

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 10 ✧ 2006

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве
Отделения информационных технологий и вычислительных систем
Российской Академии наук

Издается с 1999 г.

Главный редактор

Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В.

Редакционный совет:

Аристов В. В.
Асеев А. Л.
Гапонов С. В.
Каляев И. А.
Климов Д. М.
Ковальчук М. В.
Лифшиц В. Г.
Мокеров В. Г.
Никитов С. А.
Сигов А. С.
Чаплыгин Ю. А.
Шевченко В. Я.

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И.
Антонов Б. И.
Астахов М. В.
Быков В. А.
Волчихин В. И.
Гоев А. И.
Горнев Е. С.
Градецкий В. Г.
Гурович Б. А.
Журавлев П. В.
Захаревич В. Г.
Кальнов В. А.
Карякин А. А.
Квардаков В. В.
Кузин А. Ю.
Мокров Е. А.
Норенков И. П.
Панич А. Е.
Панфилов Ю. В.
Петросянц К. О.
Петрунин В. Ф.
Путилов А. В.
Пятышев Е. Н.
Сауров А. Н.
Сухопаров А. И.
Телец В. А.
Тодуа П. А.

Отв. секретарь

Лысенко А. В.

Редакция:

Безменова М. Ю.
Григорин-Рябова Е. В.
Чугунова А. В.

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Вернер В. Д., Мальцев П. П. Возможности и ограничения перехода от микросистемной техники к наносистемной технике 2

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Рабданов М. Х., Шалдин Ю. В., Буш А. А., Петрашко А. Сегнетоэлектрики $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ ($x = 0, 0,30; 0,42$): особенности атомной структуры . . . 6

Самойлович М. И., Цветков М. Ю. Редкоземельные опаловые нанокompозиты для нанофотоники. 8

Бутыльская М. В. Радиационно-индуцированное газовое скалывание кремния в технологии изготовления структур типа "кремний-на-изоляторе" 14

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Акулова Г. В., Атепалихин В. В., Горячев А. В., Кузнецов С. Н., Попков А. Ф., Шокин А. Н. Управление изгибом консоли многозондового кантилевера методом токового разогрева 17

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Левинский Ю. В., Зайцев А. Б. Получение нанопористых ниобиевых анодов электролитических конденсаторов 23

Акопян В. А., Панич А. Е., Соловьев А. Н., Лесных Е. С., Шевцов С. Н. Некоторые физико-механические проблемы пьезоэлектрических актюаторов и области их применения 35

Волков Е. В., Старков В. В., Добровольский Ю. А., Гаврилин Е. Ю. Водородно-воздушный топливный элемент на основе макропористого кремния 40

СПРАВОЧНЫЕ СТРАНИЦЫ

Яшин К. Д., Лацапнёв Е. В. Англо-русский терминологический справочник по микро- и наносистемной технике 47

СТРАНИЧКА РФФИ 51

НОВОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ 53

Contents 56

Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России

Аннотации статей журнала на русском и английском языках и требования к оформлению статей доступны на сайте журнала: <http://www.microsystems.ru>. E-mail: nmst@zknet.ru

ПОДПИСКА:

- по каталогу Роспечати (индекс 79493);
- по каталогу "Пресса России" (индекс 27849)
- в редакции журнала (тел./факс: 269-55-10)

УДК 621.3.049.77

В. Д. Вернер, д-р физ.-мат. наук, проф.,
НПК ТЦ МИЭТ,
П. П. Мальцев, д-р техн. наук, проф.,
МИРЭА

ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ ПЕРЕХОДА ОТ МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ К НАНОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКЕ

На основе анализа тенденций применения нанотехнологии в микроэлектронике и при переходе к наноэлектронике рассмотрены возможные пути дальнейшей миниатюризации микросистем. Она может быть ограничена нецелесообразностью уменьшения размеров для микросистем интерфейса "человек—машина" или трудностями совмещения технологий изготовления отдельных компонентов микросистемы. Наиболее вероятным для ближайшего времени будет использование наноразмерных чувствительных элементов в интегральных датчиках и микросистемах.

Проблема миниатюризации как последовательного процесса уменьшения геометрических размеров объектов имеет многовековую историю. Уменьшенные копии различных изделий долгое время были предметами, демонстрирующими мастерство умельцев (знаменитая подкованная блоха). Научно-техническое значение миниатюризации получила после объединения этого понятия с понятием системности. Уменьшение геометрических размеров элементов систем оказалось одним из мощных факторов изменений характеристик систем.

Самым впечатляющим примером может служить микроэлектроника (МЭ). Уменьшенный до микрометровых размеров транзистор, помещенный с помощью процессов литографии в единую твердотельную подложку и соединенный с помощью других процессов микрообработки в систему — интегральную микросхему (ИС), стал основой прогресса современной техники. Развитые в микроэлектронике технологии микрообработки стали основой развития нового научно-технического направления — микросистемной техники (МСТ). В МСТ процесс синергетического слияния миниатюризации и системности получил свое дальнейшее развитие, так как в микросистеме (МС) объединяются не только электрические компоненты, как в ИС, но и другие компоненты, функционирующие на основе других физических, а также химических и биологических явлений. Поэтому движущей силой развития МСТ стала междисциплинарность. Но еще в большей степени она проявилась после фор-

мирования самостоятельного научно-технического направления — нанотехнологии.

Формально нанотехнология — это область миниатюризации с линейными размерами объектов менее 100 нм. Однако понятие нанотехнология (НТ) связывается прежде всего не с размерами, а с новыми качествами объектов НТ, которые должны оказать существенное влияние на темпы развития цивилизации в целом.

В связи с этим следует рассматривать процесс миниатюризации во всем многообразии ее проявлений, например, в форме набора шкал:

- шкала размеров;
- шкала технологий;
- шкала эффектов.

Последнюю можно детализировать: научно-технические эффекты, экономические эффекты, социальные эффекты и т. д. На самом деле критическим параметром является экономическая целесообразность развития миниатюризации в том или ином направлении, т. е. ее влияние на уже сложившиеся секторы рынка: продукты жизнедеятельности, охрана здоровья, коммуникации, транспорт, быт, образование и т. д. Обобщающим критерием чаще всего выступает "цена—единичная функция". При массовом производстве она должна минимизироваться при каждом шаге к уменьшению размеров. Для специального применения изделия этот критерий не играет существенной роли. Например, массогабаритные характеристики весьма существенны для космического устройства и гораздо меньше для автомобиля. В то же время для "носимой" бытовой техники существенны как массогабаритные характеристики, так и цена функции.

В связи с этим при исследованиях и разработке технологических методов создания компонентов МСТ с субмикрометровыми размерами и переходе к нанометровым размерам следует определить область применения МС с такими компонентами.

Имеется обширная литература по нанотехнологиям и приборам, изготовленным с их помощью. В качестве примера можно сослаться на статью, опубликованную в журнале "Нано- и микросистемная техника" группой ведущих специалистов России во главе с нобелевским лауреатом Ж. И. Алферовым [1]. Практическое использование (в том числе с коммерческим эффектом) уже получили ультрадисперсионные материалы, компоненты на их основе и многослойные структуры с нанометровыми толщинами слоев (например, гетероструктуры). На стадии освоения находятся различные структуры на базе квантовых точек и квантовых проводов. Особый интерес вызывает применение таких структур (или материалов), как нанотрубки и нанопроволоки или отдельные молекулы. Стремясь получить

некую "критическую массу" информации о прогрессе в области нанoeлектроники и нанодатчиков, мы использовали прежде всего реферативную публикацию. В качестве таковой были использованы выпуски информационного бюллетеня ПерсТ [2] и раздел "Новости нанотехнологий" журнала "Нано- и микросистемная техника" с дополнением их интернет-сообщениями по указанной тематике. В микроэлектромеханических (МЭМС) или нанoeлектромеханических (НЭМС) системах всегда присутствуют компоненты обработки сигнала. Поэтому всегда будет актуальным вопрос совместимости технологий изготовления отдельных компонентов МЭМС/НЭМС (как это в настоящее время обсуждается, например, для КМОП-процессов в МСТ).

В технологических процессах микрообработки структур МЭ и МСТ применяются принципы обработки "сверху—вниз" и "снизу—вверх" [3]. Считают, что в нанотехнологии должны преобладать последние с решающей ролью процессов самоорганизации, как это происходит в живой природе. Поэтому вызывают интерес предложения по созданию технических структур с помощью органических сред. В этом случае возникает и еще одно преимущество — исключение высокотемпературных процессов формирования структур. Достаточно большое число научных коллективов работает в этом направлении. Например, в РХТУ им. Д. И. Менделеева разработаны самоорганизующиеся биоинструированные полимеры для получения оптических наносенсоров [4].

Возможность получать полимеры с различными электрическими свойствами (проводники, полупроводники, диэлектрики) привела к появлению нового направления в электронике — политроники [5]. В частности, возможно получение интегральных датчиков, т. е. датчиков, содержащих не только чувствительный элемент, но и компоненты обработки сигнала [6]. В Израиле разработаны самоорганизующиеся органические полупроводники, названные "электронными пептидами". Считают, что на их основе могут быть получены новые типы датчиков [7].

В США разработана технология модификации живых микроорганизмов, способных производить белки со свойствами, позволяющими применять их в технологии МЭ. В значительной мере научные достижения получают общественное признание после присуждения какой-либо известной премии одному из исследователей в данном направлении. Такую роль сыграла премия за 2004 год МакАртура (MacArthur Fellow) профессору Массачусетского технологического института (MIT) Анжеле Белчер (Angela Belcher) [8]. В качестве примера направленности работ можно привести ее статью [9]. Генная инженерия позволяет управлять процессами переноса молекул неорганических веществ органическими молекулами и формирования приборной структуры. Таким образом, был осуществлен эволюционный отбор пептидов для создания гибридных биологических и неорганических материа-

лов, что позволило говорить о вирусах как о "наносинтезаторах". Аналогичным образом могут быть синтезированы магнитные наночастицы [10]. Перспективность нового направления в определенной мере подтверждается участием в работах ведущих электронных компаний мира и поддержкой правительственных организаций (в США, например, военным ведомством и ЦРУ [11, 12]). Следует отметить, что вирусы могут использоваться не только как "синтезаторы" наноструктур, но и просто как хорошая основа унификации размеров нанотрубок, недостижимой для обычных неорганических технологий [13]. Следует отметить, что "мокрые" технологии формирования монослоев и наноструктур возможны не только с помощью пока еще экзотических для электроники биорастворов, но и для более традиционных электрохимических технологий [14].

Принципиальная совместимость технологии изготовления различных компонентов будущих НЭМС/МЭМС с помощью биотехнологий в принципе не вызывает сомнений, так как природа "изготавливает" значительно более сложные системы. Однако ясно, что потребуется время и это не ближайший шаг миниатюризации. Известно, что МСТ своему появлению в значительной мере обязана МЭ. Поэтому эволюция миниатюризации в МЭ может быть сценарием и для МСТ. Как известно, в течение 40 лет МЭ, а в последнее время и КПОМ-технология, развивались в соответствии с законом Мура. По мнению Г. Мура [15], нанотехнология в ближайшем будущем не может заменить кремниевую технологию, в которую вложены сотни миллиардов долларов. Он считает, что кремний может использоваться в новых областях, включая биоэлектронику, МЭМС для вычислительной техники, датчики для транспорта, микрофлюидики для лабораторий на кристалле. Действительно, кремний — бисовместимый материал [16], и, как показал Р. Волков из Канадского национального института нанотехнологий, одиночный заряженный атом на поверхности кремния может управлять проводимостью контактирующей с ней молекулы [17] (молекулярный ключ) [18]. Органическая молекула может быть соединена и с углеродными нанотрубками (УНТ). Так, сотрудники Колумбийского университета впервые создали "гибридный УНТ—молекулярный транзистор" [19]. Меняя природу органической молекулы, можно получить чувствительные к разным веществам химические нанодатчики.

Микросистемные технологии используются для создания различных структур напоминающих устройств (ЗУ) [20], включая ЗУ на механических ключах [21—23]. Вообще упругие механические элементы МЭМС/НЭМС часто демонстрируют удивительные свойства. Например, была разработана технология получения кремниевых наностержней в виде колоска [24]. Эта структура показала удивительные свойства: при возбуждении высокочастотных колебаний отдельных элементов (смещение на уровне 1 фм) весь стержень начинал

колебаться с той же частотой, но с амплитудой, на два порядка выше. При этом наблюдался эффект квантования. Колебания возбуждались только при определенных частотах. При частоте 1,49 ГГц получено рекордное по скорости перемещение механического тела. Помимо использования такого объекта в устройствах телекоммуникации разработчики [24] считают возможным его применение в квантовых компьютерах (механический кубит). Не столь экзотическое использование кремния для квантового компьютера с кубитами на квантовых точках предложено в работе [25]. В последнее время достигнут определенный прогресс в создании отдельных наноключей и нанотранзисторов с использованием нанотрубок линейной или расщепленной (Y-форма) геометрии. Разработаны методы фиксации (прикрепления) на кремниевую подложку нанотрубок, осажденных из раствора.

Одно из возражений Мура по использованию НТ в электронике базировалось на сомнениях в возможности соединения миллиардов нанотранзисторов ИС [15]. Но, во-первых, появились работы по направленному росту нанотрубок между двумя точками контакта [26–28], во-вторых, сформулированы предложения по использованию регулярных сеток нанотрубок (нанопроводов), которые не требуют формирования контактов для создания структур [29]. В одном случае используется простое пересечение системы параллельных полос для создания ЗУ [30]. Состояние "0" или "1" записывается в пересечение нанополос. В другом случае также первоначально создается регулярная сетка соединений. Затем специальной обработкой изменяется электронная природа участков сетки и формируются области проводников, транзисторов и т. п. [31]. Высокая тепло- и электропроводимость УНТ, возможно, станет причиной первого широкого использования УНТ в ИС [32]. Одним из пока еще не решенных вопросов является надежность и живучесть гетерогенных систем, собранных на базе нанотрубок наноструктур. Сами по себе нанотрубки из-за их структуры могут быть достаточно устойчивыми, но их модифицированные участки и контакты с другими нанообъектами могут быть не стабильными. Тем более, что процесс улучшения характеристик нанотранзисторов на УНТ требует существенного усложнения их конструкций [33].

Суммируя вышесказанное, можно предположить, что переход от классических кремниевых КМОП к наноструктурам будет происходить эволюционно. Первоначально будут заменяться конструкции и материалы КМОП-структуры, т. е. будут создаваться не традиционные КМОП-структуры: напряженный кремний, многослойные и 3D-конструкции, новые материалы проводящих элементов (от поликремния к Si и УНТ), диэлектриков (замена оксида кремния на другие неорганические и органические диэлектрики). В качестве активной ячейки кремний может быть заменен на Si—Ge или другие материалы. Последний процесс особенно быстро развивается для ИС ЗУ. Появились в коммерческой продаже ИС ЗУ с использова-

нием различных магнитных явлений, фазового перехода и т. д. внутри кремниевого чипа. Аналогичным образом будут включаться в кремниевый чип фрагменты, изготовленные по различным вариантам НТ. Вероятно, опыт МЭ должен быть воспринят в МСТ при развитии процессов дальнейшей миниатюризации. Следует отметить, что технологии МСТ, в свою очередь, оказывают влияние на развитие МЭ. Уже говорилось о ЗУ на МЭМС/НЭМС-ключах, впечатляющим примером служит также метод нанопринтинга как частичной замены классической фотолитографии [34].

Остановимся еще на одной проблеме миниатюризации МСТ. МСТ часто выступает в качестве мостика между наномиром и макросредой, в том числе человеком. Это ставит определенные рамки целесообразной миниатюризации. Например, распознавание с помощью отпечатка пальца ограничивает снизу размер контактной поверхности. Можно сделать наноакселерометр, но если его помещать в автомобиль, то, скорее всего, он будет находиться в корпусе сантиметровых размеров. В химических и биологических датчиках нет смысла иметь размеры, меньшие размеры группы молекул [35]. Вместе с тем, часть МС, обращенная к наномиру, должна иметь соответствующие размеры (например, игла кантилевера атомно-силового микроскопа [36], нанопинцет). Хотя и здесь возможно воздействие не на единичный объект, а на их группу, и размеры могут быть увеличены. Например, фирма Toshiba [37] изготовила МЭМС-устройство для введения частиц в клетку в виде матрицы из 130×130 элементов размером 20×20 мкм на кристалле 4×4 мм. Ограничения миниатюризации изделий МСТ могут быть связаны с условиями эксплуатации (ускорением, температурой, влажностью, электромагнитным излучением и т. п.) или технологии (достижимые размеры, явления залипания, внутренние напряжения и т. д.). Наконец, учитывая состав МСТ, может быть бессмысленным уменьшение размеров одних компонентов, если нельзя уменьшить размеры других. Например, в автономных МС критическими могут быть размеры источника питания.

В настоящее время имеется достаточно обширная литература по использованию НТ в МСТ, прежде всего для датчиков. Предлагаются различные варианты использования в их конструкции новых наноматериалов и нанообъектов, например нанотрубок. Это различные химические, биологические датчики, датчики температуры, влажности, излучения. Все они не имеют подвижных компонентов. Вместе с тем, известно достаточно большое число предложений по наноактюаторам (наномоторы, нанопинцеты, наноключи). При этом особое значение имеет не простое уменьшение размеров микроактюатора-аналога, а новые принципы их конструирования. Например, японскими учеными предложен ключ, в котором контакт создается не за счет движения электрода, а за счет образования и ликвидации мостиков из атомов серебра [38].

Таким образом, в принципе возможно создание НЭМС со всеми его классическими составляющи-

ми: чувствительным элементом, устройством обработки сигнала, актюатором.

Вопрос заключается в совместимости технологий изготовления этих компонентов и целесообразности (в том числе экономической) их разработки. Опыт "старшей сестры" — микроэлектроники — очевидно, будет решающим по определению путей миниатюризации МСТ до НСТ. Тем более, что в процессы перехода от МЭ к НЭ вкладываются существенно большие средства. Для понимания задач последовательной миниатюризации в МСТ следует вновь обратиться к многообразию определений МСТ [39]. Их противоречивость привела к тому, что DARPA (США) определила микросистему как комплексную систему в масштабе кристалла или корпуса, интегрирующую три коренные приборные технологии: микроэлектронику, фотонику и МЭМС [40]. В 7-й Рамочной европейской программе эта идея получила поддержку в форме введения нового термина "умные интегрированные системы" (Smart Integrated Systems) при включении в них на уровне компонентов нанoeлектроники, фотоники, МЭМС и биомикрофлюидики [41]. Таким образом, задача миниатюризации МСТ становится многоплановой и должна решаться для каждой из составляющих интегрированных систем. Сама интеграция должна осуществляться за счет совместимости технологий изготовления отдельных компонентов.

Таким образом, дальнейшая миниатюризация МСТ должна учитывать:

- область применения МСТ. Последовательная миниатюризация, скорее всего, вероятна для специальной или носимой техники. Возможно, она будет существенна для медицинских систем анализа и коррекции состояния человека, а также протезирования (например, зрения, слуха);
- опыт миниатюризации в МЭ, так как МС всегда включает элементы ИС;
- целесообразность миниатюризации отдельных компонентов, если она не связана с миниатюризацией МС в целом;
- при наличии компонентов, миниатюризация которых позволяет повысить эффективность применения МС, возможность их создания за счет технологий, совместимых с технологией изготовления других компонентов.

Список литературы

1. Алферов Ж. И., Копьев П. С., Суриц Р. А., Асеев А. Л., Гапонов С. В., Панов В. И., Полторацкий Э. А., Сибельдин Н. Н. Наноматериалы и нанотехнологии // Микросистемная техника. 2003. № 8. С. 3—13.
2. ПерсТ-перспективные технологии. <http://perst.issph.ru>
3. Вернер В. Д., Мальцев П. П., Сауров А. Н., Чаплыгин Ю. А. Технология миниатюризации "сверху—вниз" // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 1. С. 5—9.
4. Самоорганизующиеся биоинспирированные полимеры для получения оптических наносенсоров // [http://www.nanonewsnet.ru/index.php?module=pagesetter&func=printpub&tid=9\(g\)/pig=14](http://www.nanonewsnet.ru/index.php?module=pagesetter&func=printpub&tid=9(g)/pig=14)
5. Polymer electronics yet to realize promise // [http://www.global-electronics.net/index.php?view=print&id=23265\(g\),CMEntries_ID](http://www.global-electronics.net/index.php?view=print&id=23265(g),CMEntries_ID)
6. Bock K. Organic Electronics-Towards Cost-Efficient Heterointegration Platform for Multi-Functional Systems? // IEEE Poltron 2005 Conference. 2005. P. 1—5.

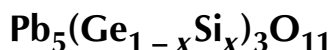
7. Self-assembling organic semiconductors reported // http://www.eetasia.com/ARTP_8800366429_480700.480200.htm
8. MIT researcher Angela Belcher named 2004 MacArthur Fellow // http://www.smalltimes.com/print_doc.ctm?doc_id=8334
9. Belcher M. Selection of peptides with semiconductor binding specificity for directed nanoparticle assembly // Natur 2000. 405. P. 665—668.
10. Center for Organized Matter Chemistry // <http://www.chni.bris.ac.uk/morg/mann/comcl.html>
11. В какие технологии вкладывают инвесторы // http://www.dn.kiev.ua/business/world/zru_0202html
12. Army Research Office Awards up to \$50M To UCSB-Led Partnership to Establish Institute for Collaborative Biotechnologies // <http://www.engineering.ucsb.edu/Announce/icb.html>
13. Вирусы служат нанотехнологии. ПерсТ. 2005. Т. 12. Вып. 22. С. 2.
14. Гаврилов С. А., Белов А. Н., Жезникова А. В., Вишник Е. В., Кравченко А. Д. Электронимические процессы формирования твердотельных наноструктур // Изв. вузов. Сер. "Электроника". 2005. № 4—5. С. 94—97.
15. Nano Won't KO Silicon, Says Moore // <http://www.reed-electronics.com/electronicnews/index.asp?layout=articlePrint&article>
16. Fromherz P. / A Matter of Nerves. Recipient of the Philip Morris Award develops interface between nerve cells and silicon chips // Electronic magazine 2004 November. P. 60—64.
17. Транзистор из одной молекулы // <http://www.ixbt.com/news/hard/archive.shtml?20050603> (см. также Natur. 2005. 435. P. 658)
18. Нанoeлектронный прибор на основе одной органической молекулы // <http://www.nanonewsnet.ru/index.php?module=pagesetter&func=printpub&tid=48@pi>
19. <http://www.ixbt.com/news/hard/archive.shtml?2006/0122>
20. Memory applications seen driving nanotechnology's growth // http://www.global-electronics.net/index.php?view=print&id=23262@CMEEentries_ID
21. Uysal M., Merchant A., Alvarez G. A. Using MEMS-based storage in disk arrays // Appears in Proc. of the 2nd USENIX Conf. on File and Storage Technologies. San Francisco, CA, March 2003.
22. Fast, robust and a blast from the past, mechanical memory switch outstrips chip technology // http://eureckalart.org/pub_releases/2004-09/bu-fra093004.php
23. Nanomech — Cavendish Kinetics // <http://www.ixbt.com/news/hard/archive.shtml?20050622>
24. World's Fastest Oscillating Nanomachine Holds Promise For Telecommunications, Quantum Computing // <http://www.sciencedaily.com/print.php?url=releases/2005/02/050212195221.html>
25. Hitachi claims Cambridge qubit silicon success // http://eetasia.com/ARTP_8800375918_480200.HTM
26. Researchers grow self-aligned nanotubes // http://www.eetasia.com/article_content.php3?article_id=8800364841
27. Nanowires corralled for interconnect tasks // http://eetasia.com/ARTP_8800364302_499495.HTM
28. Нанопровода для нанoeлектроники // ПерсТ. 2004. Т. 11. Вып. 14. С. 2.
29. Сети однослойных нанотрубок. ПерсТ. 2005. Т. 12. Вып. 14. С. 5.
30. HP uses coding theory to make nanochips // http://eetasia.com/ARTP_8800368920_480200.HTM
31. Разноцветная нанопроволочная нанофотоника. ПерсТ. 2005. Т. 12. Вып. 15/16. С. 3—5.
32. Гигабиты из нанотрубок. ПерсТ. 2005. Т. 12. Вып. 6. С. 3.
33. Lin Yu-Ming, Appenzeller J., Knoch J., Avouris P. High Performance Carbon Nanotube Field-Effect Transistor with Tunable Polarities // IEEE Trans. on Nanotechnology. 2005. Vol. 4. P. 4819—489.
34. Nanoimprint lito makes its mark at SPIE // http://eetasia.com/ARTP_8800364304_590626
35. Madou M. I. Fundamentals of micro fabrication // CRC-PRESS. 2002.
36. Sematech, Xidex use carbon nanotubes for AFM // http://www.global-electronics.net/id/23265/CMEntries_ID/77960#77960
37. Toshiba Develops MEMS-based Cell Manipulation Method // http://www.iapancorp.net/Article.Asp?Art_ID=11476
38. Атомные переключатели для нанoeлектроники. ПерсТ. 2005. Т. 12. Вып. 3. С. 1—3.
39. Beernaert D., Ibanez F. J., VanCacnegem G. Microsystems and Micro- Nano-Technology. "A Decade of European Progress and Future Outlook" // MSTnews. 2005. N 6. P. 34—37.
40. Вернер В. Д., Пурцхванидзе И. А. Микросистемы: проблемы и решения // Микросистемная техника. 2002. № 10. С. 13—18.
41. Вернер В. Д., Мальцев П. П., Сауров А. Н., Чаплыгин Ю. А. Синергетика миниатюризации: микроэлектроника, микросистемная техника, нанoeлектроника // Микросистемная техника. 2004. № 7. С. 23—29.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

УДК 548.736

М. Х. Рабаданов, д-р физ.-мат. наук, доц.,
Ю. В. Шалдин, канд. физ.-мат. наук,
Институт кристаллографии РАН,
А. А. Буш, канд. физ.-мат. наук,
МИРЭА,
А. Петрашко, проф.,
ИНТиСИ, Вроцлав, Польша
e-mail: rab_mur@ns.crys.ras.ru

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ



($x = 0,0; 0,30; 0,42$): ОСОБЕННОСТИ
АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ

Методом рентгеноструктурного анализа изучены особенности атомной структуры монокристаллов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ ($x = 0,0; 0,30; 0,42$) при температурах 150 и 295 К. Показано, что структура всех трех кристаллов при 150 К отвечает пространственной группе P3. Получено, что изоморфное замещение Ge на Si в твердых растворах происходит не статистически: позиции Ge, отвечающие одиночным тетраэдрам GeO_4 , больше заселены Si, чем позиции Ge, отвечающие двойным тетраэдрам Ge_2O_7 .

Введение

Монокристаллы германата свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и твердых растворов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ проявляют сегнетоэлектрические свойства, причем точка Кюри понижается от 450 до 220 К при увеличении содержания кремния до ~0,70 [1, 2]. В твердых растворах $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ помимо выраженных максимумов диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в точке Кюри выявлены также аномальные их изменения в виде слабо выраженных максимумов диэлектрической проницаемости при ~240 К и диэлектрических потерь при ~230 К [3]. Причина возникновения этих аномалий не выяснена. В данной статье представлены результаты рентгеноструктурных исследований монокристаллов твердых растворов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ ($x = 0,0; 0,30; 0,42$) при температурах выше (295 К) и ниже (150 К) этих аномалий, уточнены различные модели атомной структуры этих монокристаллов. Атомная структура монокристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ родственна структурам апатита и насонита (рис. 1.) Если в структуре апатита имеются только одиночные тетраэдры GeO_4 , а в структуре насонита только двойные тетраэдры Ge_2O_7 , то в структуре $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ реализованы и одиночные, и двойные тетраэдры. В работе также пред-

принята попытка изучения распределения примесных атомов кремния по одинарным GeO_4 и двойным Ge_2O_7 тетраэдрам, что весьма важно при анализе свойств твердых растворов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$.

Эксперимент

Рентгеноструктурные исследования трех монокристаллов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ с $x = 0; 0,30; 0,42$ были проведены при комнатной температуре и при 150 К. Эксперименты были сняты на дифрактометре Kuma-4 с координатным CCD детектором на MoK_α -излучении для трех образцов с $x = 0; 0,30; 0,42$ при $T = 295$ и 150 К. В каждом эксперименте было получено около 8000 отражений с $I > 2\sigma(I)$ в области обратного пространства с $\sin\theta/\lambda < 1,0 \text{ \AA}^{-1}$.

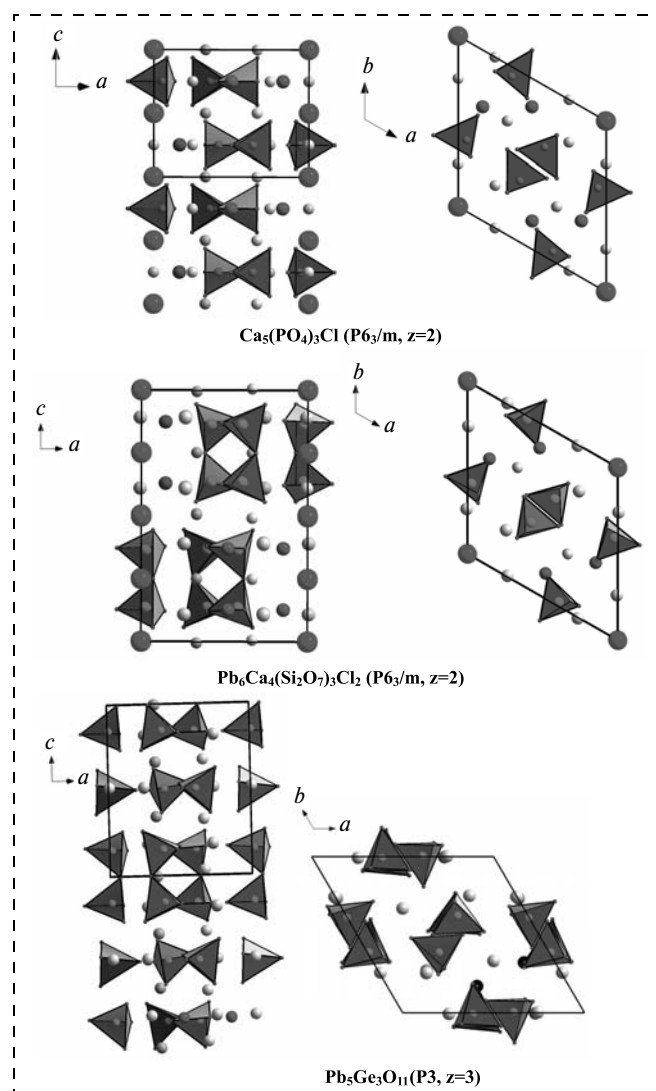


Рис. 1. Родственность кристаллических структур апатита, насонита и тетрагерманата свинца

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек монокристаллов
 $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ ($x = 0,0; 0,30; 0,42$) при 295 и 150 К

Температура, К	x	a , Å	c , Å	V , Å ³
293	0,0	10,211(2)	10,6534(8)	962,25
	0,3	10,141(2)	10,536(1)	938,64
	0,4	10,138(3)	10,525(1)	937,49
150	0,0	10,201(1)	10,643(1)	959,46
	0,3	10,126(2)	10,571(1)	938,99
	0,4	10,111(2)	10,542(2)	932,99

Полученные параметры ячейки сведены в табл. 1. Наблюдается закономерное падение параметров решетки a и c с ростом концентрации примесных ионов кремния, что и следовало ожидать, поскольку ионный радиус Si^{4+} (0,26 Å) меньше, чем ионный радиус Ge^{4+} (0,39 Å) [4].

Основная трудность при предварительной обработке полученных данных связана с введением поправки на поглощение, поскольку образцы не удается получить в форме шарика в силу большой анизотропии механических свойств этих кристаллов, и поглощение весьма значительно $\mu r \approx 7,9$. Поправку на поглощение вводили с помощью программы JANA2000 [5] путем аппроксимации формы образца многогранником. Все процедуры уточнения тоже были проведены с помощью программы JANA2000. Конечные R -факторы расходимости составляли 5–6 %.

Обсуждение результатов

Анализ показал, что полученные при 150 К массивы отражений для всех трех образцов $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ ($x = 0,0; 0,30; 0,42$) отвечают пространственной группе $P3$, характерной для кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ при комнатной температуре. Не обнаружены дополнительные или сверхструктурные отражения. В качестве примера на рис. 2 приведено изображение нулевой слоевой $hk0$ для образца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ при $T = 150$ К.

Атомная структура монокристалла твердого раствора $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{0,58}\text{Si}_{0,42})_3\text{O}_{11}$ при комнатной температуре соответствовала пространственной группе $P-6(P3/m)$. Координаты атомов, полученные при комнатной температуре и при 150 К для этого монокристалла представлены в табл. 2 и 3.

Важными для обсуждения механизма вхождения примесных ионов кремния в структуру PGO являются результаты уточнений заселенностей позиций Ge/Si. В исходной модели для твердых растворов предполагалось, что все позиции Ge заселены статистически согласно значению x (т. е. при $x = 0,30$ предполагалось, что все три позиции заселены на 70 % атомами Ge и на 30 % атомами Si). Далее, накладывая условия, что общая заселенность каждой позиции равна 1,0 и что общее число атомов Si должно соответствовать x , проводилось уточнение заселенностей каждой из позиций. Во всех случаях было получено, что заселение проис-

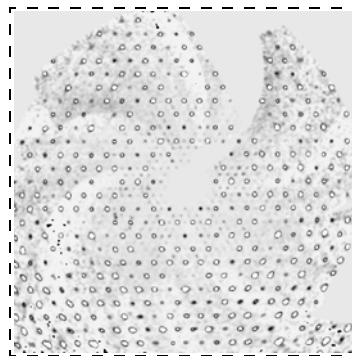


Рис. 2. Нулевая слоевая $hk0$ для монокристалла образца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ при $T = 150$ К

ходит не статистически. Позиции Ge_3/Si_3 , отвечающие одиночным тетраэдрам GeO_4 больше заселены Si, чем позиции Ge_1/Si_1 и Ge_2/Si_2 , отвечающие вдвоенным тетраэдрам Ge_2O_7 . Об этом свидетельствовало и большее уменьшение в твердых растворах длин связей в одиночных тетраэдрах, нежели в вдвоенных. Так, при $x = 0,30$ были получены следующие значения заселенностей: позиция Ge_1/Si_1 заселена на 0,79(4) атомами Ge и на

Таблица 2

Координаты атомов в $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{0,58}\text{Si}_{0,42})_3\text{O}_{11}$ при $T = 295$ К

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c
Pb1	3k	0,2582(3)	0,0041(4)	0,50000
Pb2	6l	0,0020(2)	0,7386(2)	0,18398(11)
Pb3	1e	0,66670	0,33330	0,00000
Pb4	2i	0,66670	0,33330	0,3371(3)
Pb5	1c	0,33330	0,66670	0,00000
Pb6	2h	0,33330	0,66670	0,3279(3)
Ge1, Si1	6l	0,3939(6)	0,0148(6)	0,1523(5)
Ge2, Si2	3k	0,0017(12)	0,6116(11)	0,50000
O1	6l	0,077(3)	0,725(3)	0,626(3)
O2	3k	0,473(3)	0,285(3)	0,50000
O3	3k	0,070(7)	0,493(7)	0,50000
O4	6l	0,514(5)	0,407(4)	0,159(3)
O5	6l	0,188(3)	0,506(3)	0,162(3)
O6	3j	0,352(4)	0,053(4)	0,00000
O7	6l	0,315(3)	0,079(3)	0,267(2)

Таблица 3

Координаты атомов в $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{0,58}\text{Si}_{0,42})_3\text{O}_{11}$ при $T = 150$ К

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c
Pb1	3d	0,2622(4)	0,2597(4)	0,1816(6)
Pb2	3d	0,2627(4)	0,2603(4)	0,8145(6)
Pb3	1b	0,33330	0,66670	0,3351(6)
Pb4	1b	0,33330	0,66670	0,6607(6)
Pb5	1c	0,66670	0,33330	0,3255(6)
Pb6	1c	0,66670	0,33330	0,6702(6)
Pb7	1b	0,33330	0,66670	0,99700
Pb8	1c	0,66670	0,33330	-0,0034(6)
Pb9	3d	0,2538(5)	0,9955(4)	0,4988(7)
Ge1, Si1	3d	0,0159(10)	0,3964(10)	0,1478(10)
Ge2, Si2	3d	0,0147(10)	0,3951(11)	0,8436(10)
Ge3, Si3	3d	0,3848(16)	0,3857(15)	0,4965(16)
O1	3d	0,078(6)	0,313(5)	0,255(5)
O2	3d	0,079(5)	0,313(5)	0,736(4)
O3	3d	0,159(9)	0,644(9)	0,166(7)
O4	3d	0,005(7)	0,488(7)	0,799(5)
O5	3d	0,802(9)	0,291(9)	0,182(7)
O6	3d	0,826(6)	0,346(6)	0,830(5)
O7	3d	0,060(4)	0,361(4)	0,991(3)
O8	3d	0,293(4)	0,478(3)	0,498(3)
O9	3d	0,580(3)	0,495(3)	0,491(2)
O10	3d	0,267(8)	0,264(8)	0,245(6)
O11	3d	0,354(6)	0,272(6)	0,617(5)

0,21(4) атомами Si; позиция Ge2/Si2 заселена тоже на 0,79(3) атомами Ge и на 0,21(3) атомами Si; позиция Ge3/Si3 заселена на 0,51(3) атомами Ge и на 0,49(3) атомами Si.

При $x = 0,42$ были получены следующие значения: позиции Ge1,2/Si1,2 заселены на 0,67(2) атомами Ge и на 0,33(2) атомами Si; позиция Ge3/Si3 заселена на 0,40(2) атомами Ge и на 0,60(2) атомами Si.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (05-02-16101) и "Фонда содействия отечественной науке".

Список литературы

1. Eysel W., Wolfe R. W., Newnham R. E. $Pb_5(Ge,Si)_3O_{11}$ ferroelectrics // J. Amer. Ceramic Soc. 1973. V. 56. N. 4. P. 185—188.
2. Буш А. А., Каменцев К. Е., Мамин Р. Ф. Трансформация диэлектрических свойств и возникновение релаксаторного поведения в кристаллах $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. Вып. 1. С. 156—170.
3. Буш А. А., Веневцев Ю. Н. Новые данные по исследованию сегнетоэлектрических кристаллов твердых растворов $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ // Кристаллография. 1981. Т. 26. Вып. 2. С. 349—355.
4. Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд. МГУ, 1987. 176 с.
5. Petříček V., Dusek M. // JANA 2000, Institute of Physics Academy of Sci. Czech Republik, Praha, 2000.

УДК 539.2+535.3

М. И. Самойлович, д-р физ.-мат. наук,
М. Ю. Цветков,
ОАО "ЦНИТИ "Техномаш", г. Москва
e-mail: samoylovich@technomash.ru

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ОПАЛОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ НАНОФОТОНИКИ

Рассматриваются возможности обработки информации методами нанофотоники. Анализируются различные подходы по формированию для этих целей наноконструкций на основе опаловых матриц (кубических упаковок наносфер SiO_2). Исследуется фотолюминесценция опаловых наноконструкций, легированных редкоземельными элементами, в зависимости от элементного состава и концентрации редких земель, их спектроскопических свойств, состава и оптических свойств матрицы, технологии изготовления. Обсуждаются процессы взаимодействия света с усиливающей средой в подобных мезопористых системах.

1. Введение. От электронных средств обработки информации к нанофотонике

Применение электроники в системах связи, хранения и обработки информации коренным образом изменило окружающий мир. Создание транзисторов знаменовало собой революцию в твердотельной электронике, а появление планарных интегральных схем дало толчок продолжающемуся и сегодня процессу неуклонной миниатюризации электронных компонентов и стремительного роста возможностей обработки информации. Однако уже в 60—70-х годах XX века встал вопрос о том, что физическая природа мира накладывает ограничения на размеры электронных приборов, а следовательно, и на технологии обработки информации [1]. Поэтому необходимо искать альтернативные решения, обеспечивающие более

плотную и быструю информационную связь между логическими элементами. К технологиям, способным существенно увеличить обрабатываемую мощность компьютеров, следует отнести молекулярные, атомные и биологические технологии, трехмерную схемотехнику, оптические и, наконец, квантовые технологии.

Возможности использования света для обработки все возрастающих объемов информации весьма привлекательны, но для того, чтобы использовать эти уникальные возможности, необходимо разработать принципиально новые технологии создания устройств генерации и детектирования оптических сигналов, а также оптических логических элементов, управляемых светом. Элементарная оптическая ячейка должна обладать возможностями интеграции в большие массивы и обеспечения связи с большим числом

разнообразных элементов, потреблять энергии, по крайней мере, не больше, чем электронная.

Для решения подобных задач все более существенную роль играют фотонные приборы, созданные на основе интегральной оптики [2], а также гибридные системы с использованием микролазеров и других микрооптических элементов. Сегодня подобные исследования и разработки переходят в сферу нанофотоники [3], где, например, такие физические объекты, как фотонные кристаллы [4, 5], функционируют в области размеров, сравнимых и даже меньше длины световой волны. Ожидается, что данный подход приведет к существенной модификации оптических характеристик материалов, в частности, за счет многократного рассеяния света и появления новых квантово-оптических эффектов [6].

Несмотря на то, что за счет использования различных видов литографии, методов сканирующей туннельной микроскопии удалось добиться выдающихся результатов по созданию различных новых фотонных сред, одними из наиболее перспективных технологий формирования подобных сред представляются направления, основанные на использовании механизмов самоорганизации, аналогичных действующим в биологических системах.

Если говорить о фотонных кристаллах, то оказалось, что природа уже создала материал с фотоннокристаллическими свойствами,

основанный на этих принципах, — это благородный опал [7]. Благородный опал, один из наиболее дорогих ювелирных камней, известных человеку с глубокой древности, является драгоценной разновидностью обширного семейства опалов и выделяется характерной игрой цвета в различных частях видимой области спектра. С использованием электронной микроскопии установлено, что благородные опалы сложены однородными по размеру частицами кремнезема почти сферической формы с диаметром от 150 до 450 нм, пространство между которыми заполнено аморфным кремнеземом.

В результате длительных исследований и экспериментов, проводимых в разных лабораториях мира, разработаны различные методы синтеза этого минерала, что позволило развернуть работы по созданию и исследованию опаловых матриц и опаловых нанокомпозитов для использования их в качестве фотонных (и не только фотонных) сред.

2. Опаловые матрицы и опаловые нанокомпозиты. Структура, характеристики, технология

Опаловые матрицы (рис. 1) представляют собой близкие по диаметру наносферы SiO_2 , упакованные, как правило, в плотную гранецентрированную кубическую решетку [8]. При этом регулярная упаковка наносфер SiO_2 формирует трехмерную дифракционную решетку в оптическом диапазоне спектра и может быть охарактеризована как "оптический" или "фотонный" кристалл. Подобные упаковки содержат систему сообщающихся пор, которые занимают примерно четверть объема матрицы и могут быть частично или полностью заполнены различными материалами. Именно таким способом впервые были получены действительно трехмерные нанокомпозиты с характерной наномасштабной структурой. Подобные структуры обеспечивают материалам фотонные свойства и сформировали в настоящее вре-

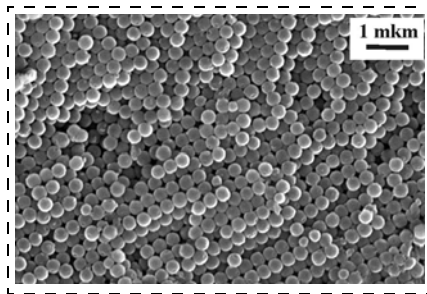


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки опаловой матрицы

мя целую ветвь исследований в области коллоидных фотонных кристаллов [9].

Наиболее известный метод получения монодисперсных сфер диоксида кремния был разработан W. Stöber с коллегами [10] и основан на гидролизе алкоксидов кремния. При соответствующем выборе температуры, pH и концентраций такой процесс синтеза сопровождается нуклеацией и ростом наносфер SiO_2 с последующей их седиментацией под воздействием гравитационных сил с формированием правильной упаковки наносфер. Существенно монодисперсные коллоиды (со стандартным отклонением несколько процентов в диаметрах) удается получать с размерами от 200 до 600 нм. Для получения больших размеров успешно развиваются стратегии, основанные на процессах "доращивания" исходно сформированных наносфер SiO_2 .

Различия в технологии получения опалов приводят к различной степени совершенства упаковки наносфер и степени закрытости пор. В зависимости от этого критерия опаловые матрицы можно разбить на две группы: 1) опалы "монокристаллические", в которых правильная структура распространяется на значительный объем образца (такие опаловые матрицы обладают свойствами фотонных кристаллов); 2) "поликристаллические" опалы, в которых имеется много областей с правильным расположением кластеров, по-разному ориентированных относительно друг друга (такие матрицы могут рассматриваться как сильно рассеивающие среды).

Размеры наносфер опаловых матриц сопоставимы с длиной волны видимого света, и для них аналогом рентгеноструктурного анализа может служить оптический структурный анализ [11]. Зная показатели преломления образцов опалов, можно воспользоваться законом Брэгга для описания дифракционных явлений в опале. На рис. 2 показаны спектры отражения и пропускания опаловой матрицы для случая нормального падения излучения. Следует заметить, что для опаловых матриц брэгговские условия выполняются только для определенных, конкретных направлений, для которых формируются так называемые стоп-зоны для заданной длины волны. Положение стоп-зон зависит от периода решетки опаловой матрицы (и следовательно, от размера шаров SiO_2), а глубина — от совершенства структуры матрицы. Оценки показывают, что для формирования полной фотонной запрещенной зоны, а именно запрета распространения излучения в полном телесном угле 4π , необходимо обеспечить разницу показателей преломления наносфер и межсферического пространства, превышающую 2,8 [12]. В опаловых матрицах (в исходном состоянии) контраст показателя прелом-

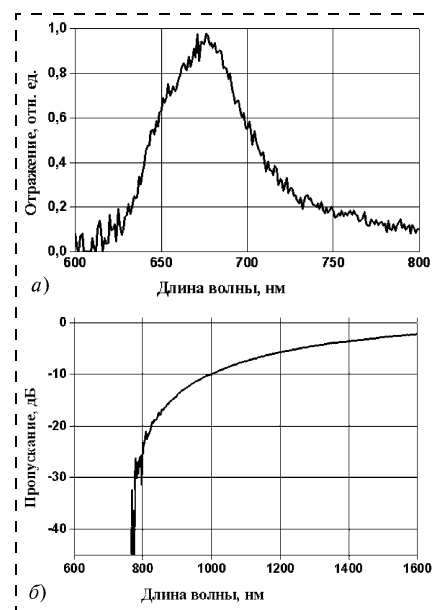


Рис. 2. Спектры отражения (а) и пропускания (б) опаловой матрицы

ления SiO_2 —воздух не превышает 1,45.

В настоящее время рассматриваются различные варианты применения опаловых нанокомпозитов для разработки новых типов оптических элементов. Несмотря на то, что в опаловых матрицах не формируется полная фотонная запрещенная зона, введением различных материалов можно получить нанокомпозиты с усиленными, нелинейными и/или сенсорными свойствами.

Отметим, что идея использования фотонных кристаллов для создания беспороговых лазеров была среди первых на ранних стадиях исследования фотонных кристаллов [4, 13]. Рассматривая перспективность указанного направления и принимая во внимание, что волоконные телекоммуникационные сети развиваются преимущественно в так называемом "третьем телекоммуникационном окне", а именно, в области минимума поглощения кварцевых волокон в области длин волн $\sim 1,5$ мкм, а для усиления световых сигналов используются легированные эрбием оптические волокна, где удается достичь высокого усиления при малых шумах, существенный интерес представляет задача создания новых фотонных сред на основе легированных редкоземельными элементами опаловых нанокомпозитов.

3. Методы получения редкоземельных опаловых нанокомпозитов

К настоящему времени проработаны различные подходы к формированию подобных опаловых нанокомпозитов. Эти подходы связаны как с введением в опаловые матрицы нескольких редкоземельных элементов (неодим, эрбий, иттербий), представляющих наибольший интерес для систем передачи, обработки и хранения оптической информации, так и с реализацией различных технологических методов их введения [9]. К химическим относятся методы, основанные на химии жидких компонентов, такие как метод пропитки и золь-гель метод (отметим, что для формирования

опаловых нанокомпозитов также используются методы, которые связаны с реакциями в газовой фазе — MCVD, PCVD). Магнетронное распыление, а также введение расплавленных веществ (с низкой температурой плавления) могут классифицироваться как физические методы.

3.1. Химические методы

Одним из наиболее простых и широко применяемых способов введения различных химических элементов (и соединений) в опаловые матрицы является метод пропитки. Метод основан на пропитке опаловой матрицы веществом—прекурсором с определенным химическим составом и последующей термообработкой, в процессе которой в межсферических пустотах опаловой матрицы формируется соответствующая химическая среда. Прекурсоры должны иметь хорошую растворимость в воде (или в других растворителях) и переходить в оксиды при умеренных температурах термообработки. В качестве таких прекурсоров можно использовать растворимые соли металлов (в нашем случае применялись нитраты редких земель [14]).

В процессе пропитки водные растворы солей самопроизвольно, за счет капиллярного эффекта, заполняют поры опаловой матрицы. Затем проводится термообработка, в процессе которой происходит частичное термическое разложение нитратогрупп и полностью удаляется несвязанная вода. В нашем случае термообработка проводилась в течение 1 ч в атмосфере окружающего воздуха при температуре 500°C и выше. Данная процедура повторялась многократно с постепенным заполнением межсферического пространства опаловой матрицы оксидами редкоземельных элементов. Число пропиток варьировалось в различных экспериментах вплоть до 30 с лишним.

Методами электронной микроскопии было проведено исследование степени заполнения пор опаловой матрицы редкоземельными элементами (рис. 3). В по-

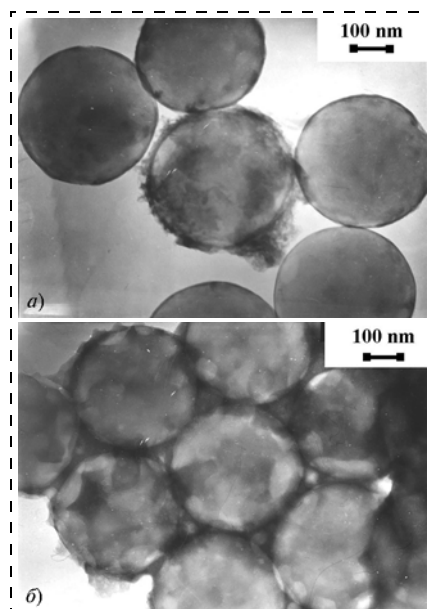


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения опаловых матриц при малой (а) и большой (б) степени введения редкоземельных элементов в межсферические поры

добном процессе можно выделить несколько стадий. На первом этапе на поверхности наносфер диоксида кремния формируется тонкая пленка (толщиной до 10 нм) оксидов редкоземельных элементов. Впоследствии оксиды начинают постепенно заполнять межсферическое пространство опаловой матрицы в виде кластеров.

Окончательный отжиг образцов проводился при температуре до 1000°C в атмосфере окружающего воздуха. Нижний предел этого диапазона связан с необходимостью полного удаления гидроксильных групп и формирования оксидов редкоземельных элементов и определяется появлением фотолюминесценции. Верхний предел определяется началом процессов "слипания" наносфер опаловой матрицы и изменения структуры нанокомпозитов (контроль проводился с использованием электронной микроскопии).

Следует отметить, что процесс получения опаловых матриц представляет собой разновидность золь-гель процесса. При этом коллоидные частицы SiO_2 могут быть сформированы реакциями катализа либо в кислотной [15], либо в щелочной (W. Stöber) среде [10]. Реакция катализа в ще-

лочной среде с использованием аммиака, этанола, воды и тетраэтоксисилана (ТЭОС) может быть проведена с получением сферических частиц SiO_2 с малой полидисперсностью размеров. К сожалению, введение редкоземельных ионов путем растворения солей редкоземельных элементов в этаноле невозможно в реакции катализа в щелочной среде, поскольку редкоземельные ионы немедленно формируют нерастворимые гидроксиды редкоземельных элементов [15]. В то же время, при синтезе коллоидных наносфер диоксида кремния в кислотной среде имеет место существенная полидисперсность размеров, что не позволяет сформировать упорядоченные упаковки таких наносфер.

Для доразмещения монодисперсных наносфер, сформированных в щелочной среде, предложен процесс получения легированного редкоземельными элементами SiO_2 из золь-гель раствора, содержащего редкоземельные ионы, этот процесс протекает в кислотной среде. В настоящей работе указанный процесс использовался для введения оксидов редкоземельных элементов в межсферическое пространство опаловых матриц. Процесс основан на формировании геля из реакционной смеси, содержащей ТЭОС, этанол, уксусную кислоту и воду в молярном соотношении (которое корректировалось при проведении конкретных процессов): $\text{ТЭОС} : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4 : 4$. Введение редкоземельных элементов осуществлялось путем добавления к указанной смеси нитратов редкоземельных элементов в необходимых процентных соотношениях. Параметры термообработки матриц и окончательного отжига сформированных нанокомпозитов соответствовали параметрам, использовавшимся в случае технологии пропитки.

3.2. Введение в опаловые матрицы редкоземельных многокомпонентных стекол

Также были проведены эксперименты по введению в опаловые матрицы многокомпонент-

ных стекол. Здесь следует выделить теллуридные стекла [16]. Указанные стекла имеют существенно большую спектральную область пропускания и более низкую энергию фононов, чем кварцевое стекло, высокие линейный и нелинейный показатели преломления, значительную устойчивость к кристаллизации и большую растворимость редкоземельных элементов.

Системы на основе теллуридного стекла были сформированы ВЧ-магнетронным реактивным распылением холоднопрессованных мишеней следующего состава: 70 вес. % TeO_2 , 20 вес. % WO_3 , 6 вес. % La_2O_3 и 4 вес. % Er_2O_3 , в атмосфере газовой смеси аргон—кислород (20 ат. % O_2). Давление газовой смеси составляло $2 \cdot 10^{-1}$ Па, мощность ВЧ разряда ~ 6 Вт/см² и частота 13,56 МГц. В качестве подложек использовались опаловые матрицы. После осаждения полученные структуры отжигались на воздухе при температуре 620 К в течение 30 мин.

На рис. 4 представлен спектр фотолюминесценции теллуридного стекла, легированного ионами Er^{3+} , введенного в опаловую матрицу [17], и спектр такого же стекла на подложке из плавленого кварца. Формирование образцов стекла на подложке и в матрице, а также их диагностика проводились в идентичных условиях. Очевидно, что в образцах на основе опаловых матриц наблюдается существенный рост выхода фотолюминесценции. На рис. 5 показана кинетика фотолюминесценции нанокомпозита "опаловая матрица—эрбий—теллуридное стекло".

Еще один метод формирования 3D-нанокомпозитов на основе опаловых матриц связан с использованием широкого класса стекол, которые имеют, с одной стороны, интересные оптические свойства, а с другой стороны, существенно меньшую температуру плавления по сравнению с SiO_2 . Поскольку теллуридные стекла являются легкоплавкими, предложен метод введения эрбий-теллуридного стекла в опаловые матрицы за счет пропитки матриц

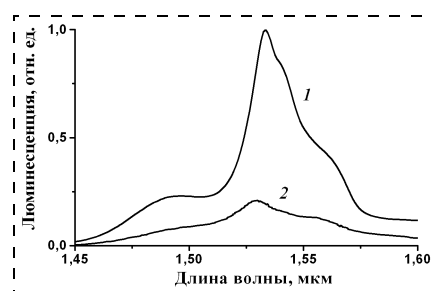


Рис. 4. Сравнение фотолюминесценции теллуридного стекла, легированного ионами Er^{3+} , нанесенного магнетронным распылением на опаловую матрицу (1) и на кварцевую подложку (2)

стеклом при температурах, превышающих температуру его плавления, но в то же время существенно меньших температуры, характерной для начала процессов "слипания" наносфер опаловой матрицы [18]. В настоящей работе использовалось стекло состава 77,4 % TeO_2 , 22 % WO_3 , 0,2 % Er_2O_3 , 0,4 % Eu_2O_3 (мол. %), приготовленное по следующей технологии.

Оксиды исходных компонентов в виде порошков смешивали в заданном соотношении и расплавляли (~ 800 °С), при охлаждении формировалось стекло, которое дробили до порошка. Холодной прессовкой формировали мишень в виде диска диаметром 40 мм и толщиной 3 мм с последующим спеканием при температуре 450 °С, затем образец опаловой матрицы помещали на мишень и отжигали при температуре $T = 600$ °С. В процессе отжига расплав теллуридного стекла за счет капиллярного эффекта проникал в матрицу и заполнял ее межсферическое пространство.

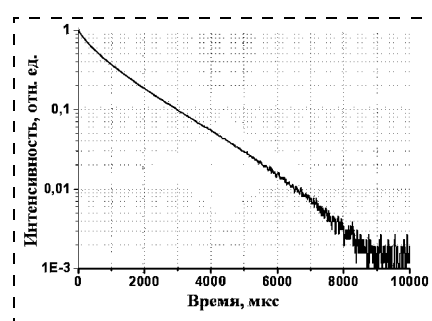


Рис. 5. Кинетика фотолюминесценции теллуридного стекла, легированного ионами Er^{3+} , нанесенного магнетронным распылением на опаловую матрицу

4. Фотолюминесценция эрбия в опаловых матрицах

4.1. Ионы эрбия в опаловых матрицах (метод пропитки)

Параметры люминесценции существенно зависят от концентрации активных ионов и матрицы, в которой они находятся. Так, для лазерных стекол при больших концентрациях ионов эрбия наблюдается концентрационное тушение, и как правило, предельные концентрации Er^{3+} в них составляют порядка процента. Проведено исследование интенсивности и кинетики люминесценции для системы Er-La , где ионы лантана играют роль матрицы. Полученные результаты представлены на рис. 6. Очевидно, что несмотря на то, что с повышением концентрации интенсивность люминесценции растет, при превышении концентрации 2 % начинается тушение люминесценции, что приводит к снижению времени жизни возбужденного состояния.

Ионы Er^{3+} вводили также в планарные структуры на основе опаловых матриц с использованием метода пропитки и золь-гель метода. Были изготовлены различные серии образцов, отличающиеся как по толщине пленок, так и по концентрации заполнения.

4.2. Er-Yb опаловые нанокмпозиты

Несмотря на определенные достоинства, эрбий имеет малое поперечное сечение поглощения и относительно узкие зоны накачки, поэтому существенная часть подводимой мощности накачки остается непоглощенной при реализации систем в виде компактных приборов. Лазерные переходы Er^{3+} формируют трехуровневую систему, и следовательно, приходится осуществлять, по крайней мере, 50 %-ную инверсию населенностей для того, чтобы получить усиление. В то же время, для Yb^{3+} (электронная конфигурация $4f^{13}$) возможны только два электронных состояния — основное $^2F_{7/2}$ и возбужденное $^2F_{5/2}$, и, как следствие, при этом отсут-

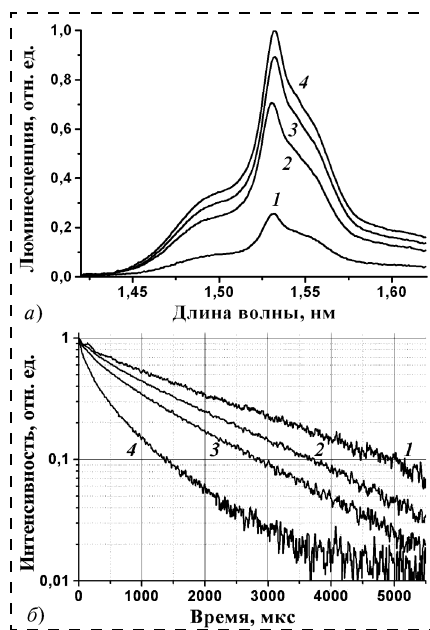


Рис. 6. Интенсивность (а) и кинетика люминесценции (б) ионов эрбия в опаловой матрице в зависимости от их концентрации (концентрация Er^{3+} : 1 — 0,5 %, 2 — 1,5 %, 3 — 2 %, 4 — 4 %)

ствует паразитное поглощение с основного или возбужденного состояний в инфракрасной или видимой областях спектра.

Поскольку энергия верхнего уровня иттербия $^2F_{5/2}$ почти совпадает с уровнем эрбия $^4I_{11/2}$, в системе эрбий-иттербий разрешается обмен энергией между близко расположенными ионами эрбия и иттербия в процессе кооперативной кросс-релаксации [19]. При этом эрбиево-иттербиевое легирование может существенно увеличить поглощение мощности накачки вблизи 980 нм и обеспечить эффективную лазерную генерацию на длине волны в области 1,55 мкм, в частности, в устройствах сантиметровой длины. Поэтому в межсферическом пространстве опаловой матрицы была сформирована активная среда, содержащая ионы эрбия и иттербия. Для исследования системы Er-Yb в качестве источника накачки использовали полупроводниковый лазер с длиной волны 960 нм. Данная длина волны соответствует "хвосту" линии поглощения эрбия с центром 980 нм. Поскольку данная линия поглощения для эрбия узкая, а у иттербия в этом случае широкая линия

поглощения, спонтанное излучение ионов эрбия имеет место не за счет непосредственной накачки, а в условиях первоначального возбуждения ионов иттербия с последующей передачей возбуждения эрбию через процесс кросс-релаксации.

Учитывая возможный эффект концентрационного тушения люминесценции, была исследована люминесценция в тройной системе Er-Yb-La . Концентрация ионов эрбия здесь была выбрана близкой к оптимальной и составляла 2 %. На рис. 7 показаны соотношения интенсивностей люминесценции при изменении относительного содержания ионов иттербия и лантана, а также соответствующие временные соотношения. Оптимальные параметры люминесценции получены при концентрации иттербия 4 %.

Следует заметить, что существенным моментом, осложняющим создание лазерных систем на основе ионов эрбия, являются процессы усиления спонтанного излучения (поглощение энергии ионами, находящимися в возбужденном состоянии). Данные процессы имеют место при достаточно высоких уровнях инверсии в активной среде и характеризуются так называемыми про-

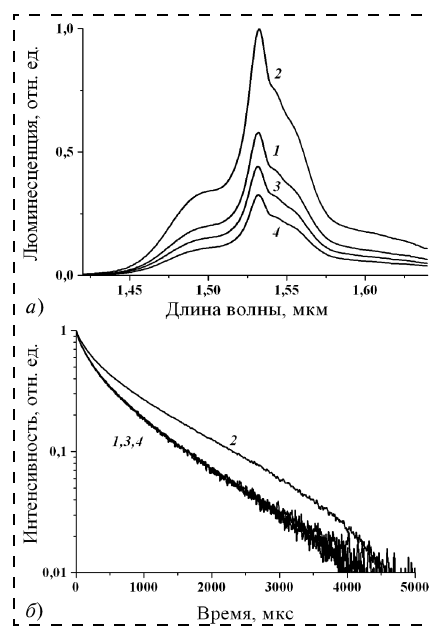


Рис. 7. Интенсивность (а) и кинетика люминесценции (б) ионов эрбия (концентрация 2 %) в опаловой матрице в зависимости от концентрации ионов Yb (1 — 2 %, 2 — 4 %, 3 — 6 %, 4 — 8 %)

цессами преобразования частоты вверх (*up-conversion*). При этом в нанокompозитах на основе системы Er—Yb наблюдается люминесценция в зеленой, красной и желтой областях спектра. Отметим, что это открывает путь для создания источников излучения в видимой области, визуализаторов ИК излучения и т. п.

5. Люминесценция в мезопористых системах

Характеристики оптических усилителей и лазеров зависят: от элементного состава и концентрации редких земель, их спектроскопических свойств; состава и оптических свойств матрицы; технологии изготовления; распределения профиля показателя преломления; оптического качества материалов и их поверхностей; длины волны сигнала и накачки [2]. При переходе к квантово-размерным (фотонным) системам, большая часть указанных параметров претерпевает существенные изменения. И если характеристики "классических" оптических материалов определяются средой, формирующей объем материала, то в случае, когда размеры неоднородности среды сопоставимы или менее длины волны оптического излучения, определяющими становятся процессы, происходящие на границе раздела компонентов среды. При этом существенно возрастает эффективность взаимодействия оптического излучения со средой. Так, для сред, обладающих в дополнение к квантово-размерным свойствам плазмонными эффектами (при введении, например, нанокластеров серебра), подобное увеличение достигает значения $10^{10}—10^{12}$ (см., например, [6]).

Для подобных сред наблюдается существенное увеличение оптических откликов, как линейных, так и нелинейных, вследствие многообразия поверхностных особенностей, характерных для подобных нанокompозитов [6]. Последнее связывается со значительным увеличением внутренней поверхности нанокompозита и многократным рассеянием света в подобных структурах, а также с

модификацией спонтанного испускания света веществом в условиях, когда размеры неоднородностей среды сравнимы с длиной волны оптического излучения или меньше ее (такие как андерсоновская локализация, эффект Парсела). В фотонных кристаллах [4, 5], средах с периодическим изменением оптических характеристик, имеет место формирование (как результат взаимодействия излучения с периодической системой) селективных спектральных зон для распространения излучения, что приводит к изменению параметров взаимодействия излучения с веществом, включая изменение вероятностей излучательных переходов, спектра излучения и его пространственных и поляризационных характеристик.

В настоящей работе предпринята попытка проанализировать лишь отдельные, зачастую взаимодополняющие, пути формирования усиливающей фотонной среды на основе редкоземельных ионов. Так, если при введении в матрицу активных элементов методом магнетронного распыления формируется достаточно тонкий слой глубиной несколько микрометров, то при пропитке и зольгель-методе активная среда, как правило, постепенно заполняет весь объем матрицы. В нашем случае, во всех вариантах, удалось получить стабильно регистрируемую люминесценцию, интенсивность которой во многом зависела от степени введения активной среды в матрицу, так что в различных случаях наблюдалось разное перераспределение интенсивности между шариковыми компонентами спектра люминесценции. При малых концентрациях активных веществ в нанокompозите указанные компоненты, как правило, не разрешаются и формируют гладкий спектр люминесценции. В то же время при значительных степенях легирования и достаточно высоких температурах отжига наблюдаются достаточно четко выраженные шариковые компоненты. Для легированных эрбием теллуридных стекол наглядно по-

казано, что фотолюминесценция квантово-размерных сред существенно превышает люминесценцию "классических" сред аналогичной природы [17]. Данный эффект наблюдался и в случае других систем, что позволяет надеяться, что на основе фотонных сред будут создаваться многочисленные весьма эффективные оптические приборы различного назначения.

Заключение

В заключение отметим, что развитие современных оптических средств хранения, передачи и обработки информации вызывает насущную потребность перехода от "классических" оптических сред к материалам с квантово-размерными параметрами, где основную роль начинают играть взаимодействия оптического излучения со средой на границах ее компонентов. Такой подход приводит к существенной модификации оптических характеристик материалов и, в частности, к значительному увеличению оптического отклика среды, что открывает возможности для существенного прогресса по пути создания перспективных приборов для телекоммуникаций и других отраслей современного многообразного мира. В настоящей работе были представлены только некоторые из многочисленных направлений, которые могут привести к созданию подобных перспективных материалов.

Список литературы

1. Keyes R. W. Miniaturization of electronics and its limits // IBM J. Res. Develop. 2000. V. 44. N 1/2. P. 84—88.
2. Najafi S. I. Overview of Nd- and Er-Doped Integrated Optics Amplifiers and Lasers // Proc. SPIE. 1997. V. 2996. P. 54—61.
3. Lee E.-H., Lee S.-G., O B. H., Park S. G. Integration of Micro-/Nano-/Quantum-Scale Photonic Devices: Scientific and Technological Considerations // Proc. SPIE. 2004. V. 5451. P. 133—146.
4. Yablunovich E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2059—2062.
5. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2486—2489.
6. Shubin V. A., Kim W., Safonov V. P. et al. Surface-Plasmon Enhanced Radiation Effects in Confined Photonic Systems //

Journal of Lightwave Technology. 1999. V. 17. N 11. P. 2183—2190.

7. Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы (природные и синтетические). Новосибирск: Наука, 1987.

8. Самойлович М. И., Клещева С. М., Белянин А. Ф. и др. Трехмерные наноконструкции на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема // Микросистемная техника. 2004. № 6. С. 3—7; № 7. С. 2—11; № 8. С. 9—17.

9. Lopez C. Materials Aspects of Photonic Crystals // Advanced Materials. 2003. V. 15. P. 1679—3704.

10. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. P. 62—69.

11. Богомолов В. Н., Прокофьев А. В., Шелых А. И. Оптико-структурный ана-

лиз фотонных кристаллов на основе опалов // ФТТ. 1998. Т. 40. № 4. С. 648—650.

12. Busch K., John S. Photonic band gap formation in certain self-organizing systems // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. P. 3896.

13. Joannopoulos J. D., Meade R., Winn J. Photonic Crystals, Molding the Glow of Light. Princeton: Princeton University Press, 1995.

14. Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М., Пушкина Г. Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.

15. De Dood M. J. A., Berkhout B., van Kats C. M. et al. Acid-Based Synthesis of Monodisperse Rare-Earth-Doped Colloidal SiO₂ Spheres // Chemical Materials. 2002. V. 14. N 7. P. 2849—2853.

16. Wang J. S., Vogel E. M., Snitzer E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices // Optical Materials. 1994. V. 3. P. 187—203.

17. Гурьянов А. В., Самойлович М. И., Цветков М. Ю. и др. Особенности фотолюминесценции нанокомпозита опал-теллуридное стекло—Er³⁺ // Журнал прикладной спектроскопии. 2003. Т. 70. № 2. С. 285—287.

18. Tsvetkov M. Yu., Kleshcheva S. M., Sajmoilovich M. I. et al. Deposition of the low-melting erbium-tellurite glass into opal matrix and features of these nanocomposites photoluminescence // Nanoparticles, Nanostructures & Nanocomposites. Topical meeting of the European Ceramics Society. 2004. Book of Abstracts. St. Petersburg. P. 173.

19. Winick K. A. Rare-earth-doped waveguide lasers in glass and LiNbO₃: a review // In: Honkanen S. and Jiang S. (Eds.). Rare-Earth-Doped Devices II. Proceedings of SPIE. 1998. V. 3280. P. 88—104.

УДК 621.382.002

М. В. Бутывская,
ОАО "НИИМЭ и Микрон"

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ГАЗОВОЕ СКАЛЫВАНИЕ КРЕМНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТРУКТУР ТИПА "КРЕМНИЙ-НА-ИЗОЛЯТОРЕ"

Представлены результаты исследования возможности повышения эффективности радиационно-индуцированного газового скалывания кремниевых пластин в технологии создания структур "кремний-на-изоляторе" путем совмещения профилей энергетических радиационных повреждений и легирующей примеси при однокомпонентном облучении ионами водорода.

В 1983 г. авторами работы [1] предложен способ изготовления тонких плоскопараллельных пластин кремния, в основе которого лежит ионно-имплантационное формирование в материале на заданной глубине и параллельно его бомбардируемой поверхности "поверхности скола" в виде тонкого (нанометрового) имплантированного слоя, насыщенного атомами газа. В процессе ионной имплантации и в результате послерадиационного нагрева в этом слое формируются газонаполненные поры, вызывающие его объемное изменение (газовое распухание), которое является причиной возникновения в имплантированном слое бокового напряжения, приводящего к распространению вдоль имплантированного слоя сквозной трещины и раскалыванию по ней материала. Изменяя энергию легирующих ионов тех или иных атомов газа, можно изменять глубину залегания слоя легирования, а следовательно, и толщину скалываемой пластины.

Применение метода радиационно-индуцированного газового скалывания тонкой пластины с последующим переносом ее на массивную необлученную пластину послужило основой для развития новой технологии производства структур типа "полупроводник на изоляторе", названной "smart cut" технологией [2, 3].

В настоящее время развито промышленное производство структур типа "кремний-на-изоляторе" (КНИ) с использованием "smart cut" технологии. При этом в качестве бомбардирующих ионов в основном применяют ионы атомарного или молекулярного водорода. Использование ионов других химически инертных газовых атомов (гелия, аргона, неона и др.) рассматривается в целях получения сверхтонких пластин (менее 100 нм).

Физической основой для проявления радиационно-индуцированного скалывания является термически активируемое взаимодействие радиационных дефектов (вакансий) с атомами легирующего газа с образованием, в конечном счете, газонаполненных пор, вызывающих распухание легированного слоя и являющихся причиной образования в нем непрерывной трещины. Процессы зарождения и роста газонаполненных пор контролируются не только концентрацией водорода, но и концентрацией радиационно-индуцированных вакансий. В этой связи определяющим фактором радиационно-индуцированного газового скалывания является концентрация радиационных дефектов и атомов газа в слое легирования. Проведенные исследования позволили установить оптимальную дозу облучения ионами водорода: атомарного — $(0,4—1)10^{17} \text{ см}^{-2}$, молекулярного — $(2,0—5,0)10^{16} \text{ см}^{-2}$, а также температуру послерадиационного отжига в интервале 400—550 °С. При этом в целях сохранения в процессе облучения большого количества внедренного водорода в области ионно-легированного слоя необходимо обеспечить условия минимизации радиационного нагрева кремниевой пластины. Это условие ог-

раничивает интенсивность пучка ионов (не более $100 \text{ мкА/см}^2 \cdot \text{с}$), а следовательно, и производительность процесса на этапе ионного легирования.

Поэтому в настоящее время увеличение производительности связывают с решением проблемы увеличения облучаемой площади с одновременным увеличением мощности имплантера (увеличение тока ионного пучка). Однако этот путь связан не только с решением сложных технических проблем, но и со значительным увеличением стоимости имплантера.

Альтернативным путем повышения производительности производства структур КНИ на этапе облучения является уменьшение дозы облучения при сохранении оптимальной интенсивности пучка ионов, исключаяющей радиационный нагрев, например, за счет повышения эффективности сохранения в имплантированном слое максимального количества имплантированного газа, участвующего в процессе "газового" скалывания.

Развитая в работе [4] технология основана на послерадиационном (после облучения тяжелыми заряженными частицами) внедрении атомов водорода электрохимическим или плазмохимическим способами. Несмотря на то, что предварительное облучение тяжелыми ионами происходит при относительно низких дозах облучения ($10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$), этот способ требует введения дополнительного физико-химического способа внедрения водорода, что усложняет технологию и, следовательно, снижает производительность производства структур типа "полупроводник-на-изоляторе".

В работах [5, 6] предлагается способ уменьшения дозы облучения путем использования последовательного облучения кремния двумя видами ионов. При первом облучении используют ионы с большей, чем ионы водорода, массой, например, ионы атомов гелия или бора. Цель — создание на заданной глубине в области последующего легирования водородом большей концентрации радиационных дефектов при относительно низкой дозе облучения тяжелыми ионами (10^{16} см^{-2} и менее), т. е. центров для захвата и удержания ими атомов водорода в процессе второго этапа облучения ионами водорода. В результате эффективность процесса облучения (уменьшение общей дозы двухэлементного облучения) с проявлением эффекта радиационно-индуцированного газового скалывания возросла в несколько раз. Тем не менее, облучение двумя различными ионами имеет существенный недостаток, значительно снижающий получаемый эффект, — это усложнение технологии и увеличение трудоемкости на этапе облучения из-за необходимости изменений не только типа газа, но и режимов и параметров формирования пучка ионов и их ускорения.

Нами исследовалась возможность повышения эффективности радиационно-индуцированного газового скалывания кремниевых пластин путем уменьшения дозы легирования при однокомпонентном облучении ионами водорода.

В процессе облучения объекта любыми ионами

вдоль траектории их пробега происходит образование радиационных дефектов и накопление соответствующих атомов. При этом, в соответствии с физикой торможения бомбардирующих ионов, вдоль пути их пробега формируются пространственные профили концентрации радиационных дефектов и легирующих атомов. Важным обстоятельством является пространственное разделение этих профилей. На рис. 1 видно, что максимальное число дефектов на энергетическом профиле концентрации радиационных дефектов находится ближе к бомбардируемой поверхности, чем максимальное число легирующих атомов в концентрационном профиле. Следствием этого обстоятельства является пространственное (вдоль траектории пробега) изменение отношения числа дефектов к числу внедренных атомов. Другими словами, например, в области максимальной концентрации легирующих атомов образуется примерно в 2 раза меньше радиационных дефектов. Известно, что взаимодействие вакансий и атомов газа приводит к эффективному образованию из них малоподвижных комплексов, являющихся центрами зарождения и последующего роста газонаполненных пор. В области отсутствия достаточной концентрации радиационных дефектов подобные комплексы не образуются, и не связанные с дефектами подвижные атомы водорода могут диффундировать из образца. Вследствие этого доля внедренных атомов водорода, участвующих в развитии газовой пористости, в области ионного легирования значительно уменьшается.

Таким образом, для развития газовой пористости, являющейся основной причиной радиационно-индуцированного газового скалывания материалов, необходимы вакансии. В процессах зарождения и роста газонаполненных пор в условиях облучения или послерадиационного низкотемпературного нагрева образца участвуют вакансии радиационного происхождения. Чем больше концентрация радиационных дефектов и их скоплений в области легирования, тем эффективней идет процесс зарождения и роста газовых пор, а следовательно, и процесс газового распухания. Благопри-

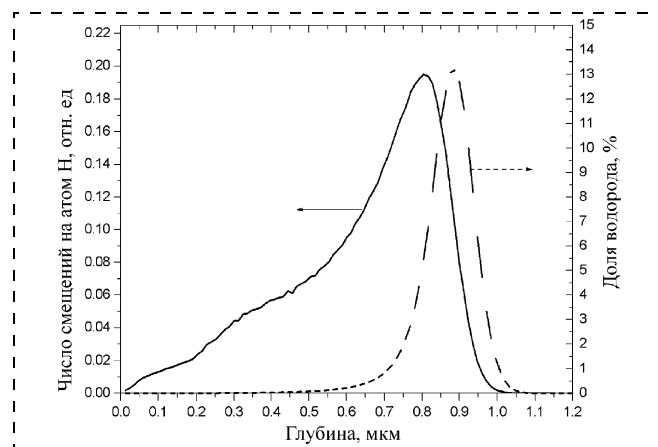


Рис. 1. Расчетные профили радиационного повреждения и ионного легирования в кремнии при облучении ионами водорода с энергией 100 кэВ

ятные условия для роста газовых пор могут быть достигнуты, когда энергетические профили радиационного повреждения и ионного легирования будут совмещены. Поскольку взаимный пространственный сдвиг профилей повреждения и легирования обусловлен физическим принципом (в конце пробега энергия ионов становится недостаточной для образования дефектов, но еще позволяет ионам проникать в глубь образца), то условие наложения профилей повреждения и легирования возможно реализовать на практике лишь при изменении их энергии или при изменении угла входа бомбардирующих частиц в облучаемый образец. Действительно, при изменении энергии бомбардирующих частиц в процессе облучения или в результате последовательного и/или периодического изменения угла падения частиц на бомбардируемую поверхность образца за счет наклона образца на заданный угол, можно реализовать условие увеличения концентрации радиационных дефектов в области ионного легирования.

На рис. 1 видно, что максимальная концентрация радиационных дефектов при ионном облучении приходится на область пика энергетического профиля радиационного повреждения, причем на эту область приходится минимальная концентрация атомов газа. В этом случае только часть внедренных атомов водорода может взаимодействовать с радиационными дефектами и формировать газовую пористость. Другая часть атомов водорода (из концентрационного профиля легирования) лишена возможности взаимодействовать с радиационными дефектами и поэтому может свободно мигрировать из образца.

На рис. 2 приведены расчетные профили концентрации дефектов и атомов водорода при облучении кремния ионами водорода с энергией 100 и 90 кэВ при нормальном падении частиц (угол па-

дения 0°) на бомбардируемую поверхность и при энергии 100 кэВ при падении под углом 0° и 25° . Угол наклона рассчитывается исходя из условия совпадения максимумов профилей энергетических повреждений и легирования и обычно составляет $20\text{--}40^\circ$ для протонов с энергиями в интервале "единицы—сотни" килоэлектронвольт. Время нахождения образца под тем или иным углом определяется из расчета требуемого соотношения между числом дефектов и числом атомов газа, необходимого для развития максимального размера газовых пор и обычно составляет, по меньшей мере, $1:10$.

Исходя из концентрационных профилей радиационных дефектов и легирующей примеси, представленных на рис. 1, при предлагаемых условиях облучения возможно, по меньшей мере, трехкратное уменьшение дозы облучения по сравнению с обычными условиями облучения. А учитывая, что при максимальных интенсивностях создания дефектов и накопления атомов газа стимулируются процессы зарождения и роста газовых пор, то следует ожидать еще большего уменьшения дозы облучения для реализации условий радиационно-индуцированного скалывания кремния в условиях одноэлементного облучения ионами [7].

На рис. 1 видно, что при энергии ионов водорода, равной 100 кэВ, максимальные концентрации (пик профилей) радиационных дефектов и атомов водорода приходятся на глубины в образце кремния, соответственно, около 0,8 и 0,9 мкм (т. е. сдвинуты относительно друг друга на 0,1 мкм). В этом случае в области пика концентрации атомов водорода на два атома водорода приходится одна вакансия (V). Для формирования стабильного комплекса типа NV необходимо, по крайней мере, выполнить условие — на один атом водорода одну вакансию. С учетом высокой степени рекомбинации радиационных дефектов в процессе облучения отношение числа атомов водорода к числу радиационных дефектов еще больше уменьшится. Не связанные с дефектами атомы водорода могут мигрировать из образца, т. е. не участвовать в формировании газовой пористости. Для получения расчетного отношения числа вакансий к числу атомов водорода, равного, по крайней мере, единице, необходимо обеспечить условия формирования равного числа дефектов и атомов водорода.

С этой целью необходимо провести облучение ионами водорода в два этапа. На первом этапе при заданных энергии и дозе облучения формируется профиль радиационного повреждения. На втором этапе облучения при изменении (уменьшении) энергии ионов или при изменении угла их падения на образец обеспечиваются условия пространственного смещения и наложения профиля легирования водородом на профиль радиационных повреждений.

Для того чтобы совместить пик профиля концентрации радиационных дефектов от ионов водорода при $E = 100$ кэВ с пиком профиля концентрации атомов водорода, необходимо, согласно

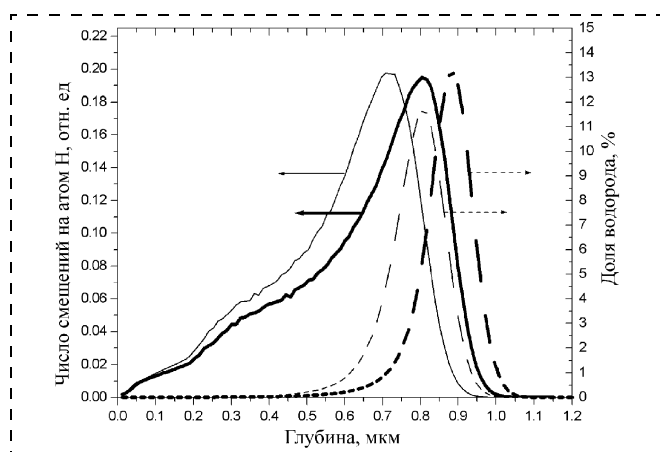


Рис. 2. Расчетные профили радиационного повреждения и ионного легирования в кремнии при облучении ионами водорода:
— по первому варианту (при изменении энергии ионов) 100 кэВ (—, — —) и 90 кэВ (—, — —) — при неизменном угле падения 0° ;
— по второму варианту (при изменении угла падения ионов) 0° (—, — —) и 25° (—, — —) при неизменной энергии легирования 100 кэВ

расчету, при повторном облучении использовать ионы водорода с $E = 90$ кэВ (см. рис. 2).

Вместе с тем, аналогичный результат (наложение профиля концентрации водорода на профиль радиационного повреждения от ионов водорода) можно реализовать и при условии облучения объекта ионами водорода с одинаковой энергией. В этом случае достаточно облучать объект при двух разных углах. Поскольку профиль радиационного повреждения пространственно сдвинут по отношению к профилю ионного легирования ближе к бомбардируемой поверхности, то на первом этапе облучения используется нормальное падение пучка на бомбардируемую поверхность. Второй этап облучения продолжают при падении пучка под заданным углом. На рис. 2 приведены профили радиационного повреждения и ионного легирования кремния при облучении ионами водорода с $E = 100$ кэВ при нормальном падении пучка и при падении пучка под углом 25° . Видно, что профиль водородного легирования при втором облучении наложен на профиль радиационного повреждения, сформированный при первом облучении [7].

В вышеописанных экспериментах реализуются благоприятные условия для захвата атомов водорода радиационными дефектами, поскольку их нако-

пление происходит в поле уже сформированных комплексов радиационных дефектов. Это не только способствует образованию малоподвижных при температуре облучения комплексов типа H_mV_n , являющихся центрами зарождения водородных пор в процессе послерадиационного отжига, но и не позволяет водородным атомам мигрировать из профиля повреждения. Именно эти обстоятельства и являются основой для снижения общей дозы облучения, по меньшей мере, в 3–5 раз в условиях одноэлементного облучения ионами одной энергии.

Список литературы

1. Реутов В. Ф., Ибрагимов Ш. Ш. Способ изготовления тонких пластин кремния // Авт. свид-во СССР на изобретение № 1282757. 30.12.1983.
2. Bruel M. Patent USA № 5 374 564. 1995.
3. Bruel M. Silicon on insulator material technology // Electronics Letters 1995. V. 31. N 14. P. 1201–1202.
4. Usenko A. Y., Ulyashin A. G. Thinner Silicon-on-Insulator using plasma hydrogenation // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41. P. 5021–5023.
5. Agarwall A., Haynes T. E. and et al. Efficient production of silicon-on-insulator films by coimplantation of He^+ with H^+ // Appl. Phys. Lett. 1998. 72 (9). P. 1086–1088.
6. Tong Q. Y., Scholz R., Gosele U., Lee T. H., Huang L. J., Chao Y. L. and Tan T. Y. A "smarter-cut" approach to low temperature silicon layer transfer // Appl. Phys. Lett. 1998. 72 (1). P. 49–51.
7. Заявка на изобретение № 2005 117828 с приоритетом от 09.06.2005 / Дмитриев С. Н., Реутов В. Ф., Бутынская М. В., Горнев Е. С., Дракин К. А.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

УДК 621.385:537.533.2

Г. В. Акулова, В. В. Атепалихин*, А. В. Горячев, С. Н. Кузнецов, А. Ф. Попков, д-р физ.-мат наук, А. Н. Шокин, канд. техн. наук, ФГУП "НИИ физических проблем им. Ф. В. Лукина", Москва, Зеленоград, e-mail: admin@niifp.ru
*ЗАО НТ-МДТ, Москва, Зеленоград, e-mail: val@ntmdt.ru

УПРАВЛЕНИЕ ИЗГИБОМ КОНСОЛИ МНОГОЗОНДОВОГО КАНТИЛЕВЕРА МЕТОДОМ ТОКОВОГО РАЗОГРЕВА

Представлены результаты разработки метода теплового управления изгибом консолей, включающие расчеты, изготовление макета многозондового кантилевера и тестирование. Расчеты проводились в рамках физико-математической модели, основанной на решении задачи неравномерного Джоулева разогрева слоистой структуры и ее изгиба с учетом тепловых напряжений в слоях. Получены и сопоставлены аналитические и экспериментальные зависимости теплового прогиба консоли от параметров слоев. Изгиб консоли при токе 10 мА и напряжении 4 В соответствует перемещению иглы на 2,6 мкм.

Одним из важных направлений развития приборов на основе сканирующей зондовой микроскопии является разработка многозондового кантилевера (картриджа), обеспечивающего возможность индивидуального управления изгибом консоли и индивидуального считывания информации. Создание подобного инструмента позволит увеличить производительность микроскопа и заметно расширить его функциональные возможности для целей микро- и наноэлектроники. Многозондовый картридж перспективен, в частности, для применения в сканирующей зондовой литографии [1], для высокоплотной записи информации [2, 3], в качестве актюаторов в устройствах зеркального сканирования изображений [3, 4], в высокочастотных устройствах переключения и преобразования сигналов на основе МЭМС [5].

Для решения задачи индивидуального управления изгибом консоли возможно применение нескольких подходов: теплового [4, 6], пьезоэлектрического [7], магнитоэлектрического [8], электростатического [9]. В данной статье приведены результаты разработки метода теплового управления изгибом консолей, который представляется наиболее перспективным для обеспечения наибольшей стрелы прогиба при малой длине консоли.

Статья организована следующим образом. В первой части приводятся результаты расчетов в рамках физико-математической модели, основанной на решении задачи неравномерного Джоулева разогрева слоистой структуры и ее изгиба с учетом тепловых напряжений в слоях. Во второй части описана технология изготовления макета управляемого четырехзондового кантилевера и результаты экспериментального тестирования его системы токового управления. В третьем разделе обсуждаются полученные результаты и проводится сравнительный анализ различных методов управления изгибом консолей кантилевера.

1. Моделирование теплового способа управления изгибом слоистой консоли

Распределение температуры вдоль нагреваемой током консоли. Рассмотрим упрощенную модель консоли (рис. 1), состоящей из проводящих (2 и 4) и изолирующих (3) слоев, которая закреплена на одном из концов и свободна на другом. Будем считать, что длина консоли L значительно превосходит ширину w_i и толщину t_i составляющих слоев, а ширина каждого слоя значительно больше его толщины, т. е. $w_i \gg t_i$. В этом случае для не слишком сильного изгиба консоли можно ограничиться модельным приближением равномерного растяжения слоев, так что упругие свойства консоли будут определяться адекватно усредненными по толщине упругими параметрами, как показано ниже. Кроме того, полагая конвективный отвод теплоты с поверхности слабым по сравнению с теплопроводностью составляющих слоев, будем считать консоль равномерно нагретой в поперечном сечении. Выделение теплоты происходит в проводящих слоях консоли за счет Джоулева разогрева током I , так что плотность выделяемой энергии зависит от плотности тока в соответствующем проводящем слое и его удельного сопротивления, т. е.

$$dW_i/dy = I^2 \rho_i / S_i, \quad i = 2, 4,$$

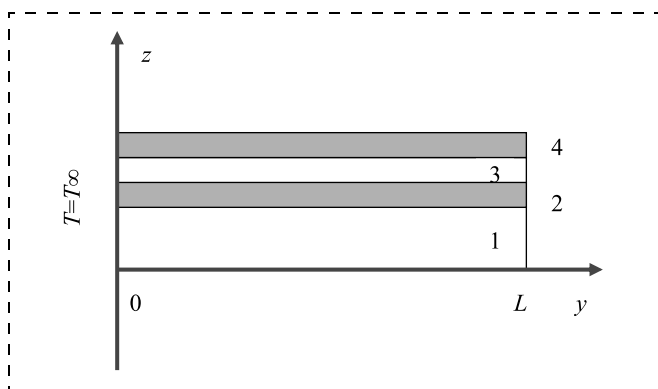


Рис. 1. Модель слоистой неравномерно нагретой консоли: 1 (кремний) и 3 (оксид кремния) являются диэлектрическими слоями; 2 (легированный кремний) и 4 (металл типа никром) — токовыми шинами — источниками Джоулева разогрева

где I — ток в слое; ρ_i — удельное сопротивление слоя; S_i — площадь сечения слоя. Будем предполагать линейную температурную зависимость удельного сопротивления, т. е. $\rho_i(T) = \rho_i^0 + \alpha_i(T - T_0)$, где α_i — соответствующий температурный коэффициент изменения сопротивления; T_0 — температура начального измерения (комнатная). Для простоты будем считать, что температура на закреплённом конце поддерживается постоянной и равной температуре окружающей среды $T = T_\infty$. Конвективный отвод теплоты учтем, введя в уравнение теплопроводности соответствующий член, пропорциональный разности температур нагретой консоли и окружающей среды с коэффициентом поверхностного теплоотвода H , т. е. $dW/dy = H(T - T_\infty)P$, где H — коэффициент конвективной и излучательной теплопередачи; T_∞ — температура окружающей

среды; $P = 2(w + \sum_{i=1}^4 \tau_i)$ — периметр сечения консоли шириной w и общей толщиной $\sum_{i=1}^4 \tau_i$. Ука-

занные предположения позволяют записать одномерное уравнение теплопроводности, описывающее распределение температуры вдоль консоли.

В результате можем записать стационарное уравнение теплодиффузии в виде

$$l_T^2 \frac{d^2 \Delta T}{dy^2} = \Delta T - \Delta T_I, \quad (1)$$

где $\Delta T = T - T_\infty$;

$$\Delta T_I = I^2 \frac{\sum_{i=2,4} (\rho_i^0 (1 + \alpha_i (T_\infty - T_0)) / S_i)}{HP - I^2 \sum_{i=2,4} (\rho_i^0 \alpha_i / S_i)};$$

$$l_T^2 = \sum_{i=1}^4 S_i K_i / \left(HP - I^2 \sum_{i=2,4} (\rho_i^0 \alpha_i / S_i) \right);$$

K_i — коэффициент теплопроводности i -го слоя.

Решение уравнения (1) с граничными условиями $\Delta T(0) = 0$, $\frac{d\Delta T}{dy}(L) = 0$ дается выражением

$$\Delta T(y) = \Delta T_I \left[1 - \frac{\cosh((L-y)/l_T)}{\cosh(L/l_T)} \right]. \quad (2)$$

В случае $l_T^{-2} = 0$ решение принимает вид

$$\Delta T(y) = \Delta T_I^0 y(2L - y)/L^2,$$

где

$$\Delta T_I^0 = I^2 L^2 \sum_{i=2,4} (\rho_i^0 (1 + \alpha_i(T_\infty - T_0))/S_i) / \sum_{i=1}^4 (S_i K_i).$$

В случае $I_T^2 < 0$ решение принимает вид

$$\Delta T(y) = |\Delta T_I| \left[\frac{\cos((L-y)/|I_T|)}{\cos(L/|I_T|)} - 1 \right]. \quad (3)$$

Анализ уравнения теплопроводности показывает, что последнее решение становится неустойчивым во времени при $L/|I_T| > \pi/2$. Таким образом, точка $|I_T| = 2L/\pi$ определяет границу устойчивости решения (2)–(3), при токах выше которой возникает "тепловой пробой" (неограниченный рост температуры).

Найденные выражения используем ниже для нахождения равновесного теплового прогиба консоли.

В общем случае для учета оттока теплоты на концах консоли можно ввести граничные условия в виде

$$\frac{d\Delta T}{dy}(0) = \kappa_0 \Delta T; \quad \frac{d\Delta T}{dy}(L) = \kappa_L \Delta T,$$

где коэффициенты определяют отвод теплоты на концах консоли. Решение (2) при этом получается в предельном случае нулевого отвода теплоты на свободном конце и бесконечно большого теплоотвода на закрепленном конце консоли.

Расчет изгиба неравномерно нагретой консоли. Рассмотрим силы и моменты сил при изгибном изменении сечения консоли с радиусом кривизны R (рис. 2).

Среднее удлинение консоли определяется балансом сил теплового расширения

$$F_{\text{тепл}} = \sum_{i=1}^4 F_i = \sum_{i=1}^4 \alpha_i (T - T_0) E_i t_i w_i$$

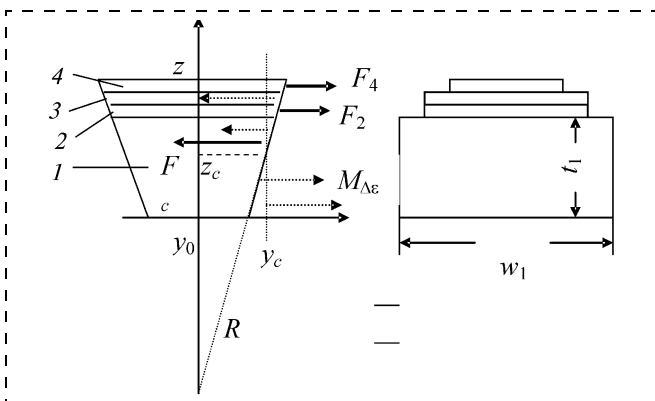


Рис. 2. Модельная структура рассчитываемой консоли с напряженными слоями

и сил упругого растяжения (либо сжатия)

$$F_{\text{упр}} = \sum_{i=1}^4 E_i t_i w_i \epsilon_i = \epsilon_c \sum_{i=1}^4 E_i t_i w_i,$$

где $\epsilon_i = (z_i - z_0)/z_0$ — относительное удлинение i -го слоя; ϵ_c — относительное удлинение нейтрального слоя y_c , который не меняет длины при локальном изгибе под действием только моментов сил. Из этого условия находится удлинение нейтрального слоя (среднее относительное удлинение).

Из условия баланса сил теплового расширения и сил упругого растяжения определяется удлинение нейтрального слоя

$$\epsilon_c = \frac{\sum_{i=1}^4 E_i t_i w_i \alpha_i (T - T_0)}{\sum_{i=1}^4 E_i t_i w_i}.$$

В дальнейшем предположим, что изменение удлинения по толщине структуры описывается линейным искажением в виде $\epsilon - \epsilon_c = (y - y_c)/R$, где R — локальный радиус кривизны. Тогда из условия обращения в нуль изменения сил упругого растяжения и сжатия по толщине

$$\begin{aligned} \int_0^h F_{\Delta \epsilon}(z) dz &= \int_0^h E(z)(\epsilon - \epsilon_c) w(z) dz = \\ &= R^{-1} \sum_{i=1}^4 E_i t_i w_i \left(\sum_{j<i} t_j + \frac{t_i}{2} - z_c \right) = 0 \end{aligned}$$

можно найти положение нейтрального слоя

$$z_c = \frac{\sum_{i=1}^4 E_i t_i w_i \left(\sum_{j<i} t_j + \frac{t_i}{2} \right)}{\sum_{i=1}^4 E_i t_i w_i}.$$

Вращательный момент упругих сил относительно точки нейтрального слоя z_c определяется выражением

$$\begin{aligned} M_E &= \int_0^h F_{\epsilon}(z - z_c) dz = \int_0^h E(z)(\epsilon - \epsilon_c) w(z)(z - z_c) dy = \\ &= R^{-1} \sum_{i=1}^4 E_i w_i \left[\frac{t_i^3}{12} + t_i \left(\left(\sum_{j<i} t_j + \frac{t_i}{2} \right) - z_c \right)^2 \right]. \quad (4) \end{aligned}$$

Момент сил теплового расширения относительно этой же точки

$$\begin{aligned} M_T &= \int_0^h (F_T(z) - F_c)(z - z_c) dz = \\ &= \int_0^h E(z) [\alpha(z)(T - T_0) - \epsilon_c] w(z) z dz = \beta(T - T_0), \end{aligned}$$

где

$$\beta = \sum_{i=1}^4 E_i t_i w_i \left(\sum_{j<i} t_j + \frac{t_i}{2} \right) \left[\alpha_i - \frac{\sum_{i=1}^4 E_i t_i w_i \alpha_i}{\sum_{i=1}^4 E_i t_i w_i} \right].$$

Таким образом, имеем $M_T = \beta(\Delta T + \Delta T_0)$, где $\Delta T = T - T_\infty$, $\Delta T_0 = T_\infty - T_0$.

Рассчитаем теперь для консоли, изображенной на рис. 1, прогиб ее конца $\Delta z(L)$ при нагреве током слоев 2 и 4. Уравнение прогиба следует из условия приравнивания в каждом сечении консоли момента $M_T(\Delta T)$, создаваемого силами давления в слоях консоли, возникающих из-за рассогласования коэффициентов их теплового расширения α_T^i , моменту упругих сил $M_E = \frac{JE}{R}$, определяемому фор-

мулой (4) (где $J = \frac{1}{12} wt^3$ — усредненный по слоям структуры момент инерции сечения, E — усредненный модуль Юнга), возникающему при изгибе консоли с радиусом кривизны $R(y)$.

Вместе с тем, радиус кривизны определяется в линейном приближении по отклонению формулой

$R^{-1} = \frac{d^2 \Delta z}{dy^2}$. Учитывая линейную зависимость момента сил теплового расширения от температуры $M_T(\Delta T) = \beta(\Delta T + \Delta T_0)$, где $\Delta T_0 = T_\infty - T_0$, получаем

$$\frac{d^2 \Delta z}{dy^2} = \frac{M(\Delta T)}{IE} = \frac{\beta}{IE} (\Delta T + \Delta T_0).$$

Учитывая температурную зависимость (2), получаем уравнение

$$\frac{d^2 \Delta z}{dy^2} = \frac{1}{R_I} \left[1 - \frac{\cosh((L-y)/l_T)}{\cosh(L/l_T)} \right] + \frac{1}{R_0},$$

где $\frac{1}{R_I} = \frac{\beta \Delta T_I}{IE}$, $\frac{1}{R_0} = \frac{\beta \Delta T_0}{IE}$. Интегрирование этого уравнения с граничными условиями $\Delta z(0) = 0$, $\frac{d\Delta z}{dy}(0) = 0$ позволяет найти форму изгиба кантилевера в виде

$$\Delta z(y) = \frac{y^2}{2R_0} + \frac{1}{R_I} \left[\frac{y^2}{2} - y l_T \tanh(L/l_T) + l_T^2 \left(1 - \frac{\cosh((L-y)/l_T)}{\cosh(L/l_T)} \right) \right].$$

Отсюда следует, что отклонение конца консоли (стрела прогиба) определяется формулой

$$\Delta z(L) = \frac{L^2}{2} \frac{\beta \Delta T_0}{IE} + \frac{L^2}{2} \frac{\beta \Delta T_I}{IE} \left[1 - 2 \frac{l_T}{L} \tanh(L/l_T) + 2 \frac{l_T^2}{L^2} \left(1 - \frac{1}{\cosh(L/l_T)} \right) \right].$$

Результаты расчетов по этой формуле обсуждаются ниже в разделе 3.

2. Технологические особенности изготовления многозондового кантилевера с управляющими слоями

Для исследования и отработки технологии изготовления многозондового кантилевера был выбран вариант с четырьмя балками прямоугольной формы, расположенными с одной стороны кристалла (рис. 3). Маршрут изготовления кантилевера основан на кремниевой мембранной технологии, которая предполагает диффузию бора и глубинное анизотропное стоп-травление, и включает в себя два этапа [11].

На первом этапе формируется игла, окислением ей придается нужная форма. Методом фотолитографии создается топологический рисунок, соответствующий в плане форме картриджа. Диффузией бора при предельной концентрации формируется p^+ -стоп-слой. Затем вскрывают окна с обратной стороны пластины под областями расположения будущих балок картриджа и проводят жидкостное глубинное травление кремния до автоматической остановки процесса на p^+ -стоп-слое (концентрация бора в этой области $> 1,5 \cdot 10^{19}$ ат/см³, а скорость травления высоколегированного кремния в этилендиамина уменьшается практически на два порядка).

На втором этапе формируются управляющие слои и металлическая разводка. В результате получается консоль, поперечная структура которой схематически изображена на рис. 4.



Рис. 3. РЭМ-изображение ("Stereoscan-360") четырехзондового кантилевера

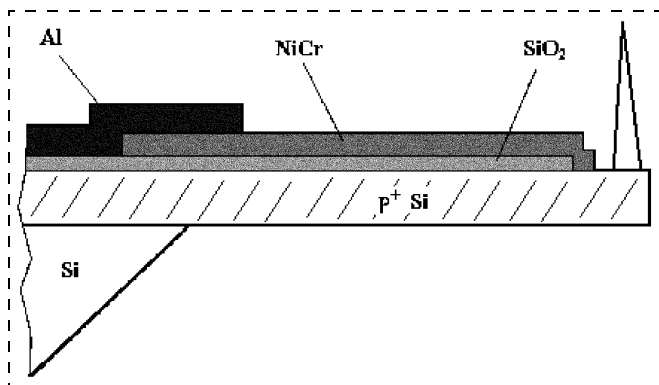


Рис. 4. Общий вид консоли с иглой

Особенностью изготовления многозондового кантилевера, по сравнению со стандартной технологией изготовления серийных кантилеверов, является необходимость нанесения управляющих слоев (типа NiCr) и металлической разводки (Al). На рис. 3 и 5 приведена фотография четырехзондового кантилевера на держателе с токовой разводкой.

Основные параметры измеренных геометрических размеров, резонансных частот и электрофизических параметров изготовленного многозондового кантилевера приведены ниже.

Число балок	4
Ширина балки, мкм	35
Длина балки, мкм	360
Толщина балки, мкм	1,8
Размер кристалла, мкм	$1,6 \times 3,6 \pm 0,1$
Толщина резисторного слоя NiCr, Å	800—1000
Толщина прослойки SiO ₂ , мкм	0,2
Высота иглы, мкм	12
Диаметр основания иглы, мкм	$6 \pm 0,5$
Радиус скругления иглы, нм	40
Угол при вершине иглы, °	30 ± 2
Сопротивление резисторов, Ом	280 ± 10
Резонансная частота консолей, кГц	около 20
Глубина легирования бором, мкм	1,8—2

Измерение толщины балки картриджа, высоты иглы, угла заострения проводили на РЭМ, длины

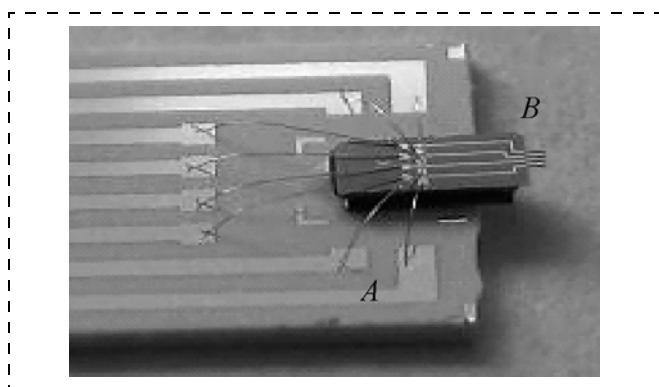


Рис. 5. Фотография посадочной платы (A) с установленным четырехзондовым кантилевером (B)

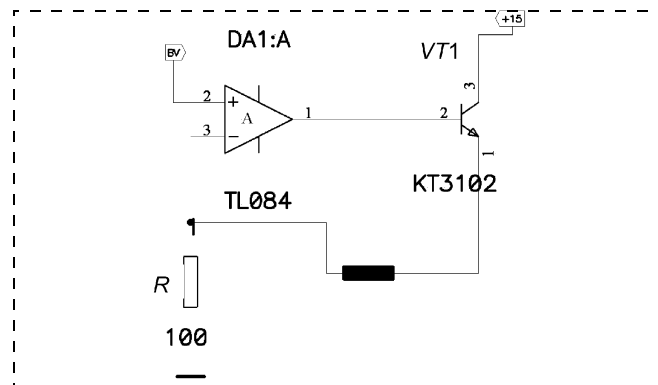


Рис. 6. Схема подключения балок картриджа

балок — на микроскопе МИИ-4, резонансных частот балок — на зондовом АСМ "Смена".

3. Результаты измерений зависимости изгиба консоли от токового разогрева

Измерения образцов проводились следующим образом: четырехзондовый кантилевер (B на рис. 5), разваренный на подложку-держатель (A на рис. 5), устанавливался на АМС головку микроскопа (серии Solver, производства NT-MDT). При этом выходной сигнал BV прибора (напряжение, обычно подаваемое на измеряемый образец) подключался к схеме преобразователя напряжение—ток, показанной на рис. 6.

Резистор, закрашенный на схеме черным, является исследуемой балкой. Таким образом, настроив систему регистрации отклонений консоли кантилевера на нужную балку и подключив ее к схеме, можно измерять зависимости отклонения балки от проходящего через нее тока. Диапазон изменения тока 0—100 мА. Время измерения каждой кривой порядка одной минуты.

На рис. 7 представлены расчетная и измеренная зависимости максимальной стрелы прогиба консоли $z(L)$ от тока J нагревающих слоев. Из полученной расчетной зависимости (сплошная кривая) следует, что прогиб нелинейно зависит от тока управления и несколько отличается от квадратич-

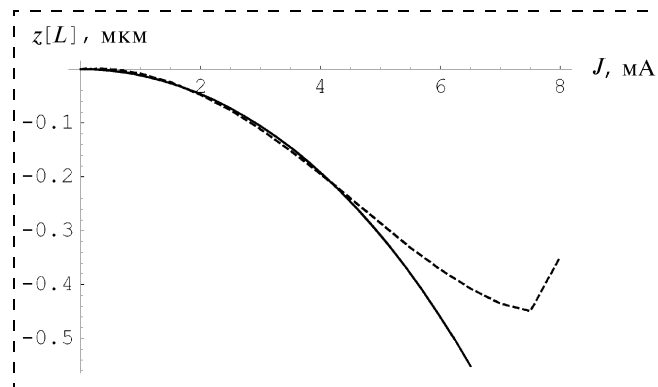


Рис. 7. Зависимости максимальной стрелы прогиба консоли от тока, полученные при моделировании (сплошная кривая) и экспериментально (штриховая кривая)

ной в силу зависимости сопротивления резистора и коэффициентов теплопроводности от температуры. Имеется критическое значение управляющего тока, выше которого наступает тепловой пробой. В качестве подгоночных параметров при сравнении с экспериментальной зависимостью (штриховая кривая) выступали физические константы слоев консоли. При этом оказалось, что из-за того, что основной теплоотвод происходит благодаря термодиффузии вдоль консоли, вариация параметра конвективного теплоотвода практически не влияла на прогиб. Параметры металлического слоя брались в соответствии со справочными данными. Наибольший разброс в справочной литературе имеют данные по тепловому расширению и модулям упругости оксидного слоя. Кроме того, поскольку кремний был очень сильно легирован, то мы предполагали, что его параметры также могут значительно отличаться от параметров объемного материала. Наиболее сильно на значение теплового прогиба влияет коэффициент температурного расширения кремниевого слоя и металла (NiCr).

Сравнение прогиба консоли, полученного при моделировании (сплошная кривая), хорошо согласуется с экспериментальными данными (штриховая кривая) при параметрах, приведенных в таблице.

Материал слоя	Si	SiO ₂	NiCr
Толщина слоя, мкм	1,8	0,2	0,07
Теплопроводность, Вт/м·К	150	0,84	50
Модуль упругости, Н/м ²	$1,4 \cdot 10^{11}$	$0,56 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$
Коэффициент теплового расширения, К ⁻¹	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$

При токах выше 5 мА заметно сильное расхождение графиков, которое происходит из-за нелинейной зависимости параметров слоев от температуры. В ходе моделирования нами было установлено, что при понижении коэффициента теплового расширения Si на 10 % параметр изгиба меняет знак и кантилевер начинает изгибаться в сторону кремниевого слоя. Подобное явление наблюдалось во время измерений при увеличении тока нагрева выше критической величины $J = 7,3$ мА.

Выводы

Проведенный теоретический анализ и тестирование изготовленного макета четырехзондового

кантилевера показало, что при тепловом способе управления изгибом консоли возможно достижение значительного прогиба при малой длине кантилевера. Прогиб и его знак существенно зависят от соотношения толщин, тепловых и упругих параметров составляющих слоев и их температурной зависимости. В изготовленном нами макете максимальный прогиб консолей достигает 0,6 мкм при токе управления 6 мА. Использование адекватно усредненных параметров слоистой консоли позволяет проводить оптимизацию ее упругих и изгибных характеристик в зависимости от параметров входящих слоев. Характерное время срабатывания кантилевера определяется в основном скоростью теплоотвода вдоль консоли и по оценкам составляет $\tau = 0,1$ мс, что вполне достаточно для практических применений подобных управляемых кантилеверов в микромеханических переключателях, дефлекторах и манипуляторах. Влияние конвективного теплоотвода на воздухе на максимальный прогиб незначительно.

Список литературы

1. Wilder K., Quate C. F., Singh B., Kyser D. F. Electron beam and scanning probe lithography: a comparison // J. Vac. Sci. Technol. 1998. В 16. P. 3864—3873.
2. Niarchos D. Magnetic MEMS: key issues and some applications // Sensors and Actuators. 2003. А. 109. P. 166—173.
3. Yee Y., Nam H.-J., Lee S.-H., Bu J. U. and Lee J.-W. PZT actuated micromirror for fine-tracking of laser beam or high-density optical data storage // Sensors and Actuators. 2000. А. 89. P. 166—173.
4. Kohl M., Hoffmann S., Liu Y., Ohtsuka M. and Takagi T. Optical scanner based on a NiMnGa thin film microactuator // J. Phys. IV France. 2003. Vol. 112. P. 1185—1188.
5. Lee S. S. and White R. M. Piezoelectric cantilever voltage-to-frequency converter // Sensors and Actuators. 1998. А. 71. P. 153—157.
6. Акулова Г. В., Атепалихин В. В., Горячев А. В., Кузнецов С. Н., Попков А. Ф., Шокин А. Н. Разработка методов управляемого изгиба консолей многозондового кантилевера с применением токового разогрева // Мат. V междуна. науч.-технич. конф. "Электроника и информатика-2005", М.: ФГУП "НИИ физических проблем им. Ф. В. Лукина", 2005. С. 51.
7. Huang W. M., Tan J. P., Gao X. Y., Yeo J. H. Design, testing and simulation of Ni-Ti shape memory alloy thin film based microgrippers // J. Microlitogr. Microfabrication Microsyst. 2003. N 2. P. 185—190.
8. Huang C., Lin Y. Y. and Tang T. A. Study on the tip-deflection of a piezoelectric bimorph cantilever in the static state // J. Microech. Microeng. 2004. N 14. P. 530—534.
9. Ludwig A., Quandt E. Giant magnetostrictive thin films for applications in microelectromechanical systems // J. Appl. Phys. 2001. N 78 (9). P. 4691—4695.
10. Cugat O. et al. // Sensors and Actuators. 2001. А. 89. P. 1—9.
11. Быков В. А., Гологанов А. Н., Салахов Н. З., Шабратов Д. В. Способ формирования кантилевера сканирующего зондового микроскопа // ЗАО "НТ-МДТ", ЗАО "СИЛИКОН-МДТ". Российская федерация. Патент на изобретение № 2121657, приоритет от 08.05.97.

УДК 621.762

Ю. В. Левинский, д-р хим. наук, А. Б. Зайцев, Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТЫХ НИОБИЕВЫХ АНОДОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Исследованы и оптимизированы условия получения нанопористых ниобиевых анодов электролитических конденсаторов из высокодисперсных порошков ниобия. Определены механизмы поведения порошков при прессовании и вакуумном спекании и зависимости основных электрических свойств конденсаторов от дисперсности исходных порошков и условий изготовления из них анодов. Получены аноды с удельной поверхностью до $1 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним радиусом пор $300\text{—}500 \text{ нм}$. Удельный электрический заряд полученных конденсаторов в $5\text{—}8$ раз превышает стандартные значения и составляет $5500 \text{ мкКл}/\text{см}^3$, а значения токов утечки и тангенса угла диэлектрических потерь находятся на стандартном уровне.

Ниобий и тантал нашли широкое применение в производстве электролитических конденсаторов. Оксидная пленка на их поверхности отличается высокой химической стабильностью и высокими диэлектрическими свойствами. По большинству электрофизических свойств танталовые конденсаторы лучше ниобиевых, однако последние успешно конкурируют с ними в области низковольтных характеристик благодаря меньшей массе и стоимости [1].

Одна из главных характеристик конденсаторов — удельная электрическая емкость — пропорциональна удельной поверхности анода. При фиксированном объеме поверхность пор обратно пропорциональна их размеру. Поэтому создание ниобиевых конденсаторов с наноразмерными порами очень перспективно.

Ниобиевые аноды электролитических конденсаторов получают прессованием и спеканием ниобиевых порошков. Общая пористость, удельная поверхность пор, средний размер и распределение их по размерам зависят как от свойств исходного порошка, так и от условий прессования и спекания. При оптимальных режимах прессования и спекания размер пор анодов тем меньше, чем дисперснее исходный порошок. В последнее время разработаны методы получения нанопорошков ниобия [2], и представляется перспективным использование их для производства анодов конденсаторов.

В настоящей статье исследованы условия получения нанопористых анодов из таких порошков и изучены их свойства.

В качестве исходных использованы высокодисперсные порошки двух экспериментальных партий (партии № 1 и № 2), полученные двухстадийным восстановлением пентахлорида ниобия водородом [3], и для сравнения — одной стандартной партии порошка ниобия, используемого для производства конденсаторов типа К 53-19 (партия № 3).

Содержание примесей в исходных порошках приведено в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что в эксперимен-

Таблица 1
Содержание примесей в исходных порошках ниобия, масс. %

Элемент	Номер партии порошка		
	1	2	3
C	0,02	0,01	< 0,003
Fe	0,003	< 0,002	0,002
Si	0,005	< 0,005	< 0,002
Ti	< 0,001	< 0,001	< 0,001
V	< 0,001	< 0,001	0,001
Cu	0,005	0,005	—
Al	0,0005	< 0,0005	0,001
Mn	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Ni	0,001	< 0,001	< 0,001
Mg	< 0,001	< 0,001	< 0,001
W	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Mo	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Zr	< 0,002	< 0,002	< 0,001
Pb	< 0,001	< 0,001	—
Co	< 0,005	< 0,0005	0,0004
Cr	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0001
Sn	< 0,001	< 0,001	0,0005
Na	< 0,03	< 0,03	—
K	< 0,03	< 0,03	—
Ca	< 0,003	< 0,003	< 0,002
N	0,005	< 0,005	0,014
O	0,7	0,5	0,21

Таблица 2
Физико-технические свойства порошков ниобия

Свойство	Номер партии порошка		
	1	2	3
Форма частиц	Округлая	Округлая	Осколочная
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$, определенная методом:			
БЭТ	7000	3500	900
ртутной порометрией	6880	3340	860
Средний размер частиц, мкм, определенный методом:			
БЭТ	1,0	2,0	7,8
ртутной порометрией	1,1	2,1	8,0
РЭМ	1,3	2,4	8—10
седиментации	—	—	13
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,7	0,9	2,9
Текущесть ($d = 5 \text{ мм}$), с/50 г	12	10	5

тальных порошках по сравнению со стандартными содержится несколько больше углерода и кислорода. Содержание металлических примесей, ответственных за токи утечки, находятся примерно на одинаковом уровне.

Физико-технические свойства порошков ниобия представлены в табл. 2.

У высокодисперсных порошков средний размер частиц в 4–8 раз меньше, а удельная поверхность в 4–8 раз больше, чем у стандартных.

В работе исследованы прессование, спекание и свойства спеченных пористых анодов.

Двустороннее прессование проводили в стальной пресс-форме диаметром 5,86 мм. Нижний пуансон имел отверстие для проволочного ниобиевого токоввода, что позволяло получать аноды с запрессованными в них токовводами. Масса прессовок составляла 0,8–1,15 г, давление прессования 25–300 МПа. В ряде случаев к порошку добавляли 4 мас. % связки — раствора камфары в этиловом спирте.

Спекание осуществляли в вакуумной печи сопротивления тира СШВ 1-2,5/2 при температурах 800–1800 °С в вакууме не хуже $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па. Время изотермической выдержки варьировали от 5 до 120 мин. Температуру измеряли с точностью до 8 °С.

Создание оксидного слоя на пористом аноде (формовка) проводилось электролитически в водном растворе ортофосфорной кислоты, концентрация которой составляла 1–5 %. На первой стадии формовку вели при постоянной силе тока 20–40 мА на 1 г анода. На этом этапе напряжение поднимали до заданного значения. На второй стадии оксидирование осуществляли при постоянном напряжении 30–100 В. Время выдержки при постоянном напряжении составляло 3 ч.

Удельную поверхность определяли по методу БЭТ, используя криптон в качестве газа-адсорбата. Измерения проводили на приборе "Sorptomatic 1880".

Удельную поверхность порошка, размер его частиц и их распределение по размерам, а также удельную поверхность пор спеченных анодов, размер пор и их распределение по размерам определяли на ртутном поромере "Carlo Erba Strumentazione 2000". Гранулометрический состав порошков измеряли также методом седиментации на приборе "Sedigraf 5000".

Технологические свойства порошков определяли по стандартным методикам с расхождением в параллельных измерениях не более 3 %. Электрическое сопротивление спеченных анодов измеряли потенциостатическим методом с погрешностью 5 %. Емкость, ток утечки и тангенс угла диэлектрических потерь определяли по стандартным методикам с использованием в качестве электролита 38 %-ный раствор серной кислоты. Ошибка измерения этих величин составляла 2–3 %. Удельный массовый заряд рассчитывали по формуле

$$Q = CU_{\phi}/m,$$

Таблица 3

Изменение основных параметров пористой структуры спрессованных анодов в зависимости от давления прессования

Партия порошка	Давление прессования, МПа	Суммарный объем пор V_p , см ³ /г	Относительная пористость, %	Относительная плотность, %	Средний радиус пор r , мкм	Приведенный радиус пор r/d
1	25	0,170	59,37	40,63	0,56	0,56
	50	0,150	56,26	43,74	0,48	0,48
	100	0,125	51,76	48,24	0,44	0,44
	200	0,093	44,43	55,57	0,35	0,35
	300	0,058	36,11	63,26	0,20	0,20
2	10	0,254	68,50	31,50	1,74	0,87
	15	0,200	60,65	39,35	1,50	0,75
	25	0,173	59,75	40,25	1,33	0,66
	50	0,155	57,00	43,00	1,18	0,59
	75	0,144	55,12	44,88	1,12	0,56
	100	0,131	53,01	46,99	1,11	0,56
	150	0,199	49,78	50,22	0,91	0,45
	200	0,103	46,50	53,50	0,89	0,44
	250	0,086	43,36	56,64	0,67	0,34
	300	0,078	41,17	58,83	0,61	0,30
3	35	0,120	46,74	53,26	3,32	0,41
	50	0,093	44,38	55,62	3,10	0,39
	75	0,084	41,90	58,10	2,63	0,33
	100	0,076	39,46	60,54	2,38	0,30
	200	0,053	31,29	68,71	1,85	0,23
	300	0,040	25,53	74,47	1,35	0,17

где C — емкость анода, мкф; U_{ϕ} — напряжение формовки, В; m — масса анода, г.

Основной задачей исследования прессования ниобиевых порошков явилось установление зависимостей параметров пористой структуры прессовок от дисперсности порошка и условий прессования. Полученные значения основных параметров пористой структуры образцов трех партий порошка приведены в табл. 3.

Из диаграммы прессования ниобиевых порошков (рис. 1) следует, что переход к высоко дисперс-

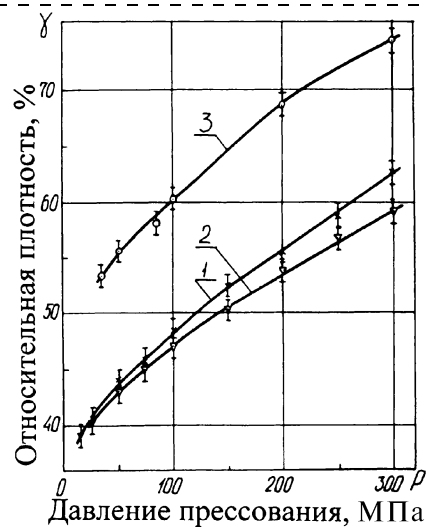


Рис. 1. Зависимость относительной плотности ниобиевых порошков от давления прессования (номера над кривыми соответствуют номерам партий порошка)

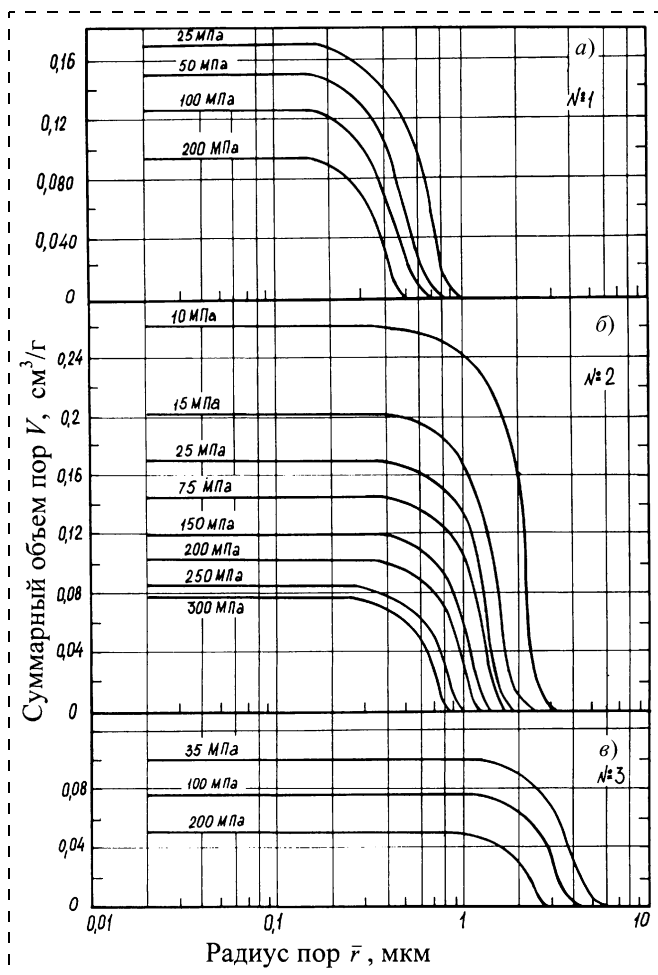


Рис 2. Интегральные кривые распределения объема пор по размерам спрессованных анодов из порошков партий 1, 2, 3 соответственно

ным порошкам сопровождается существенным снижением прессуемости. Плотность прессовок из стандартного порошка во всем исследованном интервале давления на 13–15 % выше плотности прессовок из высокодисперсных порошков. Прочные, неосыпающиеся аноды из высокодисперсных порошков получаются, начиная с давления 25 МПа, в то время как стандартные порошки плохо формуруются даже при давлениях, превышающих 100 МПа.

Как показывают интегральные кривые распределения объемов пор по радиусам (рис. 2), для анодов, спрессованных при разных давлениях, с увеличением давления прессования происходит сокращение суммарного объема пор и уменьшение их размеров (кривые распределения смещаются в сторону меньших радиусов). Основной объем пор анода из порошка партии № 1, спрессованного при давлении 25 МПа, приходится на поры радиусом от 0,1 до 0,95 мкм при среднем размере пор 0,56 мкм, а у анода из порошка № 3, спрессованного при давлении 35 МПа, 95 % суммарного объема занимают поры радиусом от 1,0 до 5,5 мкм при среднем радиусе 3,3 мкм.

На рис. 3 представлены зависимости среднего

радиуса пор спрессованных анодов от суммарного объема пор. Для всех партий порошка эти зависимости линейны. Если использовать понятие приведенного радиуса пор $r_{пр} = \bar{r}/\bar{d}$ [4], где $\bar{r}$ — средний радиус пор, $\bar{d}$ — средний размер частиц порошка, и понятие приведенного объема пор $V_{пр} = V_{п}/V_{м}$, где $V_{п}$ — суммарный объем пор, $V_{м}$ — объем 1 г компактного вещества, т. е. $V_{м} = 1/\gamma$ (γ — плотность), то в координатах $r_{пр} - V_{пр}$ экспериментальные значения для всех партий порошков ложатся на одну прямую, выходящую из начала координат (рис. 4).

Этот результат свидетельствует о том, что при относительно высокой пористости структура прессовок обладает геометрическим подобием, причем в качестве коэффициента подобия выступает размер частиц исходного порошка:

$$r = kd\gamma V.$$

Этот результат не является очевидным, так как в принципе общий объем пор может определяться как размером пор, так и их общим числом. Полученная зависимость свидетельствует о том, что при больших значениях пористости, когда $r/d > 0,5$ и допускается проскальзывание частиц порошка друг относительно друга без существенной деформации самих частиц, число пор определяется числом частиц, или, другими словами, размером частиц. Например, при суммарном объеме пор 0,1 м³/г (пористость ~46 %) и для порошков с размером частиц

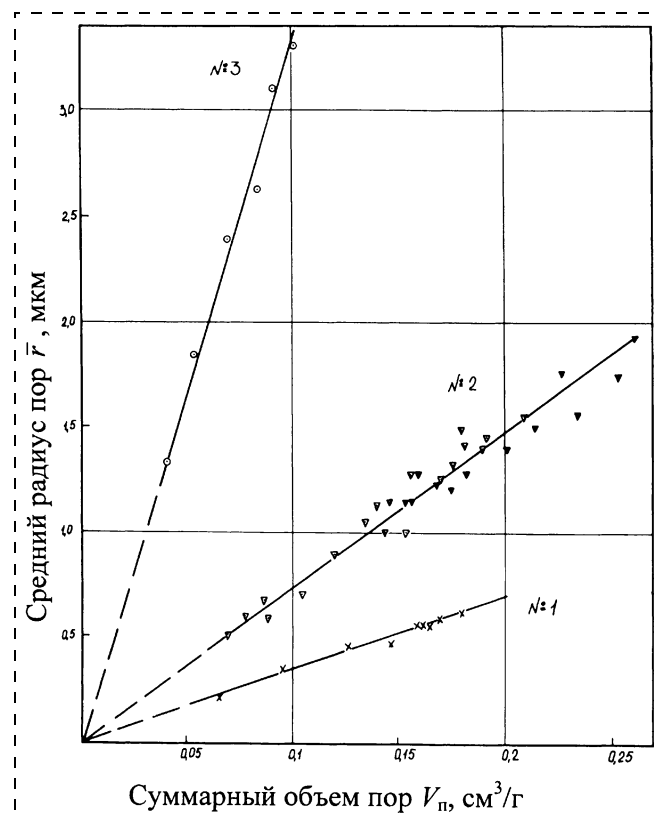


Рис 3. Зависимость среднего радиуса пор от суммарного объема пор (номера над кривыми соответствуют партии порошка)

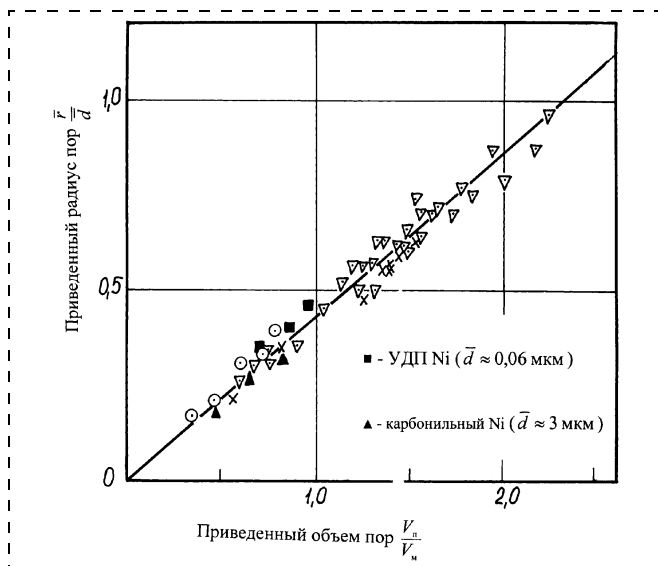


Рис. 4. Соотношение между приведенным радиусом пор и приведенным объемом пор прессовок:

× — порошок № 1; ▽ — порошок № 2; ○ — порошок № 3;
■ — ультрадисперсный порошок никеля; ▲ — карбонильный порошок никеля, $d = 3$ мкм

$d = 1$ мкм, и для порошков с размером частиц $d = 8$ мкм приведенный радиус пор одинаков и равен $r_{\text{пр}} = 0,35$, т. е. в прессовке преобладают арки размера примерно d и число этих арок в обоих случаях одинаково.

В целях проверки применимости полученной закономерности для других объектов были проведены дополнительные исследования с осколочными порошками ультрадисперсного ($d = 60$ нм) и сферическими карбонильного ($d = 3$ мкм) никеля, которые были спрессованы при давлениях 250, 450 и 600 МПа. Как следует из рис. 4, соотношения ме-

жду $\bar{r}/d$ и V_p/V_m для этих порошков также подчиняются найденной закономерности.

Вакуумное спекание прессовок разной пористости из всех трех партий порошка ниобия проводилось при температурах 1200—1800 °С с выдержкой до 2 ч. При этом контролировались: усадка образцов; их электросопротивление; общая, открытая и закрытая пористость; средний размер пор и распределение пор по размерам; удельная поверхность пор.

Результаты измерения усадки образцов, спрессованных при 25 МПа, приведены на рис. 5. Уплотнение высокодисперсных порошков начинается при существенно более низких температурах и меньших временах выдержки, чем для стандартных порошков. При высокой температуре усадка происходит быстро и тем быстрее, чем дисперснее порошок. Так, при температуре 1800 °С за первые 5 мин спекания усадка для порошков партий № 1, № 2 и № 3 составляет соответственно 90, 65 и всего 4 % от максимального значения. В целом дисперсные порошки спекаются на порядок быстрее стандартных.

При относительно низких температурах на начальных стадиях происходит не усадка, а рост образцов, который для всех партий порошка наблюдается после 5 мин изотермического спекания. Максимальный объем расширения всех образцов также одинаков и составляет примерно 3 %. Рост образцов объясняется релаксацией пластически деформированных контактов — термоупругим последствием. Так как для всех порошков уровень пластической деформации при равном давлении прессования примерно одинаков, то и термоупругое последствие также одинаково. Процесс релаксации пластической деформации контролируется диффузией, поэтому скорость релаксации зависит от размера частиц и температуры и для реа-

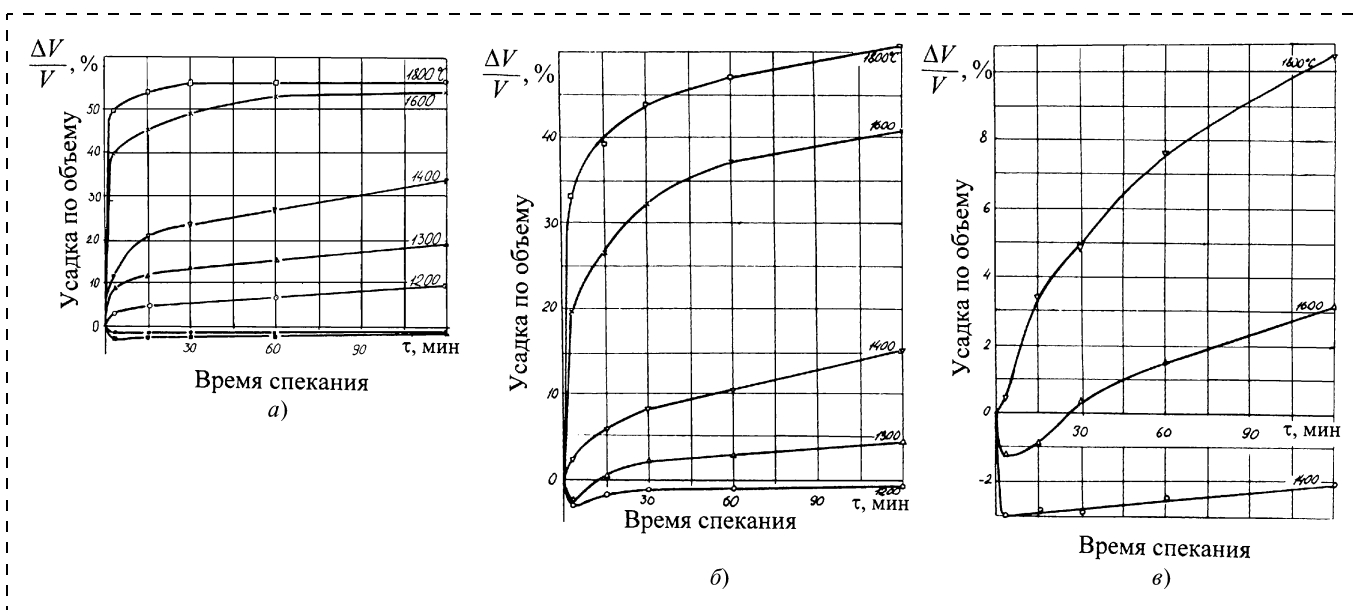
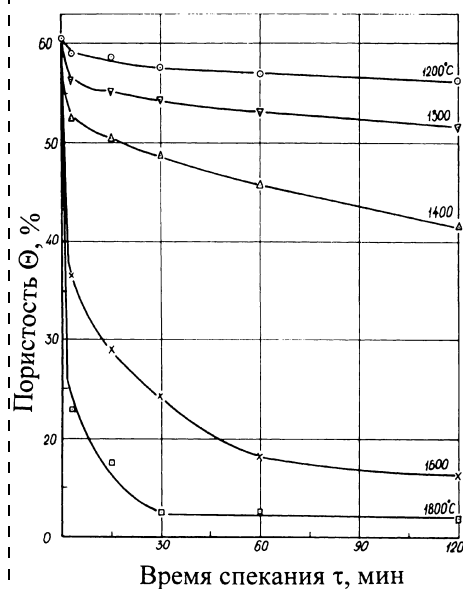
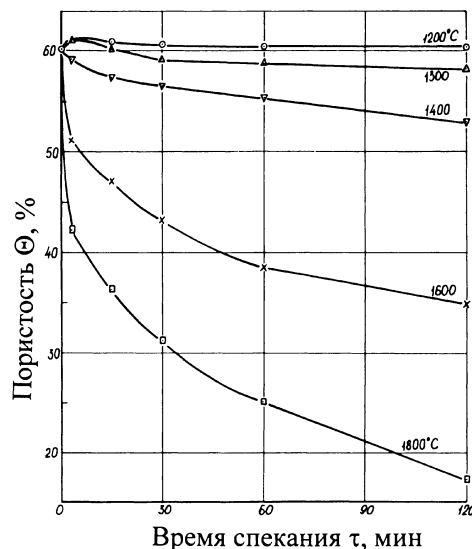


Рис. 5. Зависимость усадки спрессованных анодов от температуры и времени спекания:

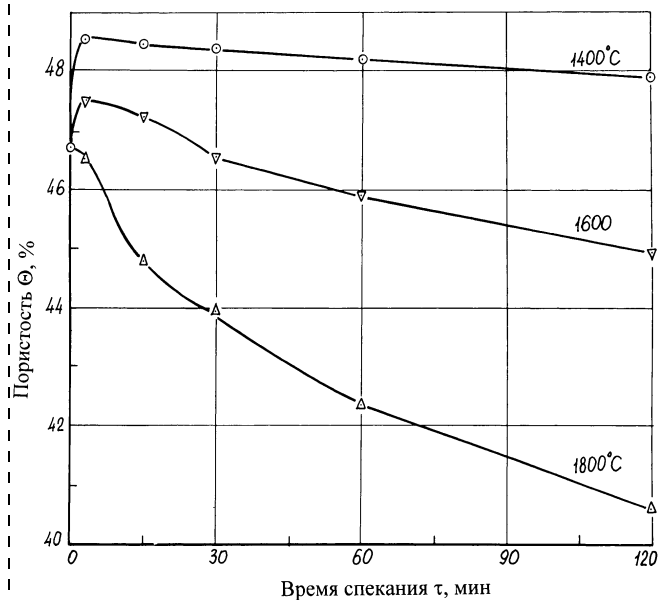
а — порошок № 1; б — порошок № 2; в — порошок № 3



а)



б)



в)

Рис. 6. Изменение пористости образцов после различных режимов спекания:

а — порошок № 1; б — порошок № 2; в — порошок № 3

рошка партии № 1 при температурах 1600 и 1800 °С увеличивается как число закрытых пор, так и скорость их образования (рис. 7). При этом процесс спекания сопровождается и общей усадкой пор. При температуре спекания 1800 °С с увеличением продолжительности спекания с 30 до 120 мин общая пористость $\theta_{\text{общ}}$ остается практически неизменной, в то время как закрытая пористость $\theta_{\text{зак}}$ растет, а открытая $\theta_{\text{отк}}$ сокращается по линейному закону.

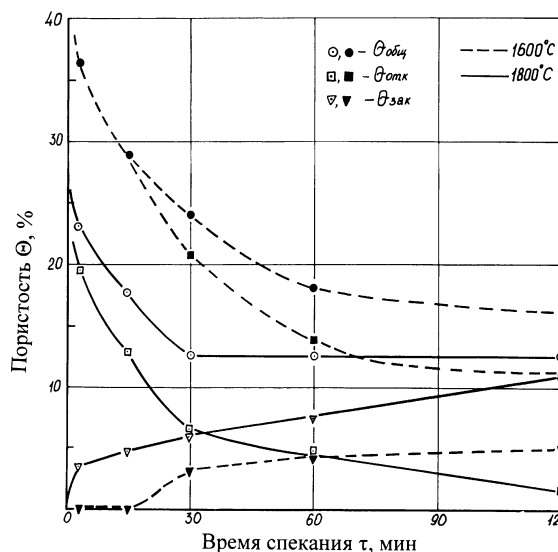
В целом соотношение между открытой и закрытой пористостью определяется значением общей пористости и не зависит от режимов спекания, при которых она была достигнута (рис. 8). Образование закрытой пористости при спекании анодов из порошка № 1 происходит при значениях общей пористости менее 29 %. Вплоть до значения общей пористости 12 % открытая и закрытая пористости изменяются практически линейно в зависимости от общей пористости. Затем сокращение общей пористости прекращается и происходит превращение открытой пористости в за-

Рис. 7. Изменение общей ($\theta_{\text{общ}}$), открытой ($\theta_{\text{отк}}$) и закрытой ($\theta_{\text{зак}}$) пористости при спекании анодов из порошка № 1

лизации этого процесса образцами из порошка № 3 требуются либо более длительные выдержки, либо более высокая температура. Расчетные значения термостойкого последствия оказались сопоставимы с экспериментальными [5].

На рис. 6 представлены кривые изменения пористости образцов после разных режимов спекания. Как видно из графиков рис. 6, на начальных стадиях спекания происходит увеличение пористости спеченных анодов по сравнению с пористостью исходных прессовок.

Сравнение значений пористости, полученных измерением размеров образцов и определенных методом ртутной порометрии, позволило определить соотношение между закрытой и открытой пористостью. Пористость образцов из стандартных порошков после всех исследованных режимов оставалась открытой. При спекании прессовок из по-



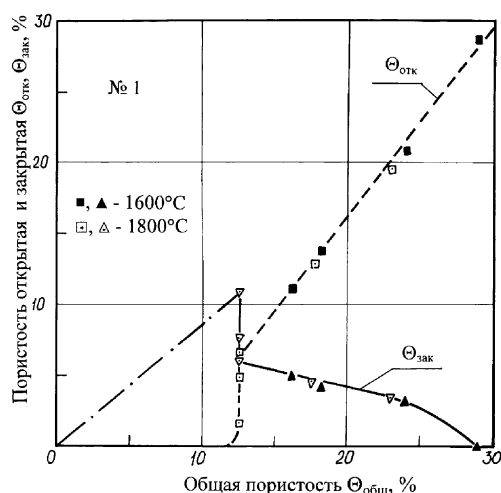


Рис. 8. Зависимость открытой и закрытой пористости от общей пористости (порошок № 1)

крытую, не сопровождающееся усадкой. Дальнейшее развитие процесса спекания приводит к сокращению общей пористости за счет диффузионного залечивания закрытых пор. Образование закрытой пористости при спекании образцов из порошка № 2 происходит при общей пористости

17 %, а при спекании образцов из порошка № 3 закрытая пористость не обнаружена даже при экстремальном режиме спекания (1800 °С, 120 мин), так как общая пористость составляла при этом 40,5 %.

На рис. 9 представлены зависимости среднего радиуса пор анодов из порошков партий № 1 и № 3 от времени выдержки при различных температурах спекания. Размер пор спеченных образцов из порошка партии № 1 при малых временах спекания превосходит размер пор прессовок. Эта разница возрастает до определенного предела с увеличением температуры и времени спекания. Наибольшее увеличение радиуса пор происходит в первые 5 мин изотермической выдержки при температурах 1200–1600 °С, т. е. когда скорость усадки максимальна (см. рис. 5). С увеличением времени выдержки происходит уменьшение среднего размера радиуса пор. Характер изменения среднего радиуса пор анодов из порошка партии № 3 идентичен рассмотренному выше.

Значение среднего радиуса пор не полностью характеризует структуру пористого материала, хотя им удобно пользоваться при сравнительной оценке изменений, происходящих со структурой в процессе спекания. Большую информацию об эволюции структуры можно получить из анализа дифференци-

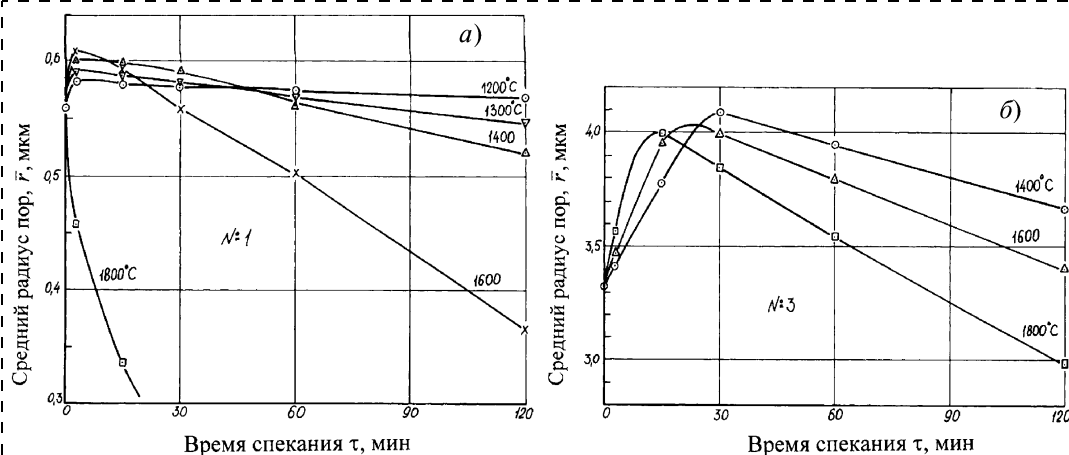


Рис. 9. Зависимость среднего радиуса пор анодов из порошков партии № 1 (а), № 3 (б) от времени при различных температурах спекания

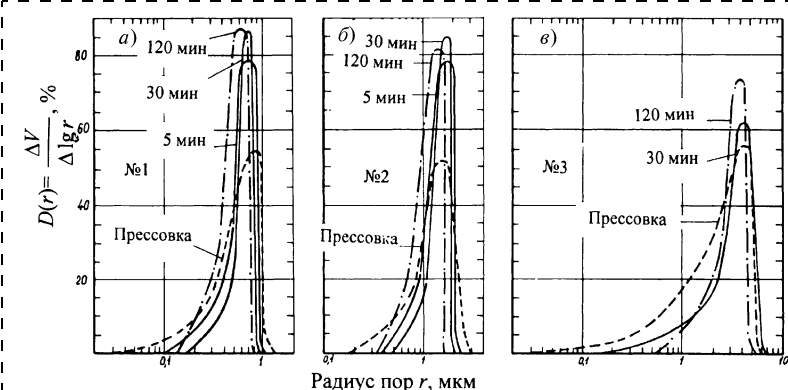


Рис. 10. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам спрессованных анодов:

а — порошок № 1, $T_{\text{сп}} = 1300$ °С; б — порошок № 2, $T_{\text{сп}} = 1400$ °С; в — порошок № 3, $T_{\text{сп}} = 1800$ °С

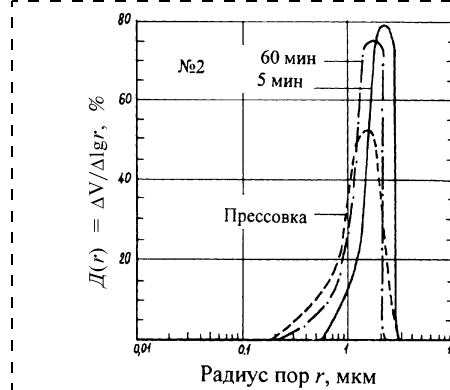


Рис. 11. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам спеченных анодов (порошок № 2, $T_{\text{сп}} = 1600$ °С)

альных кривых распределения пор по размерам, графики которых представлены на рис. 10 и 11. Для каждой партии порошка приведены результаты, полученные при характерных температурах спекания.

Из рис. 10 и 11 следует, что исходные прессовки обладают широким распределением пор по размерам, причем в них имеется значительная доля мелких пор. После спекания образцов из порошка партии № 1 при температуре 1300 °С в течение 5 мин распределение пор по размерам становится более узким, исчезают наиболее мелкие поры и небольшая часть крупных. С увеличением времени выдержки до 30 мин эти процессы продолжают и поры по размерам становятся более однородными. Дальнейшее увеличение продолжительности спекания до 120 мин смещает всю кривую распределения в сторону уменьшения радиусов, что свидетельствует об интенсивном развитии общей усадки. Аналогичные изменения происходят с пористой структурой образцов из двух других партий порошка.

Основными характеристиками спеченных анодов, позволяющими прогнозировать их служебные свойства, является объем пор и их средний радиус. Пример зависимости среднего радиуса пор спеченного анода от давления прессования приведен на рис. 12, а соотношение между объемом пор и средним радиусом пор спеченных анодов — на рис. 13. Как следует из этих рисунков, с ростом давления прессования и, соответственно, плотности отношение среднего радиуса пор прессовки к среднему радиусу пор спеченного образца увеличивается, а зависимость между средним радиусом пор и объемом пор спеченных анодов при всех режимах спекания остается линейной.

Сложная кинетика изменений пористости и размера пор объясняется одновременным протеканием нескольких процессов, среди которых можно выделить три основных.

1. *Термоупругое последствие.* Этот процесс вызван наличием в прессовках локальных упругих напряжений и пластических деформаций. По мере увеличения температуры релаксируют как упругие напряжения, так и пластические деформации. Хотя основной массоперенос осуществляется не диффузионным путем, а перемещением частиц друг относительно друга, скорость процесса в целом определяется скоростью релаксации пластической деформации, которая в свою очередь зависит от скорости объемной самодиффузии атомов ниобия в деформированных зонах. В результате термоуп-

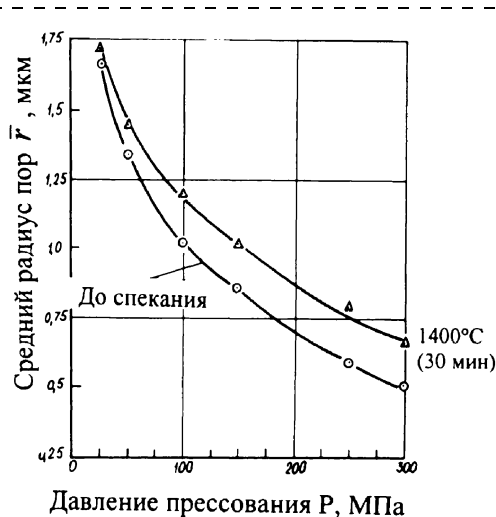


Рис. 12. Зависимость среднего радиуса пор спрессованных анодов и тех же анодов после спекания от давления прессования (порошок № 2, $T_{\text{сп}} = 1400^\circ\text{C}$, время спекания 30 мин)

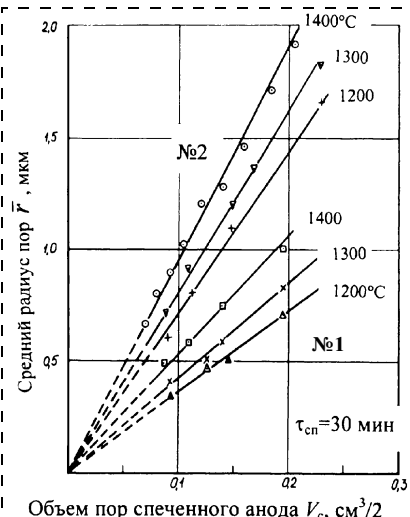


Рис. 13. Соотношение между средним радиусом пори объемом пор спеченных анодов (режимы спекания указаны на графиках)

ругого последствия объем прессовок увеличивается, а размер пор может как увеличиваться, так и уменьшаться. Последнее обстоятельство становится возможным благодаря тому, что при разрыве контактов может происходить не только увеличение размера уже имеющихся пор, но и образование пор малого размера.

2. *Зональное обособление.* Этот процесс реализуется путем взаимного проскальзывания частиц друг относительно друга. Основной массоперенос происходит также недиффузионным путем, но для осуществления проскальзывания частиц необходима взаимная подстройка их контактных поверхностей, которая осуществляется с помощью поверхностной диффузии атомов ниобия. При зональном обособлении общая пористость заметно не меняется, а размер пор увеличивается за счет роста крупных пор.

3. *Объемная усадка.* Это один из основных процессов на последней стадии спекания, когда тело содержит в основном замкнутые поры. При открытой пористости этот процесс проявляется в меньшей степени и происходит за счет увеличения контактной области и вызванного этим сближением центров частиц. При объемной усадке происходит уменьшение пористости и размеров пор.

Относительные скорости всех трех процессов массопереноса определяют общее изменение пористости и размера пор (рис. 14). Так как упругое последствие и зональное обособление определяются соответственно объемной и поверхностной диффузией, то соотношение скоростей этих процессов определяет их вклад в общее изменение структуры. В частности, при относительно низких температурах зональное обособление может происходить с меньшей, а при относительно высоких с большей скоростью, чем термоупругое последствие.

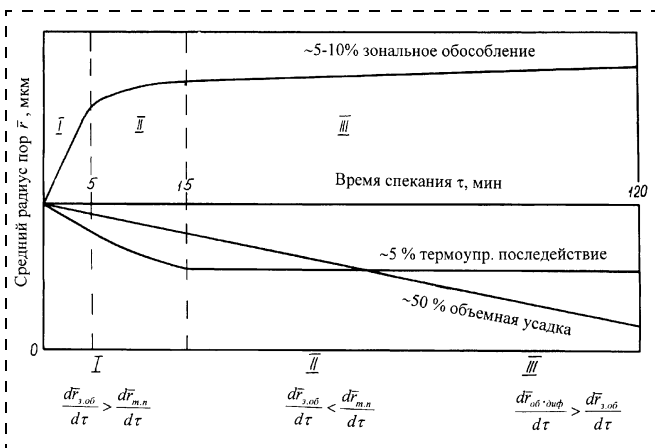


Рис. 14. Схема вклада различных процессов массопереноса в изменение радиуса пор ($d\bar{r}_{з.об.}/dt$), ($d\bar{r}_{т.п.}/dt$) и ($d\bar{r}_{об.диф.}/dt$) — скорости изменения радиуса пор по механизмам зонального обособления, термоупругого последствия и объемной диффузии соответственно

Экспериментально установленные зависимости пористости и размера пор от температуры спекания дают возможность определить режимы получения анодов с заданной пористой структурой.

Важную информацию о процессах, происходящих при спекании, дает удельное электросопротивление спрессованных и спеченных анодов.

Кинетические кривые изменения электросопротивления ниобиевых образцов, спеченных при различных температурах, представлены на рис. 15. Резкое падение электросопротивления происходит в течение начальных 15 мин изотермической выдержки. В этот период сопротивление уменьшается по сравнению со спрессованными образцами в 200—700 раз в зависимости от температуры спекания. С увеличением продолжительности спекания скорость уменьшения электросопротивления па-

дает. При одинаковых условиях спекания электросопротивление анодов из высокодисперсных порошков значительно ниже, чем у анодов из стандартных образцов, что свидетельствует о большей контактной поверхности первых.

Уменьшение электросопротивления на начальной стадии спекания обусловлено ликвидацией переходных сопротивлений, десорбцией примесей, удалением оксидных пленок и изменением геометрии контактов, причем последний процесс является преобладающим.

На рис. 16 представлена зависимость удельного электросопротивления от пористости спеченных анодов. На приведенном графике отчетливо выделяются две области, граница между которыми соответствует примерно 40 %-ной пористости. В области высоких значений пористости (более 40 %) происходит резкое падение электросопротивления при практически неизменном или незначительном уменьшении пористости. Это говорит о том, что в этой области уменьшение электросопротивления связано главным образом с ростом размеров контактов и мало зависит от пористости. В этой области частицы порошка сохраняют свою индивидуальность, но между ними образуется прочная металлическая связь.

При значении пористости 40 % связь между электросопротивлением и пористостью близка к линейной и хорошо описывается уравнением Одолевского [6]:

$$\rho = \rho_0(1 - 1,5\theta),$$

где ρ и ρ_0 — удельное электросопротивление пористого образца и компактного металла соответственно; θ — пористость.

В этой области частицы сливаются друг с другом, контакты, как самостоятельные структурные характеристики пористого тела, исчезают, образу-

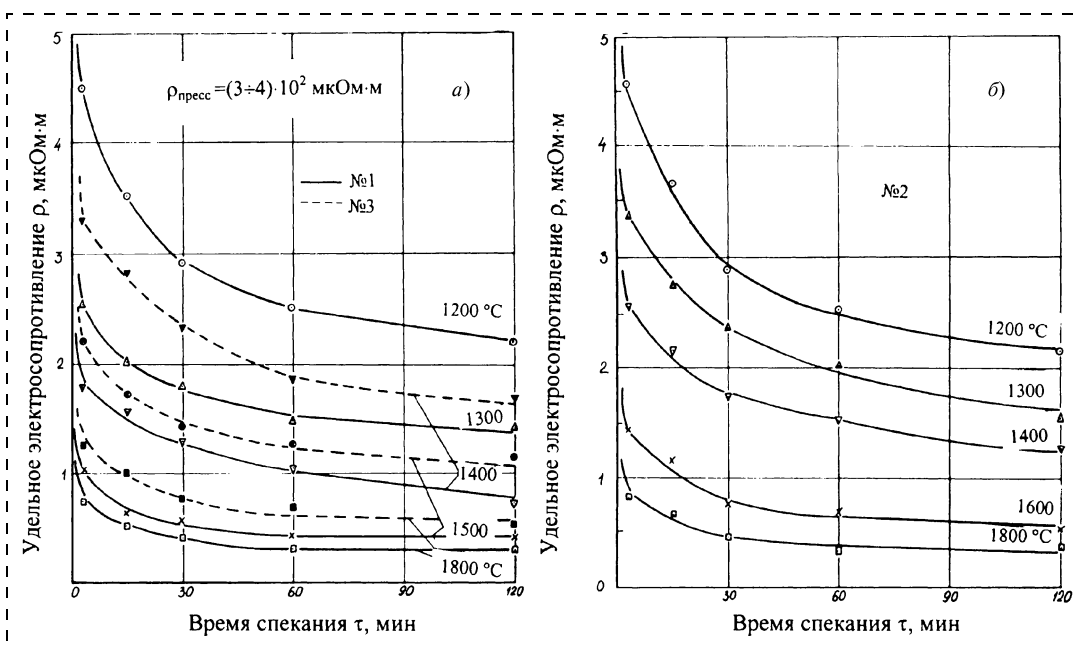


Рис. 15. Зависимость удельного электросопротивления анодов от времени спекания:

а — порошки № 1 и № 3, б — порошок № 2

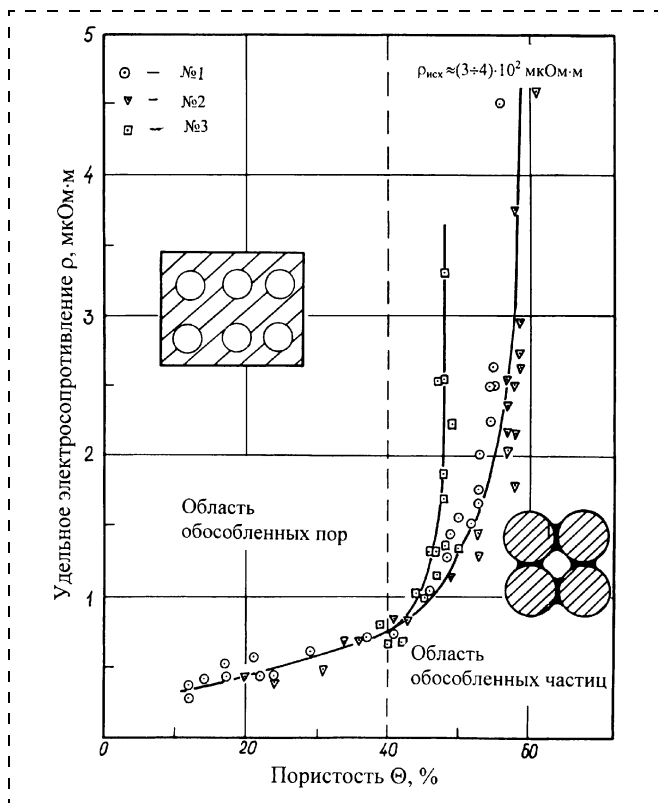


Рис. 16. Зависимость удельного электросопротивления спеченных анодов от пористости:

○ — порошок № 1; ▽ — порошок № 2; □ — порошок № 3

ются обособленные поры и электросопротивление определяется только пористостью.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что оптимальными режимами спекания прессовок из высокодисперсных порошков ниобия являются температуры 1200—1400 °С и выдержка 30 мин. Структура анодов, спеченных при этих режимах, характеризуется радиусом пор 400—500 нм, узким распределением пор по размерам, высокими значениями пористости и удельной поверхности. Связь между частицами порошка имеет металлический характер, что сообщает анодам достаточную механическую прочность, необходимую для дальнейшей обработки и эксплуатации.

Диэлектриком в пористых ниобиевых конденсаторах является тонкий поверхностный слой оксида ниобия, создаваемый электролитическим методом (формовкой). В процессе формовки происходит дальнейшая эволюция пористой структуры анода, которая и определяет удельный заряд и другие электрические параметры готового конденсатора.

Формовка спеченных анодов проводилась по описанной выше методике при напряжениях от 30 до 100 В и времени выдержки 3 ч при постоянном напряжении.

Интегральные кривые распределения пор по размерам в анодах до и после формовки в тех же анодах представлены на рис. 17 и 18. Как следует

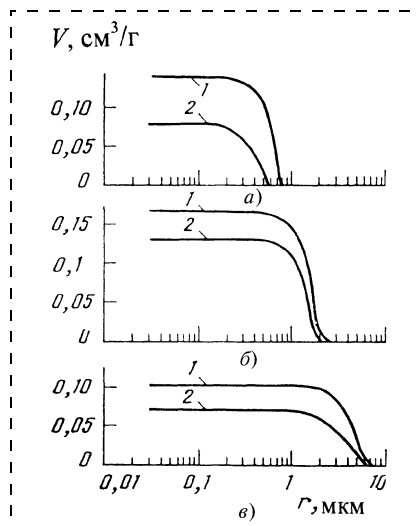


Рис. 17. Интегральные кривые распределения пор по размерам в анодах до (1) и после (2) формовки при напряжениях 60 В с выдержкой 3 ч:

а — порошок № 1; б — порошок № 2; в — порошок № 3

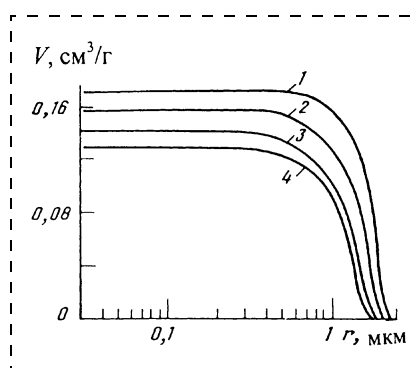


Рис. 18. Интегральные кривые распределения пор по размерам в анодах до (1) и после формовки при напряжениях 30 (2), 60 (3) и 100 (4) В в течение 3 ч

из этих рисунков, у всех спеченных анодов после формовки сокращается суммарный объем и уменьшается радиус пор. С увеличением дисперсности порошка возрастает разница между суммарным объемом пор до и после формовки. С увеличением напряжения формовки возрастает разница между исходным объемом пор спеченного анода и того же анода после формовки.

Соотношение между суммарным объемом пор анода после формовки и объемом пор исходных образцов показано на рис. 19, а среднего радиуса пор от объема пор анодов после формовки при напряжении 60 В — на рис. 20. Для выявления показанных на рис. 19 и 20 зависимостей использовались данные, полученные при исследовании структуры образцов, спрессованных при различном давлении (25—300 МПа) и спеченных в широком интервале температур (1200—1600 °С), т. е. структура анодов существенно различалась. Несмотря на это связь между рассматриваемыми величинами линейна, а ее конкретный вид определяется только режимами формовки и дисперсностью порошка.

Удельная поверхность анода определяется суммарным объемом пор и их распределением по размерам, которое, в свою очередь, можно характеризовать средним размером пор. Зависимость удельной поверхности анодов от суммарного объема пор при различных значениях их среднего радиуса ли-

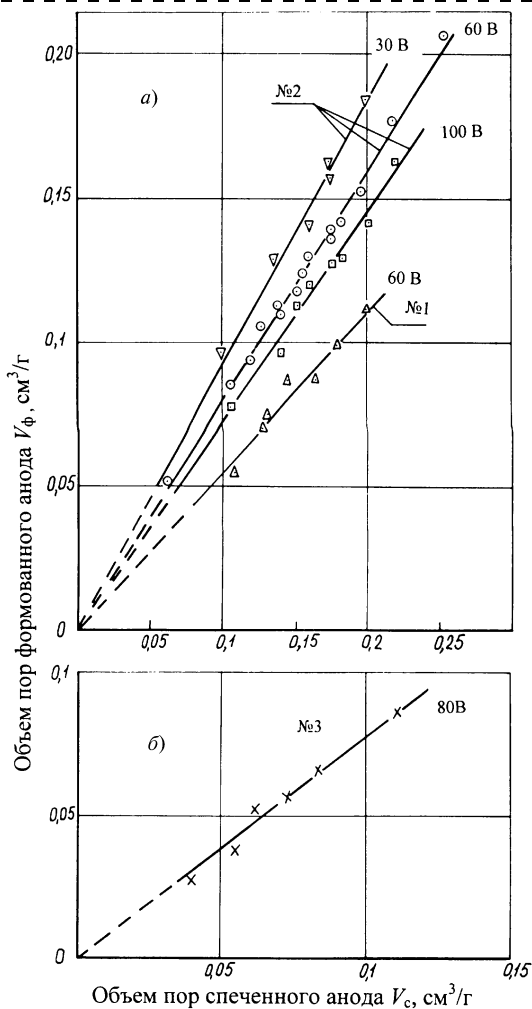


Рис. 19. Зависимость суммарного объема пор анодов после формовки при разных напряжениях от объема пор спеченных анодов: а — порошки № 1 и № 2; б — порошок № 3

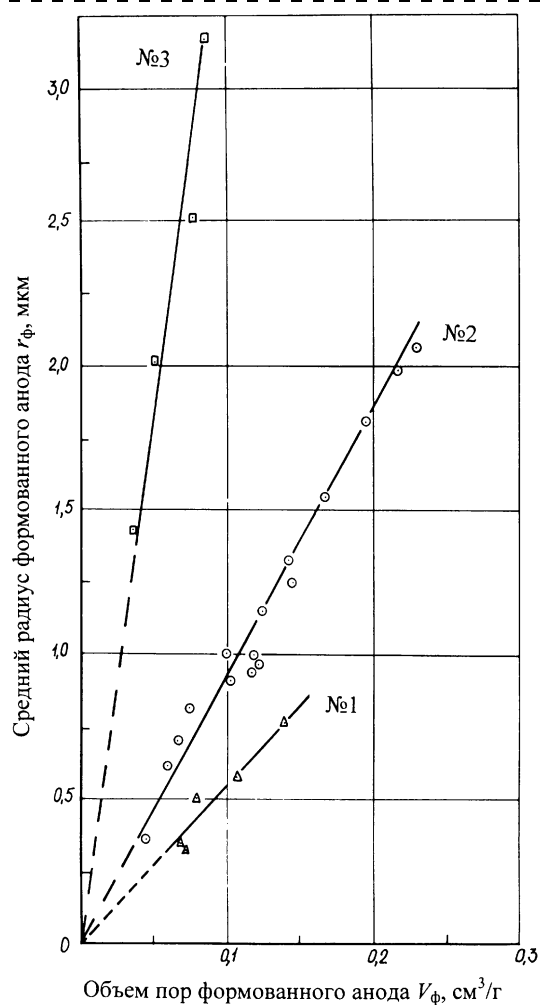


Рис. 20. Зависимость среднего радиуса пор от объема пор после формовки, (напряжение формовки 60 В, цифры у кривых соответствуют номерам партий порошка)

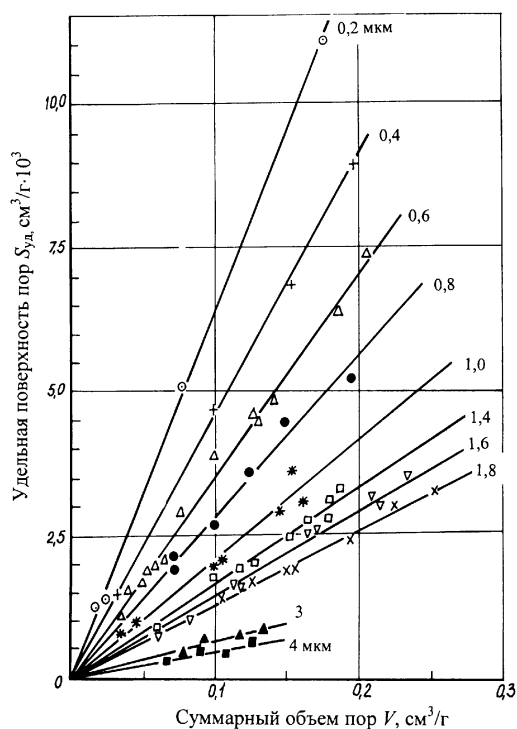


Рис. 21. Соотношение между удельной поверхностью, объемом и средним радиусом пор анодов (цифры у прямых — средние радиусы пор, мкм)

нейна (рис. 21) и определяется только средним радиусом пор.

Удельный заряд анодов после формовки, как и следовало ожидать, прямо пропорционален удельной поверхности пор (рис. 22) и не зависит от дисперсности исходного порошка, режимов прессования, спекания и формовки.

При одинаковом суммарном объеме пор уменьшение их среднего радиуса приводит к существенному увеличению удельной поверхности анода. Средний радиус пор анодов из стандартного порошка партии № 3 колеблется в зависимости от режима получения от 3 до 4 мкм. Максимальный суммарный объем пор анодов, спеченных при низких температурах (1400 °С, 30 мин) и прошедших формовку, составляет 0,09 см³/г. Этим значениям соответствует удельная поверхность пор примерно 600 см²/г. Средний размер пор формованных анодов из высокодисперсных порошков партий № 1 и

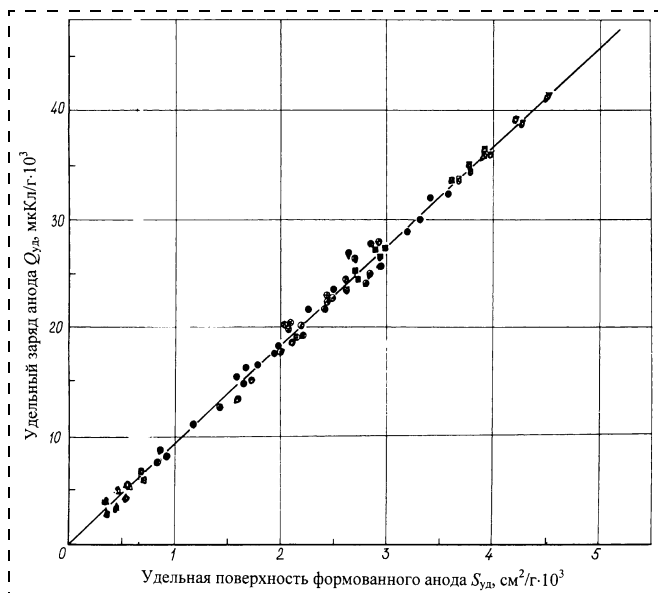


Рис. 22. Соотношение между удельной поверхностью пор анодов после формовки и его удельным зарядом

№ 2 составляет 0,6 и 1,4 мкм. При том же суммарном объеме пор (0,09 см³/г) удельная поверхность анодов равна 3000 и 1500 см²/г. Таким образом, поверхность анодов из высокодисперсных порошков в 3–5 раз выше, чем из стандартных. Если учесть, что на практике стандартные порошки спекаются при температурах 1800–2000 °С и объем пор после оксидирования составляет 0,06–0,07 см³/г, то удельная поверхность пор равна 300–400 см²/г. В то же время суммарный объем пор анодов из высокодисперсных порошков, спеченных при 1200 °С (30 мин), после оксидирования под напряжением 60 В составляет 0,1 (партия № 1) и 0,13 см³/г (партия № 2), чему отвечает удельная поверхность 3500 и 2500 см²/г. Таким образом, реальная удельная поверхность анодов из высокодисперсных порошков в 8–12 раз превышает поверхность анодов из стандартных порошков. Такое же соотношение сохраняется и при переходе к удельному заряду анодов (рис. 22).

Представляется интересным оценить максимально достижимую удельную поверхность (удельный заряд) анодов при различных напряжениях формовки в зависимости от размера пор анодов и их суммарного объема. С этой целью пористую структуру анода можно представить в виде равномерно распределенных цилиндрических пор радиусом r и высотой h , равной высоте спе-

ченного образца. Если V_c — объем пор спеченного анода, а N — число пор, то удельная поверхность пор такого модельного анода с учетом того, что после оксидирования радиус пор сокращается на величину δ (для ниобия $\delta = 0,61d$, где d — толщина оксидного слоя, определяемая напряжением формовки [7]), выражается формулой

$$S_{уд} = 2\pi h V_c (r - \delta) / (\pi h r) = 2V(r - \delta) / r.$$

Эта функция имеет максимум при $r_{max} = 2\delta$.

На рис. 23 представлена зависимость удельной поверхности оксидированного анода от радиуса пор при различных напряжениях формовки, а на рис. 24 — при разном суммарном объеме пор. На графиках нанесены экспериментально полученные точки, которые подтверждают, что предложенная модель в принципе применима для оценки резерва увеличения удельного заряда.

Для напряжений формовки 30, 50 и 100 В расчетом при $r = 2\delta$ и $V_c = 0,17$ см³/г получены значения $S_{уд} = 22900$, 11600 и 5800 см²/г, что соответствует удельному заряду 214000, 109000 и 54000 мкКл/г. Представленные результаты говорят о том, что существует принципиальная возможность дальнейшего увеличения удельной поверхности и удельного заряда анодов в 3–6 раз по сравнению со значениями, полученными в настоящей работе для высокодисперсных порошков, и в 40–70 раз по сравнению со стандартными анодами.

При изготовлении анодов по режимам, близким к оптимальным по значению удельной поверхности, образуется закрытая пористость, доля которой для образцов из порошков партий №№ 1, 2 и 3 составляет 12–18, 4–10 и 1–3 % соответственно. При этом объем закрытой пористости меняется от 15 до 3 % от общей пористости, а ток утечки увеличивается от 40 до 150 мкА.

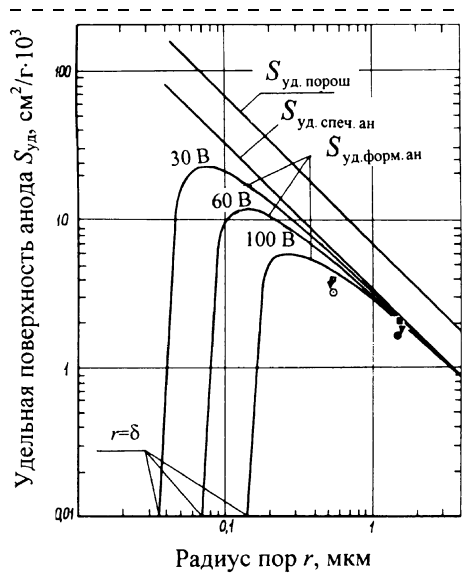


Рис. 23. Зависимость удельной поверхности оксидированных анодов от радиуса пор и режима формовки (суммарный объем пор 0,17 см³/г, напряжение формовки 30 (1), 60 (2) и 100 (3) В)

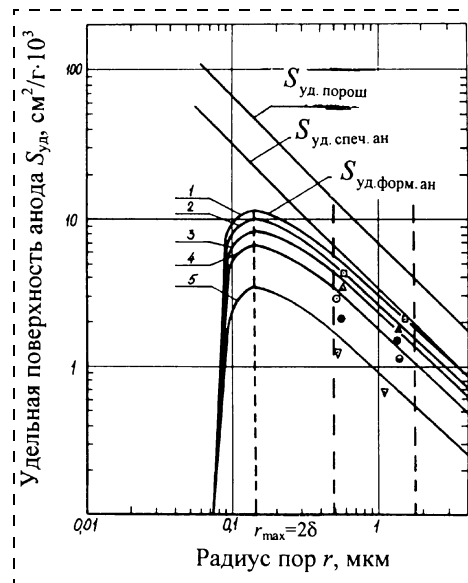


Рис. 24. Зависимость удельной поверхности оксидированных анодов от радиуса и объема пор. Напряжение формовки 60 В, объем пор 0,17 (1); 0,15 (2); 0,12 (3); 0,10 (4) и 0,05 (5) см³/г

Ток утечки пропорционален концентрации примесей на поверхности пор анода [8]. Для получения допустимых токов утечки при спекании стандартных порошков приходится применять высокую температуру (1800—2000 °С) для рафинирования анодов от примесей.

Температура спекания высокодисперсных порошков на 600—700 °С ниже указанной. Однако такое снижение температуры не приводит к увеличению токов утечки, значения которых такие же, а в ряде случаев и ниже, чем у стандартных образцов. Исходные высокодисперсные порошки партий № 1 и № 2 не более чистые, чем стандартные порошки партии № 3 (см. табл. 1), но имеют гораздо большую удельную поверхность. Поэтому при условии равномерного распределения примесей по поверхности порошка их концентрация на поверхности высокодисперсных порошков ниже. С увеличением объема закрытых пор ток утечки уменьшается. Это объясняется тем, что мелкие поры, имеющие большую удельную поверхность, являются своего рода поглотителями примесей. После закрытия таких пор заключенные в их поверхностном слое примеси не влияют на ток утечки, так как эти поры не участвуют в работе анода и готового конденсатора. Если при формовке захлопываются 10 % самых мелких пор, то удельная поверхность пор уменьшается более чем наполовину. Это и приводит к двукратному сокращению токов утечки. Таким образом, из высокодисперсных порошков, содержащих на единицу массы примерно такое же количество примесей, как и стандартные порошки, можно при низкотемпературном спекании получать аноды с допустимыми токами утечки.

Из порошка ниобия партии № 1 по установленному оптимальному режиму (давление прессования 25 МПа, температура спекания 1300 °С, время спекания 30 мин, напряжение формовки 30 В, вы-

держка 3 ч) была изготовлена партия анодов и конденсаторов, предназначенных для автоматизированного монтажа аппаратуры бытового назначения. Диапазон напряжений этих конденсаторов составляет 6,3—20 В, диапазон емкостей 2,2—680 мкФ. Электрические свойства полученных конденсаторов различных номиналов в сопоставлении с существующими нормами выпускаемых промышленностью конденсаторов тех же номиналов из стандартных порошков ниобия, представлены в табл. 4.

Как следует из приведенных в табл. 4 данных, конденсаторы с нанопористыми ниобиевыми анодами, полученные по разработанной технологии, имеют в 2—3 раза лучшие, чем у стандартных, значения токов утечки и тангенса угла диэлектрических потерь и в 5—8 раз более высокие значения емкости и удельного заряда.

Выводы

- ♦ Проведен сравнительный анализ свойств порошков ниобия различной дисперсности. Изучено их поведение при прессовании и спекании.
- ♦ Установлены зависимости характеристик пористой структуры прессовок (среднего размера пор, объема открытых и закрытых пор, удельной поверхности пор) от размера частиц исходных порошков и давления прессования.
- ♦ Предложены и обсуждены различные механизмы массопереноса при вакуумном спекании высокопористых ниобиевых прессовок. Установлен вклад термоупругого последействия, зонального обособления и объемной диффузии атомов ниобия в формирование структуры спеченного изделия на различных этапах спекания.
- ♦ Установленные закономерности прессования и спекания позволяют определить требования к исходным порошкам и условиям обработки, необходимые для получения нанопористых ниобиевых анодов с заданными значениями удельной поверхности и среднего размера пор. Впервые получены ниобиевые конденсаторы с удельной поверхностью до 1 м²/г и средним радиусом пор 300—500 нм.
- ♦ Установлена связь условий оксидирования (формовки) ниобиевых анодов различной пористости со значениями служебных характеристик конденсаторов. Получены аноды с удельным зарядом до 4 · 10⁴ мкКл/г (при S_{уд} = 0,45 м²/г). Рассчитаны максимально достижимые значения удельного заряда анодов с оксидной пленкой различной толщины.
- ♦ Изготовлена и испытана опытная партия конденсаторов разных номиналов с нанопористыми ниобиевыми анодами. При удовлетворительных значениях токов утечки, тангенса угла диэлектрических потерь конденсаторов всех номиналов значение их удельного заряда в 5—8 раз выше стандартных значений и достигает 5500 мкКл/см³.
- ♦ Расчет по предложенной и экспериментально подтвержденной методике показано, что при использовании нанопорошков ниобия и оптимальной

Таблица 4

Электрические свойства конденсаторов

Номинал, В × мкФ	Ток* утечки, I, мкА	Емкость С, мкФ	Тангенс угла диэлектрических потерь* δ, %	Удельный заряд* Q, мкКл/см ³
6,3 × 47	(0,5—7,0)/20	42,5—60,0	(2,4—6,7)/15	1750/260
20 × 15	(1—15)/20	15,8—19,2	(2,1—6,0)/15	1760/260
10 × 15	(0,5—14)/20	10,9—17,8	(2,0—6,0)/15	1110/—
6,3 × 100	(2—16)/2,0	94—130	(2,9—6,9)/15	2330/390
6,3 × 680	(9—40)/100	520—760	(7,0—5,5)/25	5040/—
16 × 100	(2—40)/50	70—96	(1,7—4,3)/25	4100/—
16 × 220	(5—30)/50	162—245	(2,0—6,4)/25	5680/—
10 × 470	(10—70)/100	460—600	(6,6—13)/25	5530/—
20 × 2,2	(0,4—3,0)/5	2,0—2,6	—/—	330/130
20 × 6,8	(0,5—7,0)/20	5,8—8,6	(1,2—7,2)/15	980/140
20 × 33	(0,5—10)/20	28,5—38,5	(2,5—7,5)/15	2440/400

Примечание. *Числитель — значение полученное в настоящей работе; знаменатель — норма для данного номинала.

технологии при напряжениях формовки 30, 60 и 100 В могут быть получены конденсаторы с максимальной емкостью 214000, 109000 и 54000 мкКл/г соответственно.

Список литературы

1. Ануфриев Ю. А., Гусев В. Н., Смирнов В. Ф. Эксплуатационные характеристики электролитических конденсаторов. М.: Энергия, 1976. 255 с.
2. Патрикеев Ю. Б., Воробьева Н. С., Зайцев А. Б. Методы получения порошков тантала и ниобия и их применение в конденсаторах. М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1984. Вып. 7. С. 7—40.
3. Лисовик И. Ф., Поляков Я. М., Вольдман Г. М. Кинетические закономерности процесса получения ниобия взаимо-

действием трихлорида ниобия с водородом // Научн. тр. НИИ редкомет. пром. 1982. Т. 114. С. 106—109.

4. Белов С. В. Пористые металлы в машиностроении. М.: Машиностроение, 1981. 247 с.

5. Левинский Ю. В., Зайцев А. Б., Поляков Я. М., Патрикеев Ю. Б. Взаимосвязь между свойствами порошков, условиями прессования, спекания и структурой пористого ниобия. Ч. II. Особенности спекания порошков ниобия // Порошковая металлургия. 1990. № 5. С. 29—33.

6. Одолевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // ЖТФ. 1959. Т. 21. № 6. С. 29—33.

7. Левинский Ю. В., Зайцев А. Б., Бочарова В. Н., Патрикеев Ю. Б. Связь между удельным зарядом ниобиевых анодов и параметрами их пористой структуры // Порошковая металлургия. 1991. № 5. С. 61—64.

8. Закгейм Л. Н. Электролитические конденсаторы. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. 253 с.

УДК 537.226.86:539.282

В. А. Акопьян, канд. техн. наук,
А. Е. Панич, д-р техн. наук, проф.,
А. Н. Соловьев, д-р физ.-мат. наук, **Е. С. Лесных**,
Ростовский государственный университет,
С. Н. Шевцов, д-р техн. наук,
Донской государственный технический
университет

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ АКТЮАТОРОВ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Рассмотрены основные направления и пути развития пьезоэлектрических актюаторов, некоторые электро-механические модели, описывающие поведение слоистых возбуждаемых электрическим полем пластин, основные факторы, влияющие на расчетные характеристики актюаторов и схемы некоторых их конструкций.

Пьезоэлектрические актюаторы в последние годы получили широкое применение в качестве прецизионных приводов малых перемещений в автомобилестроении, аэрокосмической и медицинской технике. Эффективность их применения привела к тому, что в настоящее время развернуты теоретические и экспериментальные исследования моделей силовых актюаторов, генерирующих большие перемещения и механические усилия. Эти актюаторы предназначены для систем поглощения и компенсации колебаний в элементах летательных аппаратов.

Среди основных областей применения пьезоэлектрических актюаторов можно выделить следующие:

- приводы для систем автомобилей (пьезоактюаторы управления инжекторными клапанами впрыска топлива, управления зеркалами, системами безопасности);

- прецизионные актюаторы для адаптивных оптических систем, спутниковых антенн;
- актюаторы для систем оптического управления лазерным лучом в дальномерах и системах высокоточного оружия;
- актюаторы для ультразвуковой медицинской техники;
- силовые пьезоэлектрические актюаторы для систем поглощения и компенсации вибраций в тяжелонагруженных элементах летательных аппаратов (лопасти несущих винтов вертолетов, управляемые стабилизаторы самолетов), а также в стержневых элементах манипуляторов различного назначения.

По конструктивному исполнению актюаторы можно объединить в две группы: поверхностные, прикрепляемые на поверхности управляемых ими элементов конструкции, и имплантируемые между слоями металлических или композитных конструкций. Каждая из этих групп включает в себя актюаторы, отличающиеся тем, что в пьезоэлементах (ПЭ), являющихся их чувствительным элементом, реализуются различные виды напряженно-деформированного состояния (НДС): растяжение—сжатие, изгиб, кручение или их комбинации. От принадлежности актюатора к одной из отмеченных выше групп зависит совокупность требований к физико-механическим свойствам материалов компонентов актюатора.

Одной из двух основных задач, возникающих при создании силовых пьезоактюаторов, является получение максимальных смещений и механических усилий, передаваемых на управляемый элемент конструкции. Другая важная задача заключается в создании эффективной системы управления колебаниями элементов конструкции. Это обусловлено тем, что для управления аэродинамическими поверхностями, в том числе для демпфирования их колебаний, обусловленных, например, резкими эволюциями летательного аппарата, а также флатером или бафтингом, требуются, с одной стороны, смещения (усилия) на торцах пьезо-

элементов, существенно превышающие смещения, получаемые в конструкциях прецизионных актюаторов, а с другой стороны, адаптивность управляющих воздействий внешним нагрузкам.

При решении этих задач необходимо исследовать ряд важных факторов, влияющих на электро-механические свойства и, в конечном счете, на выходные характеристики пьезоактюаторов, в том числе: максимальный коэффициент электро-механической связи (КЭС) на исследуемой моде колебаний, близость модулей упругости и сдвига пьезоэлемента (ПЭ) и подложки, расхождение температурных зависимостей модулей упругости и сдвига материалов пьезослоя, подложки и клеевого слоя, соотношение коэффициентов линейного расширения материалов ПЭ и подложки, корреляция толщины клеевой прослойки и степени адгезии клея со значением смещений торцов ПЭ, влияние однородности НДС и поляризации на значение смещений ПЭ.

Степень влияния этих факторов на свойства электро-механической системы "пьезокерамика—клеевой слой—подложка" различна и поэтому в первом приближении в математических и феноменологических моделях пьезоактюаторов достаточно учитывать самые значимые из них, в частности, НДС, КЭС, поляризацию и модули жесткости. Это допущение, естественно, приводит к определенному снижению достоверности результатов.

Недавние обзоры (*Franco Correia V. M., Saravanan C., Balamurugan V., Narayanan S.* и др.), посвященные активному вибрационному управлению, оптимизации смещений и минимизации размеров актюаторов, в основном содержат конечно-элементный анализ адаптивных композитных структур типа цилиндрических оболочек и пластин, включающих в себя пьезоэлектрические актюаторы и сенсоры [1, 2, 3]. В моделях, упомянутых в этих обзорах, рассмотрены не все значимые факторы, перечисленные выше, в частности, не приведен модальный анализ электро-механических характеристик структур.

Известны различные модели, описывающие электро-механическое поведение многослойных биморфных пластин. Эти модели основаны на простых аналитических аппроксимациях, в одной из которых пренебрегают эффектом постепенной релаксации напряжений, передающихся между слоями. Такой эффект связан с различиями деформации между подложкой и пьезокерамикой [4]. В других исследованиях предложены решения, использующие упрощенные приближения для изгиба слоистых систем, имеющие силу только для тонких пьезоэлектрических пленок [5, 6]. Эти модели не обеспечивают высокую точность оценки значения деформаций в торцевых сечениях пьезоэлемента. Анализ теоретических моделей такого вида, в том числе с использованием композитной теории и численным расчетом конечно-элементным методом, приведен в работе [7]. В этих моделях учиты-

вается в основном фактор влияния КЭС на деформационные характеристики пьезоактюатора, и только в работе [6] исследуется сложное напряженное состояние. Необходимо также отметить, что в работах [4—6] не учитывается деформация пьезопластин в направлении ширины пластины, а это существенно влияет на точность полученных результатов [8].

В отличие от упомянутых выше, в работах [8, 9] предложены модели, учитывающие больше значимых факторов. В частности, в работе [8] приведены результаты исследования деформаций балочной биморфной конструкции консольного типа как электро-механической системы, состоящей из ПЭ состава PZT "Sonex P53" и чисто стальной, а также армированной углеродными волокнами подложки. На консольно закрепленной балочке толщиной t и длиной l , выполняющей функции подложки, наклеены два пьезоэлектрических пленочных биморфных элемента длиной L . Математическая модель, представляющая собой комбинацию приближенного решения для изгиба композитных многослойных пластин, дополненную анализом механизмов передачи напряжений между слоями, названная авторами работы [8] фазосдвиговой аппроксимацией передачи напряжений (ФАПН) в слоях и описывающая актюаторный эффект, может быть проиллюстрирована схемой деформирования слоев, приведенной на рис. 1. Из нее видно, что пьезоэлектрическое возбуждение в пьезослое инициирует увеличение продольной деформации по длине L . В подложке продольные деформации, переданные через клеевой слой и показанные стрелками, уменьшаются с длиной. В результате на конце участка подложки ($L/2$) имеет место расхождение значений деформации $\Delta\gamma_x$, показанное в верхней части рис. 1. Далее это расхождение исчезает (на некоторой длине l_r) за счет релаксации касательных напряжений в подложке. Значение изгиба подложки ха-

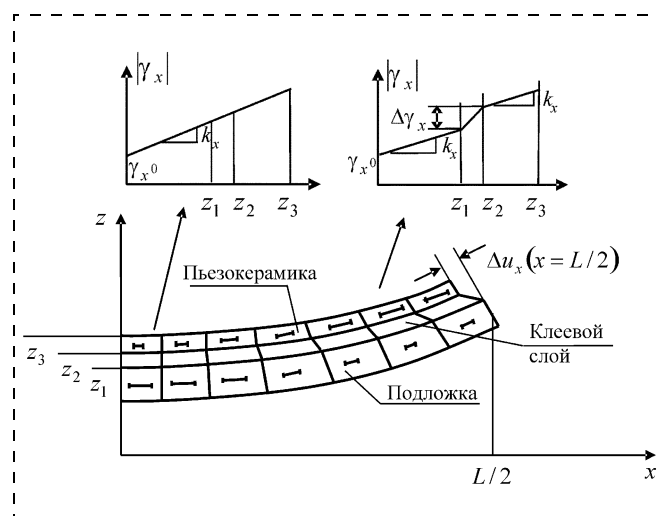


Рис. 1. Схема деформирования при пьезоэлектрическом возбуждении актюатора [4]

рактируется в модели углом смещения подложки при изгибе [8]:

$$\alpha_x = - \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} k_x(x) dx =$$

$$= - \left(k_x^0 L - 2l_{tr} \operatorname{tg} \frac{L}{2l_{tr}} \right) (k_x^0 - k_x^L), \quad (1)$$

где k_x^0, k_x^L — кривизна изгиба подложки в начале и конце наклеенного пьезослоя соответственно, пропорциональная продольной деформации, обусловленной пьезоэлектрическим возбуждением пьезослоя.

Используя выражение (1), в работе [8] было получено соотношение для значения поперечного смещения при изгибе конца подложки u_{BT} , определяемого углом α_x и удлинением растянутой части подложки l_{meas} :

$$u_{BT} = (l_{meas} + L/2) \alpha_x. \quad (2)$$

На основе выражения для поперечной деформации в общем виде u_z был построен график изменения u_z по длине пластины для трех моделей (плоского напряженного состояния (ПНС), плоской деформации (ПД) и свободного изгиба (СИ)), который представлен на рис. 2. Из него видна существенная несходимость результатов расчета смещений при использовании этих моделей.

Далее в работе [8] экспериментально на консольной балочке с биморфом (см. рис. 1) были исследованы влияние жесткости и толщины клеевого слоя на смещение торцов подложки и пьезоэлементов. Поперечное смещение u_{BT} измерялось при различных уровнях электрического потенциала, прикладываемого к электродам биморфного ПЭ. График зависимости прогиба конца пластины u_{BT} от толщины клеевого слоя приведен на рис. 3. Несмотря на существенное расхождение расчетных

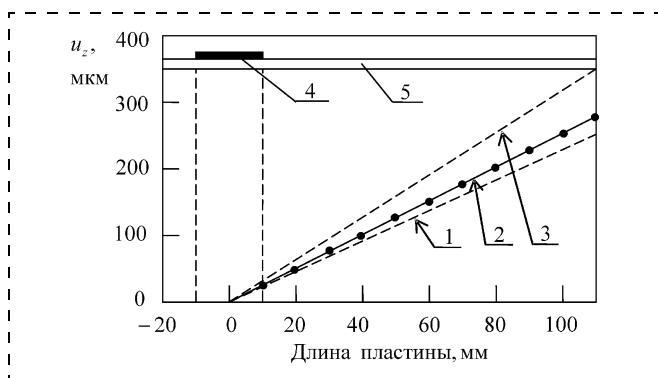


Рис. 2. Поперечная деформация по длине модели пьезоактюатора под действием поля $E = 2$ кВ/мм:

1 — плоское напряженное состояние; 2 — свободный изгиб (эксперимент) и расчет МКЭ; 3 — плоское деформационное состояние; 4 — ПЭ из PZT толщиной 0,2 мм; 5 — стальная подложка толщиной 1,35 мм [8]

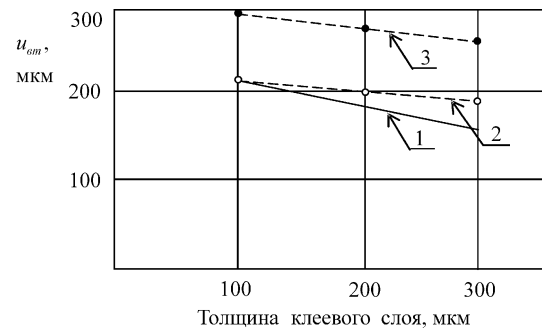


Рис. 3. Зависимость прогиба конца стальной подложки модели пьезоактюатора под действием электрического поля 2 кВ/мм: 1 — ФАПН; 2, 3 — МКЭ: —○— ПНС; —●— ПД [8]

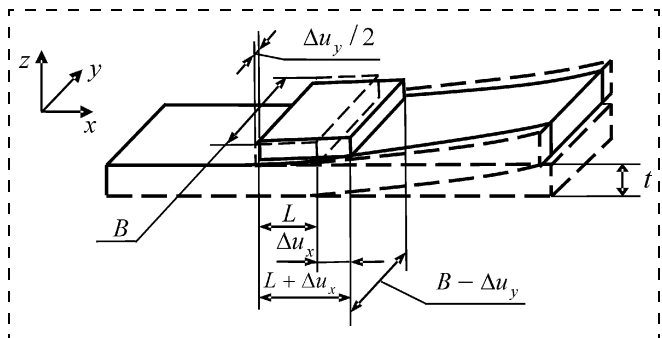


Рис. 4. Схема деформирования пластинки (модели актюатора) с учетом поперечной (по ширине) деформации в статике. Клеевой слой условно не показан

значений прогиба, полученных аналитически в случае плоской деформации и плоского напряженного состояния, была выполнена грубая оценка, показавшая, что с увеличением толщины клеевого слоя от 100 до 300 мкм прогиб уменьшается на 13 %. Эти данные могут быть полезными при разработке пьезоактюаторов. Однако отмеченное в работе [8] расхождение значений прогиба конца пластины, полученных в теоретической модели и эксперименте, и достигающее до 30 %, свидетельствует о том, что, по-видимому, в модели [8] не учтены деформации в направлении оси y (ширины) пластины. Если принять во внимание тот факт, что коэффициент Пуассона различных составов пьезокерамики колеблется в пределах 0,3...0,38, то ясно, что вклад поперечной деформации ПЭ Δu достаточно велик, и в модели деформирования это необходимо учитывать.

Схема деформирования консольной пластины с наклеенными на ней ПЭ (модели актюатора) с учетом поперечной деформации приведена на рис. 4. Такая схема, по-видимому, ближе к реальной, чем была приведена выше, и для нее соотношения (1), (2) необходимо дополнить членами, учитывающими поперечные деформации Δu .

В отличие от [8] в работе [9] учтены как изгибные (в продольном и поперечном направлении), так и крутильные напряжения. В этой работе приведены результаты теоретико-экспериментальных исследований электромеханических характеристик

консольной пластины с наклеенными с двух ее сторон твердотельными пьезоэлементами. Эти результаты основаны на решении связанной электро-механической задачи для слоистой среды, в которой получены аналитические выражения для обобщенных усилий и моментов, зависящих как от продольного $u_0(x, y)$ и поперечного $v_0(x, y)$ смещений в плоскости (x, y) пластины, так и от функции прогиба $u_z(x, y)$. Таким образом, в рассматриваемой постановке задача является связанной — не разделяющейся на плоскую и изгиб. При этом в работе [9] для создания корректирующих деформаций кручения и(или) изгиба приведены результаты исследований несимметричных слоистых структур со связанными жесткостями: изгиба с кручением, растяжения с кручением. Оценка характеристик такой модели была выполнена экспериментально на пластинах пьезокерамики толщиной 0,25 мм, которые клеились в трехслойную структуру квадратной формы: алюминиевый сплав — ПЭ — алюминиевый сплав (модули упругости алюминиевых слоев и ПЭ составляли 70 и 63 ГПа соответственно, а пьезомодули пьезокерамики были $d_{31} = 256$ К/Н и $d_{32} = 256$ К/Н). Прогибы торцов таких пластин размером 50×50 мм под действием электрического поля 550 В/мм оказались равными 140 мкм как в поперечном, так и в продольном направлениях. Расчет деформаций этих пластин, базирующихся на значениях пьезомодуля d_{31} , показал их удовлетворительную сходимость с данными эксперимента.

В работе [9] дано также решение задачи колебаний связанной электро-механической системы, состоящей из упругого тела с включениями пьезоматериала, поперечно поляризуемого и располяризуемого. Уравнения движения для такой среды были получены на основе уравнений Релея—Ритца, дополненных уравнениями связи для упругой среды и пьезоэлектрика. Это решение для колебаний электро-механической системы — модели пьезоэлектрического актюатора — было использовано для частного случая простой консольной балки с прикрепленными к ней ПЭ, расположенными в двух положениях по длине балки (рис. 5, а). Эксперимент был проведен на тонкой консольно закрепленной пластинке из алюминиевого сплава (длина 300 мм, ширина 25 мм и толщина 3,2 мм) с приклеенными на верхней и нижней поверхностях ее ПЭ толщиной 0,25 мм из пьезокерамики G 1195 (модули упругости $c_{11}^E = 63$ ГПа, $c_{33}^E = 48$ ГПа, пьезомодули $d_{31} = 276$ К/Н, $d_{33} = 468$ К/Н). Геометрия пластины и принцип электрического возбуждения колебаний пластины были подобны тем, которые исследовались в работе [8]. К сожалению, результаты измерений прогибов в работе [9] не приведены, отмечено лишь то, что частота первого обертона собственных колебаний пластины составила 32,16 Гц. Другие моды колебаний пластины в этой работе по-видимому не рассматривались.

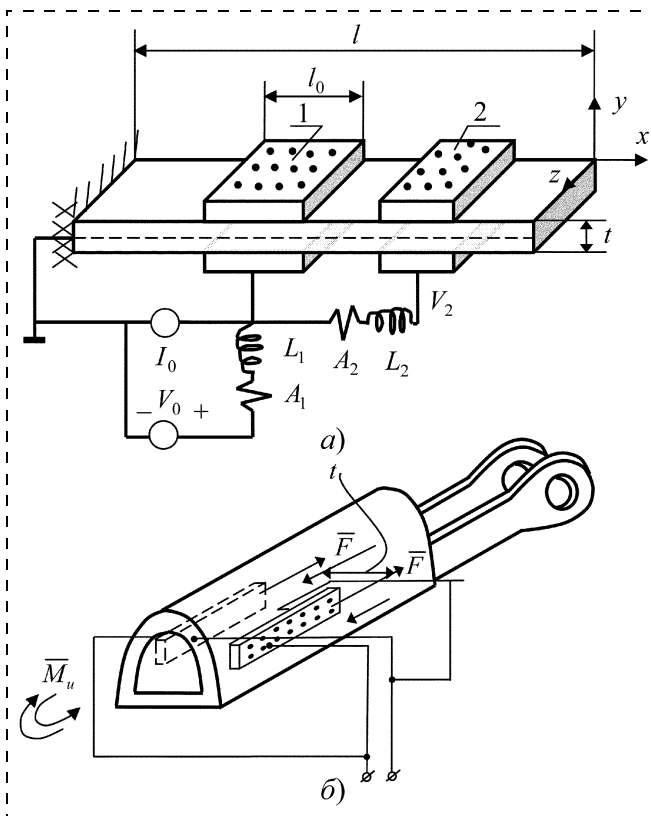


Рис. 5. Схемы балочной биморфной модели с электронным управлением (а) и модели для компенсации изгибных колебаний элемента летательного аппарата (б)

В отличие от этого в работе [10] приведены результаты исследований НДС и смещений композитной консольной балки (графито-эпоксидный однонаправленный композит Т300/973) с наклеенными на нее шестью парами "сенсор/актюатор", причем смещения рассчитаны аналитически на трех модах колебаний. Авторы работы [10] установили, что актюаторы, размещенные в центре консольной балки, возбуждают большие смещения, чем размещенные на ее конце, и предположили, что это, возможно, обусловлено нелинейными эффектами гибких тонких пластин. Другой вывод, полученный этими авторами, заключается в том, что наибольший диапазон степени демпфирования наблюдается у композитной балки с 60-градусным расположением волокон во внешнем слое композита и на низких модах колебаний балки. Было проведено исследование только трех наинизших мод поперечных колебаний балки. Этот вывод представляется неполным, так как известно, что на амплитудно-частотных характеристиках (АЧХ) неоднородно электродированных тонких пьезопластин наблюдаются несколько резонансных частот колебаний (4-я и 5-я моды), на которых значение КЭС приближается к значению КЭС на частоте наинизшего резонанса [11]. Из этого следует, что на высоких (выше третьей) модах колебаний поперечные смещения конца консольной балки могут достигать значений, сравнимых с их значениями на основной моде колебаний. Такая особенность АЧХ

была обнаружена нами на тонких круглых пластинах, поляризованных по толщине [12]. На консольных пластинах с наклеенными на их поверхностях пьезоактюаторами (звеньями манипуляторов) в широком диапазоне частот были проведены исследования зависимостей смещения конца пластины от местоположения ПЭ по длине пластины [13].

В работе [13] было проведено моделирование на гибкой балке с двумя парами пьезоэлементов, закрепленных попарно в зоне защемления и на конце балочки, причем на эти ПЭ подавалось различное электрическое напряжение. Оказалось, что на 5-й и 6-й модах колебаний достигаются большие значения смещений конца балки, чем на первых четырех модах. В работе [13] получены два условия эффективного подавления колебаний балочки: первое — актюатор расположен в зоне, где функция формы моды для каждой моды колебаний $\Phi_k(x)$ и ее первая производная $\Phi'_k(x)$ удовлетворяют условию $\Phi_k(x)\Phi'_k(x) > 0$; второе — расположение актюатора вдали от зоны, где вторая производная функции формы моды $\Phi''_k(x)$ меняет знак. Расчет показал, что при установке ПЭ посередине балки ($0,4L$, где L — длина) процесс демпфирования вибраций становится неустойчивым, т. е. размещение ПЭ в зоне защемления балки позволяет обеспечить наиболее эффективное демпфирование колебаний.

Анализ результатов, изложенных в работах [10] и [13], показал, что их выводы противоречат друг другу, и поэтому исследования влияния местоположения ПЭ по длине консольных балок на ее смещения необходимо продолжить для конкретных материалов балок. Ранее результаты исследований балочных моделей актюаторов были опубликованы также в работах [13, 14].

Анализ этих работ показал, что диапазон упругого предельного деформирования подобных моделей не превышает 100...200 мкм при длине балочной конструкции 200...300 мм.

Некоторое увеличение поперечного смещения конца консольной балочки (для случая стальной подложки) с прикрепленными к ее поверхности биморфами может быть получено при креплении ПЭ с помощью лазерной сварки. Если экстраполировать график экспериментальной зависимости $u_{\text{вт}}(d_2)$ из работы [8] до нулевого смещения $d_2 = 0$, то можно получить $u_{\text{вт}} = 0,23$ мкм, что вдвое больше смещения при приклейке ПЭ пошалоховым клеем (сдвиговая жесткость 229 МПа). Другое преимущество такого подхода — существенное снижение (до 50 %) разброса деформационных характеристик, наблюдаемого при приклейке ПЭ [8].

Проблема существенного увеличения предельного изгибающего момента (радиуса кривизны), по крайней мере, на порядок может быть решена при использовании новой схемы размещения двух или более ПЭ на противоположных поверхностях оболочечной консольной балочки [12]. В схеме та-

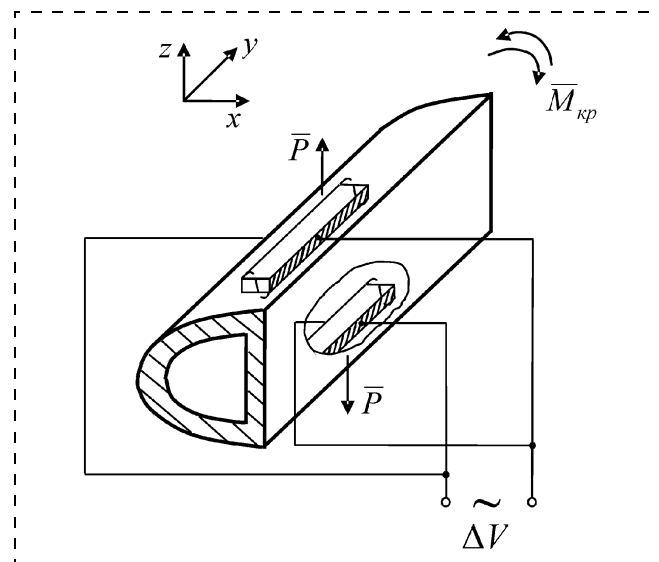


Рис. 6. Схема гашения и компенсации крутильных колебаний элемента конструкции летательного аппарата

кого актюатора изгибающий момент создается усилиями, генерируемыми двумя противоположно расположенными ПЭ со встречным направлением вектора поляризации (рис. 5, б). При подаче на электроды ПЭ знакопеременного потенциала на торце модели можно получить значительный изгибающий момент. Другая схема актюатора отличается в применении в актюаторах неоднородно электродированных пьезопластин, в которых, как известно [11, 12], можно возбудить колебания на нескольких резонансных частотах, причем коэффициент электромеханической связи пьезокерамики k_{31} при колебаниях на этих частотах приближается к значению k_{31} на основной моде колебаний (рис. 6). Такая схема актюатора позволяет обеспечить демпфирование колебаний элементов конструкций на нескольких наиболее опасных частотах из общего реального спектра колебаний конструкции. Предварительный анализ параметров такой схемы актюатора показал ее перспективность, во всяком

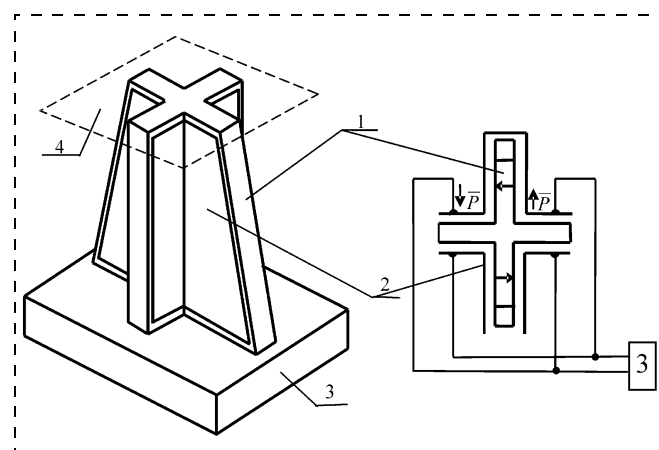


Рис. 7. Пьезопривод для управления деформацией оптического зеркала [15]

случае, для элементов конструкций летательных аппаратов.

В заключение приведем ряд перспективных реальных конструкций пьезоактюаторов, которые уже нашли применение в технике. В частности, для адаптивных оптических систем (АОС) с деформируемыми зеркалами были разработаны крестообразные пьезопреобразователи, один из вариантов которых приведен на рис. 7 [15]. Эффективность и надежность такой схемы была подтверждена эксплуатационными испытаниями АОС.

Пьезоактюаторы прецизионного типа были применены также для манипуляторов роботизированных систем и также показали высокую надежность [13].

Работа выполнялась в рамках проектов по грантам РФФИ № 04-01-96809, 04-01-96800, 05-01-00690.

Список литературы

1. Franco Coreia V. M., Aguiar A. M., Suleman A. Modeling and design of adaptive composite structure // Comput. Methods Appl. Mech. Eng. 2000. P. 325–346.
2. Saravanan C., Ganesan N., Kamamurti V. Analysis of active damping in composite laminate cylindrical shells of revolution with skewed PVDF sensors/actuators // Compos. Struct. 2000. V. 48. P. 305–318.
3. Balamuragan V., Narayanan S. Shell finite element for smart piezoelectric composite plate/shell structures and its application to the study of active vibration control // Finite Elem. Anal. Des. 2001. V. 37. P. 713–738.
4. Grawley E. F., de Luis J. Use of piezoelectric actuators as elements of intelligent structures // AIAA J. 1987. V. 25. P. 1373–1385.
5. Grawley E. F., Anderson E. H. Detailed models of piezoceramic actuation of beams // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 1990. N 1. P. 4–25.
6. Park C., Walzand Chopra I. Bending and torsional models of beams with induced strain actuators // Proc. SPIE. 1993. P. 192–216.
7. Gopinathan S. V., Varadan V. V., Varadan V. K. A review and critique of theories for piezoelectric laminates // Smart Mater. Struct. 2000. N 9. P. 24–48.
8. Beckert W., Pfundther G. Analysis of the deformational behaviour of a bimorph configuration with piezoelectric actuation // Smart Mater. Struct. V. 11. 2002. P. 599–609.
9. Молодцов Г. А., Биткин В. Е., Симонов В. Ф. и др. Формостабильные и интеллектуальные конструкции из композиционных материалов. М.: Машиностроение, 2002.
10. Lin J.-C., Nein M. H. Adaptive control a composite cantilever beam with piezoelectric damping-modal actuator/sensor // Compos. Struct. 2005. V. 70. P. 170–176.
11. Киричок И. Ф. Радиальные колебания и разрыв кольцевой пьезопластины при подводе электрического возбуждения к неоднородно электродированным плоскостям // Прикл. механика. 2004. Т. 40. № 3. С. 80–88.
12. Акопян В. А., Рожков Е. В., Соловьев А. М. и др. Физико-механические проблемы пьезокомпозитных актюаторов // Докл. на 9-й Междунар. конф. "Современные проблемы механики сплош. сред", посвящ. 85-летию акад. И. И. Воровича и 90-летию РГУ, Ростов-на-Дону, 11–14 окт. 2005 г.
13. Dong Sun, James K. Mills, Jinjun Shan, S. K. Tso. A PZT actuator control of single-link flex manipulator based on linear feedback and actuator placement // Mechanotrics. 2004. V. 14. P. 381–401.
14. Wang X., Ye L., Mai Y. W., Galea S. C. Designing for piezoelectric ceramic wafers bonded on structures using force transfer criteria // Smart Mater. Struct. 2000. V. 9. P. 157–62.
15. Панич А. Е., Сокалло А. И., Гришин Е. А. и др. Перспективные конструкции и технологии создания гибких зеркал для адаптивных оптических систем // Микросистемная техника. 2002. № 4. С. 60–64.

УДК 541.136

Е. В. Волков*, канд. физ.-мат. наук,
В. В. Старков**, канд. техн. наук,
Ю. А. Добровольский*, канд. хим. наук,
Е. Ю. Гаврилин**

*Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка

**Институт проблем технологии
микроэлектроники и особочистых материалов
РАН, г. Черноголовка

ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ МАКРОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Приведены результаты исследований композитных протонообменных мембран, состоящих из пористой кремниевой матрицы, заполненной полимерным гелем электролитом на основе поливинилового спирта, этерифицированного фенолсульфокислотами. Проведено тестирование полученных структур в составе водородно-воздушных топливных элементов при естественных температуре и влажности. Изучены катодные и анодные процессы в электрохимических ячейках с симметричными и несимметричными газовыми электродами. Показано, что работа такого водородно-воздушного топливного элемента лимитируется катодным процессом. На основании проведенных исследований определены пути повышения эффективности работы таких элементов.

Введение

В связи с обостряющейся проблемой глобального энергетического кризиса наиболее остро стоит вопрос о поисках альтернативных источников энергии, таких, как топливные элементы. В последние годы в мире наблюдается устойчивая тенденция к переходу от классических топливных элементов с жидким электролитом к топливным элементам на основе полимерной протонпроводящей мембраны.

Единичная ячейка твердополимерного топливного элемента состоит из полимерной мембраны, на обе стороны которой нанесены электроды (рис. 1). В качестве электродов используют платину, ее сплавы [1], композитные структуры, представляющие собой платину, нанесенную на углеродную бумагу [2], графит, углеродные нановолокна и нанотрубки [3].

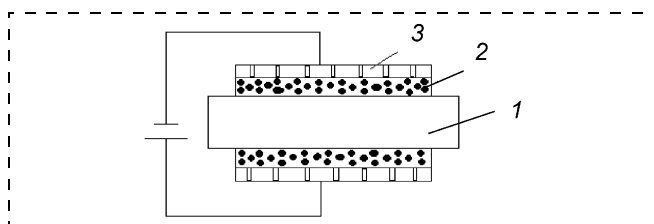
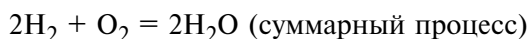
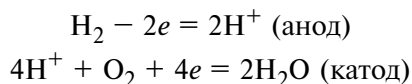


Рис. 1. Принципиальное устройство топливного элемента:
1 — мембрана; 2 — каталитический слой; 3 — газодиффузионный слой

Протонпроводящая полимерная мембрана должна обладать максимальной протонной проводимостью и минимальной газопроницаемостью, поскольку на каждый из электродов отдельно подводится окислитель (обычно кислород или воздух) и восстановитель (в нашем случае — водород). При этом в разомкнутой ячейке появляется ЭДС, отвечающая протеканию следующих электродных процессов:



При 298 К ЭДС должна составлять 1,229 В [4], однако обычно значения несколько ниже и редко достигают даже 1 В. Токи обмена на воздухе определяются в основном качеством электродного материала и влажностью окружающей среды и не зависят от состава мембраны.

В низкотемпературных топливных элементах, как правило, используются полимерные мембраны на основе материала типа *Nafion*, содержащего в неопределенной полимерной цепи сульфо- и фторзамещенные фрагменты (рис. 2, а). Материалы на основе таких полимеров высокотехнологичны, однако собственная протонная проводимость таких мембран крайне мала, и эффективный протонный транспорт в них определяется наличием адсорбированной из атмосферы влаги [5]. Поэтому в топливных элементах такие мембраны должны работать в условиях постоянного увлажнения и гидростатирования, что требует введения дополнительных устройств и, следовательно, ведет к увеличению цены электрохимических генераторов на основе топливных элементов. Кроме того, получение самих мембран крайне трудоемко, в связи с чем, стоимость качественных мембран велика.

Перечисленные недостатки мембран типа *Nafion* не позволяют топливным элементам на данный момент эффективно конкурировать с традиционными источниками энергии и тормозят их коммерциализацию. Поэтому в последнее время основные усилия в данной области направлены на разработку других, более дешевых органических полимерных мембран, обладающих высокой протонной проводимостью и способностью работать без дополнительного увлажнения.

Ранее нами были получены результаты, которые показывают высокую перспективность применения в топливных элементах органических полимерных мембран на основе поливинилового спирта (ПВС), этерифицированного фенолсульфокислотами (ФСК) [6—8].

Химическая формула данного полимера представлена на рис 2, б. Протонная проводимость таких мембран, в отличие от мембран из *Nafion*, сохраняется даже в вакууме, поскольку некоторая часть воды (около 1—1,5 молекул на одну SO_3H -группу)

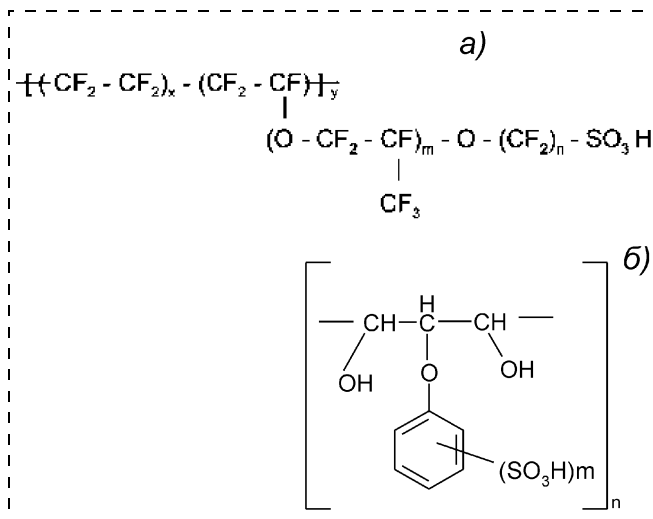


Рис. 2. Химические формулы полимерных протонпроводящих мембран *Nafion* (а) и ПВС/ФСК (б)

прочно связана и не удаляется ни при вакуумировании, ни при нагревании до 373 К, а при влажности 85...95 % отн. проводимость пленок на основе ПВС/ФСК является рекордной среди известных полимерных материалов и приближается к проводимости водных растворов неорганических кислот (рис. 3). Кроме того, зависимость проводимости от влажности имеет более пологий характер, чем у *Nafion*, что позволяет использовать полученные материалы при любой естественной влажности (5...95 %) без дополнительного нагрева и увлажнения.

Однако существенным недостатком мембран на основе ПВС/ФСК является их низкая механическая прочность. Ситуацию можно существенно улучшить, если использовать матрицу из пористого кремния, наполненную гелевым электролитом ПВС/ФСК. В настоящее время сформировалось достаточно устойчивое направление фундаментальных и прикладных исследований, связанное с созданием твердополимерных топливных элементов на основе пористого кремния и так называемой кремниевой технологии [7].

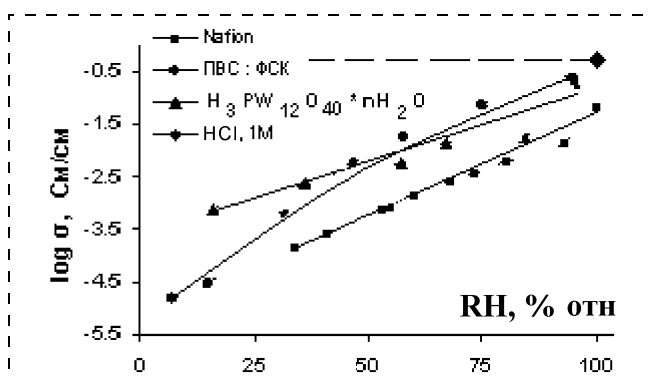


Рис. 3. Сравнительная характеристика протонной проводимости G различных материалов. Данные по проводимости *Nafion* и $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ взяты из работ [9, 10]

Пористый кремний (ПК) — материал, который формируется в процессе электрохимической обработки монокристаллического кремния в растворах на основе фтористоводородной кислоты. Анодное травление в этих растворах приводит к избирательному вытравливанию материала из кристалла и формированию каналов пор с сечением от нескольких ангстрем до нескольких десятков микрометров. В зависимости от условий проведения процесса пористость слоев варьируется от 20 до ~80 %, а толщина пористых структур может изменяться от долей до нескольких сотен микрометров, вплоть до полного травления пластины и образования сквозного пористого слоя. Использование одного режима на протяжении всего процесса травления в большинстве случаев приводит к формированию однородного пористого слоя с приблизительно одинаковой структурой пор по глубине подложки. В то же время, вариация параметров анодного травления в процессе электрохимической обработки образца приводит к изменению морфологии пористой структуры с возможностью изменения сечения (диаметра) поры и получения слоистых мезо- и/или макропористых структур. Таким образом, возможно создавать градиентно-пористые кремниевые структуры (ГПК структуры) с изменяемой плотностью и, соответственно, пористостью отдельных слоев.

Преимущество использования кремния в качестве матрицы состоит в том, что он может быть получен как в форме проводника с низким электросопротивлением, так и в форме матрицы, покрытой изолирующим слоем диэлектрика (SiO_2 или его модификаций). Это позволит создать интегрированный топливный элемент, сочетающий в монолитном исполнении функциональные возможности большинства дискретных компонентов. В этом элементе в качестве электродов будут использованы слои низкоомного кремния, разделенные прослойкой высокоомного слоя, заполненного гелевым электролитом.

Как известно, эффективность подвода реагентов и отвода продуктов реакции, а также эффек-

тивность использования катализатора в топливных элементах зависит от степени развитости поверхности электродов, структуры пор. В рамках данной работы нами разработан метод получения градиентно-пористых структур (рис. 4), параметры и последовательное сочетание пор в которых можно варьировать в широких пределах. Подобные структуры в дальнейшем можно будет использовать в качестве носителя для катализатора, а также в качестве капиллярного насоса с возможностью подвода топлива или отвода продуктов реакции, а варьирование параметров пор позволит направленно оптимизировать как электрохимические процессы, так и процессы массообмена в топливном элементе [11].

Данная работа направлена на создание интегрированного топливного элемента и посвящена изучению самой возможности использования пористого кремния в качестве матрицы для протонпроводящего геле-электролита на основе ПВС/ФСК в составе водородно-воздушных топливных элементов при естественных температуре и влажности.

Экспериментальная часть

Пористая кремниевая матрица. Градиентно-пористая кремниевая структура формировалась с помощью глубокого анодного травления монокристаллического кремния p -типа проводимости с удельным сопротивлением 50...80 Ом·см. Исходные пластины имели поверхностную ориентацию (100) и были полированы с обеих сторон, толщина пластин составляла 420 мкм. Травление осуществлялось по методике, подробно описанной в работе [12]. Для создания градиентно-пористой структуры была использована зависимость диаметра пор от ингредиентного состава раствора, применяемого для глубокого анодного травления кремния. На первом этапе травление осуществлялось в смеси, состоящей из плавиковой кислоты, изопропилового спирта и воды. Скорость травления (скорость роста пор по глубине) в этом растворе при комнатной температуре составляет 0,5...0,6 мкм/мин. На втором этапе осуществлялась замена раствора на раствор, состоящий из смеси плавиковой кислоты

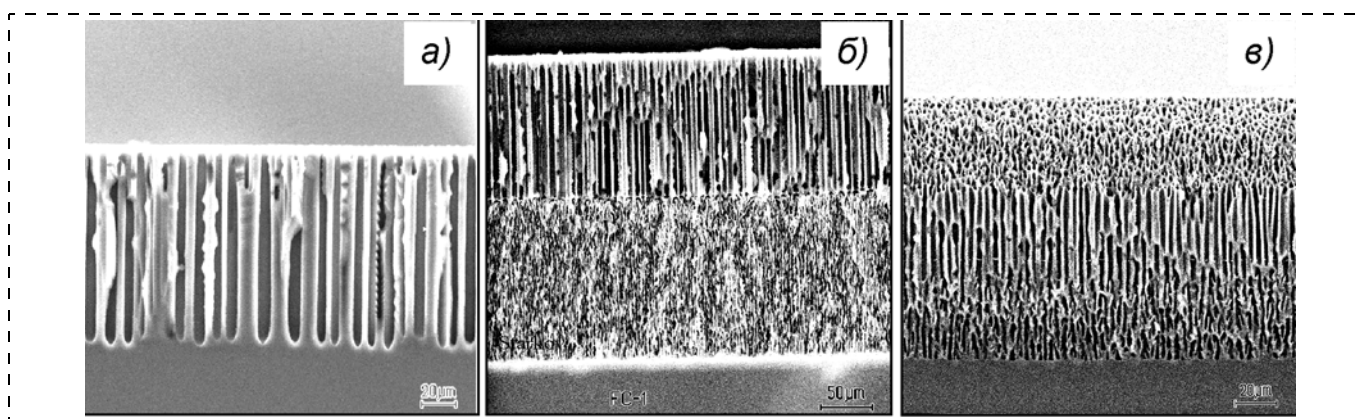


Рис. 4. Поперечный срез сквозной однослойной (а) двухслойной (б) и трехслойной (в) пористых кремниевых пластинок в направлении $\langle 110 \rangle$. Градиентно-пористые структуры (б) и (в) имеют чередующиеся слои с прямыми и разветвленными каналами различного диаметра

с этиловым спиртом. Скорость роста пор в этом растворе составляет 0,6...0,8 мкм/мин. На обоих этапах процесс травления осуществлялся при одной и той же плотности тока в режиме генератора тока. После формирования слоев необходимой толщины оставшаяся часть пластины удалялась механическим шлифованием. На рис. 4, б представлено изображение скола такой ГПК структуры. Отчетливо видны два слоя с различной структурой пор. На первом этапе (верхняя часть структуры) формируется равномерная структура пор, расположенных перпендикулярно к плоскости травления. Средний диаметр этих пор составляет 5 мкм. На втором этапе формируются поры, являющиеся продолжением пор, сформированных на первом этапе. Однако их поперечное сечение примерно в 3 раза меньше, и они характеризуются более беспорядочным расположением по объему. При этом пористость слоя, полученного на первом этапе анодного травления, составляет ~74 %, в то время как пористость второго слоя — ~65 %. Существует некая корреляция между диаметром поры, удельной поверхностью и пористостью образца. Так, в общем случае, чем меньше диаметр каналов, пронизывающих пористый кремний, тем ниже пористость и выше удельная поверхность полученной структуры. Используя экспериментальные зависимости пористости структуры от параметров процесса анодного травления и удельного сопротивления кремния, можно контролируемо изменять слоевую структуру пор по глубине. Данное технологическое решение позволило создать ГПК структуры с чередующимися макропористыми слоями различной морфологии (см. рис. 4, а—в). Общий вид пластинки пористого кремния представлен на рис. 5.

Протонпроводящий гель-электролит. Пластины из пористого кремния пропитывались 3 %-ным водным раствором поливинилового спирта (ПВС), этерифицированного фенолсульфокислотой (ФСК) с мольным соотношением компонентов ПВС : ФСК = 8 : 1. Пропитка пористых структур проводилась многократной обработкой ее поверхности указан-

ным раствором с последующей просушкой каждого слоя в течение 1 сут при комнатной температуре и фиксированной влажности.

Топливный элемент. Процедура изготовления топливного элемента состояла в следующем. В первую очередь изготавливали электроды. Для этого на газодиффузионный слой из пористой углеродной бумаги *Ballard-(AvCarbTM Carbon Fiber Paper)* размером 1,5 × 1,5 см наносили взвесь платиновой черни (расход 4 мг платины на 1 см² сборки) в водном растворе иономера *Nafion*. Электроды высушивались при температуре 80 °С в течение 3 ч и далее при комнатной температуре в течение суток. Затем оба электрода припрессовывались к композитной мембране посредством горячего прессования. Общая масса готового мембрано-электродного блока (МЭБ) составляла примерно 220 мг при площади активной зоны ~5 см².

Полученный МЭБ зажимался между двумя концевыми пластинами из стеклографита, снабженными каналами для подвода реагентов (рис. 6) и являющимися одновременно токовыми коллекторами.

Газ в ячейке со скоростью 5 мл/мин подавался к каждому из коллекторов. Использовались как симметричные газовые потоки (Н₂/Н₂, воздух/воздух), так и несимметричные (водород/воздух), при этом влажность подаваемых газов регулировалась путем барботирования через насыщенные водные растворы соответствующих солей с постоянным давлением паров воды.

Обсуждение экспериментальных результатов

Через некоторое время после приложения фиксированного значения разности потенциалов между электродами топливного элемента устанавливаются стационарные значения тока, проходящего через ячейку (рис. 7). В принципе, квазистационарный режим достигается достаточно быстро (рис. 7, б), однако в течение довольно длительного времени после этого возможны изменения плотности тока (рис. 7, а). Это может быть связано с тем, что разные токи соответствуют различным количе-

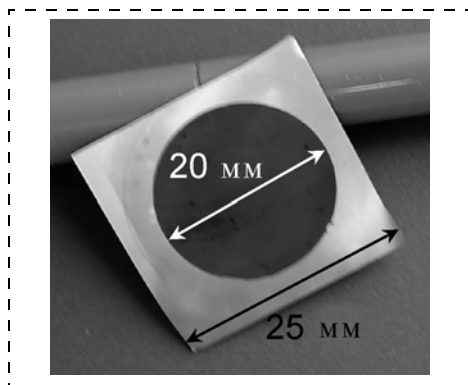


Рис. 5. Общий вид пластинки пористого кремния. Темная область соответствует пористой структуре

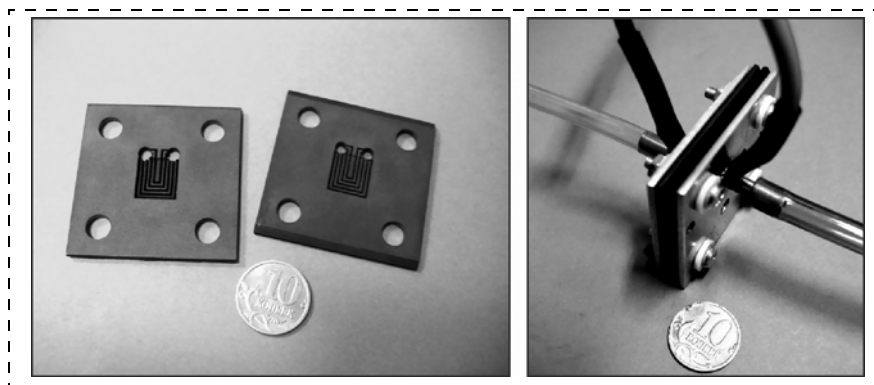


Рис. 6. Общий вид ячейки для тестирования топливного элемента

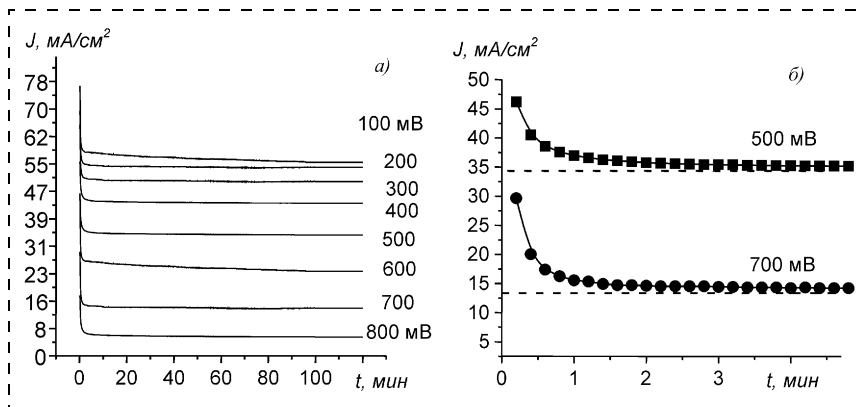


Рис. 7. Зависимости плотности тока от времени для топливного элемента на основе пористого кремния для различных значений напряжения (указаны на рисунке) и различных интервалов времени — время полного выхода на стационарный режим (а) и начальный участок (б) (штриховой линии показаны стационарные значения)

ствам выделяемой влаги, перераспределение которой в объеме электролита, в свою очередь, приводит к изменению токовых характеристик топливного элемента. Также, по-видимому, сказывается процесс выделения теплоты в процессе работы топливного элемента, что также зависит от силы тока, протекающего через ячейку. Наличие этих процессов приводит к тому, что достижение стационарного режима происходит в течение достаточно длительного времени (рис. 7, а).

На рис. 8 приведены стационарные вольт-амперная и мощностная характеристики топливного элемента. Видно, что при комнатной температуре удельная мощность топливного элемента достигает 22 мВт/см². Эффективная работа элемента реализуется при влажности выше 30 % отн., причем в интервале влажностей 40...85 % отн. параметры не зависят от влажности, поскольку при протекании процесса электрохимического окисления водорода происходит быстрое перераспределение воды, образующейся в ходе реакции, по объему протонпроводящей мембраны.

В исследуемых ячейках ЭДС для разомкнутой

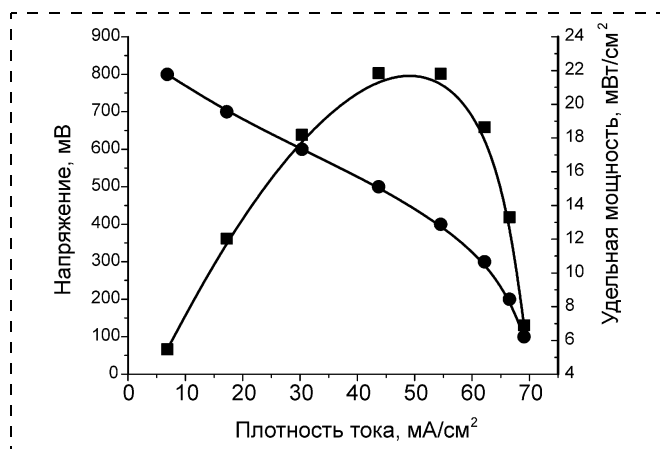


Рис. 8. Вольтамперная и мощностная характеристики водородовоздушного топливного элемента на основе пористого кремния, $T = 293$ К. Расход платины — 4 мг/см²

цепи составляет 0,97...1,03 В; ток при напряжении 0,5 В достигает 43 мА.

Таким образом, использованная в работе единичная ячейка на основе пористого кремния, имеющая активную площадь, равную 3,14 см², способна обеспечивать выходную мощность до 70 мВт.

Были получены циклические вольт-амперные характеристики топливного элемента в рабочем режиме, т. е. при подаче с одной стороны ячейки водорода, а с другой стороны ячейки воздуха (рис. 9). Видно (рис. 9 и рис. 10, кривая 2), что значения тока короткого замыкания существенно зависят от скорости развертки потенциала, что указывает на диффузион-

ные затруднения протекания электрохимической реакции в ячейке.

В целях выяснения вопроса, на каком из электродов протекание электрохимической реакции испытывает наибольшие затруднения, т. е. какой из процессов — кислородный или водородный, является лимитирующим, были получены циклические вольт-амперные характеристики топливного элемента в симметричных условиях, когда с обеих сторон ячейки подавался водород (рис. 11) или воздух (рис. 12). Видно, что в случае водородной атмосферы, значения плотности тока практически не зависят от скорости развертки потенциала (рис. 11 и рис. 10, кривая 1), что говорит о беспрепятственном протекании водородного процесса. В то же время в случае кислородной атмосферы наблюдается сильное влияние скорости развертки потенциала как на форму вольтамперограммы, так и на значения плотностей тока (рис. 12 и рис. 10, кривая 3), что указывает на диффузионные затруднения протекания кислородного процесса на электродах.

Таким образом, показано, что именно процесс электрохимического восстановления кислорода на

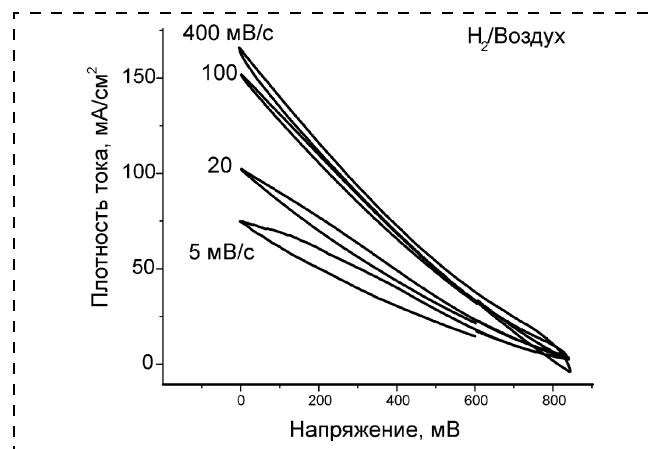


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы водородовоздушного топливного элемента на основе пористого кремния в среде водород/воздух при разных скоростях развертки потенциала (указаны на графике), $T = 293$ К

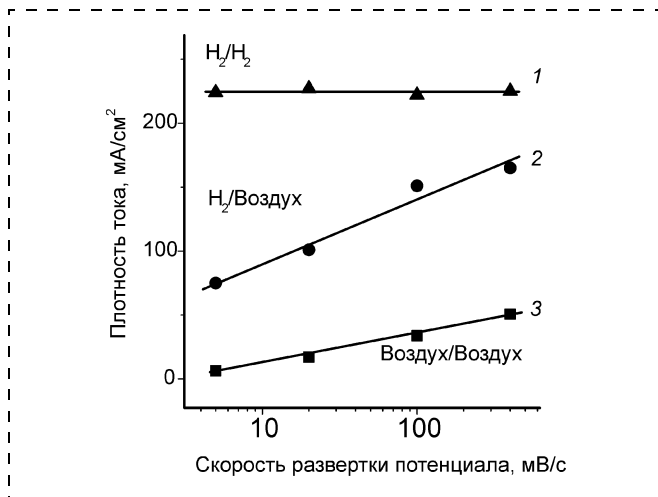


Рис. 10. Зависимость плотности тока при напряжении 600 мВ (1, 3) и тока короткого замыкания (2) от скорости развертки потенциала для топливного элемента на основе пористого кремния в различных средах (указано на рисунке), $T = 293\text{ K}$

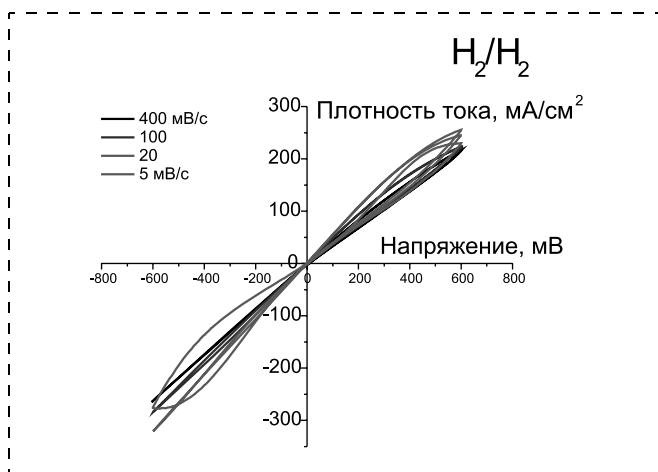


Рис. 11. Циклические вольтамперограммы водородовоздушного топливного элемента на основе пористого кремния в среде водород/водород при разных скоростях развертки потенциала (указаны на графике), $T = 293\text{ K}$

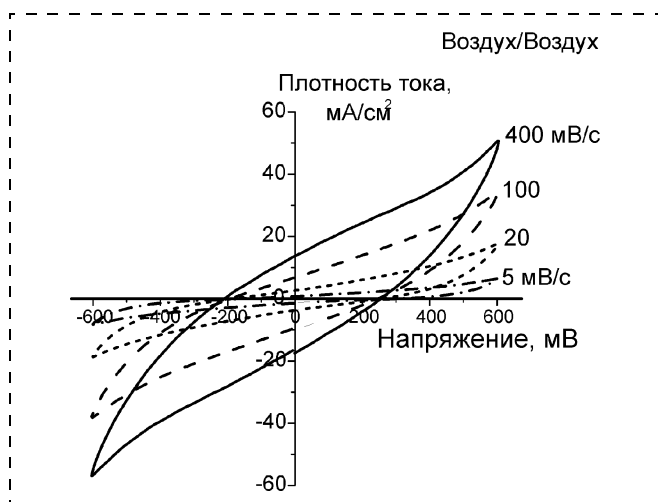


Рис. 12. Циклические вольтамперограммы водородовоздушного топливного элемента на основе пористого кремния в среде воздух/воздух при разных скоростях развертки потенциала (указаны на графике), $T = 293\text{ K}$

катоде является лимитирующим в процессе работы водородно-воздушного топливного элемента. Это связано, вероятно, с недостаточной оптимизацией метода создания каталитического слоя на катоде. Следует подчеркнуть, однако, что в данной работе использовался далеко не самый оптимальный способ нанесения катализатора. Это вызвано тем, что в силу относительной хрупкости кремниевой матрицы имеется существенное ограничение на использование метода горячего прессования электродов к композитной мембране, используемого традиционно [13]. Поэтому способ нанесения катализатора требует значительной оптимизации применительно непосредственно к данным системам.

В топливных элементах процессами, обеспечивающими протекание постоянного тока, являются реакции окисления водорода и восстановления кислорода. В этом случае электродная граница обратима, и эквивалентная электрическая схема, адекватно описывающая ее поведение в переменном токе, помимо импеданса, обусловленного зарядением двойного слоя, включает и фарадеевский импеданс [14, 15] (рис. 13). Если лимитирующей стадией фарадеевского процесса является перенос заряда через границу электрод/электролит, то величиной, характеризующей обратимость процесса, будет активное сопротивление, называемое сопротивлением переноса заряда R_{Φ} . На эквивалентной электрической схеме это сопротивление шунтирует емкость двойного слоя, так как процессы зарядения двойного слоя и фарадеевский процесс протекают независимо. Показано (рис. 14, а), что в атмосфере водорода четко определяется сопротивление переноса заряда R_{Φ} , от которого зависит скорость протекания реакции окисления водорода на электродах. Общее сопротивление ячейки в этом случае определяется как $R_{\Sigma} = R_{\Sigma} + R_{\Phi}$, где R_{Σ} — сопротивление электролита (рис. 14, а).

В случае воздушной атмосферы, где лимитирую-

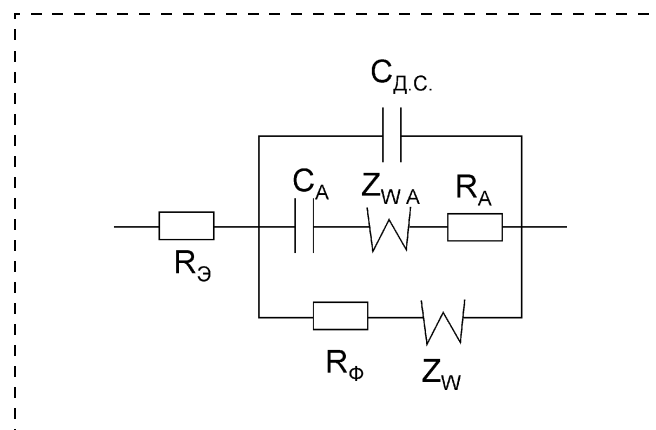


Рис. 13. Эквивалентная схема топливного элемента:

R_{Σ} — сопротивление твердого электролита; $C_{д.с.}$ — емкость двойного электрического слоя; R_{Φ} — сопротивление переноса заряда; Z_W — диффузионный импеданс Варбурга; C_A , Z_{WA} , R_A — элементы адсорбционной релаксации двойного слоя за счет неосновных носителей заряда

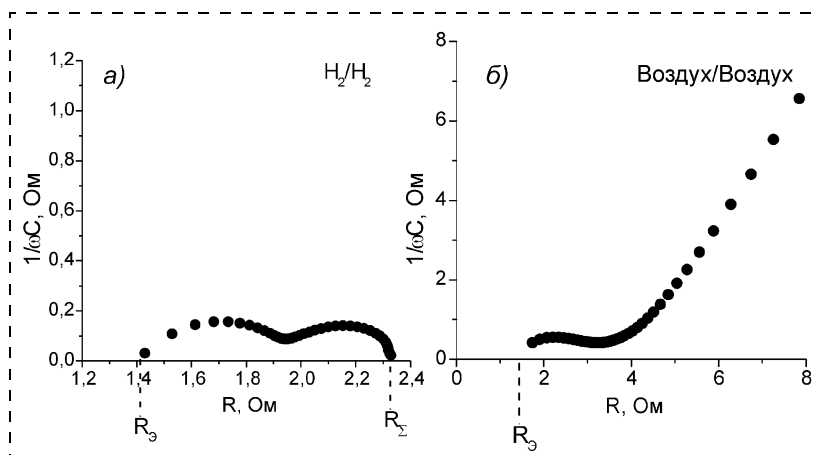


Рис. 14. Годографы импеданса ячеек топливного элемента на основе пористого кремния для симметричного случая в водородной (а) и воздушной (б) атмосферах, $T = 293$ К. Влажность газов составляет 75 %

щей стадией является диффузия продуктов реакции или исходных реагентов, становится существенным частотно-зависимый диффузионный импеданс Варбурга Z_W [14]. Видно (рис. 14, б), что в этом случае низкочастотная отсечка на реальной оси отсутствует, что указывает на то, что импеданс Z_W , связанный с диффузионным процессом, существенно превосходит сопротивление переноса заряда R_F .

Циклические вольтамперограммы получали на потенциостате PS-7 (Elins) со скоростями развертки потенциала от 400 до 5 мВ/с в интервале потенциалов ± 1 В (для симметричной ячейки) и от -1 до 0 В (для несимметричной ячейки) относительно водородного электрода. Стационарные вольтамперограммы получали на том же оборудовании путем измерения силы тока при фиксированном значении напряжения. Использовались значения, полученные после выхода характеристик на стационарный режим, время достижения которого составляло не менее 1 ч. Годографы импеданса получали на импедансметре Z-350 (Elins) в интервале частот от 900 кГц до 0,1 Гц.

Наличие высокочастотных циклических участков на годографах импеданса, как в случае водородной, так и в случае кислородной атмосферы, вероятно обусловлено присутствием кремниевой матрицы [15].

Результаты импедансной спектроскопии хорошо согласуются с результатами, полученными методом циклической вольтамперометрии и дополнительно подтверждают выводы о том, что лимитирующим процессом при работе топливного элемента на основе пористого кремния является реакция восстановления кислорода на катоде.

Выводы

1. Впервые разработан и исследован новый тип низкотемпературных мембран для топливных элементов на основе композитов пористого кремния и поливинилового спирта, этерифицированного фенолсульфокислотой.

2. Изучено поведение данных композитов в составе единичной ячейки водородовоздушного топливного элемента. Показано, что вырабатываемая удельная мощность полученного топливного элемента достигает 22 мВт/см² при напряжении 0,5 В.

Авторы работы выражают благодарность Леоновой Л. С. за помощь в проведении эксперимента, а также за плодотворное обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-02-16155-а, а также Федеральной целевой научно-технической программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники" на 2002—2006 годы.

Список литературы

1. Roth Ch., Martz N., Buhrmester Th., Scherer J., Fuess H. In-situ XAFS fuel cell measurements of a carbon-supported Pt-Ru anode electrocatalyst in hydrogen and direct methanol operation // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 3555—3557.
2. Lui W.-J., Wu B.-L., Cha Ch.-D. Surface diffusion and the spillover of H-adatoms and oxygen-containing surface species on the surface of carbon black and Pt: C porous electrodes // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1999. V. 476. P. 101—108.
3. Zhang X., Shen Z. Carbon fiber paper for fuel cell electrode // Fuel. 2002. V. 81. P. 2199—2201.
4. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. 624 с.
5. Лихачев Д. Ю., Добровольский Ю. А., Писарева А. В. Низкотемпературные протонпроводящие мембраны для топливных элементов: от Nafion к современным материалам // Мат. IX междунар. конф. "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов", 05—11 сентября 2005 г., г. Севастополь, Украина. С. 980.
6. Старков В. В. Монолитные топливные элементы на основе кремния // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 3. С. 26—30.
7. Старков В. В. Тез. докл. конф. "Физические проблемы водородной энергетики". 29.11.2004 г., ФТИ им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург. С. 45—46; Сб. тез. Девятого междунар. семинара "Российские технологии для индустрии". Альтернативные источники энергии и проблемы энергосбережения. 30.05.2005 г., ФТИ им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург. С. 20—21.
8. Добровольский Ю. А., Писарева А. В., Леонова Л. С., Карелин А. И. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // Альтернативная энергетика и экология. 2004. № 12 (20). С. 36—41.
9. Anantaraman A. V., Gardner C. L. Studies on ion-exchange membranes. Part 1. Effect of humidity on the conductivity of Nafion // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1996. V. 414. P. 115—120.
10. Коростелева А. И., Леонова Л. С., Укше А. Е. Зависимость протонной проводимости гетерополисоединений от степени гидратации // Электрохимия. 1987. Т. 23. Вып. 10. С. 1349—1353.
11. Трусов Л. И., Тепляков В. В., Цодиков М. В., Платэ Н. А. Мембранные процессы и проблемы малогабаритных топливных элементов // Мат. конф. "Физические проблемы водородной энергетики", 29—30 ноября 2004 г. Санкт-Петербург.
12. Старков В. В., Редькин А. Н., Дубонос С. В. Нановолокнистый углерод в градиентно-пористой структуре кремния // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 2. С. 67—71.
13. Qi Z., Kaufman A. Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells // J. Power Sources. 2003. V. 113. P. 37—43.
14. Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 176 с.
15. Букун Н. Г., Укше А. Е., Укшев Е. А. Частотный анализ импеданса и определение элементов эквивалентных схем в системах с твердыми электролитами // Электрохимия. 1993. Т. 23. С. 110.

УДК 802.0(075.8)

К. Д. Яшин, канд. техн. наук, доц.,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники (г. Минск),
Е. В. Лацапнёв, аспирант
Белорусского национального технического
университета (г. Минск)

АНГЛО-РУССКИЙ ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО МИКРО- И НАНОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКЕ

Даны термины, наиболее широко употребляемые словосочетания и аббревиатуры по микро- и наносистемной технике, а также технологии их изготовления.

L

Lab-on-chip — лаборатория на чипе. МЭМС-устройство для производства био-, химических и медицинских анализов. Это отдельный чип, обычно выполненный из кремния или пирекса. Выполняет функции множества традиционных макроскопических лабораторных процессов, таких как предварительная подготовка, реакция и детектирование. Все это осуществляется на микроуровне. Преимущества заключаются в уменьшении времени анализа и портативности микроустройства. Уменьшение анализируемого образца и объема реагента увеличивает эффективность и уменьшает стоимость микроанализов в аналитической химии и биохимии. Ведущие разработчики lab-on-chip: университет в Твенте (Нидерланды), Техасский университет (США), университет в Корнелле (США). Аэрокосмический центр Маршалла (США) разрабатывает миниатюрные лаборатории на чипе, которыми планируется оснастить будущее поколение марсоходов, а также устанавливать их внутри космических станций в целях мониторинга состава воздуха. Лаборатория на чипе представляет собой небольшую стеклянную пластинку размером с монету, пронизанную тончайшими "венами" — каналами, содержащими растворы определенных веществ. Подавая управляющие электрические импульсы, можно смешивать жидкости до нужных концентраций или разделять их. Получаемые при этом реактивы способны реагировать на наличие бактерий или определенных химических загрязнителей. Другой пример: микросхема, разработанная итальянскими учеными, предназначена для использования в диагностическом медицинском оборудовании и способна обрабатывать данные одновременно от ~10000 биологических объектов (например, клеток). Для манипуляции клетками, которые обычно являются диэлектриками и не имеют заряда, используется неоднородное электрическое поле. Основное назначение чипа — сортировка клеток по некоторым критериям — массе, диэлектрической проницаемости и т. п.

Laminar flow — ламинарный поток. Пример: направленный воздушный поток без турбулентности. Это система фильтрации воздуха, виртуально участвующая практически во всех технологических операциях, реализуемых в чистых производственных помещениях цехов, фабрик и заводов по производству полупроводниковых изделий. Система управляет направлением и скоростью ламинарного воздушного потока на рабочих местах (станциях). Направление для воздушного потока выбирается

таким образом, чтобы предотвратить попадание загрязняющих частиц (пылинок) на полупроводниковые подложки, где формируются чипы.

Langmuir-Blodgett film — пленка Ленгмюра-Блоджетта (органическая). Она состоит из одного или нескольких монослоев молекул органического вещества, осажденного с поверхности жидкости на твердую поверхность посредством погружения твердой подложки в жидкость. Монослой добавляется при каждом шаге погружения, таким образом достигается формирование пленки с очень точной толщиной.

Lapping — доводка, шлифование. Промежуточная механическая операция между разрезанием полупроводниковых слитков на пластины и полированием. Цель — удаление (сошлифовывание) повреждений на поверхности полупроводниковых пластин, возникающих после резки; доведение поверхности пластин до высокого уровня плоскостности.

Laser-assisted Chemical Vapour Deposition (LCVD) — сопровождаемое лазером химическое осаждение из газовой фазы. Технология, которая использует лазерный луч для управления химическим осаждением из газовой фазы. С помощью данной технологии можно получать тонкие стержни и волокна. Получение волокон и тонких стержней происходит посредством вытягивания материала из-под фокуса стационарного лазерного источника. При этом обеспечивается постоянная скорость выращивания микроизделий при строгом удержании лазерного фокуса на конце вытягиваемого стержня. Волокна можно вырастить из сотен различных материалов, включая кремний, углерод, бор, оксиды, нитриды, карбиды, бориды, металлы, такие как алюминий и др. Этот процесс может происходить при низком и высоком давлении в камере. Скорость выращивания обычно ниже 100 мкм/с при низком давлении ($\ll 0,1$ МПа). При высоком давлении в камере ($>0,1$ МПа) высокая скорость выращивания ($>1,1$ мм/с) достигается для малых диаметров волокна (пример — аморфный бор). Посредством данной технологии можно получать, например, микропружины с диаметром волокна <10 мкм и диаметром витка катушки <350 мкм.

Laser drilling — лазерное сверление. Технология, которая используется для создания трехмерных микроструктур в таких материалах, как кремний, стекло, пластик. Метод основан на применении динамического фокусирования высококоллимированного монохроматического когерентного светового лазерного пучка на рабочую поверхность микроизделия. Этот процесс, в отличие от традиционных литографических методов, не требует изготовления и применения каких-либо масок (фотошаблонов).

Laser interferometry — лазерная интерферометрия. Технология для определения геометрии, точных расстояний, толщин и т. д. отдельных элементов микроизделий. Основана на использовании явления интерференции лазерных лучей. Пример применения: измерение толщины диэлектрических пленок SiO_2 , Al_2O_3 и др.

Laser tweezers — лазерный пинцет. Используется для манипулирования отдельными частями клетки, такими как митохондрия, ДНК, РНК и т. д. Например, с помощью оптического (лазерного) пинцета ДНК можно развернуть для изучения генной структуры и репликации ДНК. Лазерный пинцет помогает в "управлении" ДНК.

Lattice — кристаллическая решетка. Пространственное периодическое расположение атомов или ионов в кристалле. Точки кристаллической решетки, в которых расположены атомы или ионы, называются узлами кристаллической решетки. Кристаллография изучает кристаллическое состояние вещества: симметрию, строение, образование и свойства кристаллов. Структурная кристаллография исследует атомно-молекулярное строение кристаллов методами рентгеноструктурного анализа, электронографии, нейтронографии. Исследования кристаллической решетки включают в себя: измерение параметра кристаллической решетки; анализ степени преобладающей ориен-

тации; выявление аморфных областей; идентификацию фаз; изучение кристаллических дефектов и др.

Layer thickness — толщина слоя. Измеряется в микрометрах или нанометрах. Пример: контроль толщины эпитаксиального слоя (кремниевое). Слаболегированный кремний прозрачен в области ближнего ИК излучения, а сильнолегированный кремний непрозрачен. Повышение уровня легирования снижает коэффициент преломления ниже уровня, характерного для слабо легированного кремния ($n = 3,42$). В результате при воздействии на поверхность эпитаксиального слоя ИК излучения в диапазоне длин волн 5—50 мкм возникают интерференционные полосы. Это позволяет на ИК спектрометре изучить спектр отражения и оценить толщину эпитаксиального слоя. Толщина может быть вычислена по специальной формуле. Процесс измерений автоматизирован. Другой пример: в технологии микрообработки существенным является контроль толщины металлических пленок. Меньшая по сравнению с требуемой толщина пленки может привести к избыточной плотности тока и отказам при функционировании прибора. Излишняя толщина может создать проблемы при проведении операции травления. Используются специальные датчики для контроля толщины при осаждении пленок методами испарения и магнетронного распыления. Датчиком является пластина резонатора, изготовленного из кварцевого стекла. Акустический импеданс и дополнительная масса осажденной на резонатор пленки вызывает изменение частоты, которое может быть точно измерено. После калибровки датчика он может быть использован для управления скоростью осаждения пленки, а также для определения окончательной толщины осажденной пленки. В технологии микрообработки известно много способов измерения толщин слоев: диэлектрических, поликристаллических, эпитаксиальных, металлических.

Layer Thickness Variation (LTV) — колебание (разброс) толщины слоя. См. *Layer thickness*. Разброс толщины оценивается в процентах от среднего значения. Различают: разброс по пластине (берется толщина, например, в десяти разных точках по пластине); разброс в партии от пластины к пластине (партия составляет от 10—20 шт. пластин до тысячи пластин); разброс между партиями. Существенное развитие технологии, оборудования, систем контроля привело к качественному скачку — повышению воспроизводимости технологических операций. Колебания толщин слоев практически минимизированы при осаждении пленок из газовой фазы, осуществляемом при пониженном давлении реагентов, в процессах молекулярно-лучевой эпитаксии, а также на других технологических операциях.

Layout — топология. Это физическое расположение (размещение) элементов и межсоединений на кристалле. Именно они составляют микроизделие. Кроме того, топология включает в себя геометрические рисунки каждого слоя масок (фотошаблонов), требуемых для послойного получения микроизделия.

Leadframe — рамка с выводами. Отпечатанная (штамповка) или протравленная металлическая структура, которая обеспечивает внешние электрические соединения в микроустройстве после его "упаковки" (сборки чипов в корпусе). Монтаж кристалла (чипа) состоит из двух основных стадий. Вначале кристалл обратной стороной механически прикрепляют к основанию. Потом контактные площадки кристалла электрически соединяются с выводами корпуса. По сути дела, эти выводы корпуса и есть так называемая выводная рамка. Кстати, основание, о котором идет речь, на первой стадии тоже является составным элементом выводной рамки.

Leakage current — ток утечки. Нежелательное движение носителей заряда в полупроводниковом микроустройстве, которое потребляет мощность батареи и нарушает нормальное функционирование изделия. Пример: токи утечки между коллектором и эмиттером в биполярных схемах. Одна из возможных причин — образование так называемой эмиттерно-коллекторной трубки. Это нежелательное явление. Трубки в основном образуются за счет локально ускоренной диффузии эмиттерной примеси вблизи таких кристаллографических дефектов, как дислокации. Для структур с узкой базовой областью и мелким эмиттером (при повышении вертикальной степени интеграции) проблема шунтирования коллектора и эмиттера становится особенно острой.

Left-hand orthogonal crystallographic axial set — левосторонняя ортогональная кристаллографическая осевая группа.

Lewis acid — льюисовская кислота. Согласно концепции американского химика Льюиса, кислотой называют вещество, присоединяющее при химической реакции пару электронов, а основанием (щелочью) — вещество, отдающее пару электронов. Результатом является восполнение электронной ненасыщенности молекулы кислоты за счет электронов основания (щелочи), а также возникновение нового соединения (соли) с устойчивой электронной оболочкой (в частности, октетом) и донорно-акцепторной связью. Важная особенность кислотно-щелочных реакций, по Льюису, состоит в обобществлении электронной пары основания. Этим они отличаются от окислительно-восстановительных реакций, в ходе которых молекулы окислителя полностью отбирают по одному или нескольким электронам у молекул восстановителя; никаких обобществленных орбит при этом не возникает. Льюис связывает кислотно-щелочные свойства не с наличием определенных химических элементов, а исключительно со строением внешних электронных оболочек атомов. Изменение кислотности или щелочных свойств среды часто используют в целях увеличения скорости реакции и изменения механизма взаимодействия. Широкое применение получили кислотно-щелочные процессы (нейтрализация, гидролиз, травление металлов и т. д.). К льюисовским кислотам относят: хлорид алюминия, хлорид железа, трифторид бора, пентахлорид ниобия и др.

Lewis base — льюисовская щелочь. К льюисовским щелочам относят: нуклеофильный реагент, аммиак, амиды, анионы железа и др. См. также *Lewis acid*.

Lift-off technique — метод (технология) отслаивания. Так называется технология взрывной (обратной) литографии. Основное применение: формирование металлизации микроизделий. Процесс формирования изображения из осажденного тонкого слоя металла (получение металлических контактных площадок) состоит из следующих этапов. На кремниевую подложку с верхним оксидным слоем наносится фоторезист. В фоторезисте формируется изображение посредством фотолитографии. Потом вскрывается оксид, находящийся под фоторезистом. Оксид травится с помощью жидкостного травления. Затем следует осаждение металла для получения тонкого металлического слоя на том месте, где был оксид. Остаток фоторезиста вместе с металлической пленкой над областями, покрытыми фоторезистом, удаляют. Для этого используют ацетон или любой травитель, который может проникнуть через тонкую металлическую пленку. На пластине в процессе литографии формируют обратный топологический рисунок. Потом осаждают слой металла на маскированную фоторезистом подложку (где-то прямо на фоторезист, а где-то на уже открытые к подложке участки). Затем истинный топологический рисунок вскрывается путем снятия (удаления) литографической маски и ненужных областей металлической пленки. Снятие (удаление) выполняется с использованием растворов, которые растворяют литографическую маску, одновременно поднимая (как бы взрывая) таким образом металлическое покрытие. Не мешает еще раз пояснить: когда металл осаждается через отверстия литографической маски, он попадает непосредственно на подложку и остается там после удаления остальной металлической пленки.

LIGA — ЛИГА-технология. Это немецкая аббревиатура Lithographie Galvanoformung Abformung. Так называется технология, объединяющая процессы литографии, гальваники и формовки для получения микроэлектромеханических изделий с очень высоким характеристическим соотношением геометрических размеров. По этой технологии можно изготовить МЭМС-структуры из пластика, никеля и иных некремниевых материалов. Разработана технология в Карлсруэ (Германия). По сути, это есть метод создания микроструктур с использованием глубинной литографии рентгеновскими лучами (синхротронное излучение). Излучение синхротрона имеет сверхмалый угол расходимости пучка. Источником излучения являются высокоэнергетические электроны (энергия $E > 1$ ГэВ), движущиеся с релятивистскими скоростями. Глубина проникновения излучения достигает единиц миллиметров. Микроструктуры, полученные по LIGA-технологии, можно иногда использовать как шаблон (микроформу) для последующей формовки из пласти-

ка. Преимущества LIGA: имеет наилучшее отношение ширины канала к длине при минимальных размерах; получаются микроstructures с высоким разрешением топографического изображения; есть возможность получения свободно перемещаемых микроstructures; большое разнообразие обрабатываемых материалов. Недостатки: ограничена возможность комбинирования с полупроводниковой технологией (КМОП); есть ограничения на форму рельефа получаемых микроstructures; ограничена точность по высоте; высокая сложность и специфика технологии изготовления; чрезвычайно дорогие маски и экспонирование.

Light driven actuator — актюатор, управляемый светом. Микроактюатор, который использует свет как сигнал управления или как источник энергии. После разработки фотострикционных веществ были получены разнообразные микроактюаторы, управляемые светом. Эти микроактюаторы имеют простую структуру и могут управляться по беспроводной технологии. Получен микродвигатель, который использует эффект переориентации вращения (спина). В этом случае магнитное вещество абсорбирует свет и получающееся тепло реверсивно изменяет направление намагниченности. Получены микроактюаторы, которые используют тепловое расширение, фотохимические реакции в полимерах и т. д.

Light scattering — светорассеяние. Метод контроля частиц загрязнений на поверхности полупроводниковых пластин. Для определения частиц пыли и других загрязнений используют отраженный сфокусированный свет. Это скорее контроль качества. Позволяет увидеть невооруженным глазом на поверхности пластин сыпь, разводы от некачественной химической обработки пластин, царапины и другие макродефекты. Контроль оперативный, аппаратно несложный, широко применяется в технологии для быстрой выбраковки пластин.

Linear actuator — линейный актюатор. Микроактюатор, который генерирует линейное движение. Существуют следующие типы линейных микроактюаторов: пьезоэлектрические, электромагнитные, пневматические, гидравлические, микроактюаторы памяти формы.

Linearity — линейность. Определяет линейную зависимость (функцию) выходного сигнала от входного. Это максимальная разница между опорной линией и выходным сигналом микроустройства. Отклонение выражается в процентах от полного выходного сигнала. Опорные линии: линии, обеспечивающие лучшее соответствие; линии, построенные по терминальным точкам.

Liquid crystal — жидкий кристалл. Рассматривается как четвертое состояние вещества, которое может существовать при определенных условиях. Это состояние некоторых органических веществ, сочетающее присущую жидкости текучесть с анизотропией ряда свойств, характерной для кристаллов. По степени молекулярной упорядоченности жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между твердыми кристаллами, в которых существует трехмерный дальний порядок, и жидкостями, имеющими только ближний порядок в расположении частиц. Жидкокристаллическое состояние может существовать в разных формах, образующихся при изменении температуры (термотропные жидкие кристаллы), или в растворах (лиотропные жидкие кристаллы). Жидкокристаллическое состояние часто называют мезоморфным ("мезос" — промежуточный), а само вещество — мезофазой. Наиболее часто жидкокристаллическое состояние встречается у органических веществ, молекулы которых имеют удлинненную или дискообразную форму. Причина образования жидких кристаллов — существенно анизотропная форма молекул (цепочечная или плоская), что определяет приблизительную параллельность их укладки. Своеобразное сочетание свойств, присущих как жидкостям, так и кристаллам, обусловлено особенностями внутренней молекулярной структуры жидких кристаллов. В зависимости от характера расположения молекул, согласно классификации, предложенной Фриделем (Франция), различают три основных типа термотропных жидких кристаллов: смектические, нематические, холестерические, в последнее время выделяют еще и дискотические фазы. Смектические (от греч. "смега" — мыло) жидкие кристаллы могут быть образованы веществами, молекулы которых имеют вытянутую сигарообразную форму, причем они ори-

ентированы параллельно друг другу и образуют тонкий слой. Внутри слоев, в боковых направлениях, строгая периодичность в расположении молекул отсутствует. Смектическими жидкими кристаллами являются, например, радужные мыльные пузыри. Смектический слой обладает важнейшим свойством твердого кристалла — анизотропией оптических свойств, так как вдоль длинной оси молекул свет распространяется с меньшей скоростью, чем поперек нее, и показатели преломления в жидком кристалле в этих направлениях различны. Второй тип жидкокристаллических веществ называется нематическим (от греч. "нема" — "нить"). Эти вещества содержат нитевидные частицы, которые либо прилипают к стенкам сосуда, либо остаются свободными. Эти нити выглядят "причесанными" и направлены параллельно друг другу, но могут скользить вверх и вниз. Нематические жидкие кристаллы не такие упорядоченные, как смектические. Тем не менее, они тоже оптически анизотропны и под микроскопом дают "муаровую" текстуру с чередующимися светлыми и темными полосами. Частицы нематического жидкого кристалла реагируют на электрическое и магнитное поля так же, как железные опилки, располагаясь самым упорядоченным образом вдоль силовых линий поля. Холестерические жидкие кристаллы — это в основном производные холестерина. Здесь плоские и длинные молекулы собраны в слои (как у смектических), но внутри каждого слоя расположение частиц похоже больше на нематические жидкие кристаллы. Интересно то, что тончайшие соседние молекулярные слои в холестерическом жидком кристалле немного повернуты друг относительно друга, благодаря чему стопка подобных слоев описывает в пространстве спираль. В силу столь своеобразного строения эти жидкие кристаллы обладают необычными оптическими свойствами. Обычный свет, проходя через такие вещества, распадается на два луча, которые преломляются по-разному. Когда бесцветный, как вода, холестерический жидкий кристалл попадает в зону с меняющейся температурой, он принимает яркую окраску. Дискотические жидкие кристаллы, открытые Чандрасекаром (США) и др., являются системой жидких столбиков, образующих двумерную решетку. Лиотропные жидкие кристаллы образованы из двух или более компонентов. Обычно один из компонентов — амфифил (содержащий ядро — полярную головную группу, которая присоединена к одной или нескольким длинным цепям углеводородов), другой компонент — вода. Широко известный пример такой системы — мыло (додецилсульфат натрия) в воде. С увеличением концентрации воды возникает несколько мезофаз. В ламеллярной фазе вода заполняет пространство между полярными группами соседних слоев, а углеводородные хвосты, имеющие неупорядоченную концентрацию типа жидкости, находятся в неполярном окружении. В кубической, или изотропновязкой, фазе плоские слои изгибаются и образуют сферические структурные единицы, причем полярные головки молекул расположены на поверхности сферы, а углеводородные цепи находятся внутри нее. При упаковке сфер получается пространственная кубическая объемноцентрированная решетка, а вода занимает пространство между отдельными сферами. В гексагональной, или средней, фазе слои свернуты в цилиндры. Цилиндрические структурные единицы неопределенной длины располагаются параллельно друг другу, образуя гексагональную упаковку. В некоторых системах наблюдался также нематический порядок упаковки. Вероятно, существует цилиндрическая сверхструктура, сходная с гексагональной кристаллической фазой, однако убедительных доказательств этого факта пока не приведено. В смесях, богатых гидрофобными компонентами, например, в системе аэрозоль ОТ—вода, могут появляться обращенная средняя или обращенная изотропновязкая фазы, в которых концевые углеводородные группы обращены в сторону гидрофобной среды, тогда как вода заключена в ядре. Применяются жидкие кристаллы в оптических компьютерах, в дисплеях часов, калькуляторов, персональных компьютеров. Жидкие кристаллы открыты австрийским ботаником Ф. Рейнитцером и немецким физиком О. Леманом.

Lithography — литография. Технология переноса рисунка с шаблона на поверхность пластины с помощью светового излучения (photolithography), потока электронов (electron lithography) или рентгеновского излучения (X-ray lithography). На первой стадии процесса изготовления микроизделий после моде-

лирования с помощью компьютерной техники формируют геометрический рисунок топологии. Сложный процесс создания рисунка топологии разбивают на этапы. Эти этапы совпадают с последующими стадиями изготовления микроизделий: на одном этапе формируют затвор, на другом этапе формируют контактные окна, на третьем — металлизацию и т. д. Этим этапам соответствуют различные шаблоны. Фотолитографический процесс включает следующие стадии. Сначала проводят нанесение фоточувствительной полимерной пленки (фоторезиста) на кремниевую пластину, сушку и последующее экспонирование пластины с определенным рисунком через фотошаблон с помощью УФ облучения. После экспонирования пластину помещают в раствор, который проявляет изображение в фоточувствительном материале (фоторезисте). Затем пластину помещают в травитель. Травлению подвергаются поверхностные области, которые не защищены полимерной пленкой (фоторезистом) со сформированным на ней изображением. Для сведения, до микроэлектроники: литография — это способ плоской печати, при котором печатной формой служила поверхность камня (известняка). Изображение на литографический камень наносили жирной тушью или специальным карандашом. Допускающая широкое тиражирование литография получила широкое распространение в журнальной графике.

Loaded brush — нагруженная щетка. Очищающая щетка, в которую попадают частицы в ходе химико-механической полировки.

Localized Electrochemical Deposition (LED) — локализованное электрохимическое осаждение. Используется острый (точечный) наконечник электрода, расположенный в осаждаемом растворе около поверхности подложки, на которую происходит осаждение. Между наконечником и подложкой прикладывается напряжение. Электрическое поле сосредоточено строго под наконечником и таким образом осаждение максимально локализовано. Наконечник можно двигать по формирующейся поверхности для создания требуемой микроструктуры. Если подложка электрически непрерывна, то принципиально можно сформировать любую геометрию структуры, с разрешением, определяемым только размером микроэлектрода. Используя электрохимическую природу этого процесса, можно также выполнять задачи травления и полирования подложки. Наконечник электрода имеет форму диска или конуса, диаметр которого определяет разрешение получаемого микроустройства и скорость осаждения. На скорость осаждения влияют следующие явления: массоперенос, перенос электронов, электрическое напряжение, химический потенциал и рост кристаллов. Скорость осаждения (формирования требуемых элементов микроструктуры) в несколько микрон за секунду была получена при использовании поликристаллического никеля в качестве микроэлектрода.

LOCOS (LOCal Oxidation of Silicon) — локальное окисление (окисление) кремния. Окисление определенных выбранных микрообластей кремниевой пластины с одновременным маскированием реакции окисления в других микрообластях. Вначале формируется однородный слой двуоксида кремния SiO_2 толщиной порядка 0,03 мкм. Затем осаждается слой нитрида кремния Si_3N_4 толщиной порядка 0,1 мкм. На нитрид кремния фотолитографически наносится изображение. Затем относительно тонкий слой диоксида кремния выращивается в окнах в нитриде кремния. Нитрид кремния блокирует (маскирует) окисление кремния везде, где он присутствует. Постепенное окисление слоя нитрида кремния отделяет (это окисление) от пластины. Тонкий начальный слой двуоксида кремния используется для предотвращения напряжений в кремниевой структуре, возникающих от прямого контакта между кремнием и нитридом кремния. LOCOS часто используется для формирования изолированных полевых транзисторов с МОП (металл—оксид—полупроводник) структурой затвора с минимальной шириной линии ~350 нм.

Lost wafer process — процесс утонения подложки. Так называется технология, которая использует селективное травление для удаления большей части подложки и некоторой части диффузионного слоя. Обычно электрическая схема на кремниевой подложке имеет "производственную" толщину в несколько микрон от поверхности. В ходе процесса утонения кремниевой подложки электрическая схема остается незагро-

нутой во время удаления вещества (кремния), расположенного ниже. Удаление осуществляется посредством травления или другими средствами. Затем кремниевый электрический контур (схема) соединяется со стеклянной или иной подложкой для получения сенсора. Например, по данной технологии получают: микроэлектроды; микроустройства визуального отображения; микроскопические сканирующие туннельные микроскопы и т. д.

Low-k material — вещество с низкой диэлектрической постоянной. Это диэлектрический материал, диэлектрическая постоянная которого ниже, чем диэлектрическая постоянная диоксида кремния, $k < 4$. Надо пояснить, что задержка распространения сигнала через слой межсоединений связана с сопротивлением и емкостью проводника. Вещества с низким коэффициентом k , окружающие проводник, уменьшают емкость и задержку распространения сигнала.

Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) — химическое осаждение из газовой фазы при пониженном давлении. Пленки, получаемые в ходе этого процесса, более тонкие, чем в ходе химического осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении APCVD и более высокого качества. Реакторы с горячими стенками, работающие при пониженном давлении, с параллельным расположением пластин используются для получения пленок SiO_2 , Si_3N_4 , поли-Si и др. К потенциальным достоинствам процессов осаждения при пониженном давлении следует отнести однородность покрытия, прецизионное управление составом и структурой пленок, относительно низкую температуру процесса, высокую производительность и низкую себестоимость процесса осаждения. Пример: для нанесения поликремния обычно используют два вида процессов осаждения при пониженном давлении. В одном используется 100 %-ный моносилан SiH_4 при давлении в реакторе 25—130 Па. Другой процесс проводится при том же давлении, но с использованием 20—30 %-ной смеси SiH_4 с азотом (или аргоном). Оба процесса позволяют одновременно обрабатывать от 100 до 200 подложек, а достигаемая однородность пленок по толщине составляет 5 %. Скорость осаждения лежит в интервале 10—20 нм/мин.

Low Temperature Oxide (LTO) — низкотемпературный оксид. Это широкое понятие. Как правило, в технологии микрообработки так называют оксид SiO_2 , полученный при температурах не выше 300—350 °C. Основное применение таких оксидов (легированных и нелегированных) — пассивация готовых микроизделий на пластине. Процессы получения LTO — это осаждение из газовой фазы или плазменные процессы. Основные исходные вещества, которые применяются для осаждения пленок: моносилан SiH_4 , дихлорсилан SiH_2Cl_2 , тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и др. Возможно применение иницилирования процессов осаждения пленок SiO_2 энергией электромагнитного излучения в целях уменьшения температуры подложки. Пример легирования SiO_2 — это добавление фосфора в виде P_2O_5 . Пример реакции получения плазмохимической двуокиси кремния: получение ее с использованием моносилана и закиси азота при температуре ~250 °C по реакции $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$.

Luminescence — люминесценция. От латинского *luminis* — свет, суффикс — *escent* означает слабое действие. Неравновесное излучение света телами, избыточное над их тепловым излучением и имеющее некоторую длительность τ после прекращения действия возбудителя люминесценции, во много раз превышающую период световых волн ($\tau \gg 10^{-14}$ с). Люминесценция объясняется испусканием света атомами (молекулами, ионами) вещества при их, так называемых, излучательных переходах из состояний с повышенной энергией (возбужденные состояния) в состояния с меньшей энергией. По длительности люминесценцию условно разделяют на флуоресценцию (относительно кратковременное свечение) и фосфоресценцию (относительно длительное свечение). Способностью к люминесценции обладают газы, многие жидкости и твердые тела. Искусственно приготовленные вещества, способные давать яркую люминесценцию, называют люминофорами. По способу возбуждения люминесценции различают: ионнолюминесценцию — люминесценцию, вызываемую ударами ионов; катодолюминесценцию — люминесценцию, возбуждаемую ударами электронов; радиолюминесценцию и рентгенолюминесценцию — люминесценцию под действием радиоактивных излучений и рентгеновских лучей; триболюминесценцию — люминесценцию

при трении и разламывании некоторых кристаллов; фотолюминесценцию — люминесценцию, возбуждаемую видимым светом и УФ лучами; хемилюминесценцию — люминесценцию, возбуждаемую химическими реакциями; электролюминесценцию — люминесценцию, возбуждаемую электрическим полем. Основная энергетическая характеристика люминесценции — величина, называемая энергетическим выходом люминесценции, которая показывает, какая доля энергии, поглощаемой веществом, преобразуется в энергию люминесцентного излучения. Для характеристики фотолюминесценции вводится понятие квантового выхода люминесценции, равного отношению числа испускаемых фотонов к числу поглощаемых фотонов. Люминесценция используется: для изучения строения и свойств молекул; при качественном и количественном химическом анализе (люминесцентный анализ); в электронно-лучевых приборах (кинескопах, осциллографах и др.); для обнаружения, исследо-

вания и использования невидимых УФ и рентгеновского излучений; при регистрации α -, β -, γ -излучений радиоактивных препаратов и т. д.

Lumped parameters — сосредоточенные параметры. Простые параметры, описывающие устройство, такие как масса, жесткость пружины или коэффициент затухания. Их можно использовать для аналитического представления реального микроустройства. В общем, технический параметр — это величина, характеризующая какое-либо основное свойство процесса, явления или системы, машины, прибора. Примеры: электрическое сопротивление, теплоемкость, быстродействие, масса, коэффициент трения и др. Параметры могут быть сосредоточенными (примеры — емкость электрического конденсатора, масса, подвешенного к балке груза) и распределенными в пространстве (пример — индуктивность линии электропередачи).



СТРАНИЧКА РФФИ

АННОТАЦИОННЫЕ ОТЧЕТЫ ПО ТЕМАМ РФФИ

В этом номере мы продолжаем публикацию аннотационных отчетов, полученных в инициативных научных проектах в области физики, математики, информатики, механики, химии и биологии и поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) по итогам конкурса 1999 г. Эти отчеты представляют определенный интерес для специалистов в области микро- и наносистемной техники. Общий список работ опубликован в "Информационном бюллетене РФФИ", № 7, 1999 г. (<http://www.rfbr.ru>).

Химия халькогенидных комплексов металлов начала переходных рядов: малые молекулярные кластеры и большие кластеры кластеров

Номер проекта: 99-03-32788

Год представления отчета: 2002

Разработан новый высокотемпературный метод синтеза цианидных кубановых M_4Q_4 комплексов металлов начала переходных рядов (Nb, Ta, Mo, W). Впервые получен полный ряд ($Q = S, Se, Te$) кубановых комплексов молибдена и вольфрама, что позволило провести широкое сравнительное изучение их строения и свойств. Изучены закономерности электрохимического поведения этих комплексов в водных растворах. Открыт новый структурный тип для кубановых кластеров: теллуридные комплексы ниобия и тантала, содержащие внутри кубанового кластера мостиковый атом кислорода. Впервые получены гетерометаллические одно-, двух- и трехмерные соединения, где строительными блоками являются халькогенидные кубановые комплексы молибдена и вольфрама. С катионами марганца (II) и кобальта (II) реализуется уникальная каркасная (3D) структура $[M(H_2O)_4]_3[W_4Q_4(CN)_{12}] \cdot nH_2O$ с очень большими ($1520 \text{ \AA}^3$ для $M = Co$, $1664 \text{ \AA}^3$ для $M = Mn$) полостями, заполненными молекулами воды. Разработаны методы синтеза и изучены свойства новых кубановых аквакомплексов вольфрама $[W_4S_4(H_2O)_9]^{n+}$ ($n = 5, 6$). Впервые получены гетерометаллические кубановые комплексы, производные треугольных селенидных аквакомплексов молибдена и вольфрама, содержащие гетерометаллы Pd, Hg, In и Sn. Проведено сравнительное изучение реакционной способности гетерометаллических кубановых комплексов и показано, что в присутствии кластера $[Mo_3S_4PdCl(H_2O)_9]^{3+}$ происходит изомеризация двухосновной фосфористой кислоты

$HPO(OH)_2$ и образуется комплекс, содержащий новый неорганический лиганд $P(OH)_3$. Разработан новый супрамолекулярный подход для кристаллизации аквакомплексов переходных металлов, основанный на образовании водородных связей между координированными к металлу молекулами воды и атомами кислорода макроциклического кавитанда кукурбитурила. Открыт новый структурный тип наноразмерных супрамолекулярных соединений, построенных из кластерных аквакомплексов переходных металлов и кукурбитурила.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (статус государственного учреждения)

Дизайн полимерных структур на основе кластерных халькоцианидов

Номер проекта: 99-03-32789

Год представления отчета: 2002

Четырех- и шестизерные кластерные халькоцианидные анионы — $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$, $[Re_6Q_8(CN)_6]^{n-}$ ($Q = S, Se, Te$; $n = 3, 4$), синтезированные авторами проекта оригинальными методами, использованы в качестве строительных блоков при дизайне полимерных структур. Получены и всесторонне охарактеризованы структурно и другими современными методами несколько десятков новых соединений, содержащих халькоцианидные кластерные анионы и катионы переходных, постпереходных и редкоземельных металлов. Найдены структуры с принципиально различными типами полимерных каркасов, образованных за счет ковалентных взаимодействий $Re-C-N-M'$, обусловленных амбидентатной природой цианид-лигандов. Синтезированы соединения с островной $(Pr_4N)_2M(H_2O)_5[Re_6Q_8(CN)_6] \cdot H_2O$ и цепочечной $(Pr_4N)_2M(H_2O)_4[Re_6X_8(CN)_6]$ структурами ($Q = S, Se$, $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$), найдены условия превращения островной структуры в цепочечную. Соединения со сходной фор-

мулой, но с более объемным катионом Bu_4N^+ и $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ имеют близкий структурный мотив, но отличаются координационным окружением переходного металла; в соединении $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обнаружено необычное для Mn^{2+} КЧ = 5 ($4\text{H}_2\text{O} + \text{CN}$). Две кислые цинковые соли $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Zn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (высокопористый каркас, КЧ = 4) и $\text{Zn}(\text{H})[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (плотная упаковка, КЧ = 6) демонстрируют влияние предпочтительной (тетраэдр и октаэдр.) координации ионов Zn^{2+} и влияние заряда аниона (4-/3-) на упаковку. Получена серия изоструктурных соединений с общей формулой $(\text{H}_3\text{O})[\text{Ln}(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$, $\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$, с ярко выраженной канальной структурой (диаметр каналов около 8,7 Å); Nd^{3+} связан с шестью CN-группами, тремя молекулами воды и тремя молекулами диметилформамида, КЧ = 9. Синтезированы комплексы $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (полимерный каркас) и $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMSO})_6]_2[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{DMSO})_3]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]_3 \cdot 2\text{DMSO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (молекулярная структура). Изучено поведение катионов с частично занятыми координационными позициями (катионы меди и никеля с этилендиамином (бидентатный лиганд) и диэтиленetriамином (тридентатный лиганд)) в реакциях с халькоцианидными анионами. Получены и структурно охарактеризованы октаэдрические комплексы $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ и $[\text{Ni}(\text{en})(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$, а также четырехъядерные комплексы: молекулярный $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]$ и цепочечный $[\text{Cu}(\text{dien})_{1,5}]_2\text{H}[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]$; цепочечный комплекс образуется за счет мостикового лиганда диэтиленetriамина (dien). Изучено взаимодействие кластерного аниона $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ с катионами Cu^{2+} , Mn^{2+} и Cd^{2+} в различных условиях: в кислой среде образуются полимерные 3D-структуры — $(\text{Mn}_2[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Cd}_2[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; в аммиаке получен молекулярный комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и цепочечные структуры — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]$ и $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_5][\text{Cd}(\text{NH}_3)_3][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]$. На основе четырехъядерного кластерного теллурицианида рения синтезировано соединение $\{[\text{Ni}(\text{en})_2]_{1,5}\text{H}[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\}_n$, в структуре которого образуются протяженные одномерные каналы диаметром 13 Å; размер этих каналов позволяет планировать работы по организации реакций в "одномерном" пространстве. На основании полученных экспериментальных данных выявлено влияние условий синтеза и кристаллохимических факторов на образование полимерных кластерных халькоцианидов со структурами различной размерности (1D, 2D и 3D), которые сформулированы в виде нескольких положений:

влияние условий синтеза (стехиометрии реагентов и pH) на тип структуры;

влияние заряда кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ на тип упаковки;

влияние дополнительного катиона на размерность структуры;

влияние органических молекул в водном растворе на координационное окружение атома металла и структуру соединений.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (статус государственного учреждения)

Синтез тонких пленок и наноструктур примеси в вязких органических средах

Номер проекта: 99-03-32548

Год представления отчета: 2002

Данный проект ставил своей целью исследовать влияние степени молекулярной подвижности (вязкости) и надмолекулярной структуры полимерной матрицы на процесс синтеза в ее объеме тонких пленок и наноструктур металлической примеси, а также изучить физические свойства синтезированных композитных систем. В ходе реализации запланированных в рамках проекта экспериментов и исследований 1) был осуществлен

синтез гранулярных пленок переходных (Fe и Co) и благородных (Ag) металлов в вязких и твердых полимерах (силаксаны, эпоксиды, ПММА и полиимид) двумя независимыми способами: методом имплантации ускоренных металлических ионов и путем вакуумного осаждения атомов металла на поверхность вязкой органической подложки; 2) определены критерии зарождения, глубина залегания, морфологические и дисперсные параметры синтезированных гранулярных пленок металлов; 3) выявлены экспериментальные зависимости гранулометрических параметров синтезированных пленок металлов от вязкости полимерной подложки и технологических параметров синтеза; 4) исследованы химико-структурные изменения в вязких силаксановых и эпоксидных матрицах, а также в твердом полиэтилене и полиимиде, подвергнутых ионно-лучевой обработке; 5) проведены исследования магнитных, оптических и электрических свойств синтезированных металл-полимерных материалов. Проведенные в рамках проекта исследования позволили выявить ряд общих закономерностей процесса зарождения и роста металлической нанофазы в объеме вязкой органической среды и выявить влияние вязкости полимерной подложки в момент синтеза наноструктур различных металлов на физические свойства формируемых композитных систем.

Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН

Синтез и исследование строения и физико-химических свойств функциональных наноструктур на основе многокомпонентных полимерных и ленгмюровских пленок

Номер проекта: 99-03-32218

Год представления отчета: 2002

Разработана концепция управления составом и ультраструктурой планарных супрамолекулярных систем, получаемых методами послойной сборки и содержащих комплексы поливалентных катионов металлов. В основе концепции лежат развитые нами представления о фундаментальном противоречии между квазидвухмерным характером пространственной организации лигандов молекулярной поверхности и существенно трехмерной структурой комплексов поливалентных катионов металлов, в результате чего такие планарно-организованные лиганды в принципе не могут заполнить координационную сферу поливалентного катиона, и в состав поверхностных комплексов могут также включаться лиганды объемной водной фазы различной природы, что открывает возможности для целенаправленного управления составом и свойствами поверхностных комплексов и ультраструктурой соответствующих мультислойных супрамолекулярных систем. В рамках этой концепции разработаны методы, основанные на использовании эффектов обмена лигандов и межлигандных взаимодействий, позволившие впервые получить высокоупорядоченные мультислойные полимерные, гибридные полимер/ПАВ и ленгмюровские пленки, содержащие комплексы редкоземельных катионов и имеющие рекордные структурные и функциональные характеристики. В том числе были получены полимерные нанокapsулы и продемонстрировано инкапсулирование молекул полиэлектролита. Проведено комплексное исследование структуры и физико-химических свойств полученных пленок и капсул с помощью методов рентгеновской дифракции, электронографии, спектроскопии в инфракрасном и видимом диапазоне, нелинейной оптики, атомно-силовой микроскопии, электронной микроскопии, электронного парамагнитного резонанса, сканирующей квантовой интерферометрии. Создан ряд новых супрамолекулярных систем, позволяющих моделировать процессы биоминерализации и исследовать физико-химические механизмы образования, роста и эффектов самоорганизации неорганических наночастиц в молекулярных нанореакторах. Разработан новый подход к синтезу наночастиц — двухмерный синтез в мономолекулярном слое на границе раздела фаз газ/жидкость. Обнаружены эффекты влияния внешних полей на морфологию образующихся наночастиц. В рамках развиваемого нами нового

подхода к созданию высокоупорядоченных воспроизводимых молекулярных квантовых наносистем проведено систематическое исследование структуры и эффектов управляемого дискретного электронного туннелирования в ленточных пленках, содержащих различные металлоорганические молекулярные карбонилфосфиновые платиновые нанокластеры, а также белок цитохром С. Для всех исследованных нанокластеров методом СТМ продемонстрированы режимы работы одноэлектронного туннельного транзистора при комнатной температуре.

Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

Спектроскопия спин-волнового резонанса в поликристаллических магнетиках

Номер проекта: 99-03-33303

Год представления отчета: 2002

Проведено исследование тонкой (шумоподобной) структуры спектров ферромагнитного резонанса ряда мелкодисперсных порошкообразных образцов — гамма-оксида железа, никеля, кобальта. Подтверждена стохастическая природа линий шумоподобной тонкой структуры в экспериментах по определению зависимости интенсивности линий от массы образца. Показано, что зависимость средней интенсивности шумопо-

добного спектра определяется как квадратный корень от числа частиц в образце. Выявлено влияние межчастичных магнитных взаимодействий на расположение линий тонкой структуры. Установлен принципиальный механизм возникновения тонкой структуры спектров ФМР магнитных порошков. Показано, что появление дополнительных узких линий малой интенсивности связано с процессами намагничивания отдельных частиц, в которых состояние магнитного насыщения достигается скачкообразным образом. Физической причиной возникновения скачков намагниченности в дисперсных ферромагнетиках является магнитное диполь-дипольное взаимодействие между отдельными частицами в состоянии, близком к насыщению. Обнаружено, что в специально приготовленных разбавленных однородных суспензиях ферромагнитных частиц наблюдаемые спектры становятся упорядоченными. Это, по-видимому, связано с ослаблением хаотически направленных локальных полей, в которых находятся индивидуальные микрочастицы образца. Проведены эксперименты по изучению влияния магнитного поля на скорость реакции карбонилирования никеля, давшие, однако, отрицательные результаты. Полученные результаты позволяют предложить новый метод определения размеров магнитных наночастиц в дисперсных материалах.

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (статус государственного учреждения)

Новости нанотехнологий

Молекулярное моделирование показывает то, что не видно под электронным микроскопом

Благодаря постоянно возрастающей вычислительной мощности компьютерной техники появляются возможности смоделировать объекты, состоящие не только из нескольких десятков и сотен атомов, но и из миллиона и даже миллиарда.

Моделирование таких сложных объектов необходимо ученым для полного исследования свойств микроскопических организмов и других объектов. Так, недавно ученым удалось полностью смоделировать вирус табачной мозаики, поместив его "жить" в компьютерной среде (рис. 1, см. третью сторону обложки).

Теперь ученые решили смоделировать один из процессов, которыми они постоянно пользуются. Идет речь об электронной микроскопии, дающей исследовать различные материалы с атомным разрешением. Для подкрепления теоретических знаний в этой области и отчасти для демонстрации нового вычислительного комплекса команда ученых из Национальной лаборатории Сандия смоделировала зонд сканирующей электронной микроскопии, исследующий опытный образец.

Ранее ученым уже было известно, что при некоторых условиях зонд микроскопа "захватывает" отдельные частицы материала, над которым находится и "транспортирует" их вдоль поверхности кантилевера. Этот феномен трудно было изучить только с помощью самого микроскопа, так как необходимо было "ощупать" зонд-кантилевер другим зондом микроскопа, что сделать довольно сложно. Поэтому было решено воспользоваться результатами молекулярного моделирования. Модель кантилевера сканирующего микроскопа приведена на рис. 2 (см. третью сторону обложки).

"Когда мы получаем с СТМ картинку, то не видим многие детали, которые подчеркивает компьютерное моделирование, — говорит Элиот Фэнг, один из ученых-исследователей. — Тем более, что современная вычислительная техника позволяет это сделать. Десятилетие назад суперкомпьютер Cray был вершиной вычислительной мощности. Сегодня же многие КПК могут

выполнить с той же скоростью многие вычисления, которые выполнялись на Cray и ему подобных машинах".

Как показало компьютерное исследование модели СТМ, в процессе сканирования на зонд перемещается очень маленькая часть исследуемого материала, которая затем перемещается вверх по зонду. До текущих исследований ученые не знали механизма действия этого феномена, однако с появлением компьютерной модели все встало на свои места.

Теперь, сравнив результаты моделирования с исследованиями, полученными косвенными методами наблюдения за зондом, у ученых появилось понимание проблемы "царапания" образца.

Сейчас Фэнг и его коллеги заняты моделированием нанопор для наномедицинских применений, в частности, для быстрого секвенирования молекул ДНК.

Источник:

1. ScienceDaily: 'Prettier World' Of Computer Modeling Provides Key Details (<http://www.sciencedaily.com/releases/2006/06/060613080755.htm>)

Светящиеся дефектные нанотрубки позволят заменить LED-светодиоды

Ученые из лабораторий IBM, США, и из University of Twente, Нидерланды, обнаружили, что углеродные нанотрубки могут излучать инфракрасное излучение (рис. 3, см. третью сторону обложки). Это обнаружилось при исследовании структуры дефектов нанотрубок.

"Обнаруженная нами электролюминесценция локализована в определенных местах нанотрубок. Как мы установили, эти места — области дефектов в регулярной структуре наноматериала, — говорит Фаэдон Авоурис, ученый из IBM. — Электрический ток возбуждает пары электрон—дырка в местах дефектов, что и приводит к излучению".

Как далее поясняет Авоурис, процесс излучения по интенсивности на несколько порядков превышает аналогичные процессы в bulk-полупроводниках. Ученые объясняют это более сильным взаимодействием электронов и дырок, вызванным "одномерным" характером структуры нанотрубок.

В первую очередь униполярная люминесценция позволит определять микродефекты наноматериалов, в том числе и нанотрубок.

Для более наглядного подтверждения эффекта фотолуминесценции Авоурис и его коллеги создали полевой транзистор на основе нанотрубки. Сток и исток устройства состоит из 20 нм слоев палладия и 0,5 нм слоя титана. Транзистор поместили на подложку из полиметилметакрилата (ПММА), обеспечив, таким образом, диэлектрическую среду для работы устройства.

"Механизм свечения нанотрубок в инфракрасном диапазоне схож с аналогичным в светоизлучающих макроскопических LED-светодиодах, — говорит Авоурис. — Только в нашем случае фотоэмиссия более сильная благодаря специфической морфологии нанотрубок. И есть еще одно важное отличие от макросветодиодов: нанотрубке не нужен допинг другими материалами для формирования фотосистемы. Также нанотрубки излучают свет вдоль всей своей длины, что довольно необычно".

Благодаря отличным оптоэлектрическим свойствам нанотрубок ученые надеются на то, что их удастся использовать в дефектоскопии, молекулярной спектроскопии, наноэлектронике, бытовой видеотехнике, а также в качестве компактных и мощных светодиодов.

Источник: 1. Nanotechweb.org: Nanotubes emit infrared waves at defects (<http://www.nanotechweb.org/articles/news/5/6/13/1>)

Механические энзимы-самоубийцы могут в будущем излечить от рака

Ученые из университета Калифорнии (UCLA) смогли заставить работать внутриклеточный энзим — протеиновую киназу А (РКА-комплекс). Ничего удивительного в результате этой работы нет, однако главное достижение ученых состоит в том, как именно они достигли результата активации белковой машины. Для этого они использовали белок-ключ, позволяющий механически привести в действие энзим, являющийся, по сути дела, сложной молекулярной машиной.

"Впервые нам удалось управлять молекулярной механикой белков. Это большой шаг к управлению клеточными механизмами вообще, — говорит Джованни Зоччи, профессор из UCLA. — Если нам удастся заставить работать энзимы тогда, когда нам нужно, то мы приблизимся еще на один шаг к умной медицине, позволяющей лечить только отдельные заболевшие клетки".

Как утверждает Зоччи, протеиновая механика может дать в руки ученых и медиков мощный инструмент для управления клетками, причем клетками с определенными "генетическими маркерами".

Суть эксперимента, проделанного учеными, состоит в следующем: протеиновый комплекс РКА, отвечающий за метаболические пути клетки и ее сигнальные функции, "запускается" обычно помощью циклической молекулы-мессенджера AMP, однако Зоччи и его команде удалось включить энзим с помощью нанопружины, состоящей из цепи ДНК.

Хотя молекулярная биология развивается уже 50 лет, до сих пор не было предпринято ни одной попытки "взломать" протеины, подобрав другую сигнальную механику для их запуска. Обычно использовали "родные" ключи для изучения свойств протеиновых машин. Но, как показал Зоччи и его коллеги, даже для биологического замка можно подобрать отмычку.

Представление биологических машин наномеханизмами не ново — эта тенденция началась с середины прошлого десятилетия. Но использовать на практике механические свойства белков стало возможным только сейчас.

Нанопружина, сформированная цепью ДНК, заходит в специфическую область энзима, освобождая каталитическую субъединицу, которая и "включает" в работу белок. Для того чтобы механика сработала как надо, необходимо приложить силу непосредственно к активной области энзима, а это, в свою оче-

редь, было известно ученым за несколько лет до того, как энзим удалось "открыть".

Как считают ученые, механический принцип активации энзимов может быть в той или иной форме применен к любым молекулярным машинам, действующим внутри клеток.

И, как предполагает Зоччи, благодаря "механическому" подходу можно будет отдать приказ на уничтожение клетки с определенной генетической подписью. Белки-энзимы выполняют его, даже если природные механизмы "откажутся" это делать. Это, в первую очередь, будет незаменимо для лечения онкологических заболеваний и болезней, связанных с генетическими отклонениями.

Источник: Nanotechweb.org: Physicists Report Advance toward a Nanotechnology Approach to Protein Engineering (http://www.nanotech-now.com/news.cgi?story_id=15810)

Кровеносную систему больных в будущем подключат к компьютеру

В недалеком будущем доктора получат возможность следить за протоком крови в артериях и венах пациента с помощью крошечных имплантируемых устройств. Эти наносенсоры разрабатываются уже длительное время в Университете Корнелла (США) и недавно ученые сообщили о первых успешных результатах своей работы. Руководит исследованиями Эдвин Кан, профессор из Корнельского отделения исследований в области нанотехнологий (Cornell NanoScale Science and Technology Facility). Ученым помогает частная компания Transonic Systems из города Итака.

В начале июня ученые получили грант из Нью-Йоркского департамента науки и технологии NYSTAR в размере \$255 000, что позволит результативно закончить начатую учеными работу.

В настоящее время ими получен набор сенсоров (рис. 4), каждый из которых характеризуется размерами 100 × 100 мкм. Эти сенсоры универсальны — они могут быть помещены в различные части кровеносной системы, а также в отдельные органы. Распределенная система "считывания" результатов данных сводит их в одну картину, позволяющую врачу в полной мере составить впечатление о работе кровеносной системы пациента.

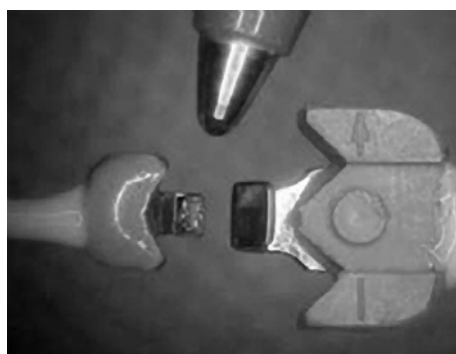


Рис. 4. Наносенсор для слежения за состоянием протока крови

Компания Transonic Systems ответственна за создание самих сенсоров, позволяющих получать не только информацию о протоке крови, но и измерять ее температуру, давление и получать некоторые данные о химии крови. Профессор Канн и его команда в этом проекте ответственны за составление системы считывания данных, полученных от сенсоров. Как надеются ученые, первый коммерческий вариант сенсоров может появиться уже к концу 2006 г.

Источник: 4Engineering: Nanotechnology in the blood <http://www.e4engineering.com/Articles/294791/Nanotechnology%20in%20the%20blood.htm>

Ученые спорят: токсичны ли нанотрубки?

Ученые во всем мире проводят исследования, направленные на изучение токсичности различных наноматериалов. Теперь под прицел микроскопов попали нанотрубки (рис. 5). Эти цилиндрики углерода пользуются чрезвычайной популярностью у производителей микроэлектроники, биотехнологов и материаловедов. Уже есть ряд продуктов с использованием нанотрубки, например, теннисные ракетки повышенной гибкости и прочности Babolat, армированные нанотрубками.

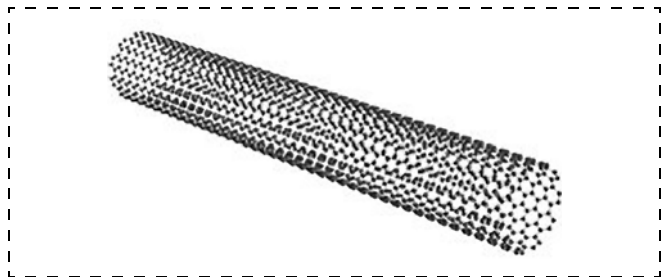


Рис. 5. Углеродная нанотрубка

Сперва ученые изучили на мышах и крысах токсичность нанотрубок при их непосредственном вдыхании. Как было установлено, у большинства мышей начались многочисленные воспаления. После получения результатов этого эксперимента опасность нанотрубок решили проверить на культуре живых клеток. Цитологические исследования дали двойкий результат: для одних клеток нанотрубки оказались смертельно опасными, в то время как для других — абсолютно нейтральными.

Токсикологи из исследовательского центра Karlsruhe Research Centre, Германия, провели дополнительные исследования на культуре легочных клеток *in vitro*. Исследователи поставили себе цель — узнать, как нанотрубки влияют на митохондрии, органеллы клеток, снабжающие их энергией. И опять получили двойные результаты. В 50 % митохондрии повреждались нанотрубками, а в остальных случаях оставались здоровыми, словно никакой опасности нанотрубки не представляют.

Затем были проведены аналогичные исследования с несколько измененной методикой проведения эксперимента. И результаты показали, что нанотрубки не токсичны вовсе. Оказалось, что токсикологи из Германии в экспериментах использовали соль-реагент МТТ, которая, соединяясь с нанотрубками, производит токсин, убивающий клетки в половине случаев. Другие токсикологические центры вместо МТТ взяли другие реагенты — INT и TMRE, отображающие активность митохондрий. И получили убедительные результаты того, что нанотрубки не опасны для живых клеток.

По словам ученого-токсиколога Харальда Крага, ошибка его германских коллег состояла в том, что они не уделили внимания тестам совместимости нанотрубок с кристаллами соли МТТ, которая и стала причиной ряда ошибочных выводов. Свои тесты Харальд осветил в текущем журнале Nano Letters.

Ученые из университета Северной Каролины также не нашли в действии нанотрубок на клетки ничего подозрительного. Теперь ученые настаивают на том, чтобы все тесты по токсикологии и биосовместимости наноматериалов проходили двойную проверку независимыми экспертами. Только тогда можно что-либо утверждать наверняка.

Пока вердикт ученых следующий: углеродные нанотрубки не отравляют отдельные клетки, однако при их вдыхании живым организмом они могут забить альвеолы в легких, что может привести к воспалению.

Источник: Nano World: Nanotube toxicity examined (<http://www.wpherald.com/storyview.php?StoryID-20060601-043901-1331r>)

Наночастицы исправят дефекты электронных чипов

Международная команда исследователей открыла простой и эффективный метод синтеза сферических нанокристаллов церия. Как утверждают ученые, с помощью этих наночастиц гораздо меньше можно получить дефектов на кремниевых "вафлях". Обычно при производстве плоских кремниевых вафель их поверхность никогда не бывает идеально ровной. Современная технология получения плоских вафель механо-химической нормализацией поверхности (chemical-mechanical planarization — CMP) обычно не может убрать все дефекты с вафли.

"Сферические кристаллы церия CeO_2 , допированные титаном, уменьшают дефекты CMP на 80 %, что является высоким показателем для современной промышленной микро- и нанoeлектроники, — комментирует открытие доктор Вонг из института Джорджии (США). — Однако без помощи коллег из Пекина, Соединенного Королевства и двух частных компаний — Ferro Corporation и Nanoserox — мы не смогли бы достигнуть таких результатов".

Внутренняя часть наночастиц CeO_2 состоит из одиночного кристалла без его разделения на грани, так как сверху наночастицы покрыты 1–2-нанометровым слоем наночастиц TiO_2 .

В жидкостной фазе оболочка TiO_2 формирует сферу (рис. 6), минимизируя ее поверхностную энергию. Пока технология их производства позволяет обеспечить выход до 300 г цериевых наночастиц в час.

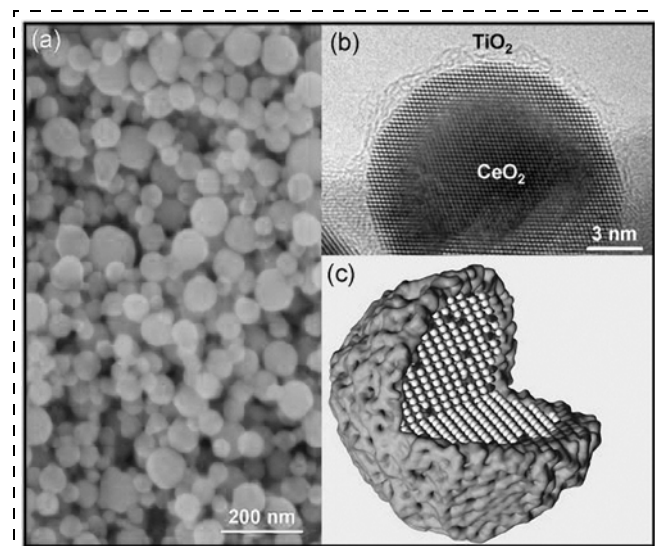


Рис. 6. Наночастицы CeO_2 , допированные TiO_2 — микрофотография и структурная схема

Ученые уверены, что наночастицы могут быть адаптированы к другим оксидным системам. Это позволит расширить их применение до таких отраслей, как нанофотоника, неорганические пигменты, катализаторы и т. д.

"Технология CMP используется для изолирования и соединения друг с другом отдельных транзисторов на вафле, — говорит Вонг. — CMP-метод благодаря своей универсальности стал одним из быстроразвивающихся методов за последнее десятилетие. Около 60 % всех чипов изготовлено именно с помощью CMP-технологии. Также предвидится расширение области действия CMP-технологии благодаря введению новых медных соединений между транзисторами в чипе".

Именно сферические наночастицы могут улучшить этот технологический процесс. Поэтому ученые, совместно с заинтересованными в коммерциализации этого изобретения фирмами, пытаются найти более дешевый и быстрый метод производства наночастиц.

Источник: Nanotechweb.org: Spherical nanoparticles put a shine on semiconductor wafers (<http://www.nanotechweb.org/articles/news/5/6/3/1>)

CONTENTS

Verner V. D., Mal'tcev P. P. Possibilities and Limitations for Junction from Micro Systems Techniques to Nano Scale System Techniques 2

On the base of analysis of tendencies related to junction of nano technology in microelectronics to really nano electronics we considered possible ways for following miniaturization of micro systems. It can be limited by unreasonableness decreasing sizes for micro system interface: "Man-Machine" or difficulties connected with technology of alignment of micro system components. More possible way in near future is using of nano scale sensitive elements in integrated sensors and micro systems.

Rabadanov M. Kh., Shaldin Yu. V., Bush A. A., Pietraszko A. $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ ($x = 0.0, 0.30, 0.42$) Ferroelectrics: a Feature of atomic Structure 6

The atomic structure of $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ ($x = 0.0, 0.30, 0.42$) single crystals was investigated at 150 and 295 K using X-ray structure analysis. The structure of all the crystals at 150 K correspond to space group P3. Isomorphous substitution of Ge by Si in these solid solutions is not statistical: Ge positions in GeO_4 tetrahedra contain more Si ions than those in Ge_2O_7 group.

Samoilovich M. I., Tsvetkov M. Yu. Rare Earth Opal Nanocomposites for Nanophotonics 8

The nanophotonics information systems are considered. The various approach to obtain of nanocomposites on base of opal matrixes (cubic packing SiO_2 nanospheres) are analyzed. The photoluminescence of rare-earth doped nanocomposites is studied versus the element structure, concentration of rare earth ions, matrix composition, optical properties, and technology. The processes of light interaction with gain media in such mesoporous systems are discussed.

Butyvskaia M. V. Radiation-Induced Gas Cleavage of Silicon in the SOI Manufacturing Techniques 14

The article shows the results of a feasibility study of increasing the efficiency of radiation-induced gas cleavage of silicon wafers in the SOI manufacturing techniques by superimposing the radiation damage energy profiles on the dopant distribution profiles in case of silicon irradiation by solely hydrogen ions.

Akulova G. V., Atepalihin V. V., Goryachev A. V., Cuznetsov S. N., Popkov A. F., Shokin A. N. Thermal Control of Cantilever Bulk Displacement 17

Development of an array of cantilevers having thermal operation control is discussed including calculation, fabrication and testing re-

sults. Calculations are based on the model of non-uniform Joule heating of layered structure of the cantilever and its bending because of different layers expansion. Analytical and experimental dependencies of the thermally controlled bulk displacement of the cantilever on the layers parameters are obtained and compared. The bulk displacement of the cantilever for the heating current 10 mA and operation voltage 4 V was 2.6 μm .

Levinskii Yu. V. and Zaytsev A. B. Preparation of Nanoporous Nb Anodes of Electrolytic Condensers 23

The conditions of preparation of nanoporous Nb anodes of electrolytic condensers from fine-dispersed Nb powders were studied and optimized. Mechanisms of behavior of the powders under pressing and vacuum baking as well as dependencies of main electric properties of condensers on dispersity of initial powders and on conditions of anode preparation on a base of the powders were determined. The anodes having specific surface up to 1 m^2/g and average pore radius of 300–500 nm were prepared. It was shown that specific electric charge of such condensers in 5–8 times exceeded standard values and was equal to 5500 $\mu C/cm^3$, but the values of leakage current and tangent of dielectric loss angle were on standard level.

Akopyan V. A., Panich A. E., Soloviev A. N., Lesnykh E. S., Shvetsov S. N. The Some Physics and Mechanics Problems of Piezoelectric Actuators and Branch of Their Application. . . . 35

The main trends of the development piezoelectric actuators, electromechanical models which simulative state of the shell plate as integrated part of the structure currently are represented. The factors have influence in the actuator performance are described.

Volkov E. E., Starkov V. V., Dobrovolsky Yu. A., Gavrilin E. Y. Air-Hydrogen Fuel Cell Based on Macroporous Silicon. 40

In the present study the composite membranes consisting of macroporous silicon matrix saturated with the polymer gel-electrolyte based on polyvinyl alcohol etherified by phenolsulfonic acid were obtained. These structures were tested in an air-hydrogen fuel cell at the ambient conditions. Cathodic and anodic processes in electrochemical cells with symmetric and non-symmetric gas electrodes were studied. It was shown that the operation of such an air-hydrogen fuel cell is limited by the cathodic process. On the basis of the obtained data the way for the fuel cell efficiency increasing were determined.

For foreign subscribers:

Journal of "NANO and MICROSYSTEMS TECHNIQUES" (Nano- i mikrosistemnaa tehnika, ISSN 1813-8586)
Joint-stock company MK-Periodica. E-mail: info@periodicals.ru Tel.: +7(495) 684-5008. Fax: +7(495) 681-3798

The journal bought since november 1999.

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

ISSN 1813-8586.

Address is: 4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia. Tel./Fax: +7(495) 269-5510.

E-mail: nmst@zknet.ru; http://www.microsystems.ru

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромьинский пер., 4/1. Телефон редакции журнала (495) 269-5510. E-mail: nmst@zknet.ru

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Дизайнер Т. Н. Погорелова. Технический редактор И. С. Павлова. Корректор Е. Г. Волкова

Сдано в набор 01.08.2006. Подписано в печать 05.09.2006. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 6,86. Уч.-изд. л. 9,09. Заказ 1431. Цена договорная

Отпечатано в Подольской типографии — филиал ОАО "ЧПК", 142110, г. Подольск, ул. Кирова, 15