2Ag^+$	1,3	265
	$Ag_4^{2+} \Rightarrow Ag_8^{4+} \Rightarrow Ag_8^{2+}$		290, 325
$AgClO_4,$ $2 \cdot 10^{-5} M,$ $HCOONa,$ $2 \cdot 10^{-3} M,$ $N_2O,$ pH = 5,5	Ag_3^0		310, 340
	$Ag_3^0 + Ag_3^0 \Rightarrow Ag_6^0$	5,0	280, 330
	Ag_{13}^0 (или Ag_{13}^+)		370, 400
$CuCl,$ $2 \cdot 10^{-3} M,$ $2M NaCl,$ pH = 5,8	$Cu^0 + Cu^+ \Rightarrow Cu_2^+$	2,1	355
	$2Cu_2^+ \Rightarrow Cu_4^{2+}$	0,13	410
$Tl_2SO_4,$ $2 \cdot 10^{-2} M,$ pH = 6–13	$Tl^0 + Tl^+ \Rightarrow Tl_2^+$	1,4	420, 700
	$Tl_2^+ + Tl_2^+ \Rightarrow Tl_4^{2+}$		300
$Tl_2SO_4,$ $1 \cdot 10^{-4} M,$ $HCOONa,$ $4 \cdot 10^{-3} M$	$Tl^0 + Tl^0 \Rightarrow Tl_2^0$	15,0	390
	$Tl_2^0 + Tl_2^0 \Rightarrow Tl_4^0$	10,0	360
$InBr,$ $1 \cdot 10^{-3} M,$ pH = 6,8	$In^0 + In^+ \Rightarrow In_2^+$	1,5	460
	$2In_2^+ \Rightarrow In_4^{2+}$	5,0	290
$Hg_2(ClO_4)_2,$ $1 \cdot 10^{-4} M,$ pH = 2,0	$Hg_2^{2+} + H \Rightarrow Hg_2^+$	4,5	285
	$Hg_2^+ + Hg_2^{2+} \Rightarrow Hg_4^{3+} \Rightarrow$ $\Rightarrow Hg_3^+ + Hg_2^{2+}$	0,04	390
$Pb(ClO_4)_2,$ $2 \cdot 10^{-4} M,$ $HCOONa,$ $10^{-2} M$	$Pb^+ + Pb^+ \Rightarrow Pb_2^{2+}$ (или $Pb^0 + Pb^{2+}$)	8,2	290
	$2Pb_2^{2+} \Rightarrow Pb_3^{2+} + Pb^{2+}$	2,2	250, 370

возникающий в результате восстановления Ni^{2+} гидратированными электронами после импульсного облучения водных растворов солей никеля в присутствии добавок органических соединений в качестве акцепторов радикалов OH (разнообразные спирты или соли органических кислот), в дальнейшем преимущественно исчезает в реакции с органическими радикалами (см. обзор [5]). Склонность к образованию аналогичных органометаллических соединений выявлена также для палладия и платины [18, 19].

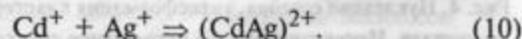
Таким образом, условия восстановления ионов металлов в водных растворах существенно влияют на механизм и скорость процесса нуклеации. В растворах, содержащих избыток ионов металла по сравнению с концентрацией восстановителя, на промежуточных этапах восстановительного процесса (неполное восстановление) возникают только положительно заряженные и кинетически достаточно устойчивые кластеры (время их жизни существенно превышает время, соответствующее реакциям, контролируемым диффузией). В условиях полного восстановления ионов металлов возникают нейтральные короткоживущие кластеры. Время их жизни контролируется диффузией. Положительно заряженные и нейтральные кластеры, последовательно укрупняясь, трансформируются в коллоидный металл.

4. Смешанные малые кластеры металлов

Гетероэлементные (смешанные) кластеры возникают в реакциях атомов и ионов одного из металлов в необычных состояниях окисления с ионами других металлов в устойчивых состояниях окисления [20–23]. Выбираются условия эксперимента, которые должны быть благоприятными для образования одного типа атома или иона металла в необычном состоянии окисления, например, иона Cd^+ в реакции



Это достигается присутствием в растворе ионов Cd^{2+} в преобладающей концентрации по сравнению с концентрацией ионов другого металла, например серебра. В этих условиях образующиеся ионы Cd^+ (полоса поглощения при 295 нм) исчезают преимущественно в реакции с ионами Ag^+ . Возникающее новое оптическое поглощение принадлежит смешанному кластеру $(CdAg)^{2+}$, образующемуся в реакции



Спектр поглощения смешанного кластера $(CdAg)^{2+}$ показан на рис. 6. Он был получен в результате компьютерного расчета с учетом известных констант скоростей реакций образования и

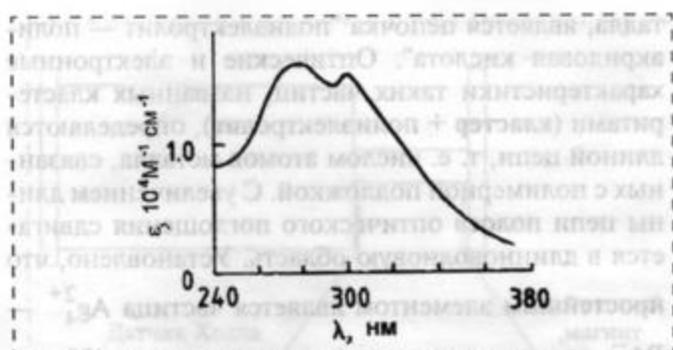
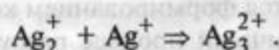
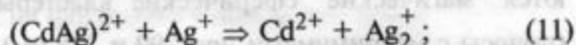


Рис. 6. Спектр оптического поглощения кластера $(\text{CdAg})^{2+}$ [20]

гибели ионов Cd^{2+} , кластеров серебра, а также известных значений их коэффициентов экстинкции при различных длинах волн [20]. Видно, что кластер имеет интенсивную полосу в УФ области с двумя максимумами при 275 и 300 нм.

Было найдено, что все металлосеребряные кластеры неустойчивы и скорость их исчезновения в реакции псевдопервого порядка пропорциональна концентрации присутствующих ионов серебра. Из этого следует, что они исчезают при взаимодействии с этими ионами. В результате уже спустя примерно 25 мкс возникают кластеры Ag_3^{2+} . Эти изменения объясняются протеканием реакций

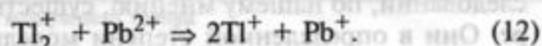


В дальнейшем процесс развивается по механизму, характерному для растворов, содержащих только ионы серебра, т. е. возникают более сложные кластеры Ag_4^{2+} , Ag_8^{2+} , и далее образуется коллоидное серебро.

Аналогичные экспериментальные подходы были использованы для получения других смешанных кластеров: $(\text{CoAg})^{2+}$, $(\text{CdTi})^{2+}$ и $(\text{TiAg})^+$ [20–23]. Исчезновение $(\text{CoAg})^{2+}$ и $(\text{TiAg})^+$ происходит по механизму, рассмотренному в случае кластера $(\text{CdAg})^{2+}$ [реакции (11) и (7)]. Таким образом, ионы Co^{2+} , Cd^{2+} и Ti^+ выступают в качестве катализаторов (промоторов) радиационно-химического восстановления ионов Ag^+ в водном растворе.

Образование смешанных кластеров не является обязательным условием реакций между атомами и ионами различных металлов. Их взаимодействие может сопровождаться переносом электрона от одного к другому. Используя атомы и ионы металлов в необычных состояниях окисления с различными значениями восстановительных потенциалов и с различными электронными структурами, были выявлены условия, благоприятствующие образова-

нию смешанных кластеров или приводящие к быстрому переносу электрона при взаимодействии ионов металлов. Так, было установлено [21, 23], что ион Zn^+ , полученный в результате восстановления иона Zn^{2+} гидратированными электронами, в противоположность ионам Cd^+ реагирует с ионами Ag^+ , Ti^+ и Cd^{2+} , восстанавливая их до Ag^0 , Ti^0 и Cd^+ , и смешанные кластеры при этом не возникают. Аналогичным образом ведут себя ионы Ti_2^+ [23] в реакции с ионами Pb^{2+} . Здесь также имеет место реакция электронного переноса



В табл. 4 приведены характеристики изученных к настоящему времени реакций ионов металлов в необычных состояниях окисления. На основе анализа этих данных можно сделать вывод о том, что смешанные кластеры образуются в тех случаях, когда потенциалы реагирующих ионов металлов совпадают или достаточно близки друг другу. Необходимо также образование связывающей орбитали между атомными орбиталями реагирующих ионов металлов. Действительно, стандартные потенциалы соответствующих пар для серебра, кадмия, кобальта и таллия в пределах ошибок их измерений совпадают. При этом связывающие молекулярные орбитали σ_s или σ_{sp} могут быть образованы из s - или p -орбиталей взаимодействующих ионов. Поэтому смешанные кластеры действительно образуются. Быстрый перенос электрона в реакциях между ионами металлов имеет место тогда, когда их стандартные потенциалы достаточно сильно отличаются.

Дополнительные данные о механизме образования гомо- и гетероэлементных кластеров металлов можно найти в обзорах [24, 25].

Таблица 4

Образование смешанных кластеров и перенос электронов в реакциях ионов металлов в необычных состояниях окисления

Реакция	Тип электронного взаимодействия	λ_{max} нм (кластер)	$k \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$
$\text{Co}^+ + \text{Ag}^+ \Rightarrow (\text{CoAg})^{2+}$	$4s^1 + 5s^0 \Rightarrow \sigma_s$	310, 550	0,5
$\text{Cd}^+ + \text{Ag}^+ \Rightarrow (\text{CdAg})^{2+}$	$5s^1 + 5s^0 \Rightarrow \sigma_s$	270, 330	2,0
$\text{Ti}_2^+ + \text{Ag}^+ \Rightarrow (\text{TiAg})^+ + \text{Ti}^+$	$6p^1 + 5s^0 \Rightarrow \sigma_{sp}$	270, 335	3,0
$\text{Ti}_2^+ + \text{Cd}^{2+} \Rightarrow (\text{TiCd})^{2+} + \text{Ti}^+$	$6p^1 + 5s^0 \Rightarrow \sigma_{sp}$	~300	0,09
$\text{Zn}^+ + \text{Ag}^+ \Rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Ag}^0$	Перенос электрона	—	4,0
$\text{Zn}^+ + \text{Ti}^+ \Rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Ti}^0$	"	—	5,0
$\text{Ti}_2^+ + \text{Pb}^{2+} \Rightarrow 2\text{Ti}^+ + \text{Pb}^+$	"	—	2,0

Есть все основания полагать, что малые кластеры, включающие 2–10 атомов, возникают на промежуточных этапах различных химических процессов, связанных с восстановлением или окислением металлов. Они несомненно играют важную роль в катализе, электрохимии и других областях химии. Экспериментальные данные, которые мы обсудили, были получены с применением метода импульсного радиолитиза. В результате была установлена природа и роль кластеров в конкретном радиационно-химическом процессе восстановления ионов металлов в водных растворах. Однако значение выполненных радиационно-химических исследований, по нашему мнению, существенно шире. Они в определенной степени моделируют общий механизм химического восстановления ионов металлов и иллюстрируют последовательность и многообразие форм малых кластеров, предшествующих образованию зольей металла и последующему выделению фазы металла. Наблюдение короткоживущих смешанных малых кластеров возможно может объяснить часто встречающуюся ситуацию при восстановлении ионов металлов в водных и других средах, когда присутствие ионов другого металла оказывает существенное влияние на эффективность процесса нуклеации. Они, таким образом, принимают участие на промежуточных стадиях восстановления, оказывая каталитическое и промотирующее воздействие.

5. Образование кластеритов

В предшествующих частях настоящей статьи мы рассматривали механизм формирования зольей при восстановлении "свободных" ионов металла в водных растворах. Атомы и ионы образуют кластеры, последующая агрегация которых в объеме раствора постепенно приводит к возникновению зольей металла. Очень часто для стабилизации возникающих зольей в раствор вносят добавки высокомолекулярных соединений (ВМС). Ионы металлов оказываются связанными с активными группами ВМС, содержащими кислород, азот, фосфор и другие элементы. Поэтому высказывались обоснованные предположения о том, что ВМС может оказывать существенное влияние на механизм формирования зольей при восстановлении ионов металла. Полимерные молекулы могут выступать в качестве "микрореактора" и "подложки" при формировании зольей, существенно влияя на эффективность процесса возникновения частицы металла и на его размер и форму. Такие предположения находят свое экспериментальное подтверждение [26–28]. Особый интерес вызывают недавно обнаруженные кластеры металлов (на примере серебра), имеющие линейное строение [29–32]. "Матрицей", обеспечивающей линейную упаковку атомов и ионов ме-

талла, является цепочка "полиэлектролит — полиакриловая кислота". Оптические и электронные характеристики таких частиц, названных кластеритами (**кластер** + **полиэлектролит**), определяются длиной цепи, т. е. числом атомов металла, связанных с полимерной подложкой. С увеличением длины цепи полоса оптического поглощения сдвигается в длинноволновую область. Установлено, что простейшим элементом является частица Ag_4^{2+} —

RA^- , имеющая полосу поглощения при 480 нм. При повторении этого элементарного звена полоса смещается вплоть до 900 нм [31, 32]. Рис. 7 иллюстрирует сдвиг поглощения кластеритов в красную область, вызванную последовательным увеличением длины цепи в результате объединения малых кластеритов в процессе выдерживания раствора при комнатной температуре.

Кластериты устойчивы к кислороду воздуха и температуре вплоть до 100 °С. По-видимому, кластериты представляют собой чередующиеся атомы и ионы серебра в сопряженной цепи карбоксильных групп. Они разрушаются при "глубоком" восстановлении, когда нарушается оптимальное соотношение числа атомов и ионов серебра (примерно 1 : 1). При этом на промежуточном этапе образуются "магические" сферические кластеры Ag_8^{2+} (полосы с максимумами при 290 и 325 нм) и процесс завершается формированием коллоидного серебра. Аналогичный процесс разрушения кластеритов и формирования зольей серебра можно инициировать при добавлении в раствор соединений, связывающих ионы серебра (аммиак, цианид-ионы и др.). Указанные лиганды образуют с серебром прочные комплексы, что приводит к распаду кластеритов.

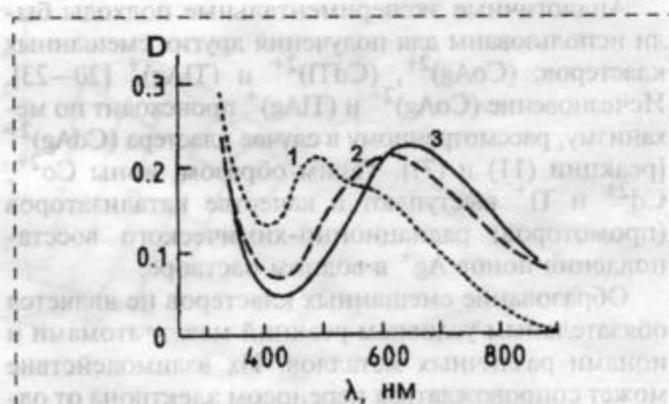


Рис. 7. Спектры поглощения кластеритов от времени выдерживания:

1 — сразу после образования при γ -облучении раствора; 2 — спустя 10 дней; 3 — спустя 30 дней. Раствор: $1 \cdot 10^3$ М $AgClO_4$, 0,1 М полиакрилата натрия и 0,5 М изопропилового спирта

Механизм образования и свойства кластеритов серебра подробно обсуждаются в работах [31, 32]. Исследование сходных структурных образований для других металлов и полимерных соединений еще предстоит выполнить.

6. Нуклеация металлов в водных растворах

Формированию золь при восстановлении ионов металла в водном растворе, как мы показали, предшествует ряд промежуточных стадий образования, как правило, неустойчивых кластеров. В процессе их последовательного слияния формируются все более крупные кластеры и так вплоть до появления квазиметаллических частиц. Высокая плотность электронных уровней в последних уже приближает их по свойствам к наноразмерным металлическим частицам. В последних электронные уровни вырождены, валентные электроны обобществлены и существуют как электроны проводимости. Указанные изменения электронного состояния в ряду "кластер — квазиметаллическая частица — наночастица металла" очень ярко проявляются в их оптических спектрах. На примере серебра мы видели, что по мере роста размера частиц металла индивидуальные узкие оптические полосы, свойственные молекулярным кластерам, исчезали. Новые широкие полосы поглощения квазиметаллических частиц, в свою очередь, плавным смещением в длинноволновую область преобразовывались в полосу поглощения поверхностных плазмонов, свойственную уже металлическому состоянию.

Описанная картина отражает переход атомно-молекулярных свойств частицы, составленной из n атомов металла, к свойствам компактного металла в процессе увеличения значения n . Последним кластером с выраженными атомно-молекулярными свойствами был Ag_8^{2+} , который характеризуется двумя интенсивными полосами поглощения при 290 и 325 нм. Учитывая то обстоятельство, что согласно [33, 34], частица, состоящая из 55 атомов серебра или золота, уже имеет выраженное поглощение плазмонов, можно заключить, что частицы промежуточного размера, т. е. состоящие из 20—40 атомов, проявляют квазиметаллические свойства. Именно эти частицы, по-видимому, следует считать зародышами металлической фазы, основными отличительными признаками которых являются наличие физической поверхности раздела и способность к восстановлению сорбированных ионов металла, т. е. способность к росту в размере.

Определяющее влияние на коалесценцию кластеров в воде оказывает их заряд. Время жизни нейтральных кластеров на 4—5 порядков короче, чем положительно заряженных [11]. Это является следствием отсутствия электростатического оттал-

кивания между ними. Существенно ускоряет нуклеацию (на примере серебра) присутствие в растворе индифферентного электролита $NaClO_4$, а также ионов OH^- , SO_4^{2-} , $HCOO^-$ и других, которые склонны к специфической сорбции на металле [10, 11, 35, 36]. Особенно ярко проявляется эффект сорбции анионов. Как мы уже указывали ранее, исчезновение кластеров Ag_8^{2+} и появление наночастиц серебра происходит спустя примерно 10 мин после их образования. Присутствие 10^{-5} — 10^{-4} М ионов OH^- или SO_4^{2-} приводит к сокращению этого времени до миллисекунд. По ускоряющему влиянию анионы располагаются в ряду $OH^- > SO_4^{2-} > CH_3COO^- > HCOO^-$. Специфическое влияние анионов на нуклеацию металла можно связывать с образованием при этом малорастворимых соединений серебра, в частности, солей кластера Ag_8^{2+} . Действительно ряд производений растворимостей соединений серебра с указанными анионами располагается в обратном порядке. Адсорбция анионов должна приводить к уменьшению заряда поверхности металлического агрегата. Этот вывод был подтвержден при исследовании влияния ионной силы раствора на скорость нуклеации серебра в присутствии ионов SO_4^{2-} (рис. 8) [35].

Было найдено [35], что величина lgk/k_0 (k_0 и k — константы скорости появления поглощения нано-

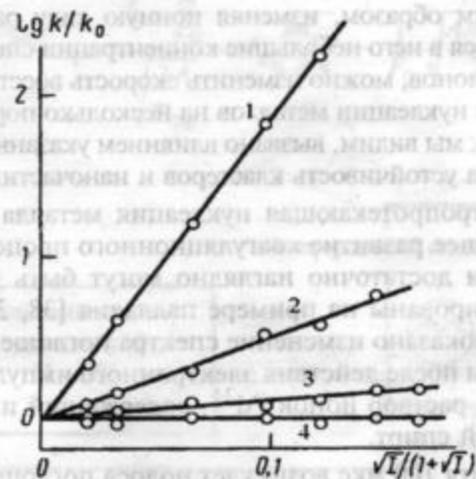


Рис. 8. Зависимость lgk/k_0 от ионной силы раствора ($NaClO_4$) в присутствии ионов SO_4^{2-} :

0 (1), 10^{-6} (2), 10^{-5} (3) и $5 \cdot 10^{-5}$ М (4). Раствор: $2 \cdot 10^{-4}$ М $AgClO_4$, $4 \cdot 10^{-2}$ М изопропилового спирта (pH = 5,9). Доза за импульс равна ~50 Гр

частиц серебра при 380 нм в отсутствие и в присутствии индифферентного электролита NaClO_4 , соответственно) от ионной силы подчиняется уравнению Бренстеда—Бьеррума:

$$\lg k/k_0 = 1,02 Z_1 Z_2 [I^{1/2}/(1 + I^{1/2})].$$

В отсутствие ионов SO_4^{2-} произведение зарядов $Z_1 Z_2$ составляет 18. Оно, как видно на рис. 8, уменьшается с введением анионов SO_4^{2-} , и при концентрациях 10^{-6} ; 10^{-5} и $5 \cdot 10^{-5}$ М равно соответственно 5; 1 и близко к 0. Теория устойчивости и коагуляции золь учитывает два основных типа их взаимодействия — электростатическую составляющую расклинивающего давления (отталкивание) и его молекулярную составляющую (притяжение) [37]. Уравнение Бренстеда—Бьеррума описывает влияние Кулонова взаимодействия двух точечных реагирующих частиц. Поэтому в определенном с его помощью произведении зарядов $Z_1 Z_2$ можно усматривать некие "эффективные" параметры, значения которых отражает степень влияния ионной силы на скорость нуклеации металла при восстановлении ионов в водном растворе. Образующиеся частицы серебра нанометрового размера имеют специфическое поглощение с максимумом примерно при 390 нм. В отсутствие стабилизаторов дальнейшая коагуляция приводит к образованию более крупных частиц. В оптическом спектре это проявляется в снижении интенсивности полосы в УФ области и появлении нового поглощения в области 500—600 нм, что вызвано рассеянием и отражением света крупными частицами металла [35, 36].

Таким образом, изменяя ионную силу раствора или внося в него небольшие концентрации специфических ионов, можно изменить скорость восстановительной нуклеации металлов на несколько порядков. Это, как мы видим, вызвано влиянием указанных добавок на устойчивость кластеров и наночастиц.

Быстропротекающая нуклеация металла и последующее развитие коагуляционного процесса во времени достаточно наглядно могут быть продемонстрированы на примере палладия [38, 39]. На рис. 9 показано изменение спектра поглощения во времени после действия электронного импульса на кислый раствор ионов Pd^{2+} , содержащий изопропиловый спирт.

Спустя 100 мкс возникает полоса поглощения с максимумом при 290 нм, принадлежащая иону Pd^+ . Затем появляется новая полоса при 320 нм, которая обусловлена, скорее всего, кластером, включающим примерно 10 атомов металла. В дальнейшем происходит общее нарастание интенсивности поглощения и его сдвиг в видимую область.

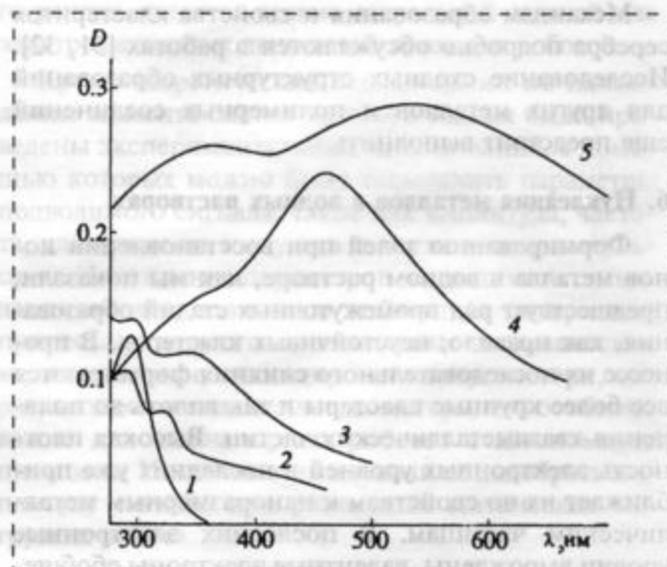


Рис. 9. Спектры поглощения $3 \cdot 10^{-4}$ М раствора $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$ в 1 М HClO_4 , содержащем 0,1 М изопропилового спирта, спустя 200 мкс (1), 4 мс (2), 400 мс (3), 5 с (4) и 100 с (5) после действия электронного импульса. Доза за импульс равна 45 Гр

В течение нескольких секунд формируется поглощение с максимумами при 450 нм и плечом при 350 нм, а спустя 100 с оно трансформируется в размытое поглощение, во всей УФ и видимой областях со слабо выраженными максимумами при 340 и 500 нм. Наблюдаемые изменения отражают образование коллоидного палладия и его коагуляцию. Процесс завершается несколько десятков минут спустя выделением черного осадка металла. К сожалению, отсутствует возможность прямого наблюдения частиц металла, возникающих в результате коагуляции во времени. Выполненные с помощью теории Ми теоретические расчеты спектров поглощения коллоидов палладия показали [38], что через 0,4, 5 и 100 с возникают преимущественно сферические частицы с радиусами 20—30, 40—50 и свыше 50 нм соответственно. Коагуляция палладия сопровождается увеличением интенсивности рассеянного света. Появлению поглощения коллоидов палладия при каждой длине волны отвечает индукционный период, длительность которого сокращается с увеличением дозы за импульс, т. е. с ростом концентрации восстановленных ионов Pd^{2+} . Этот период соответствует времени, необходимому для формирования частицы определенного размера (зародыша), которая оптически фиксируется при данной длине волны.

Дополнительные данные о механизме формирования наночастиц металлов в водных растворах и их электронных, оптических и каталитических свойствах можно найти в обзоре [40].

Таким образом, нуклеация при восстановлении ионов металлов в водных растворах является слож-

ным процессом, включающем ряд быстропотекающих реакций промежуточного образования атомов, ионов металлов в необычных состояниях окисления и кластеров различной сложности.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-03-32239).

Список литературы

1. Пикаев А. К., Кабакчи С. А., Макаров И. Е., Ершов Б. Г. Импульсный радиолиз и его применение. М.: Атомная энергия, 1980.
2. Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. N 2. P. 513–886.
3. Buxton G. V., Mullaiani Q. G., Ross A. B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1995. V. 24. N 3. P. 1055–1349.
4. Ершов Б. Г. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 12. С. 2137–2166.
5. Ершов Б. Г. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 103–117.
6. Ершов Б. Г., Сухов Н. Л. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1985. № 9. С. 1971–1973.
7. Сухов Н. Л., Ершов Б. Г. // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1984. № 3. С. 716–718.
8. Ершов Б. Г., Троицкий Д. А., Сухов Н. Л. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 3. С. 213–217.
9. Ershov B. G., Sukhov N. L., Troitskii D. A. // Radiat. Phys. Chem. 1992. V. 39. № 1. P. 127–131.
10. Ershov B. G., Janata E., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 2. P. 339–343.
11. Ershov B. G., Janata E., Henglein A., Fojtic A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 18. P. 4589–4594.
12. Janata E., Henglein A., Ershov B. G. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 42. P. 10888–10890.
13. Belloni J. // Current Opinion in Coll. Interface Sc. 1996. V. 1. № 1. P. 184–196.
14. Mostafavi M., Remita S., Delcourt M. O., Belloni J. // J. Chem. Phys. 1996. V. 93. P. 1828–1842.
15. Henglein A. // J. Chem. Phys. 1993. V. 94. № 21. P. 5457–5471.
16. Ершов Б. Г., Яната Э. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1999. № 12. С. 2367–2369.

17. Ершов Б. Г., Ионова Г. В., Киселева А. Д. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 260–270.
18. Троицкий Д. А., Ершов Б. Е., Сухов Н. Л. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 3. С. 221–223.
19. Ершов Б. Г., Сухов Н. Л., Троицкий Д. А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5. С. 820–824.
20. Ershov B. G., Janata E., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 31. P. 7619–7623.
21. Ershov B. G., Janata E., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 42. P. 10891–10894.
22. Ershov B. G., Janata E., Henglein A. // Radiat. Phys. Chem. 1996. V. 47. N 1. P. 59–60.
23. Сухов Н. Л., Ершов Б. Г. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 3. С. 171–175.
24. Ершов Б. Г. // Известия РАН, Сер. хим. 1999, С. 1–15 (1).
25. Ершов Б. Г. // Журнал неорганической химии, 2002, Т. 4. № 4. С. 644–654.
26. Литманович О. Е., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
27. Литманович О. Е., Богданов А. Г., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 135–140.
28. Колейкин В. В., Панарин Е. Ф. // Доклады АН. 2001. Т. 380. № 4. С. 497–500.
29. Ершов Б. Г., Карташев Н. И. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1995. № 1. С. 35–37.
30. Ершов Б. Г., Сухов Н. Л. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1996. № 6. С. 1429–1435.
31. Ershov B. G., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. N 52. P. 10663–10666.
32. Ershov B. G., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. N 52. P. 10667–10671.
33. Тео В. К., Keating K., Kao Y.-H. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 3494–3495.
34. Fauth K., Kreibitz H. // Z. Phys. D. 1991. V. 20. N 2. P. 297–303.
35. Ершов Б. Г., Троицкий Д. А., Сухов Н. Л. // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. № 2. С. 114–117.
36. Троицкий Д. А., Сухов Н. Л., Ершов Б. Г., Гордеев А. В. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 3. С. 218–221.
37. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука. 1986.
38. Ершов Б. Г., Сухов Н. Л., Троицкий Д. А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5. С. 820–824.
39. Троицкий Д. А., Ершов Б. Г., Сухов Н. Л. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 3. С. 221–223.
40. Ершов Б. Г. // Российский химический журнал. 2001. Т. 45. № 3. С. 20–30.

РФФИ 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 1998 г. Данные по исполнителям проектов можно найти в "Информационном бюллетене РФФИ № 6 за 1998 г. <http://intra.rffi.ru>

АННОТАЦИОННЫЕ ОТЧЕТЫ ПО ТЕМАМ РФФИ

Развитие теории многофазной фильтрации в анизотропных пористых средах

Номер проекта: 98-01-00915

Год представления отчета: 2000

Методами неравновесной термодинамики получены соотношения Стефана—Максвелла для гетерогенной среды и скоррелированное с ними выражение для полного потока тепла. На основе этих соотношений проана-

лизированы фильтрационные движения многофазной смеси в поровом пространстве твердого тела (с капиллярными свойствами) при учете несоответствия давлений в фазах и получен обобщенный закон фильтрации Дарси, распространяющий классическую теорию двухфазного течения на общий случай. Предложены алгебраические уравнения, позволяющие определить коэффициенты относительной проницаемости фаз (для которых в литературе отсутствуют систематические эксперимен-

ным процессом, включающем ряд быстропротекующих реакций промежуточного образования атомов, ионов металлов в необычных состояниях окисления и кластеров различной сложности.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-03-32239).

Список литературы

1. Пикаев А. К., Кабачки С. А., Макаров И. Е., Ершов Б. Г. Импульсный радиолиз и его применение. М.: Атомная энергия, 1980.
2. Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. N 2. P. 513–886.
3. Buxton G. V., Mullaiani Q. G., Ross A. B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1995. V. 24. N 3. P. 1055–1349.
4. Ершов Б. Г. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 12. С. 2137–2166.
5. Ершов Б. Г. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 103–117.
6. Ершов Б. Г., Сухов Н. Л. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1985. № 9. С. 1971–1973.
7. Сухов Н. Л., Ершов Б. Г. // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1984. № 3. С. 716–718.
8. Ершов Б. Г., Троицкий Д. А., Сухов Н. Л. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 3. С. 213–217.
9. Ershov B. G., Sukhov N. L., Troitskii D. A. // Radiat. Phys. Chem. 1992. V. 39. № 1. P. 127–131.
10. Ershov B. G., Janata E., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 2. P. 339–343.
11. Ershov B. G., Janata E., Henglein A., Fojtic A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 18. P. 4589–4594.
12. Janata E., Henglein A., Ershov B. G. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 42. P. 10888–10890.
13. Belloni J. // Current Opinion in Coll. Interface Sc. 1996. V. 1. № 1. P. 184–196.
14. Mostafavi M., Remita S., Delcourt M. O., Belloni J. // J. Chem. Phys. 1996. V. 93. P. 1828–1842.
15. Henglein A. // J. Chem. Phys. 1993. V. 94. № 21. P. 5457–5471.
16. Ершов Б. Г., Яната Э. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1999. № 12. С. 2367–2369.

17. Ершов Б. Г., Ионова Г. В., Киселева А. Д. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 260–270.
18. Троицкий Д. А., Ершов Б. Е., Сухов Н. Л. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 3. С. 221–223.
19. Ершов Б. Г., Сухов Н. Л., Троицкий Д. А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5. С. 820–824.
20. Ershov B. G., Janata E., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 31. P. 7619–7623.
21. Ershov B. G., Janata E., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 42. P. 10891–10894.
22. Ershov B. G., Janata E., Henglein A. // Radiat. Phys. Chem. 1996. V. 47. N 1. P. 59–60.
23. Сухов Н. Л., Ершов Б. Г. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 3. С. 171–175.
24. Ершов Б. Г. // Известия РАН, Сер. хим. 1999, С. 1–15 (1).
25. Ершов Б. Г. // Журнал неорганической химии, 2002, Т. 4. № 4. С. 644–654.
26. Литманович О. Е., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
27. Литманович О. Е., Богданов А. Г., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 135–140.
28. Колейкин В. В., Панарин Е. Ф. // Доклады АН. 2001. Т. 380. № 4. С. 497–500.
29. Ершов Б. Г., Карташев Н. И. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1995. № 1. С. 35–37.
30. Ершов Б. Г., Сухов Н. Л. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1996. № 6. С. 1429–1435.
31. Ershov B. G., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. N 52. P. 10663–10666.
32. Ershov B. G., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. N 52. P. 10667–10671.
33. Тео В. К., Keating K., Kao Y.-H. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 3494–3495.
34. Fauth K., Kreibitz H. // Z. Phys. D. 1991. V. 20. N 2. P. 297–303.
35. Ершов Б. Г., Троицкий Д. А., Сухов Н. Л. // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. № 2. С. 114–117.
36. Троицкий Д. А., Сухов Н. Л., Ершов Б. Г., Гордеев А. В. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 3. С. 218–221.
37. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука. 1986.
38. Ершов Б. Г., Сухов Н. Л., Троицкий Д. А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5. С. 820–824.
39. Троицкий Д. А., Ершов Б. Г., Сухов Н. Л. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 3. С. 221–223.
40. Ершов Б. Г. // Российский химический журнал. 2001. Т. 45. № 3. С. 20–30.

РФФИ 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 1998 г. Данные по исполнителям проектов можно найти в "Информационном бюллетене РФФИ № 6 за 1998 г. <http://intra.rffi.ru>

АННОТАЦИОННЫЕ ОТЧЕТЫ ПО ТЕМАМ РФФИ

Развитие теории многофазной фильтрации в анизотропных пористых средах

Номер проекта: 98-01-00915

Год представления отчета: 2000

Методами неравновесной термодинамики получены соотношения Стефана—Максвелла для гетерогенной среды и скоррелированное с ними выражение для полного потока тепла. На основе этих соотношений проана-

лизированы фильтрационные движения многофазной смеси в поровом пространстве твердого тела (с капиллярными свойствами) при учете несоответствия давлений в фазах и получен обобщенный закон фильтрации Дарси, распространяющий классическую теорию двухфазного течения на общий случай. Предложены алгебраические уравнения, позволяющие определить коэффициенты относительной проницаемости фаз (для которых в литературе отсутствуют систематические эксперимен-

тальные данные) через бинарные коэффициенты межфазного трения. Для двухфазной фильтрации в анизотропных средах вводится тензор "перекрестной" проницаемости, учитывающий вязкостное взаимодействие между жидкими фазами. Дается количественная оценка вклада "перекрестной" проницаемости на примере численного моделирования одномерного вытеснения нефти водой. Анализ фильтрационных течений вязкопластичных жидкостей в трансверсально-изотропных и ортотропных пористых средах показал, что, во-первых, фильтрационные свойства вязкопластичных жидкостей определяются и задаются двумя тензорами: тензором коэффициентов проницаемости и тензором предельных градиентов (в этом случае тензоры могут иметь различную симметрию). Во-вторых, закон фильтрации для вязкопластичных жидкостей в средах с анизотропной геометрией порового пространства многовариантен и допускает одно-, двух- и трехмерные течения.

Модели сплошных сред на межфазных границах

Номер проекта: 98-01-01086

Год представления отчета: 2001

На этапе 2000 г. в соответствии с объявленными в исходной заявке целями проекта были полностью выполнены намеченные на этот этап работы по развитию ранее полученных авторами моделей, выводу новых моделей и их исследованию методами статистической термодинамики и детальной кинетической теории. Были исследованы процессы формирования упорядоченных поверхностных структур, в том числе полупроводниковых наноструктур, структур типа "металл-на-металле". Был завершен этап формирования базы знаний, включающий модели сплошных сред на межфазных границах, разработанные подходы к выводу таких моделей, методы решения соответствующих задач математической физики. При исследовании роста поверхностных структур учитывались основные элементарные процессы на поверхности твердого тела и специфические особенности этих процессов.

Был завершен этап исследования модели формирования структур адсорбата (с учетом взаимодействия адатомов в приближении среднего поля и в приближении Ван-дер-Ваальса), получены критерии устойчивости этих структур, исследованы фазовые переходы в адсорбате, ведущие к образованию таких структур.

Были проведены дальнейшие математические исследования моделей, которые включали анализ основных кинетических уравнений при снятии ограничений, соответствующих классическим предположениям модели Брунауэра-Эммета Теллера (БЭТ-модели). Были получены выражения для функционалов свободной энергии рассматриваемых систем, продолжены исследования моделей с использованием вариационных подходов, современной теории сложных систем, включая методы анализа случайных процессов, вычисления динамических инвариантов систем модельных уравнений, методы восстановления динамики системы по экспериментальным данным.

На основании этих работ проведено сравнение результатов, полученных при исследовании созданных ав-

торским коллективом проекта моделей, с результатами для моделей, полученных другими авторами на основе феноменологических подходов, в том числе в рамках теории Кана—Хильярда и классической теории нуклеации, а также с экспериментальными данными по эпитаксиальному росту и вакуумному напылению. Итогом исследований в 2000 г. стало формирование вклада в существующую базу знаний по моделям сплошных сред на межфазных границах, интеграция полученных результатов в общий контекст таких областей фундаментальной науки, как механика сплошных сред и математическая физика. Также получен набор рекомендаций для планирования экспериментов по получению упорядоченных поверхностных структур, выращиваемых методами молекулярно-пучковой эпитаксии и вакуумным напылением, а также алгоритмы и компьютерные программы для анализа экспериментальных данных.

Моделирование и комплексные критерии физико-механических микро- и макропроцессов разрушения с приложением к актуальным техническим проблемам

Номер проекта: 98-01-00650

Год представления отчета: 2001

В отчетный период получены следующие результаты. Построена система уравнений связанных полей, учитывающая влияние накопления повреждений на процессы микро- и макроразрушения. Рассмотрены механизмы воздействия коррозионных сред, ускоряющие процесс разрушения. Изучено воздействие водородных сред на слияние микротрещин, возникающих в зоне включений. Построены уравнения для развития коротких трещин усталости с учетом микропластических деформаций у их вершин (при этом введены поправки на фактический размер коротких трещин). Получены поля распределения локальных механических свойств и остаточных напряжений в окрестности сварного шва. Предложены системы расчетных уравнений запасов прочности и трещиностойкости. Получены взаимосвязи параметров механики разрушения с остаточными и термическими напряжениями, возникающими в структурно-неоднородных биметаллических и сварных соединениях. Характеристики деформирования и разрушения при комбинированных механических, термомеханических и электромагнитных воздействиях записаны в инвариантных обобщенных диаграммах деформирования и разрушения, в которые входят повреждения, зависящие от истории нагружения.

Исследование и моделирование микромеханизмов усиления каучуков твердыми частицами микронных размеров

Номер проекта: 98-01-00265

Год представления отчета: 2001

На основании высказанных в литературе гипотез предложена математическая модель усиления каучуков мелкими твердыми частицами, в основу которой положен специфический механизм межфазного взаимодей-

ствия молекул каучука с твердой поверхностью. Этот механизм предполагает, что молекулы, адсорбированные поверхностью частиц, не закреплены на ней неизменно. Приложенные к системе усилия способны побудить молекулы к заторможенному скольжению по поверхности частиц без разрывов, увеличивая общее сопротивление системы деформированию. Механические свойства молекул каучука представляются нелинейно упругими пружинками, жесткость которых резко возрастает при растяжении. Сила адсорбционного сцепления моделируется некоторой эффективной удельной силой трения. Построен первичный структурный элемент, представляющий пружину во фрикционном контакте с подложкой, механическое поведение которого воспроизводит эффект упрочнения. Параллельное соединение нескольких структурных элементов формирует "поперечное сечение", в котором сетка представлена не только межзловыми цепями, но и некоторым числом конечных (дефектных) цепей, не способных сопротивляться деформированию в отсутствие наполнителя. Численные эксперименты показали, что потенциальные возможности отдельных первичных структурных элементов хорошо реализуются и на их ансамблях. Ввод наполнителя в систему приводит к шести-восьмикратному возрастанию разрывных усилий. Определены требования к размерам частиц, необходимые для реализации эффективного усиления.

Вычислительная механика композитов со сложными микроструктурой и реологическими свойствами

Номер проекта: 98-01-01073

Год представления отчета: 2001

Завершено выполнение сравнительного анализа и обобщения методов декомпозиции деформации в нелинейной теории вязко-упруго-пластичности; детально исследованы известные в литературе многочисленные варианты аддитивной декомпозиции тензора конечной деформации на упругую и вязкую составляющие, аддитивной декомпозиции тензора скоростей деформации и мультипликативной декомпозиции тензора градиента деформации; детально изучен случай вязкоупругого материала Максвелла и проведено обобщение на случай упруго-пластического материала Прандтля и вязко-упруго-пластического материала Бингама; предложено три различных подхода к поставленной проблеме и проведен термодинамический анализ получающихся уравнений; доказано, что только аддитивная декомпозиция тензора скоростей деформации на упругую и вязкую или пластическую или вязкопластическую части дает термодинами-

чески состоятельные определяющие уравнения вязко-пластичности для больших деформаций.

Детально исследованы стационарные волны в упруго-пластических и вязко-упруго-пластических средах; с помощью метода гармонической линеаризации изучено поведение полубесконечного упруго-пластического стержня, нагруженного синусоидальной продольной нагрузкой; установлены особенности динамического поведения иллюстрируют принцип локальности в динамике неупругих сред; выявлено, что в случае амплитудно-зависимого трения в материале стержня имеет место эффект насыщения вибрации.

Выполнен сравнительный анализ современных теорий упруго-пластичности и ползучести, используемых для расчета напряженно-деформированного состояния элементов конструкций с учетом сложных программ нагружения; изучены математические модели, позволяющие описать все три стадии ползучести при постоянных и переменных температурах, а также изучено влияние на процесс деформирования накапливаемых повреждений.

На основе принципа локальности в механике композитных структур и с помощью разработанного метода последовательной гетерогенизации, представляющего собой разновидность τ -адаптивного процесса, получены новые результаты о концентрации микронапряжений в зонах резкого изменения геометрии микроструктуры и на поверхностях сопряжения компонентов композита, в зонах локального приложения нагрузок, красевых и кромочных эффектов, пограничных слоев, в зонах сопряжения различных композитных структур. Впервые разработаны математические модели, на основе которых выполнены КЭ моделирование и исследование напряженно-деформированного состояния и собственных колебаний уникальных объектов микросистемной техники — композитных структур (микродатчика давления тензометрического типа для автомобильных и аэродинамических применений, миниатюрного микрофона тензометрического типа с гофрированной мембраной для аудио- и аэроакустических применений, катетерного датчика давления, микромеханического вибрационного гироскопа, сопла микрореактивного двигателя).

Научные результаты, полученные в ходе выполнения проекта являются новыми и обладают практической значимостью. Апробация основных результатов научных исследований на Международных и Всероссийских конференциях убедительно свидетельствует о том, что результаты выполнения проекта соответствуют, а по некоторым характеристикам и превосходят аналогичные зарубежные разработки, а разработанные методы, алгоритмы и программное обеспечение являются эффективными и конкурентоспособными.

ИНФОРМАЦИЯ

В 2004 году будет опубликована серия статей на тему:

"Научные и технологические основы метрологического обеспечения измерений длины в микрометровом и нанометровом диапазонах и их внедрение в микроэлектронику и нанотехнологию" авторов Тодуа П. А., Быкова В. А., Волка Ч. П., Горнева Е. С., Желкобаева Ж., Зыкина Л. М., Ишанова А. Б., Календина В. В., Новикова Ю. А., Озерина Ю. В., Плотникова Ю. И.,

Прохорова А. М., Ракова А. В., Саунина С. А., Чернякова В. Н.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА «МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР — Мальцев Петр Павлович, д-р техн. наук, проф., начальник научно-технического сектора Секции прикладных проблем при Президиуме РАН, зав. каф. "Микросистемная техника", МИРЭА, г. Москва

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА — Лучинин Виктор Викторович, д-р техн. наук, проф., директор Центра диагностики и микротехнологии Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета, г. С.-Петербург

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Антонов Борис Игоревич, директор изд-ва "Новые технологии", г. Москва

Аристов Виталий Васильевич, чл.-корр. РАН, д-р физ.-мат. наук, проф. директор Института проблем технологии микроразноэлектроники и особо чистых материалов РАН, п. Черноголовка, зав. каф. "Нанозлектроники" МФТИ

Белоус Анатолий Иванович, д-р техн. наук, проф., зам. директора Научно-исследовательского конструкторско-технологического предприятия "БелМикроСистемы" НПО "Интеграл", республика Беларусь, г. Минск

Быков Виктор Александрович, д-р техн. наук, директор ЗАО NT-MDT ГосНИИФизпроблем им. Ф. В. Лукина, г. Зеленоград

Васильев Александр Алексеевич, начальник отдела Минпромнауки России, г. Москва

Васильев Всеволод Викторович, чл.-корр. НАН Украины, д-р техн. наук, проф., директор Отделения гибридного моделирования и систем управления в энергетике НАН Украины

Волчихин Владимир Иванович, д-р техн. наук, проф., ректор Пензенского государственного университета, г. Пенза

Гапонов Сергей Викторович, чл.-корр. РАН, д-р физ.-мат. наук, проф., директор Института физики микроструктур РАН, зав. каф. "Электроника" НижГУ, г. Нижний Новгород

Горнев Евгений Сергеевич, д-р техн. наук, проф., зам. генерального директора НИИ молекулярной электроники "Микрон", г. Зеленоград

Градецкий Валерий Георгиевич, д-р техн. наук, проф., зав. лабораторией Института проблем механики РАН, г. Москва

Журавлев Петр Васильевич, канд. техн. наук, директор Конструкторско-технологического института прикладной микроразноэлектроники СО РАН, г. Новосибирск

Захаревич Владимир Георгиевич, д-р техн. наук, проф., ректор Таганрогского государственного радиотехнического университета, г. Таганрог

Каляев Игорь Анатольевич, чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, проф., директор НИИ многопроцессорных вычислительных систем ТГРТУ, зав. каф. "Автомобильная электроника", г. Таганрог

Кальнов Владимир Александрович, канд. техн. наук, ученый секретарь Физико-технологического института РАН, г. Москва

Карякин Аркадий Аркадьевич, д-р хим. наук, проф., зав. лабораторией "Биосенсоры" Химического ф-та МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва

Климов Дмитрий Михайлович, акад. РАН, д-р техн. наук, проф., директор Института проблем механики РАН, г. Москва

Кузин Александр Юрьевич, д-р техн. наук, с. н. с., начальник центра 32 ГНИИИ МО РФ, г. Мытищи

Лифшиц Виктор Георгиевич, чл.-корр. РАН, д-р физ.-мат. наук, проф., директор Научно-технологического центра по-

лупроводниковой микроэлектроники Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН, зав. каф. "Физика и технология материалов для полупроводниковой электроники" ДГУ, г. Владивосток

Мокеров Владимир Григорьевич, чл.-корр. РАН, д-р физ.-мат. наук, проф., директор Института сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН, зав. каф. "Полупроводниковые приборы" МИРЭА, г. Москва

Мокров Евгений Алексеевич, д-р техн. наук, генеральный директор — главный конструктор НИИ физических измерений, г. Пенза

Никитов Сергей Аполлонович, чл.-корр. РАН, д-р физ.-мат. наук, проф., зам. директора Института радиотехники и электроники РАН, г. Москва

Норенков Игорь Петрович, д-р техн. наук, проф., зав. каф. "САПР", МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва

Панич Анатолий Евгеньевич, д-р техн. наук, проф., директор — главный конструктор Научного конструкторского бюро "Пьезоприбор", г. Ростов-на-Дону

Панфилов Юрий Васильевич, д-р техн. наук, проф. МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва

Петросянец Константин Орестович, д-р техн. наук, проф., зав. каф. "Электроника и электротехника" Московского государственного института электроники и математики (технического университета)

Петрунин Вадим Федорович, д-р физ.-мат. наук, проф. Московского государственного инженерно-физического института, зав. отраслевой лабораторией Минатома России

Путилов Александр Валентинович, д-р техн. наук, проф., Минпромнауки России, г. Москва

Пятъшев Евгений Нилович, канд. физ.-мат. наук, Санкт-Петербургский гос. техн. ун-т, зав. лабораторией микротехнологии и микроэлектромеханических систем, г. Санкт-Петербург

Сауров Александр Николаевич, д-р техн. наук, проф., директор НПК "Технологический центр" МИЭТ (технического университета), г. Зеленоград

Сигов Александр Сергеевич, д-р физ.-мат. наук, проф., ректор Московского государственного института радиотехники, электроники и автоматизации (технического университета), зав. каф. "Электроника конденсированных сред"

Станкевич Владимир Георгиевич, д-р физ.-мат. наук, проф., директор подразделения "Курчатовского источника синхронного излучения" ИОЯФ РНЦ "Курчатовский институт, г. Москва

Старостин Анатолий Константинович, д-р техн. наук, проф., директор ФГУП "Научно-исследовательский и экспериментальный институт автомобильной электроники и электрооборудования", г. Москва

Степанов Юрий Иванович, канд. техн. наук, начальник 22 ЦНИИИ МО РФ, г. Мытищи, зав. каф. "Материалы и изделия радиоэлектроники" МИРЭА

Сухопаров Анатолий Иванович, канд. техн. наук, доцент, Председатель Федерального фонда развития электронной техники, г. Москва

Телец Виталий Арсеньевич, д-р техн. наук, с. н. с., начальник центра 22 ЦНИИИ МО РФ, г. Мытищи

Чаплыгин Юрий Александрович, д-р техн. наук, проф., ректор Московского государственного института электронной техники (технического университета), зав. каф. "Микроэлектроника и микросистемная техника", г. Зеленоград

УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В ЖУРНАЛЕ "МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА" В 2003 г.

ЭЛЕМЕНТЫ МСТ И МИКРОСИСТЕМЫ

- Большева О. Л., Смирнов Ю. Г., Коновалова Л. П.** Разработка информационно-справочной системы компонентов на ПАВ. № 10.
- Былинкин С. Ф., Вавилов В. Д., Вавилов И. В., Китаев И. В.** Разработка и исследования микросистемных акселерометров. № 6.
- Векшин М. М., Хотнянская Е. Б., Никитин В. А., Яковенко Н. А.** Интегрально-оптический поляризационный рефрактометр. № 7.
- Вернер В. Д., Пурихванидзе И. А.** Технологическая модульность в микросистемной технике. № 9.
- Деспотули А. Л., Андреева А. В.** Создание новых типов тонкопленочных твердоэлектrolитных суперконденсаторов для микросистемной техники и микро(нано)электроники. Часть I, № 11. Часть II, № 12.
- Еременко А. Н., Горнев Е. С., Зайцев Н. А., Матюшкин И. В., Равилов М. Ф.** Анализ влияния на устойчивость и операционные характеристики микромеханического зеркала параметров его проектирования. № 1.
- Касимов Ф. Д.** Микроэлектронная негатроника — новое направление функциональной электроники. № 4.
- Козин С. А.** Технология МЭМС в разработках интегральных датчиков механических параметров. № 11.
- Королев М. А., Чаплыгин Ю. А., Тихонов Р. Д.** Интегрированные микросистемы — перспективные элементы микросистемной техники. № 7.
- Котов В. Н., Черепяхин И. И.** Интегральный кремниевый микротермоанемометр для измерения расхода жидких и газообразных сред. № 8.
- Красников Г. Я., Еременко А. Н., Зайцев Н. А., Шешин Е. П., Арилин Р. А., Басина В. Н., Матюшкин И. В., Равилов М. Ф., Романов И. М.** Элементная база для схем управления изделиями МСТ. № 2.
- Михайлов П. Г.** Микроэлектронные датчики: вопросы разработки. № 1.
- Михайлов П. Г.** Неразъемные соединения в микромеханических системах. № 2.
- Михайлов П. Г.** Пьезопленочные датчики: состояние и перспективы развития. № 3.
- Мокров Е. А.** Проблемы и перспективы развития датчиковой аппаратуры. № 9.
- Сафронов Л. Н., Ильницкий М. А.** Свойства дефектов в нанокристаллах кремния и свойства нанокристаллов с дефектами. № 9.
- Соколов Л. В., Школьников В. М.** Интегральный кремниевый мультисенсор давления — температуры с оптимизированной трехмерной микромеханической структурой и топологией на базе созданных матричных кристаллов. № 3.

- Шалобаев Е. В.** Микросистемная техника и тенденции развития современной трибологии. № 9.
- Шалобаев Е. В., Старжинский В. Е., Шилько С. А.** Технология изготовления зубчатых колес и передач для микроэлектромеханических систем. Зубчатые микро-механизмы МЭМС: опыт производства и постановка задач на перспективу. № 10.
- Шахрай М. В., Хут К., Квенцер Й., Лизец Т.** Исследование характеристик микроэлектромеханических высокочастотных переключателей. № 4.
- Шашкин В. И., Востоков Н. В., Вопилкин Е. А., Климов А. Ю., Волгунов Д. Г., Рогов В. В., Лазарев С. Г.** О возможных конструкциях датчиков туннельно-эмиссионных акселерометров. № 5.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

- Алтухов В. И., Струков Б. А., Катрышева М. В.** Критическое рассеяние фотонов и особенности теплопроводности сегнетоэлектриков. № 5.
- Батурин А. С., Князев А. И., Никольский К. Н., Чесов Р. Г., Шешин Е. П., Зайцев Н. А., Басина В. Н., Равилов М. Ф.** Методы изготовления автоэмиссионных катодов для использования в системах управления устройствами МСТ. № 12.
- Блонский И. В., Бравина С. Л., Морозовский Н. В., Сальников В. А.** Фотопирозлектрический и фотоакустический эффекты в оксидированном пористом кремнии. № 1.
- Вакс В. Л., Гайкович К. П., Ноздрин Ю. Н., Резник А. Н.** Восстановление подповерхностной диэлектрической структуры по СВЧ ближнепольным измерениям. № 4.
- Васильев Л. С., Муравьев А. Е., Ломаева С. Ф.** Проблема К-состояний и высокотемпературная концентрационная неоднородность фаз. № 4.
- Васильев В. А.** Принципы синергетики и проявление синергетических явлений в структурах ионных полупроводников. № 8.
- Верховская К. А., Виздик Г. М., Кузнецова Н. И.** Сегнетоэлектрические полимерные пленки. № 2.
- Вопилкин Е. А., Востоков Н. В., Парафин А. Е.** Исследование свойств края полосковой структуры из высокотемпературного сверхпроводника. № 4.
- Глушанин С. В., Тополев В. Ю.** Анализ электромеханических свойств 1—2-композигов на основе сегнетопьезокерамики. № 7.
- Лачинов А. Н., Корнилов В. М.** Электронная природа модификации поверхности в системе Si—SiO₂. № 4.
- Михайлов П. Г.** Управление свойствами материалов сенсорных элементов микроэлектронных датчиков. № 5.
- Михайлов П. Г.** Формообразующие процессы создания микромеханических устройств. № 7.
- Никольский К. Н., Батурин А. С., Купряшкин А. С., Чесов Р. Г., Шешин Е. П.** "Эффект кольца" при интенсивной автоэлектронной эмиссии. № 7.
- Павлов С. В.** Влияние граничных условий на поляризационный профиль в тонкой сегнетоэлектрической пленке. № 3.

- Солошенко А. Н., Овчинникова Г. И., Пирогов Ю. А., Новик В. К. Релаксация дефектов в облученном микроволнами монокристалле триглицинульфата. № 6.
- Сресели О. М., Горячев Д. Н., Осипов В. Ю., Беляков Л. В., Вуль С. П., Серенков И. Т., Сахаров В. И., Вуль А. Я. Карбонизированный пористый кремний. № 3.
- Тимошенков С. П., Калугин В. В., Прокопьев Е. П. Исследование технологии очистки поверхности пластин кремния в процессе изготовления структур КНИ и микроэлектронных изделий. № 1.
- Шляев П. А., Павлов Д. А., Хохлов А. Ф., Шенгуров В. Г. Связь фрактальной размерности и свойств поверхности поликристаллического кремния. № 6.

КОНСТРУИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МСТ

- Абрамов И. И., Игнатенко С. А., Новик Е. Г. Моделирование сток-затворных характеристик одноэлектронных транзисторов. № 5.
- Агеев О. А., Светличный А. М., Кочеров А. Н. Оптимизация распределения температуры и термоупругих напряжений в пластине SiC при быстром термическом инфракрасном нагреве. № 7.
- Балабанов Д. Е., Никитов С. А. Определение параметров микромагнитных объектов с применением магнитосиловой микроскопии. № 12.
- Богонин М. Б. Моделирование жидкостного анизотропного травления кремния. № 11.
- Валиев К. А., Кальнов В. А., Кирьянов А. П., Мальцев П. П. Оптическая интерферометрия в интегральной микромеханике. № 9.
- Валиев К. А., Кальнов В. А., Кирьянов А. П., Мальцев П. П. Моделирование подвижных дифракционных решеток для микросистемной техники. № 10.
- Гайкович К. П., Дряхлушин В. Ф., Жилин А. В. Улучшение разрешающей способности СБОМ-изображений на основе учета передаточной функции зонда. № 7.
- Градецкий В. Г., Князьков М. М., Соловцов В. Н. Динамика управляемых движений миниатюрных роботов внутри труб. № 12.
- Дедков Г. В., Кясов А. А. Диссипативные флуктуационные силы и поток тепла между зондом сканирующего зондового микроскопа и поверхностью. № 3.
- Днепровский В. Г., Карапетян Г. Я., Пустовалов Г. А., Лысенко М. В. Исследование зависимости термоЭДС от магнитного поля в полупроводниковом кристалле. № 9.
- Дьяченко В. А., Смирнов А. Б. Расчет и проектирование микроманипуляторов с пьезоприводами. № 3.
- Каляев И. А. Алгоритм целераспределения в "туче" микророботов. № 7.
- Козлов А. В., Ревелева М. А., Тихонов Р. Д. Влияние распределения носителей заряда на относительную чувствительность биполярного двухколлекторного магнитотранзистора. № 10.
- Корнилович А. А. Определение транспортных параметров тонкопленочных и двумерных полупроводниковых систем неразрушающими методами. № 4.

- Новожилов Е. В. О приведении к простейшему виду дифференциально-алгебраических систем для расчета электронных цепей. № 9.
- Панкратов В. М., Джашитов В. Э., Улыбин В. И., Мокров Е. А., Семенов В. А., Тихомиров Д. В. Математические модели функционирования датчика давления для космических летательных аппаратов при нестационарной температуре измеряемой и окружающей сред. № 6.
- Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Гольцев А. В., Афанасьев В. П. Электромеханический подход к оптимизации параметра самополяризации в тонких пленках цирконата-титаната свинца. № 4.
- Резник А. Л., Ефимов В. М. Повышение пространственного разрешения цифровых изображений и сигналов с помощью регулируемого субпиксельного сканирования. № 8.
- Рехвиашвили С. Ш. О силовых взаимодействиях в зондовых микромеханических системах. № 2.
- Слесарев Ю. Н. Модели переключения носителя при термомагнитной записи. № 5.
- Слесарев Ю. Н. Динамическое самосогласованное моделирование термомагнитной записи. № 6.
- Слесарев Ю. Н. Формирование сигнала при магнитооптическом воспроизведении информации. № 10.
- Слесарев Ю. Н. Модели процесса стирания информации при термомагнитной записи. № 11.
- Соболев А. Н. Физические эффекты как основа структурных элементов микросистемотехники. № 11.
- Фомин Л. Ф. Управляемые движения колесных микророботов в трубах с использованием центробежных сил. № 11.
- Шилько С. В., Старжинский В. Е., Бабин А. П., Зернин М. В., Шалобаев Е. В. Особенности расчета сопряжений компонентов МЭМС. № 6.

ПРИМЕНЕНИЕ МСТ

- Бердников В. И. К вопросу создания миниатюрных беспилотных летательных аппаратов машущекрылового типа. № 11.
- Лопота В. А., Юревич Е. И. Мехатроника — основа интеллектуальной техники будущего. № 1.
- Поспелов В. И., Войнов В. В. Перспективы применения микроробототехнических систем. № 5.
- Степанов Ю. И. Применение технологий МЭМС и МСТ в автомобильной технике. № 12.
- Стреж С. В., Трошин Е. В. Создание космических систем на базе микроаппаратов. № 11.
- Фомин Л. Ф. Моделирование плавания микророботов. № 5.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА

- Адамацкий А., де Лэйси Костелло Б., Мелхиш К., Ратклив Н., Вессницер Я., Рамбиди Н. Г. Управление автономными мобильными роботами на основе химических сред типа Белоусова — Жаботинского. № 7.

- Галлямов М. О., Яминский И. В., Хохлов А. Р., Винокур Р. А., Никитин Л. Н., Саид-Галиев Э. Е., Шаумбург К. Осаждение полимерных молекул и тонких полимерных пленок из сверхкритической двуокиси углерода. Часть I, № 1. Часть II, № 2.
- Зайчук Р., Салливан Г. Р. Индивидуальный мониторинг содвата, микроинструмент и телемедицина: состояние и перспективы. № 8.
- Кульчин Ю. Н., Денисов И. В., Кириченко О. В., Денисова Е. В., Седов В. А., Дроздов Р. С. Макет оптоэлектронной нейроподобной измерительной системы. № 10.
- Летута С. Н., Лантух Ю. Д., Пашкевич С. Н., Алиджанов Э. К. Фотосенсибилизированные реакции в окращенных растворах нуклеиновых кислот. № 8.
- Усанов Д. А., Скрипаль А. В. Определение характеристик вибраций микрообъектов с помощью лазерного излучения. № 7.
- Усанов Д. А., Скрипаль А. В. Диагностика нановибраций и микроперемещений элементов микросистемной техники и биообъектов. № 10.

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

- Алферов Ж. И., Асеев А. Л., Гапонов С. В., Копьев П. С., Панов В. И., Полторацкий Э. А., Сибельдин Н. Н., Суриц Р. А. Наноматериалы и нанотехнологии. № 8.
- Атласов К. А., Вейко В. П., Калачев А. И., Капорский Л. Н. Лазерная технология формирования ближнепольных оптических зондов. № 9.
- Балан Н. Н. Голографическая микрометрия подвижных элементов MEMS-структур. № 12.
- Биленко Д. И., Плякин М. Е., Терин Д. В., Хохлова Л. В. Микро- и наноэлектромеханические аналоги структур с фазовыми переходами. № 4.
- Блонский И. В., Бродин М. С., Вахнин А. Ю., Жугаевич А. Я., Кадан В. Н., Кадашук А. К., Пикус Ю. Г. Фактор структурной неоднородности кремниевых нанокристаллитов в их люминесцентных свойствах. № 2.
- Булатов А. Н., Неволин В. К. Анодное окисление тонких пленок алюминия в атомно-силовом микроскопе. № 11.
- Востоков Н. В., Гапонов С. В., Грибков Б. А., Мастеров Д. В., Миронов В. Л. Сравнительные АСМ-СТМ исследования морфологии YBaCuO пленок различного катионного состава. № 2.
- Галкин Н. Г., Конченко А. В., Полярный В. О., Доценко С. А., Маслов А. М., Галкин К. Н., Захарова Е. С., Таланов А. О. Оптические и фотоэлектрические свойства наноструктур с захороненными кластерами из полупроводниковых силицидов на кремнии в видимом и ближнем ИК диапазонах. № 2.
- Ершов Б. Г. Формирование наночастиц металлов в водных растворах: атомы и кластеры, быстропротекающие реакции нуклеации. № 12.
- Корнилов В. М., Лачинов А. Н. Модификация поверхности системы Si—SiO₂—полимер с помощью сканирующего туннельного микроскопа. № 3.
- Лазарук С. К., Лешок А. А., Борисенко В. Е. Электролюминесцентные структуры на основе кремниевых наночастиц, встроенных в анодный оксид алюминия. № 3.
- Ландышев А. В., Битюцкая Л. В., Козаков А. Т. Исследование поверхности сплава (Bi, Sb)₂Te₃ электроннозондовыми методами. № 7.
- Лапшин Д. А., Летохов В. С., Шубейта Г. Т., Секацкий С. К., Дитлер Дж. Прямое измерение абсолютного значения силы взаимодействия между поверхностью и оптоволоконным зондом сканирующего микроскопа ближнего поля. № 5.
- Левичев В. В., Максимов Г. А., Мишкин В. П., Филатов Д. О. Сопоставление топографии излучающей поверхности полупроводникового лазера и пространственной структуры его излучения в ближнем поле. № 10.
- Нохрин А. В., Макаров И. М. Особенности методики исследования зеренной структуры нано- и микрокристаллических металлов методом атомно-силовой микроскопии. № 3.
- Обухов И. А. О возможности применения СТМ—АСМ литографии для создания новых типов квантовых приборов. № 6.
- Панфилов Ю. В., Самойлович М. И., Слободчикова И. В. Перспективы получения фотонных кристаллов методом нанесения тонких пленок в вакууме на подложках из синтетического опала. № 4.
- Перминов С. В., Драчев В. П., Халиуллин Э. Н., Кучьянов А. С., Раутиан С. Г., Сафонов В. П., Армстронг Р. Л. Усиленные поляризационные оптические нелинейности в неупорядоченных наноструктурах серебра. № 1.
- Принц В. Я., Селезнев В. А., Чеховский А. В. Самоформирующиеся полупроводниковые микро- и нанотрубки. № 6.
- Путилов А. В. О развитии работ в России в области наноматериалов и нанотехнологий. № 9.
- Путилов А. В. О концепции инновационного развития результатов работ в области наноматериалов и нанотехнологий. № 10.
- Смирнов В. В., Воробьев О. А., Митюрёва А. А., Приматина Т. Е. Атомная голография с фокусировкой источника на атомной линзе. № 10.
- Чесов Р. Г., Никольский К. Н., Батурич А. С., Бормашов В. С., Князев А. И., Шешин Е. П. Срок службы автокатодов на основе углеродных нанотрубок. № 5.
- Страницка РФФИ. № 1, 2, 9, 10, 11, 12.

CONTENTS

- Despotuli A. L., Andreeva A. V.** *Creation of New Types of Thin-Film Solid Electrolyte Supercapacitors for Microsystems Technology and Micro (Nano) Electronics* 2

For thin-film supercapacitors the critical consideration of modern state of developments is made.

With the aim of creation of supercapacitors suited for MST, micro and nanoelectronics the conception of the perfect (coherent) electrode/solid electrolyte interfaces is proposed. Thin-film capacitive heterostructures of different types are developed and investigated.

- Gradetsky V. G., Knyazkov M. M., Solovtsov V. N.** *Control Motion Dynamics of Inside Tubes Miniature Robots* 7

The methods of the control motion forming inside of the small diameter tubes are presented. The base of the methods includes optimization of parameters of electromagnetic minirobot's drives and the forming of the necessary currents in the control coils. Experimental study permitted to determine such parameters of the input signals as frequency, amplitudes, impulses times and pauses between the impulses.

- Balabanov D. E., Nikitov S. A.** *Determination of the Micromagnetic Objects Parameters Using Magnetic Force Microscopy* 15

The new mechanism influencing on image formation in magnetic force microscopy (MFM) is proposed. This mechanism takes into account the nonlinear components of the elasticity constant of the cantilever material. The method for determination of the magnetic parameters of the medium based on the results of the measurements and considering various mechanisms influencing image formation.

- Baturin A. S., Knyazev A. I., Nikolsky K. N., Chesov R. G., Sheshin E. P., Zaitsev N. A., Basina V. N., Ravilov M. F.** *The Methods for Manufacturing Autoemission Cathodes to be Used in MEMS Device Control Systems* 21

The article proposes an approach based on which it is possible to combine the microfabrication technology and vacuum electronics

technology for making more reliable MEMS device control systems. The approach consists in parallel manufacturing of a MEMS device and a control circuit on one chip using the surface micromachining technology. In this approach the control circuit is based on autoemission cells. The main difficulty in such an approach is the manufacturing process for an efficient cathode ensuring steady autoemission under low field strengths. The use of carbon fibers as a cathode material enables to solve such a problem.

- Stepanov Yu. I.** *Application MEMS/MST Technologies for Automobile Techniques* 23

Brief review on MEMS/MST devices and technologies application for automobile techniques during the past 5 years is introduced.

- Balan N. N.** *Holographic Micrometry for MEMS-Structures* 28

The application of holographic interferometry for diffusely reflecting MEMS-structures displacements and deformations measuring is described. The equation for definition of Young modulus from value of test-object flexure is presented. The experimental setup is described and results of test experiments are presented.

- Ershov B. G.** *Formation of Nanoparticles in Aqueous Solutions: Atoms, Clusters, Fast Processes of Metal Nucleation* 31

Atoms and metal ions in unusual valence states are formed as intermediate products of oneelectron reduction of metal ions in aqueous solutions. Short-lived homonuclear and heteronuclear positively charged and neutral clusters appear on early stages of the aggregation of metal atoms and ions in abnormal valence states. The nature and the role of clusters in a chemical reduction of metal ions in aqueous solutions were discussed. The mechanism of the metal nucleation includes the formation of atoms and metal ions in unusual valence states and illustrates the sequence and diversity of small clusters preceding the evolution of the metal phase (nanoparticles).

Подписку за рубежом принимают:

For foreign subscribers:
ЗАО МК-Периодика. E-mail: info@periodicals.ru;

Editor-in-Chief Ph. D. Petr P. Maltsev
Index 79493.

Address is: 4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia. Tel./Fax: (7 095) 269-5510.