# № 11 (88) 💠 2007

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. Мокеров В. Г. Никитов С. А. Сигов А. С. Чаплыгин Ю. А. Шевченко В. Я.

#### Редакционная коллегия:

Абрамов И. И. Андриевский Р. А. Антонов Б. И. Арсентьева И. С. Астахов М. В. Быков В. А. Волчихин В. 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. Колобов Ю. Р. Кузин А. Ю. Мокров Е. А. Нарайкин О. С Норенков И. П. Панич А. Е Панфилов Ю. В. Петросянц К. О. Петрунин В. Ф. Путилов А. В. Пятышев Е. Н. Сауров А. Н. Серебряников С. В. 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<br>Андриевский Р. А. О цитировании результатов российских исследований в области<br>нанотехнологии.   | 2              |
| НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ<br>Колесов Д. В., Яминский И. В. Кантилеверы для сканирующей зондовой микроскопии   | 5              |
| МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ<br>Лабунов В. А., Ковалевский А. А., Долбик А. В., Басаев А. С., Сауров А. Н., Резнев А. А.<br>Исследование процесса воспламенения некоторых микро- и наноструктурированных<br>материалов  | 12             |
| изоляторе методом аннигиляции позитронов  | 17             |
| Лариниев О. В., Мигранов А. Б. Молелирование работы микроманипуляционного   |                |
| устройства, изготовленного с использованием наноструктурных материалов  | 19             |
| полупроводниковых квантовых точек<br>Павлов С. В. Определение порога протекания в композитах методом ренорм-группы<br>Козаков А. Т., Шевцова С. И., Никольский А. В., Панченко Е. М. Физические аспекты<br>формы спектров электронной эмиссии из полярных диэлектриков с электретными   | 23<br>28       |
| свойствами  | 31<br>35       |
| ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ<br>Деспотули А. Л., Андреева А. В., Аристов В. В. Высокоемкие конденсаторы для<br>наноэлектроники<br>Драгунов В. П., Косцов Э. Г. МЭМ электростатический генератор энергии<br>Тимошенков С. П., Бойко А. Н., Симонов Б. М., Калугин В. В. Исследование и<br>разработка технологии герметизации микроэлектромеханических устройств | 38<br>47<br>53 |
| ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ<br>Градецкий В. Г., Чащухин В. Г., Каменева О. Н. Анализ параметров движения<br>миниатюрных многозвенных роботов с электромагнитными движителями  | 58             |
| Яшин К. Д., Лацапнев Е. В. Англо-русский терминологический справочник по микро- и наносистемной технике   | 66             |
| НОВОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ  | 70             |
| ИНФОРМАЦИЯ<br>Раткин Л. Интеграция информационных сообществ ЕС и РФ в сфере наноиндустрии .<br>Contents   | 78<br>80       |
| Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России   |                |
| Аннотации статей журнала и требования к оформлению статей доступны на сайте журна.<br>http://www.microsystems.ru. E-mail: nmst@zknet.ru   | 1a:            |

ПОДПИСКА:

.

.

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

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2007.

# Общие вопросы

УДК 016:050:025.4.026

**Р. А. Андриевский**, д-р хим. наук, проф., e-mail:ara@icp.ac.ru Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Моск.обл.

## О ЦИТИРОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ РОССИЙСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИИ<sup>1</sup>

Рассматривается один из критериев оценки качества реализации федеральных и целевых программ — увеличение числа публикаций и докладов российских ученых в журналах мирового уровня и на представительных межсдународных конференциях в области нанотехнологии.

В связи с одним из критериев оценки качества реализации федеральных программ по нанотехнологиям, в котором, насколько известно, впервые на государственном уровне подчеркивается важность публикаций российских ученых в высокорейтинговых изданиях и докладов на авторитетных форумах, представляется интересным хотя бы в первом приближении оценить научный задел, с которым страна включилась в "наногонку", и как цитируются результаты российских исследователей в данной области.

Начало интенсивных работ в области нанонауки и нанотехнологии (НН и НТ) относится примерно к середине 90-х годов XX века. Именно с этого времени наблюдается значительный рост публикаций по обсуждаемой тематике. На рисунке показано изменение числа статей по различным направлениям материаловедения за период с 1975 г. по 2004 г. [1], отражаемых в американском журнале "Индекс научного цитирования" (SCI). Темпы роста числа статей по нанопроблематике существенно опережают увеличение числа научных публикаций по обычным металлическим материалам и полупроводникам, не говоря уже о затухающем интересе к высокотемпературным сверхпроводникам.

Бурный рост публикаций по HH и HT обусловлен как актуальностью проблематики, так и тем, что она относится к меж- и мультидисциплинарным направлениям, сочетая в себе физические, химические, биологические, материаловедческие, компьютерные, медицинские, инженерные, технологические, системные и иные подходы. Советские и российские ученые активно работали во многих из названных выше областей, не подозревая, впрочем, в большинстве случаев о том, что участвуют в формировании базиса будущего наносообщества. Можно назвать, по крайней мере, 35—40 монографий, опубликованных вплоть до "нанобума" и обобщивших результаты исследований в различных областях физики, химии и материаловедения, имеющих отношение к категории "нано". Большинство из этих монографий приведено в обзоре [2].

Перечень наиболее значимых для HH и HT научных направлений, в которых советскими и российскими учеными развивались фундаментальные представления, выглядит примерно следующим образом:

- физика поверхности и низкотемпературных систем;
- физика и технология полупроводниковых наноструктур;
- физика наномагнетизма;
- физика и технология ультрадисперсных сред;
- диффузионно-контролируемые процессы;
- физика прочности и структура наноматериалов;
- физика и химия аморфных сплавов;
- физика и химия наноструктурных пленок и имплантированных слоев;
- физико-химическая механика, химическая синергетика, механохимия и термодинамика дисперсных сред;
- фотохимия, криохимия, химия и физика кластеров;
- полимерные нанокомпозиты;
- квантово-химическое моделирование нанообъектов. Развивались также научно-технологические основы получения нанопорошков и наноматериалов следующими различными методами:
- плазмохимический синтез;
- механохимический синтез;



Рост числа статей: полупроводники ( $\bullet$ ), нанотехнологии ( $\bullet$ ), стали и материалы на их основе ( $\blacktriangle$ ), высокотемпературные сверх-проводники (+)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>По материалам доклада на 2-й Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2007 (13—16 марта 2007 г., Новосибирск) и статьи в журнале "Наноиндустрия", 2007. № 3. С. 12—15.

- электрохимия;
- газофазный синтез;
- электрический взрыв проволочек;
- восстановление оксидов;
- синтез наноалмаза и нанонитрида бора;
- изготовление объемных наноматериалов методом интенсивных пластических деформаций.

Заметный прогресс в эти годы был достигнут в разработке и изготовлении сканирующих туннельных микроскопов и инденторов с непрерывной регистрацией.

Немаловажно и то, что в СССР было налажено производство таких нанопродуктов, как сажа, катализаторы, тонкие фильтры для разделения изотопов, ультрадисперсные плазмохимические порошки и др.

Приведенные выше сведения дают лишь минимальный объем информации о ситуации в НИОКР. В силу специализации автора в области физикохимии наноматериалов эти сведения не содержат, в частности, данных по биологии, медицине, наукам о Земле и, конечно, нуждаются в подробном содержательном анализе, который выходит за рамки статьи. Тем не менее, из представленных данных вполне очевиден основательный задел советской и российской науки и техники в области НН и НТ.

Во многих городах бывшего Советского Союза (Москва, Ленинград, Новосибирск, Киев, Минск, Свердловск, Томск, Рига, Харьков, Черноголовка, Троицк, Уфа, Красноярск, Горький, Владивосток и др.) в академических, вузовских и отраслевых институтах работали высококвалифицированные научные коллективы и группы специалистов. По предложению И. Д. Морохова, В. Ф. Петрунина и Л. И. Трусова еще в 1979 г. при Научном совете АН СССР "Физика, химия и механика поверхности" была создана секция "Ультрадисперсные системы". Секция координировала НИР в названной области, провела в Звенигороде (1984 г.) и Риге (1989 г.) Всесоюзные конференции по физикохимии ультрадисперсных систем [3, 4]<sup>2</sup>.

Известные трудности девяностых годов в развитии отечественной науки значительно осложнили ситуацию и в НН и НТ. Используя спортивную терминологию, можно утверждать, что, обладая значительным заделом и потенциалом, Россия, к сожалению, засиделась на старте "наногонки" на несколько лет. В настоящее время, когда НН и НТ придан высокий государственный статус, ситуация понемногу выправляется, однако многое упущено, а нагонять всегда сложнее, чем идти в лидирующей группе.

Рассмотрим данные о цитируемости статей российских ученых, воспользовавшись информацией Междисциплинарного научного сайта http://www.scientific.ru об индексе цитируемости ученых, имеющих более 100 ссылок на работы, опубликованные за семь лет (CI<sub>7</sub>, 1999—2005 гг.). На сайте представлена также информация о числе ссылок на работы, опубликованные с 1986 г. (CI<sub>86</sub>). В списке

присутствует более 50 ученых, занимающихся нанопроблематикой. Наиболее цитируемые группы научные коллективы Нобелевского лауреата академика Ж. И. Алферова (ФТИ им. А. Ф. Иоффе и НОЦ РАН) и профессора Р. З. Валиева (Уфимский авиационный институт).

Ниже приводятся данные об индексах цитирования ведущих исследователей из этих групп:

|                   | CI <sub>7</sub> | CI <sub>86</sub> |
|-------------------|-----------------|------------------|
| Ж. И. Алферов     | 1590            | 9214             |
| С. В. Иванов      | 1085            | 1806             |
| П. С. Копьев      | 1153            | 7231             |
| Н. Н. Леденцев    | 2168            | 8507             |
| В. М. Устинов     | 2438            | 7027             |
| Р. А. Сурис       | 270             | 1309             |
| Р. З. Валиев      | 2991            | 8801             |
| И. В. Александров | 1003            | 2731             |
| В. В. Столяров    | 468             | 612              |
| Р. К. Исламгалиев |                 |                  |
| А. В. Корзников   |                 |                  |

Р. Р. Мулюков

У составителей сайта, по всей видимости, пока не дошли руки до всех уфимских ученых, но их индексы цитирования также велики. Так, по данным www.isiknowledge.com и www.scopus.com, статья [5] была процитирована 436 раз, а обзор 2000 г. [6] цитировался 913 раз. Эти результаты подтверждают то, что метод интенсивных пластических деформаций, развитый благодаря работам российских и белорусских ученых, получил значительное распространение в мире.

Однако цитирование многих российских результатов в области НН и НТ не столь широко, как в случае коллективов Ж. И. Алферова и Р. З. Валиева. Проиллюстрируем это на некоторых примерах.

Хорошо известны работы Глейтера [7-9], в которых в 1981—1986 гг. были сформулированы основные концепции консолидированных металлоподобных наноматериалов, предложен метод их получения и введено понятие нанокристаллического материала. Эти результаты были доложены на двух авторитетных научных конференциях [7, 9] и опубликованы в известном журнале [8] (работы в целом получили около 300 ссылок). В то же время концептуальный обзор в УФН (1981 г.) [10] и приоритетная статья 1983 г. [11], которые тоже можно было бы считать основополагающими для наноструктурного материаловедения, процитированы всего лишь около 30 раз, причем преимущественно в российских научных изданиях.

Получение магниевых сплавов методом механосинтеза, значительно улучшающим режимы последующего гидрирования за счет образования наноструктуры, впервые описано В. В. Болдыревым и сотрудниками [12]. Статья процитирована всего 14 раз. Вместе с тем, работа канадских ученых, посвященная этому же вопросу и опубликованная гораздо позже, процитирована почти 140 раз [13].

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Традиция проведения подобных конференций уже на уровне СНГ с небольшим международным участием была продолжена (1993, 2002 гг. — Томск, 1998 г. — Обнинск, 2000 г. — Екатеринбург, 2004 г. — Москва).

В статье [14] впервые показана возможность получения сверхтвердых материалов при использовании многослойных нитридных наноструктурных пленок. Эти результаты процитированы 40 раз. Практически такие же американские данные 1992 г. [15] процитированы почти в 5 раз больше.

Перечень вялого цитирования российских результатов (а иногда и отсутствия такового) можно продолжить. Ситуация по публикации российских статей и их цитируемости с 1995 г. по май 2005 г. проанализирована в работе [16]. Россия находится на 9-м месте в мире по числу публикуемых статей и на 17-м месте по цитируемости. По сравнению с 1993—2003 гг. по числу статей Россия опустилась на одну позицию, пропустив вперед Китай, а по их цитируемости — на две. По числу статей по нанопроблематике, опубликованных в 2005 г. и отраженных в SCI, Россия на 9-м месте (2185 статей), причем по сравнению с 2004 г. Россия также опустилась на одну позицию, пропустив вперед Италию и опережая Тайвань и Индию всего лишь на 20 и 80 публикаций соответственно [17, 18]. Сведения о цитируемости российских статей по нанопроблематике, к сожалению, отсутствуют, но в целом страна занимает 6-е место по цитируемости физических статей и соответственно 12-е, 13-е и 25-е места — по материаловедческим, химическим и микробиологическим публикациям [16].

Низкая цитируемость российских статей в западных источниках объясняется слабой индексируемостью российских журналов в SCI. Причины этого языковый барьер (отсутствие английских версий, а иногда и английских аннотаций). недостаточно высокий уровень публикаций (бедный ссылочный аппарат, отраслевой характер, провинциальность и др.), нерегулярность выхода, высокая стоимость английских версий. В SCI индексируется всего 107 российских журналов, а американских — чуть ли не в 15 раз больше. Российские ученые, за редким исключением, мало печатают обзоры за рубежом и не часто выступают на международных конференциях с пленарными докладами. Наконец, низкая цитируемость статей, подготовленных российскими учеными, отчасти связана и с известным снобизмом зарубежных авторов (цитируются преимущественно работы, опубликованные в высокорейтинговых журналах — Nature, Science, Journal of Applied Physics, Physical Review и т. д.)

Таким образом, поддержание паритета с развитыми в данной сфере странами (США, Япония, Китай, ФРГ, Южная Корея, Великобритания, Италия и др.) по количеству и качеству публикаций в области НН и НТ потребует от российских исследователей немалых усилий. Здесь нужно учитывать и огромный массив публикуемой в настоящее время и быстро нарастающей информации. Каждый день появляется около 200 статей, проходит 1—2 международных конференции, выходит из печати 1—2 монографии (сборника), посвященных нанопроблематике, что, конечно, требует надлежащего информационного обеспечения российских НИОКР [19]. В данной публикации рассматривается лишь одна из составляющих общего информационного потока — журнальные статьи. В отдельном анализе нуждаются и другие важные составляющие — нежурнальные публикации и, в особенности, патенты. Поддержание последних требует, как известно, немалых вложений и пока отечественная доля в международной патентной информации очень невелика.

#### Список литературы

1. **Eaglesham D.** The NANO Age? // MRS Bull. 2005. V. 30. P. 260–264.

2. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 50—56.

3. **Физикохимия** ультрадисперсных систем / Под ред. И. В. Тананаева. М.: Наука, 1987. 256 с.

4. **Физикохимия** ультрадисперсных систем / Под ред. Я. К. Вайвадса. Рига: Изд-во АН Латвийской ССР, 1989. 255 с.

5. Valiev R. Z., Korznikov A. V., Mulyukov R. R. Structure and hardness of UGM produced by SPD // Materials Science and Engineering. 1993. V. A168. P. 141–150.

6. Valiev R. Z., Alexandrov I. V., Islamgaliev R. K. Bulk nanomaterials from SPD // Progress in Materials Science. 2000. V. 45. P. 103–120.

7. **Gleiter H.** Materials with ultrafine GS. In: Deformation of Polycrystals (Eds. N. Hansen, T. Leffers, H. Lithold). Roskilde: RISO Nat. Lab., 1981. P. 15–21.

8. Birringer R., Gleiter H., Klein H. P., Marquard P. Nanocrystalline materials — an approach to a novel solid structure // Phys.Lett. B. 1984. V. 102. P. 365—369.

9. **Birringer R., Herr U., Gleiter H.** Nanocrystalline Materials — A 1-st Report // Trans. Jap. Ist. Met. Suppl. 1986. V. 27. P. 43–52.

10. Морохов И. Д., Петинов В. И., Трусов Л. И., Петрунин В. Ф. Структура и свойства малых частиц // УФН. 1981. Т. 133. С. 653—692.

11. Яковлев Е. Н., Грязнов Г. М., Сербин В. И., Лаповок В. Н., Трусов Л. И., Ганелин В. Я., Капитонов Е. В., Кухарь Н. Б., Бегоулев В. В. Получение поликристаллического никеля с повышенной твердостью путем прессования ультрадисперсных порошков // Поверхность. 1983. № 4. С. 138—141.

12. Ivanov E. Y., Kostanchuk I. G., Boldyrev V. V. Hydrogenation of Mg alloys // J. Less Common Metals. 1986. V. 131. N 1.

13. Zaluski L., Zaluska A., Strom-Olsen J. O. Hydrogen absorption in  $n - Mg_2Ni$  formed by MA // J. Alloys Comp. 1995. V. 217. P. 245–250.

14. Andrievski R. A., Anisimova I. A., Anisimov V. P. Structure and microhardness of TiN compositional and alloyed films // Thin Solid Films. 1991. V. 205. P. 171–176.

15. Shinn M., Hultman L., Barnet S. A. Growth, structure and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices // Journal of Materials Research. 1992. V. 7. P. 901–911.

16. Маркусова В. А., Соколов А. В., Либкинд А. Н., Минин В. А. Вклад отечественной науки в мировую: результаты анализа баз данных и Института научной информации (США) // Вестник РФФИ. 2006. № 4. С. 11–22.

17. Kostoff R. N., Stump I. A. Johnson D., Murday J., Lau C. G., Tolles W. The structure and infrastructure of the global nanotechnology literature // J. Nananoparticle Research. 2006. V. 8. P. 301–311.

18. **Kostoff R. N., Koytcheff R. G., Lau C. G.** The growth of nanotechnology literature // Nanotechnology Perceptions. 2006. V. 2. P. 229–247.

19. Андриевский Р. А. Бум без шума // Поиск. 2007. № 2. С. 6.

# Чанотехнологии и зондовая микроскопия

УДК 53.084.2

**Д. В. Колесов**<sup>1</sup>, **И. В. Яминский**<sup>2</sup>, д-р физ.-мат. наук, проф.

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина,

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

## КАНТИЛЕВЕРЫ ДЛЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Представлен обзор кантилеверов, применяемых в сканирующей зондовой микроскопии в качестве основного измерительного элемента. Для коммерческих кантилеверов проведена классификация и описаны характеристики. Приведены практические рекомендации по их использованию для изучения свойств поверхности. Особое внимание уделено новейшим разработкам кантилеверов с высоким быстродействием и малым радиусом закругления. Описаны высокочувствительные кантилеверы из полимерных материалов.

#### Вступление

Производство кантилеверов является важным направлением современной наноиндустрии. Годовой объем их производства, по всей видимости, достигает 100 млн долл. Кантилевер является ключевым элементом любого сканирующего зондового микроскопа, от свойств и качества которого зависит успешная работа микроскопа в целом.

Эволюция и совершенствование кантилевера происходила одновременно с развитием сканирующей зондовой микроскопии, явлющейся мощным инструментом для работы с объектами, размеры которых сравнимы с размерами отдельных молекул и



Рис. 1. Современный сканирующий зондовый микроскоп [21]

даже атомов. Изобретение в 1981 г. сканирующего туннельного микроскопа [1] и дальнейшее развитие этой отрасли микроскопии дало толчок к быстрому росту нанотехнологий. В сканирующем туннельном микроскопе в качестве зонда использовали заостренную проволоку из вольфрама или сплава платины и иридия. В сканирующем ближнепольном оптическом микроскопе (D. W. Pohl, 1982 г. [2]) для сканирования применили кварцевое волокно. J. R. Matey и J. Blanc в 1984 г. использовали иглу туннельного микроскопа для сканирующей емкостной микроскопии [3], а в 1985 г. С. С. Williams и Н. К. Wickramasinghe миниатюрной термопарой определяли вариации теплопроводности образца в созданном ими сканирующем тепловом микроскопе [4]. Первым представителем сканирующих зондовых микроскопов, в котором применили кантилевер, стал атомно-силовой микроскоп (АСМ) [5]. Позднее кантилеверы с проводяшими покрытиями стали применять для резистивной и электростатической микроскопии. а кантилеверы с магнитным покрытием — для магнитно-силовой микроскопии [6, 7, 8]. Сейчас все эти функции может объединять в себе один, достаточно компактный прибор (рис. 1). Именно кантилевер является тем элементом микроскопа, который взаимодействует с поверхностью. Поэтому очень важно выбирать такой кантилевер, который наиболее точно подходит для выполнения поставленной задачи. Первый кантилевер для АСМ, который использовали Binnig и Gerber в своей работе [5], представлял собой полоску золотой фольги с приклеенным на ее окончании микрочастицей алмаза. Такой кантилевер позволил увидеть атомную гофрировку поверхности. Первый кантилевер из кремния, а именно из этого материала часто делают современные кантилеверы, сделал Альбрехт и исследовал с помощью него атомную структуру нитрида бора. В настоящее время производством кантилеверов весьма успешно занимаются коммерческие фирмы в Европе, США, Германии и России. В данной статье предпринята попытка разобраться в огромном числе типов кантилеверов и их характеристиках и облегчить задачу выбора наиболее подходящего кантилевера для выполнения каждой конкретной задачи. В обзоре мы старались обратить внимание на некоторые интересные детали, которые не всегда бывают отражены в технических описаниях или на сайтах произволителей.

#### Перспективы

Вначале остановимся на новых разработках кантилеверов, которые пока еще не производятся серийно, но возможно станут весьма популярными в ближайшее время. В настоящее время ведется много таких исследований. Неожиданные технические ре-



Рис. 2. Кантилевер с углеродной нанотрубкой в качестве зонда [23]



Рис. 3. Кантилеверы с дополнительными остриями из алмазоподобного графита (слева) [22] и вольфрама (справа) [25]

шения касаются всех аспектов создания кантилеверов. Изобретаются новые способы производства, используются новые, перспективные материалы, предлагаются новые способы определения отклонения.

В качестве одного из новых материалов для зондов сейчас пытаются использовать углеродные нанотрубки (рис. 2) [9]. На конце обычного коммерческого кантилевера закрепляется многостенная нанотрубка, у которой есть свои достоинства — уникальные механические свойства. Такие зонды из нанотрубок имеют хорошую износостойкость в результате слабого взаимодействия образец—зонд, однако надежды, что они дадут лучшее пространственное разрешение, не оправдались. Хорошие кремниевые кантилеверы показывают лучшие результаты.

Лидерами в области разрешения являются кантилеверы с нанесенными на зонд дополнительными остриями (рис. 3). Радиус закругления таких зондов может достигать 1 нм. Дополнительный зонд может быть сделан, например, из вольфрама [25] или алмазоподобного углерода [22]. В последнем случае зонды изготовляются путем стимулированного плазмой роста углеродных вискеров на острие зонда обычного кремниевого кантилевера. Однако при таком способе создания зонд имеет несколько остриев, что может привести к удвоению изображений. В противоположность этому, вольфрамовые зонды имеют только одно острие.

Перспективным материалом для изготовления кантилеверов являются полимеры (рис. 4) [10]. Это могут быть специальные фоторезисты, тогда производство кантилеверов осуществляется с помощью фотолитографии. Или такими материалами могут быть обычные полимеры, например полистирол или полиимид. В этом случае существуют несколько различных способов их изготовления и исследователи еще не пришли к согласию. Полимерные кантилеверы имеют высокую чувствительность, связанную с относительно небольшим значением модуля Юнга, а также ряд других преимуществ, вызванных свойствами полимеров. Возможно и этот материал будет использоваться для коммерческого изготовления кантилеверов. Время покажет.

Наиболее общей системой регистрации отклонения кантилевера является лазерно-оптическая. Однако существуют условия, в которых она неприменима. В этом случае можно использовать кантилеверы со встроенными в консоль пьезорезистивными датчиками [26]. При изгибе балки кантилевера вырабатываются сигналы, которые служат управляющими для обратной связи. Обычно такие датчики изготовляют из полупроводниковых материалов. Однако в февральском номере Nature Nanotechnology были предложены новые кантилеверы из карбида кремния с золотой пленкой [11]. Такой кантилевер представляет собой П-образную пластину с нанесенным на нее 30-нанометровым слоем металла. При изгибе этих кантилеверов сопротивление золотой пленки изменяется, т. е. наблюдается пьезорезистивный эффект. Таким образом, вместо лазернооптической системы слежения за изгибом кантилевера можно использовать чувствительный измеритель сопротивления. При работе в резонансном режиме такой метод регистрации отклонения дает возможность измерять собственную частоту кантилевера до 127 МГц. Кроме того, использование в качестве пьезорезистивного датчика тонкой металлической пленки вместо полупроводниковых материалов имеет ряд других преимуществ, таких как высокое отношение сигнал-шум и маленькие размеры кантилеверов. Размеры самого маленького из созданных кантилеверов составили менее 1 мкм. В результате появилась возможность измерить прикрепленную массу в 1 аттограмм  $(10^{-18} \text{ г})$ .



Рис. 4. Кантилевер из полимерного материала [10]

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 -



Рис. 5. Вид кантилевера:

a— вид сбоку; b— вид сверху; b— вид сверху (треугольная консоль)

#### Общие сведения о кантилеверах

Итак, что же представляет собой типичный кантилевер для атомно-силового микроскопа? Он состоит из зонда в виде иглы. Именно этим зондом кантилевер и взаимодействует с поверхностью. Игла находится на конце балки или консоли кантилевера. Обычно она имеет прямоугольную или треугольную форму. Такой кантилевер закреплен на чипе или основании, которое имеет форму параллелепипеда (рис. 5). Его наиболее стандартные размеры  $1,6 \times 3,4 \times 0,3...$  0,4 мм. На одном чипе может помещаться несколько консолей с зондами.

#### Материал

Теперь перейдем к рассмотрению непосредственно характеристик кантилеверов. Для выполнения разных задач нужны разные кантилеверы. Первое, что определяет свойства кантилевера, — это материал, из которого он сделан.

Материал зонда и консоли обычно одинаковый, однако бывают и исключения.

Наиболее общим материалом для производства кантилеверов служит кремний. Из него можно получить достаточно острые зонды, которые подходят для сканирования большинства поверхностей. Кремний инертен для большинства приложений. Другим материалом, из которого делают кантилеверы, является нитрид кремния. Зонды из него получаются не такими острыми, как из кремния, и следовательно, дают несколько худшее разрешение. Однако нитрид кремния еще более инертный и гидрофобный, чем чистый кремний, и часто лучше подходит для работы в специфических средах, например, в жидкостях. Из нитрида кремния можно



Рис. 6. Кантилевер для наноиндентирования с консолью из стали и зондом из алмаза [24]

сделать консоли тоньше и у́же, чем из кремния. Таким образом, кантилеверы с консолями из нитрида кремния имеют меньшую жесткость и хорошо подходят для контактного режима при сканировании мягких или легко разрушающихся образцов, таких как биологические объекты. Консоли из нитрида кремния часто делают треугольной формы для уменьшения шумов, связанных с неосновными колебаниями. Эти два материала являются наиболее распространенными, но для некоторых приложений зонд или кантилевер может изготовляться из других материалов.

Так, для наноиндентирования с помощью ACM требуется очень жесткий кантилевер [12]. Балка такого кантилевера может быть сделана из металла (например, стали), а зонд — из цельнокристаллического алмаза (рис. 6).

Другим примером использования различных материалов являются упомянутые выше кантилеверы с нанесенными дополнительными остриями. Материал острия должен мало изнашиваться для получения многократных изображений. Это может быть вольфрам или алмазоподобный углерод.

В дополнение к перечисленным выше материалам необходимо добавить, что в настоящее время ведется много исследовательской работы по созданию кантилеверов из новых перспективных материалов, таких как полимеры или углеродные нанотрубки [9, 10].

Таким образом, выбор материала влияет на износостойкость кантилеверов, на получаемое разрешение, на применимость в различных окружающих средах. Также материал определяет физические характеристики кантилевера — жесткость и резонансную частоту.

#### Геометрические размеры

Важным моментом, определяющим характеристики кантилеверов и степень их применимости к конкретным задачам, являются их геометрические размеры. Необходимо отдельно рассмотреть консоль и зонд. Геометрические размеры консоли, в первую очередь, определяют жесткость (силовую константу) и резонансную частоту. Из механики известно, что чем больше длина и меньше толщина пластины, которую представляет собой консоль. тем меньше коэффициент жесткости и резонансная частота [13]. Ширина балки также влияет на характеристики кантилевера, но обычно не используется для их изменения. Ширина выбирается из соображений удобства настройки оптической системы микроскопа и производства. Чтобы выбрать необходимые характеристики, нужно, в первую очередь, определиться с режимом сканирования. Существуют несколько режимов сканирования: контактный; полуконтактный (tapping); бесконтактный; латеральный (трение); силовая модуляция. В разных режимах используется разное взаимодействие с поверхностью и, соответственно, разные кантилеверы.

Для полуконтактного и бесконтактного режимов используются жесткие кантилеверы с высокой резонансной частотой. Высокая частота необходима для получения большой добротности резонасного пика и, следовательно, его стабильности по частоте. Такой режим подходит для исследования легко деформируемых образцов.

Физические характеристики кантилеверов (в скобках указаны нетипичные, но существующие значения)

| Режим (тип)   | Жесткость, Н/м  | Частота, кГц  | Длина, мкм  | Особенность   | Толщина, мкм  |
|---|---|---|---|---|---|
| Контактный<br>Латеральный<br>Бесконтактный<br>Силовая модуляция<br>Магнитно-силовая<br>микроскопия<br>Электростатическая<br>и проводящая<br>микроскопия | $\begin{array}{c} 0,1{-}0,9\ (5)\\ 0,006{-}0,27\\ (15)\ 40{-}48\\ 0,6{-}5\\ 0,7{-}3\end{array}$ | 12—48<br>(130) 170—525<br>40—150<br>40—90 (160)<br>Могут быть люб | 225—450<br>125—225<br>90—230<br>125—230<br>5ые из указанных выц | Кремний<br>Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub><br>не характеристик | $ \begin{array}{r} 1-4\\ 0,16-0,8\\ 2-7\\ 2-4\\ 0,4-7 \end{array} $ |

Для контактного режима выбирают более мягкие кантилеверы. Жесткость кантилеверов для контактного режима определяется стойкостью образца к необратимым деформациям. Чем меньше жесткость кантилевера, тем меньше разрушающее воздействие на образец.

Для латерального режима подходит большинство контактных кантилеверов, однако в данном режиме необходима большая чувствительность, поэтому надо стараться выбирать наиболее мягкие и тонкие кантилеверы, например из нитрида кремния. Существует мнение, что для латерального режима сканирования хорошо подходят кантилеверы с треугольной консолью.

Кантилеверы для режима силовой модуляции имеют промежуточные значения константы жесткости и резонансной частоты между контактными и бесконтактными кантилеверами. В таких видах зондовой микроскопии, как магнитно-силовая, электростатическая и резистивная микроскопия, сканирование можно вести в любом из перечисленных режимов, за исключением латерального. Поэтому и размеры кантилевера определяются только режимом сканирования, а не видом микроскопии.

В таблице приведены типичные значения геометрических размеров и характеристик кантилеверов для различных режимов.

Рассмотрим теперь геометрические размеры зондов. Они определяют, в первую очередь, разрешение получаемого изображения. Также их выбор осуществляется исходя из предполагаемого профиля сканируемой поверхности. По форме зонд может быть коническим, пирамидальным или произвольной формы. Пирамидальная форма, в свою очередь, может быть симметричной или несимметричной (рис. 7).

Зонд характеризуется следующими геометрическими параметрами: высота иглы; радиус закругления острия иглы; aspect ratio (отношение длины зонда к его диаметру); углы при вершине и др. Высота иглы обычно составляет 7...25 мкм. Высота определяется в ос-

новном технологией производства. Однако она отображает рельеф с резким перепа- 1 дом высот, например узкие и глубокие впадины или прямоугольные края. Радиус закругления является п мерой остроты зонда. Чем он меньше, тем острее зонд и тем выше разрешение. Размер отдельных объектов, которые может отображать кантилевер, сопоставим с радиусом закругления его иглы и даже немного 1 меньше. Для стандартных кремние-

лее острые кантилеверы с радиусом закругления около 5-6 нм. Специальные, особо острые зонды могут иметь значение этого параметра 1-2 нм. Для получения сверхострых кантилеверов на конец обычного зонда может наноситься дополнительное острие из того же или другого материала. Таким способом можно получать иглы с радиусом закругления до 1 нм. Для кантилеверов из нитрида кремния это значение сильно увеличивается и составляет около 20 нм. Для зондов из других материалов необходимо узнавать радиус закругления для каждой конкретной модели. Также увеличивают радиус закругления различные покрытия, о которых будет сказано ниже. Но не всегда для получения наилучшего изображения подходят наиболее острые кантилеверы. Так, для получения изображения поверхности, представляющей собой прямоугольные ступени или углубления, лучше подходит зонд прямоугольной формы (рис. 8, см. третью сторону обложки). Для некоторых топографий поверхности наиболее подходящей формой зонда может быть параболическая или сферическая.

Помимо остроты зонда имеется такая его характеристика, как aspect ratio. Оно выражает отношение длины зонда к его диаметру. Эта характеристика показывает, насколько узкие и глубокие впадины в рельефе кантилевер может правильно отображать. Обычное значение этого соотношения составляет 2:1-3:1. Для задач, связанных с исследованием узких впадин, применяются кантилеверы с большим значением aspect ratio. Этого можно добиться двумя способами. Первый — это сделать весь зонд максимально тонким, например, с помощью плазменного травления. Таким образом, можно добиться значения aspect ratio 5:1 при длине иглы до 9-10 мкм. Другой вариант — так же как и для получения сверхострых игл сделать на конце зонда дополнительное острие из того же или другого материала. В этом случае можно добиться соотношения длины к диаметру этого острия 12:1, но длина тонкой части будет замет-



вых кантилеверов радиус закругления Рис. 7. Различные формы зондов [24]. Слева — кантилевер с большим значением aspect ratio, полученный плазменным травлением; в центре — кантилевер из нитрида кремния; равен 10 нм и менее. Существуют бо- справа — обыкновенный кремниевый кантилевер



Рис. 9. Две проекции кантилевера.

Углы при вершине зонда: FA — передний угол; BA — задний угол; SA — боковой угол

но меньше — от нескольких сотен нанометров для наиболее тонких игл до 4 мкм для игл с соотношением около 5:1. Кантилеверы с высоким значением *aspect ratio* также могут применяться для изучения резких почти вертикальных перепадов рельефа (например, прямоугольных ступеней).

Другим параметром, связанным с только что рассмотренным, являются углы при вершине зонда. Обычно указывается значение половины угла при вершине. Их может быть три для абсолютно несимметричной формы зонда, два для некоторых форм пирамиды, и один для такой формы, как коническая или некоторые пирамидальные (рис. 9). Для болышинства кантилеверов значение переднего угла составляет 15...25°, значение бокового угла — 17,5... 30°, значение заднего угла часто не указывается. Для кантилеверов из нитрида кремния эти значения несколько больше. Для зондов симметричной формы значение половинного угла при вершине может составлять 15...35°. Для зондов с большим значением *aspect ratio* значение половинного угла при вершине меньше обычного и составляет 3...10°.

Помимо описанных стандартных форм зондов существуют необычные по форме зонды. К ним можно отнести упомянутые выше зонды прямоугольной, сферической или трапецеидальной форм. Эти зонды характеризуются дополнительными геометрическими параметрами, такими, как, например, длина плоской части зонда. Или на одном зонде может находиться сразу несколько остриев. В этом случае необходимо следить, чтобы в сканировании принимало участие только одно из них. В противном случае может получаться искаженное изображение поверхности. Характеристикой таких зондов может служить расстояние между остриями.

#### Покрытия

Для различных приложений кантилеверы иногда покрывают различными дополнительными слоями. Существует несколько типов покрытий. Покрытия используют как для нанесения на поверхность консолей, так и для модификации острия.

Первое из возможных покрытий — это покрытие для увеличения отражающей способности кантилевера. Для этого на обратную зонду поверхность кантилевера напыляют металл, например алюминий. Толщина напыления алюминия у разных производителей варьируется от 30 до 50 нм. При этом отражательная

способность увеличивается от 2 до 2,5 раз и улучшается соотношение сигнал/шум. Покрытие препятствует интерференции света, которая ослабляет сигнал. Но такое покрытие можно использовать не во всех средах. Алюминий может вступать в реакцию с веществами из окружающей среды. Другим покрытием, увеличивающим отражательную способность, является золотая пленка. Толщина напыления золота может составлять до 70 нм. Иногда для лучшей адгезии золота может напыляться промежуточный слой хрома. Отражательная способность увеличивается до 2 раз. Золотое покрытие более инертно, чем алюминиевое, поэтому имеет более широкий круг применения и может, например, быть использовано в жидкости. Нанесение покрытия на одну сторону кантилевера может привести к появлению механических напряжений и изгибанию кантилевера. Другим побочным эффектом является появление температурного дрейфа. Материалы кантилевера и напыления имеют различный коэффициент теплового расширения и при воздействии лазера консоль может слегка изгибаться.

Помимо увеличения отражательной способности, золотое напыление применяют для придания проводимости. Такие свойства необходимы кантилеверу для сканирования в электростатической и резистивной микроскопии [7, 8]. Для этого золото напыляют на обе стороны кантилевера. В этом случае также может быть напылен промежуточный слой хрома. Другим покрытием для получения проводящих свойств является платина. Она может использоваться как в чистом виде, так и в сплаве с иридием или с промежуточным слоем из титана. Слой титана, так же как хром в случае с золотом, служит для улучшения адгезии. Добавление иридия увеличивает износостойкость покрытия. Обычно проводящее покрытие наносят на обе стороны кантилевера. Нанесение покрытия на обратную сторону увеличивает отражающую способность, но, в первую очередь, оно служит для предотвращения появления механических напряжений и изгибания консоли кантилевера. Толщина напыляемого проводящего слоя обычно составляет от 20 до 70 нм.

Еще одним проводящим покрытием является алмаз. Кантилеверы с алмазным напылением также имеют хорошую проводимость, их применяют в случае, когда нужен очень жесткий контакт с образцом. Толщина алмазного покрытия может составлять от 100 до 200 нм. Вследствие этого радиус острия зонда сильно увеличивается, и оно становится не столь острым. Алмазное покрытие имеет очень большую износостойкость.

Для изучения магнитных свойств поверхности на нанометровом уровне применяется магнитно-силовая микроскопия [6]. В качестве примера можно привести измерение магнитных доменов на поверхности магнитных носителей информации. Кантилеверы для такой микроскопии имеют специальное магнитное покрытие. По своим характеристикам коэрцитивной силе и магнитному моменту, покрытия разделяют на сильные, слабые и средние. Для получения средних значений коэрцитивной силы в качестве магнитного покрытия используют кобальт. Значения коэрцитивной силы в этом случае составляют порядка 300—500 Э. Для предохранения покрытия от окисления поверх слоя кобальта часто наносится слой хрома. В зависимости от толщины магнитного слоя, можно получить покрытия с различным магнитным моментом. При толщине слоя около 15 нм получается слабый магнитный момент (<  $0.3 \cdot 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ ), при толщине около 150 нм — сильный магнитный момент (>  $3 \cdot 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ ), при промежуточных значениях толщины — среднее значение магнитного момента.

Для создания кантилеверов с различными значениями коэрцитивных сил в качестве магнитного покрытия применяются некоторые другие сплавы. Для получения слабой коэрцитивной силы применяют покрытие из железа, никеля или их сплава. Значение коэрцитивной силы оказывается менее 50 Э. Для получения больших значений используют сплав кобальта и никеля (более 1000 Э) или сплав редкоземельных металлов (более 5000 Э). Магнитные покрытия могут быть нанесены как на одну сторону кантилевера, так и на обе.

Нанесение покрытий на ту сторону кантилевера, на которой расположен зонд, ухудшает разрешающую способность кантилевера. Радиус закругления острия иглы оказывается сравним с толщиной наносимого покрытия.

Как уже отмечалось выше, нанесение покрытий может привести к изгибу консоли кантилевера. По данным производителя такой изгиб не превышает 3,5 % от длины кантилевера. В некоторых случаях он компенсируется нанесением покрытия на обе стороны кантилевера.

#### Нестандартные типы коммерческих кантилеверов

Помимо описанных выше типов кантилеверов, предлагаемых многими производителями, существуют такие, которые могут быть использованы лишь некоторыми микроскопами для специальных исследований. Примером таких кантилеверов могут служить кантилеверы для измерения температуры. Их активная часть представляет собой микротермопару, изготовленную из двух различных металлов, например платины и родия. К нестандартным можно отнести упомянутый выше кантилевер для создания нановыемок и углублений. Он представляет собой очень жесткий кантилевер с консолью, сделанной из стали. Зонд такого кантилевера сделан из ограненного кристалла алмаза. Каждый такой кантилевер изготовляют вручную.

Для выполнения специальных задач, например сенсорных, иногда требуется модифицировать кантилевер с помощью какого-либо химически или биологически активного вещества. С этой целью выпускают кантилеверы без зондов, т. е. состоящие из одной только консоли. Помимо задач, связанных с модификацией, на конце такого кантилевера можно закрепить особый зонд, например, это может быть наночастица или какой-либо другой объект.

## Калибровка кантилеверов и измерение их характеристик

Выше были описаны характеристики кантилеверов. Но каким же образом получают эти характеристики и как определяют качество и пригодность кантилеверов для исследований? Далее мы постараемся рассказать о некоторых методах калибровки кантилеверов. Наиболее удобным способом рассмотреть кантилевер поближе является сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). На сайтах производителей для большинства моделей кантилеверов можно увидеть их СЭМ-изображения (рис. 10). Но такие исследования довольно дорогостоящие и проводить их для каждого кантилевера неудобно. Однако по ним можно получить общее представление об остроте, форме и углах при вершине иглы кантилевера конкретной модели.

Для оценки разрешающей способности кантилеверов обычно используются специальные калибровочные образцы с точно известными параметрами. По тому, насколько точно кантилевер воспроизводит эталонную поверхность, можно судить об его качестве. Таким калибровочным образцом может служить пористый алюминий (рис. 11, см. третью сторону обложки).

Специальным образцом для определения характеристик зонда является набор зондов, расположенных на поверхности в шахматном порядке, для определения формы зонда, или набор колонн с острыми гранями для определения характеристики *aspect ratio* (рис. 11). Обработка изображений различных калибровочных образцов с помощью специального программного обеспечения позволяет получить информацию о форме зонда, радиусе закругления и характеристики *aspect ratio*. Калибровочные образцы и методы обработки обычно предлагают производители кантилеверов и микроскопов.

Еще одной характеристикой кантилевера, которую необходимо определять с хорошей точностью, является коэффициент жесткости. Нормальный коэффициент жесткости может быть рассчитан, исходя из геометрических размеров консоли кантилевера и модуля Юнга материала, по формуле

$$k = \left(\frac{t}{l}\right)^3 \frac{Ew}{4},$$

где *l*, *t* и *w* — длина, толщина и ширина консоли кантилевера, а *E* — модуль Юнга материала.

Существуют несколько методов экспериментального определения коэффициента жесткости. С этой целью можно применять наборы специальных кантилеверов с заранее и очень точно определенными силовыми константами. Сравнивая взаимодействие с поверхностью кантилеверов, имеющих неизвестную и заранее определенную жесткость, можно определить неизвестное значение. Такие наборы и технику определения значений жесткости можно найти у некоторых производителей кантилеверов. Точность такого метода невелика. Другим, более точным методом определения жесткости является метод Садера [14]. Зная геометри-



Рис. 10. СЭМ-изображение консоли и зонда кантилевера [24]

ческие размеры кантилевера, материал, из которого он изготовлен, а также резонансную частоту и добротность, с помощью данного метода можно рассчитать силовую константу. Резонансную частоту и добротность можно определить, используя стандартный бесконтактный режим работы атомно-силового микроскопа. Специально предназначенное для этой цели оборудование позволяет определить данные параметры с гораздо большей точностью.

Еще один метод определения константы жесткости — метод добавленных масс Кливленда [15]. Суть метода состоит в следующем. Прикрепляя к кантилеверу набор частиц с известными массами и определяя резонансную частоту для каждой массы, можно построить график зависимости значения тестовой массы от квадрата обратной частоты. Наклон прямой, получающейся в результате, будет нормальным коэффициентом жесткости, а точка пересечения с осью ординат — эффективной массой кантилевера. В этом методе также вводится дополнительная поправка, связанная с точкой прикрепления тестовой массы. Моделирование кантилевера как гармонического осциллятора также позволяет определить жесткость кантилевера по его собственным тепловым колебаниям [16].

Стоит упомянуть еще ряд методов, не нашедших широкого применения. Т. Senden и W. Ducker прикрепляли на конце кантилевера микроскопическую вольфрамовую частичку и измеряли отклонение кантилевера. Затем они переворачивали головку АСМ вверх ногами и вновь измеряли отклонение. Разность измерений составляла удвоенное отклонение за счет силы тяжести, откуда может быть рассчитана константа жесткости [17]. *Н.-J. Виtt* использовал маленький маятник и с его помощью прикладывал определенную силу к кантилеверу [18].

Сложнее обстоят дела с определением торсионной константы жесткости. Расширенный метод Садера позволяет определять эту характеристику. Однако есть и другие методы. В одном из них консоль кантилевера давит на зонд другого кантилевера, обращенного навстречу. Измеряя отклонение в зависимости от удаления точки взаимодействия от центральной оси, можно получить искомое значение [19]. Этот метод применим только для прямоугольных кантилеверов. Для кантилеверов с треугольной консолью была разработана альтернативная техника измерения. Стеклянное волокно известной длины приклеивали на консоль и кручение кантилевера измеряли как функцию нормального отклонения [20].

#### Заключение

Наноиндустрия кантилеверов в настоящий момент успешно развивается. Производство кантилеверов расширяется, так же как и увеличивается число сканирующих зондовых микроскопов. Причем темп потребления кантилеверов превышает динамику производства микроскопов. Кантилеверы нужны как для вновь приобретенных, так и для уже имеющихся микроскопов, поэтому годовой валовый объем для произведенных кантилеверов растет быстрее, чем для микроскопов.

Итак, существует множество типов кантилеверов, их характеристик и производителей. Мы постарались классифицировать кантилеверы по их характеристикам и указать некоторые возможные области применения. Надеемся, что эта работа облегчит задачу выбора кантилевера с необходимыми параметрами из множества моделей, предложенных на рынке.

#### Список литературы

1. Binnig G., Rohrer H. Scanning tunneling microscopy // Helv. Phys. Acta. 1982. N 55. P. 726–735.
2. Pohl D. W. Optical Near-Field Scanning Microscope. Eu-

ropean Patent Application No. 01 12401, December 27, 1982.

ropean Patent Application No. 01 12401, December 27, 1982.
3. Matey J. R., Blanc J. Scanning capacitance microscopy // J. Appl. Phys. 1985. N 57 (5). P. 1437–1444.
4. Williams C. C., Wickramasinghe H. K. Scanning Thermal Profiler // Appl. Phys. Lett. 1986. N 49. P. 1587–1589.
5. Binnig G., Quate C. F., Gerber Ch. Atomic force microscope // Phys. Rev. Lett. 1986. N 56 (9). P. 930–933.
6. Saens J. J., Garcia N., Grutter P., Meyer E., Heinzelmann H., Wiezendanger R., Rosenthaler L., Hidber H. R., Guntherodt H. J. Observation of magnetic forces by the atomic force microscope // J. Appl. Phys. 1987. N 63. P. 4293–4295.
7. Eyben P., Xu M., Duhayon N., Clarysse T., Callewaert S., Vandervorst W. Scanning spreading resistance microscopy and spectroscopy for routine and quantitative two-dimensional carrier

spectroscopy for routine and quantitative two-dimensional carrier profiling // J. Vac. Sci. Technol. 2002. B20. N 1. P. 471-478.

8. Girard P. Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors // Nanotechnology. 2001. N 12. P. 485–490.

Dai H., Hafner J. H., Rinzler A. G., Colbert D. T., Smal-Ley R. E. Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microsco-py // Nature. 1996. N 384 (6605). P. 147–150. 10. McFarland A. W., Poggi M. A., Bottomley L. A., Colton J. S.

Production and characterization of polymer microcantilevers // Rev. Sci. Instrum. 2004. N 75. P. 2756–2758.

11. Li Mo, Tang H. X., Roukes M. L. Ultrasensitive, NEMSbased cantilevers for sensing, scanned probe, and very high frequency applications // Nature Nanotechnology. 2007. N 2. P. 114–120.

12. VanLandingham M. R., McKnight S. H., Palmese G. R., Huang X., Bogetti T. A., Eduljee R. F., Gillespie J. W. Jr. Na-noscale Indentation of Polymer Systems Using the Atomic Force Microscope // Journal of Adhesion. 1997. N 64. P. 31–59. 13. Chen G. Y., Thundat T., Wachter E. A., Warmack R. J.

Adsorption-induced surface stress and its effects on resonance frequency of microcantilevers // J. Appl. Phys. 1995. N 77 (8). P. 3618-3622

14. Green C. P., Lioe H., Cleveland J. P., Proksch R., Mulvaney P., Sader J. E. Normal and torsional spring constants of atomic force microscope cantilevers // Rev. Sci. Instrum. 2004. 75. P. 1988-1996.

N 75. P. 1986–1990.
15. Cleveland J. P., Manne I., Bocek D., Hansma P. K.
A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy // Rev. Sci Instrum.
1993. N 64 (2). P. 403–405.
16. Cook S. M., Schäffer T. E., Chynoweth K. M., Wigton M., Simmonds R. W., Lang K. M. Practical implementation of dyservice methods for meaning force microscope cantilever

namic methods for measuring atomic force microscope cantilever spring constants // Nanotechnology. 2006. N 17. P. 2135—2145. 17. Senden T., Ducker W. Experimental determination of

spring constants in atomic force microscopy. Langmuir, 1994. 10. P. 1003–1004 1003-1004.

18. Butt H.-J. Measuring electrostatic, van der Waals, and hydration forces in electrolyte solutions with an atomic force microscope // Biophys. J. 1991. N 60. P. 1438–1444.

19. Bogdanovic G., Meurk A., Rutland M. W. Tip friction-ar-

19. Bogdanovic G., Weurk A., Rutand W. W. Trp Includi-artefact and torsional spring constant determination // Colloids Surf. 2000. B 19. P. 397–405.
20. Feiler A., Attard P., Larson I. Calibration of the Torsional Spring Constant and the Lateral Photodiode Response of Friction Force Microscopes // Rev. Sci. Instrum. 2000. N 71. P. 2746–2750.

21. Yaminsky I. V., Obraztsova E. Protein Imaging: Scanning Probe Microscopy. Protein Structures: Methods in Protein / Editors. V. N. Uversky and Eu. A. Permyakov. Nova Science Pub-lishers. Chapter 9. 2006.

22. http://www.nanoscopy.net 23. http://www.nanoscience.com/

24. http://www.veecoprobes.com/

25. http://www.spmtips.com/ 26. http://www.nanosensors.com

27. http://www.asylumresearch.com/

28. http://www.budgetsensors.com 29. http://www.nanoworld.com/ 30. http://www.appnano.com

## Материаловедческие и технологические основы МНСТ

УДК 541.124; 541.126

В. А. Лабунов, д-р техн. наук, А. А. Ковалевский, канд. техн. наук, А. В. Долбик, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск,

**А. С. Басаев, А. Н. Сауров**, д-р техн. наук, Государственный научный центр РФ ГУНПК "Технологический центр МИЭТ",

г. Зеленоград,

А. А. Резнев, д-р техн. наук, проф., НИИ ФСБ РФ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МИКРО- И НАНО-СТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предложена феноменологическая модель процесса воспламенения (ВСП) нанопористого кремния (Si-nop), получаемого электрохимическим анодированием (ЭА) Si. Для построения модели проведен анализ наиболее вероятных химических реакций, протекающих в процессе ЭА, и реагентов, образующихся в поровом пространстве, с точки зрения их способности вступать в окислительную реакцию, приводящую к ВСП. Предположено, что основную роль в инициировании и протекании процесса ВСП Si-nop играют уровень наноструктурированности Si, отношение количества выделяющегося  $H_2$ к объему порового пространства и количество доступного для реакции  $O_2$ . Показано, что для образования в объеме порового пространства достаточного для ВСП количества  $O_2$  в слой Si-nop необходимо вводить твердый окислитель, например KNO<sub>3</sub>.

Выбраны наиболее перспективные микро- и наноструктурированные порошковые материалы с точки зрения их использования в качестве источников тепловой энергии. Для этого проведен расчет теплоты сгорания (TC) ряда простых и сложных веществ. По значению TC, распространенности в природе, широкому использованию в микроэлектронике, способности к микро- и наноструктурированию выбраны Si и A1. Добавление к ним KMnO<sub>4</sub> и KClO<sub>4</sub> почти не меняет ситуацию; S вызывает яркую вспышку с Al и слабую, еле заметную, вспышку с Si. Сочетание S, KMnO<sub>4</sub> (KClO<sub>4</sub>) с Al и с Si дает сильную, яркую и быстротечную вспышку и всегда более сильную в случае Al, чем в случае Si.

#### Введение

Поиски новых нетрадиционных источников энергии стали одной из наиболее актуальных проблем последнего времени. Причем актуальными являются не только макроисточники, которые могли бы заменить атомную энергетику, нефть и газ, но и

миниатюрные источники энергии, которые должны обслуживать микро- и наномир.

В том и другом случае решение проблемы видится в поиске и синтезе новых материалов, являющихся источниками большой тепловой энергии.

Одним из перспективных и наиболее изученных материалов, способных при определенных условиях выделять тепловую энергию, является наноструктурированный пористый кремний (Si-пор) [1].

Пористый кремний — это особая морфологическая форма кремния, получаемая его электрохимическим анодированием (ЭА) в растворах чаще всего фтористоводородной (плавиковой) кислоты (HF) с  $C_2H_5OH$  и  $H_2O$  и характеризующаяся наличием развитой сети пор в кристаллической решетке кремния. В зависимости от состава электролита и режимов анодирования получают разную степень пористости Si-пор (размеры пор могут быть от 100 мкм и уходить в нанообласть).

В [2] показано, что если Si-пор пропитать окислителями (например, KNO<sub>3</sub>) и воздействовать на него электрическим, оптическим, тепловым или механическим способами, которые приводят к повышению температуры, то он за счет быстрого термического окисления воспламеняется, причем в зависимости от скорости реакции могут иметь место процессы горения или микровзрыва. Эффективность этих процессов растет с увеличением плотности пор, и они проявляются только в случае определенного наноразмера пор. Отличительными чертами этих процессов являются временной отклик и наличие ударной волны. Так, временной отклик процесса горения находится в миллисекундном и секундном диапазонах, в то время как взрывной процесс развивается в микро- и наносекундных временных интервалах. При микровзрыве звук напоминает пистолетный выстрел, что свидетельствует о появлении ударной волны в процессе реакции, при горении — звук приглушенный. Кроме того, при горении цвет вспышки красно-белый, а при микровзрыве — бело-голубой, что свидетельствует о более высоких температурах в зоне реакции [1].

Очевидно, что независимо от исходного типа воздействия на Si-пор (электрическим, оптическим, тепловым или механическим способами) процесс ВСП может инициироваться за счет определенной температуры, при которой осуществляется активная реакция Si-пор и других реагентов, образующихся во время формирования Si-пор, с кислородом.

Для понимания процессов ВСП необходимо знать, какие реагенты образуются в результате электрохимической реакции и какие из них способны вступать в реакцию с О<sub>2</sub>.

До настоящего времени не существует единой теоретической модели, позволяющей количественно

оценить пористость, толщину и морфологию слоя Si-пор в зависимости от условий ЭА и последующих возможных термообработок. А ведь в процессе электрохимических реакций возможно образование целой гаммы различных по составу веществ в поровом пространстве, которые при термическом воздействии способны образовывать все новые вещества, влияя на динамику формирования пор и на свойства пористого слоя в целом.

#### Расчет, эксперимент, обсуждение

Применение термодинамических расчетов для исследования химических реакций дает возможность установить, какие из реакций в рассматриваемой системе при заданных температуре, давлении и концентрации могут протекать самопроизвольно, каков предел их произвольного протекания и как следует изменить эти условия, чтобы процесс мог развиваться в нужном направлении. Важнейшими параметрами этих условий являются внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал). Как правило, чаще всего в расчетах используются энтальпия, энтропия и энергия Гиббса [3].

В работе [4] расчетом энергии Гиббса определены наиболее вероятные химические реакции, протекающие в процессе ЭА кремния.

Расчеты проводились исходя из того, что при формировании Si-пор в электрохимическую реакцию вступают следующие реагенты:

Возможные реакции, протекающие в поровом пространстве в процессе ЭА Si, представлены ниже:

- 1. HF  $\rightarrow$  H<sup>+</sup> + F<sup>-</sup>.
- 2. 2HF  $\rightarrow$  H<sub>2</sub> + F<sub>2</sub>.
- 3.  $H_2O \rightarrow 2H^+ + O^{2-}$ .

4. 
$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

- 5. Si + 2H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  SiO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>.
- 6. Si +  $2H_2 \rightarrow SiH_4$ .
- 7. SiH<sub>4</sub>  $\rightarrow$  Si<sub>(KP)</sub> + 2H<sub>2</sub>.
- 8.  $2\text{SiH}_4 \rightarrow 2\text{SiH} + 3\text{H}_2$ .

9. 
$$2\text{SiH}_4 \rightarrow 2\text{SiH}_3 + \text{H}_2$$
.

10. 
$$\text{SiH}_4 \rightarrow 2\text{SiH}_2 + \text{H}_2$$
.

11. 
$$\operatorname{SiH}_4 + \operatorname{O}_2 \to \operatorname{SiO}_{2(AM)} + 2\operatorname{H}_{2(\Gamma)}$$
.

12. 
$$\text{SiH}_4 + \text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_2 + \text{H}_2\text{F}_2 + \text{H}_2$$
.

13. 
$$\text{SiH}_4 + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{SiHF}_3 + 3\text{HF}.$$

14. SiH<sub>4</sub> + 2O<sub>2</sub> 
$$\rightarrow$$
 SiO<sub>2(AM)</sub> + 2H<sub>2</sub>O<sub>( $\Gamma$ )</sub>.

15.  $\operatorname{Si}_{\mathrm{T}} + \operatorname{O}_2 \to \operatorname{SiO}_2$ .

16.  $Si_T + O \rightarrow SiO$ .

17. 
$$H_2 + 1/2O_2^+ \rightarrow H_2O$$
.  
18.  $SiO_2 + 2H_2 \rightarrow Si + 2H_2O$ .  
19.  $Si_{(\Gamma)} + O_{2(\Gamma)} \rightarrow SiO_{2(AM)}$ .  
20.  $SiO + F_2 \rightarrow SiOF_2$ .  
21.  $Si + F \rightarrow SiF$ .  
22.  $Si + 6F \rightarrow SiF$ .  
23.  $Si + 4F \rightarrow SiF_4$ .

- 24.  $2\text{SiH}_4 + 2\text{F}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiOF}_2 + 4\text{H}_{2(\Gamma)}$
- 25. Si + F<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  SiF<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

*Примечание.* В записи реакций приняты следующие обозначения индексов: КР — кристаллический, АМ — аморфный, Г — газообразный, Т — твердый.

Как видно, в результате электрохимической реакции реагентов Si $-H_2O-C_2H_5OH-HF$  в первую очередь образуются O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> (реакции 2, 4, 5).

Часть H<sub>2</sub>, вступая в реакцию с Si, образует гидрид кремния (SiH<sub>4</sub>) (реакция 6), который по радикально-цепному механизму распадается на его производные, такие как SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH с дополнительным выделением H<sub>2</sub> (реакции 7—10). SiH<sub>x</sub> группы покрывают стенки пор и поверхность Si-пор, причем возможен вариант, когда число атомных процентов H<sub>2</sub> может превышать аналогичное значение для поверхности массивного Si. По своим свойствам группы SiH<sub>x</sub> аналогичны бризантным веществам, т. е. они имеют тенденцию к ВСП. Однако, кроме образования SiH<sub>4</sub> большая часть H<sub>2</sub> остается несвязанной в объеме порового пространства.

Так как реакция образования  $H_2$  высоко изотермична, в точках ее протекания (вследствие выделения большого количества энергии) происходит локальный разогрев материала до очень высокой температуры, что может стимулировать протекание вторичных реакций, в результате которых объем порового пространства в образующемся Si-пор заполняется побочными продуктами, такими как оксиды, гидриды, фторгидриды и оксифторгидриды кремния и их производные (реакции 11—16, 19—25).

SiH<sub>x</sub> и H<sub>2</sub>, обладая высокой реакционной способностью, вступают в реакцию с  $O_2$ , находящемся в объеме порового пространства и в окружающей среде, что при определенных условиях может привести к ВСП Si-пор.

Основную роль в инициировании и протекании процесса ВСП Si-пор играют:

- уровень наноструктурированности Si (эффективный процесс ВСП пористого кремния начинается при размере пор менее 10 нм [2]);
- соотношение количества выделяющегося H<sub>2</sub> к объему порового пространства, в котором происходит его накопление;
- ь количество доступного для реакции O<sub>2</sub>.

Проведенные нами эксперименты показали, что полученные электрохимическим анодированием слои Si-пор с размером пор менее 10 нм способны удерживать большое количество H<sub>2</sub>. Его содержание фиксировали в результате поджига по интенсивно-

сти пламени горения. Однако ни при каких типах воздействий, за исключением прямого источника огня, эти образцы не воспламенялись. Это свидетельствует о недостаточной концентрации O<sub>2</sub> в объеме порового пространства.

Для образования достаточного количества  $O_2$  в слой Si-пор вводили твердый окислитель, в частности, азотнокислый калий (KNO<sub>3</sub>). В работе [4] расчетом энергии Гиббса определены наиболее вероятные химические реакции Si-пор с KNO<sub>3</sub>:

1.  $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{O} + \text{KNO}_2$ .

2.  $SiH_2 + KNO_3 \rightarrow SiO + KNO_2 + H_2$ .

3. 
$$\operatorname{SiH}_2 + 2\operatorname{KNO}_3(\Gamma) \rightarrow \operatorname{SiO} + 2\operatorname{KNO}_2(\Gamma) + \operatorname{H}_2\operatorname{O}$$

4.  $\operatorname{SiH}_2 + 2\operatorname{KNO}_3(\Gamma) \rightarrow \operatorname{SiO}_2 + 2\operatorname{KNO}_2(\Gamma) + \operatorname{H}_2$ .

5.  $\operatorname{Si}_{(K)} + 2\operatorname{KNO}_{3(\Gamma)} \rightarrow \operatorname{SiO}_2 + 2\operatorname{KNO}_{2(\Gamma)}$ .

6. 
$$\operatorname{SiO}_2 + 4\operatorname{KNO}_3 \rightarrow 2\operatorname{K}_2\operatorname{O} + \operatorname{Si}(\operatorname{NO}_3)_4$$
.

7. Si + O  $\rightarrow$  SiO.

Эти реакции протекают в процессе инициирования ВСП, когда слои Si-пор разогреваются и при температуре порядка 300—450 °С KNO<sub>3</sub> разлагается на высокоактивный атомарный кислород (О) и KNO<sub>2</sub> (реакция 1). Атомарный кислород вместе с имеющимся в поровом пространстве молекулярным кислородом(O<sub>2</sub>) вступают в химическую реакцию с наноструктурированным кремнием. При этом выделяется большая тепловая энергия ( $\Delta G_{298}^{\circ} = -1023$  кДж/моль), что приводит к дальнейшему разогреву образца и его воспламенению.

Как видно, в процессе химических реакций Si-пор с  $KNO_3$  выделяется  $H_2$  (реакции 2,4), который должен вносить дополнительный вклад в инициирование и протекание процесса воспламенения.

Проведенные нами эксперименты показали, что все типы воздействий на Si-nop с использованием KNO<sub>3</sub> приводят к его воспламенению [2].

На рис. 1 (см. третью сторону обложки) для примера приведены фотографии процессов взрыва  $(a, \delta, e)$  и горения  $(c, \partial, e)$  Si-пор с KNO<sub>3</sub>. В случае микровзрыва процесс наблюдается в течение микросекунд  $(\delta)$ , а в случае горения процесс намного длительнее и наблюдается в течение миллисекунд  $(c, \partial, e)$ .

Поскольку Si-пор формируется на поверхности Si подложки, применяемой в основном в микроэлектронике (МЭ), то логично на его основе создавать миниатюрные источники энергии, которые бы производились по технологии МЭ и использовались в микро-, нано- и микроэлектромеханических системах (МЭМС).

Предложен ряд экзотических применений явлений ВСП Si-пор. Одним из них, например, является инициирование подачей электрического сигнала взрыва в элементах на основе в Si-пор, сформированных в интегральной микросхеме (ИС), приводящего к уничтожению этой ИС и таким образом обеспечивающего его защиту от несанкционированного доступа. Другим интересным примером является использование взрыва Si-пор в подушках безопасности в автомобилях, когда вместо традиционных взрывчатых веществ для инициирования взрыва газовой смеси используется Si-пор, временной отклик которого на порядок выше, чем у традиционных взрывчатых веществ и, кроме того, Si-пор не токсичен [5].

Несмотря на изложенные выше уникальные свойства Si-пор с точки зрения ВСП большой интерес представляет поиск других материалов, обладающих такими же или более высокими свойствами, в частности, порошковых материалов.

Известно использование различных металлов и соединений в порошковом виде в качестве источников тепловой энергии в составе взрывчатых веществ и модификаторах быстропротекающих окислительных реакций [6].

Проведено большое число исследований, показывающих, что воспламеняются порошки многих материалов при размерах частиц порядка десятков микрометров [6]. Но практически нет сведений о процессах ВСП наноструктурированных порошков.

Исходя из общих соображений можно считать, что когда размер частиц меньше 100 нм. химические свойства материала изменяются. и поведение поверхности частицы становится определяющим. При таких размерах частиц даже материалы, которые не воспламеняются при микрометровых размерах, могут воспламеняться при наноразмерах. При микрометровых размерах окислы металлов не воспламеняются, но возможно, что при наноразмерах они могут вступать в реакцию, переходя в более высокое окисленное состояние, и становиться воспламеняемыми. Некоторые нанопорошки являются пирофорными. Они автоматически воспламеняются, попадая в газовую среду, с которой он реагирует. Примером является нанопорошок железа. Если порошок любого материала поместить в воду, то он не взрывается.

В настоящее время не существует единой теоретической модели, позволяющей предсказать конкретный материал как эффективный тепловой источник. Однако применение термодинамических расчетов для исследования реакций быстрого термического окисления дает возможность рассчитать теплоту сгорания и через нее определить эффективность тепловыделения материала.

Теплота сгорания — это тепловой эффект реакции окисления вещества (соединения) кислородом с образованием высших окислов соответствующих элементов или соединений этих окислов. Теплота сгорания является важнейшей термодинамической характеристикой вещества. Именно по ее значению можно судить, какие из элементов и соединений становятся в ряд наиболее интересных с точки зрения использования в источниках тепловой энергии.

В настоящей работе проведен расчет теплоты сгорания ряда простых и сложных веществ, наиболее перспективных с точки зрения создания на их основе источников тепловой энергии.

При расчете использовали правило Гесса, согласно которому суммарный тепловой эффект химической реакции зависит только от начальных реагирующих веществ и конечных продуктов и не зависит от промежуточных стадий процесса [3, 7—8]. В основу расчета положено уравнение

$$Q_{\rm p} = \Sigma (nQ_{\rm obp})_{\rm KOH} - \Sigma (nQ_{\rm obp})_{\rm Hay},$$

где  $Q_{\rm p}$  — теплота сгорания, кДж/моль или кДж/м<sup>2</sup> (переводной коэффициент 44,6) [6];  $(nQ_{\rm ofp})_{\rm KOH}$  — теплота сгорания конечных продуктов реакции сгорания, кДж/моль;  $(nQ_{\rm ofp})_{\rm Hay}$  — теплота сгорания начальных продуктов реакции сгорания, кДж/моль.

Эффективность протекающих химических реакций сгорания определяется величиной  $Q_p$ . Чем она больше, тем реакция более выгодна с точки зрения эффективности процесса воспламенения.

Рассчитанные значения  $Q_p$  для трех типов веществ: газообразных, металлов и полупроводников и смесей металлов с оксидами, наиболее перспективных для использования в источниках тепловой энергии, приведены в табл. 1.

Из первой группы веществ наибольшей теплотой сгорания обладают пропан (2228,1 кДж/моль) и моносилан (1981,54 кДж/моль).

Во второй группе лидирующее место занимает алюминий (3301,2 кДж/моль), а затем тантал (3058,4 кДж/моль) и ниобий (2637 кДж/моль). Высоким значением  $Q_p$  в этой группе обладают: железо (1639,7 кДж/моль), титан (1337 кДж/моль), гафний (1140,3 кДж/моль) и цирконий (1083,6 кДж/моль).

В третьей группе особо следует выделить алюминий в смеси с оксидом хрома. Теплота сгорания этой смеси максимальна и равна 3250,6 кДж/моль.

Из проанализированных материалов для проведения исследований эффективности процессов ВСП в порошкообразном состоянии выбрали Al и Si. Al характеризуется максимальным значением теплоты

| состоянию веществ |   |                               |  |
|-------------------|---|-------------------------------|--|
| № по пор.         | Вещество                                | Теплота сгорания,<br>кДж/моль |  |
| 1                 | Водород (Н <sub>2</sub> )               | 652,9                         |  |
| 2                 | Метан (СН <sub>4</sub> )                | 894,6                         |  |
| 3                 | Этилен ( $C_2H_6$ )                     | 1415,4                        |  |
| 4                 | Ацетилен (С2H2)                         | 1492,8                        |  |
| 5                 | Моносилан ( $\tilde{SiH}_4$ )           | 1981,54                       |  |
| 6                 | Пропан (С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> ) | 2228,1                        |  |
| 7                 | Углерод (С)                             | 574,6                         |  |
| 8                 | Кремний (Si)                            | 873,36                        |  |
| 9                 | Гафний (Hf)                             | 1140,3                        |  |
| 10                | Алюминий (Al)                           | 3301,2                        |  |
| 11                | Магний (Mg)                             | 613,8                         |  |
| 12                | Цирконий (Zr)                           | 1083,6                        |  |
| 13                | Лантан (La)                             | 1919,4                        |  |
| 14                | Железо (Fe)                             | 1639,7                        |  |
| 15                | Никель (Ni)                             | 357,7                         |  |
| 16                | Кобальт (Со)                            | 1204                          |  |
| 17                | Медь (Си)                               | 230,6                         |  |
| 18                | Тантал (Та)                             | 3058,4                        |  |
| 19                | Ниобий (Nb)                             | 2637                          |  |
| 20                | Титан (Ті)                              | 1337                          |  |
| 21                | Вольфрам (W)                            | 1199,9                        |  |
| 22                | $Al + Cr_2O_3$                          | 3250,8                        |  |
| 23                | $Al + 2Fe_2O_3$                         | 504,8                         |  |

Таблица 1 Значения теплоты сгорания различных по агрегатному сгорания (3301,2 кДж/моль). Хотя теплота сгорания кремния имеет значительно меньшее значение (873,36 кДж/моль), он, как и Al, интересен тем, что совместим с кремниевой технологией производства ИС. Кроме того, оба материала широко распространены в природе, обладают способностью к микро- и наноструктурированию.

Микро- и нанопорошки алюминия и кремния с размером частиц от 70 до 1000 нм получали путем помола прутка алюминия и монокристаллического кремния в вихревой струйной акустической мельнице ВИМ-80. Нанопорошки кремния с размером частиц от 30 до 70 нм синтезировали в модернизированной плазменной установке Плазма-600 в результате разложения моносилана при давлении в зоне реакции 20—40 Па.

Порошки Al и Si подвергали прямому тепловому нагреву. Для получения максимального практического результата исследования проводили с использованием различных окислителей.

Результаты исследований приведены в табл. 2 и на рис. 2 (см. четвертую сторону обложки).

Как видно из табл. 2 и рис. 2, микро- и наноструктурированный порошок Si и Al не воспламеняется без окислителей (см. табл. 2, п. 1, 2). При добавлении к Si и Al окислителя КМпО<sub>4</sub> в соотношении 1:1 имеет место крайне слабая вспышка (пп. 3, 4, рис. 2, a,  $\delta$ ). При добавлении к Si и Al окислителя КСЮ4 (пп. 5, 6) вспышки нет. При добавлении к Si и Al в качестве окислителя S в случае Al имеет место яркая вспышка (п. 7, рис. 2, в), а в случае Si — очень слабая, еле заметная вспышка (п. 8, рис. 2, г). При добавлении к случаю (пп. 7, 8) окислителя KClO<sub>4</sub> в случае Al имеет место сильная, яркая и быстротечная вспышка (п. 9, рис. 2, *д*), а в случае Si — сильная, но не яркая вспышка (п. 10, рис. 2, е). В сочетании Si и Al с KClO<sub>4</sub> без S, как отмечалось выше, вспышки нет (пп. 5, 6). Если смешивать Si и Al с добавлением S (пп. 11, 12, рис. 2, ж, 3), то вспышка слабее, чем в случае Al и S (п. 13, рис. 2, и). Если к Al + S добавить KMnO<sub>4</sub> (п. 14, рис. 2,  $\kappa$ ), имеет место очень яркая и сильная вспышка, а если добавить еще MgO (п. 15, рис. 2, л), имеет место яркая, очень сильная и быстротечная вспышка, но более медленная, чем в случае, отмеченном в п. 14. Если к смеси, указанной в п. 15, добавить Si (п. 16, рис. 2, м), имеет место очень яркая и сильная вспышка. В исследуемом диапазоне размера частиц (30—1000 нм) влияния их размера на эффективность вспышки не обнаружено.

#### Заключение

Предложена феноменологическая модель процесса ВСП нанопористого кремния, получаемого электрохимическим анодированием Si. Показано, что процесс ВСП Si-пор имеет место только при введении в него твердого окислителя, например KNO<sub>3</sub>.

Поскольку Si-пор формируется на поверхности Si подложки, применяемой в основном в микроэлектронике, то логично на его основе создавать миниатюрные источники энергии, которые производились бы по технологии МЭ и использовались в микро-,

| T (       | - |
|-----------|---|
| Габлина   | 2 |
| 1 aorniga | - |

Результаты эксперимента по воспламенению микро- и наноструктурированного порошкообразного Al и Si (1 весовая часть соответствовала 1 г вещества)

| №<br>по пор.  | Состав  | Характеристика<br>вспышки   |
|---|---|---|
| 1   | Si-нанодисперсный порошок   | Вспышки нет   |
| 2   | Аl-нанодисперсный порошок   | Вспышки нет   |
| 3   | Si + KMnO <sub>4</sub> (1 : 1)<br>(отношение весовое)   | Вспышка крайне слабая (рис. 2, <i>а</i> )   |
| 4   | Al + $KMnO_4$ (1 : 1)<br>(отношение весовое)  | Вспышка крайне<br>слабая (рис. 2, б)  |
| 5   | Al + KClO <sub>4</sub> $(0,5:0,05)^*$   | Вспышки нет   |
| 6   | Si + KClO <sub>4</sub> (0,5 : 0,05)*  | Вспышки нет   |
| 7   | Al + S (0,5 : 0,01)   | Есть яркая вспыш-<br>ка (рис. 2, в)   |
| 8   | Si + S (0,5 : 0,01)   | Очень слабая, еле<br>заметная вспышка<br>(рис. 2, <i>г</i> )  |
| 9   | $AI + S + KCIO_4 (0,5:0,05:0,05)$   | Очень сильная, яр-<br>кая и быстротечная<br>вспышка (рис. 2, д)   |
| 10  | $Si + S + KClO_4$<br>(0,5 : 0,05 : 0,05)  | Сильная, но<br>не яркая вспышка<br>(рис. 2, <i>е</i> )  |
| 11  | Si + Al + S (2 : 1 : 0,05)*   | Вспышка имеет<br>место, но она сла-<br>бее, чем в случае<br>алюминия без<br>кремния (рис. 2, <i>ж</i> ) |
| 12  | Si + Al + S (0,5 : 2 : 0,05)  | Вспышка имеет<br>место, но она сла-<br>бее, чем в случае<br>алюминия без<br>кремния (рис. 2, 3)         |
| 13  | Al + S (0,5 : 0,05)   | Довольно хорошая<br>яркая вспышка<br>(рис. 2, <i>u</i> )  |
| 14  | $Al + S + KMnO_4 (1 : 1 : 1)$   | Очень яркая и<br>сильная вспышка<br>(рис. 2, к)   |
| 15  | Al + S + KMnO <sub>4</sub> + MgO<br>(1 : 1 : 1 : 0,1)   | Очень сильная<br>вспышка, но более<br>медленная, чем<br>в п. 14 (рис. 2, л)                             |
| 16  | Al + S + KMnO <sub>4</sub> + MgO + Si*<br>(серы и кремния очень мало)<br>Al : KMnO <sub>4</sub> : MgO = 1 : 1 : 1 | Очень сильная, яр-<br>кая и быстротечная<br>вспышка (рис. 2, <i>м</i> )                                 |
| Использовались микропорошки кремния и алюминия<br>с размером частиц 100—1000 нм |   |   |

нано- и микроэлектромеханических системах (МЭМС).

Как наиболее перспективные, порошковые материалы с точки зрения их использования в качестве источников тепловой энергии выбраны Si и Al. Проведены исследования процесса ВСП микро- и наноструктурированных порошков Si и Al. Показано, что они не воспламеняются без твердых окислителей. Применение различных окислителей в разной степени способствует инициированию процесса ВСП.

Поскольку и микро- и наноструктурированные порошки Si и Al не связаны с подложкой и их можно производить в неограниченных количествах, то на их основе можно создавать как микро-, так и макроисточники энергии. Большую перспективу для использования в качестве источников энергии Si-пор и Si порошковый имеют еще и потому, что в микроэлектронном производстве накопилось и постоянно возобновляется большое количество отходов Si, утилизация которых представляет большую проблему.

Таким образом, показано, что Si-пор и микро- и наноструктурированные порошки Si и Al в определенном сочетании с другими компонентами (окислителями) могут служить источниками тепловой энергии.

Пористый кремний и микро- и наноструктурированные порошковые кремний и алюминий в определенном сочетании с другими компонентами (окислителями) могут служить источником тепловой энергии.

#### Список литературы

1. Kovalev D., Timoshenko V. Y., Kunzner N., Gross E., Koch F. Strong Explosive Interaction of Hydrogenated Porous Silicon with Oxygen at Cryogenic Temperature // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87. N 68301.

2. Лазарук С. К., Долбик А. В., Жагиро П. В., Лабунов В. А., Борисенко В. Е. Быстрые экзотермические процессы в пористом кремнии // ФТП. 2005. 39. Вып. 8. С. 917—919.

3. Киреев В. А. Методы термодинамических расчетов. М.: Химия. 1976. 586 с.

4. Ковалевский А. А., Долбик А. В., Лазарук С. К., Лабунов В. А. Термодинамическая оценка накопления продуктов электрохимической реакции в поровом пространстве пористого слоя кремния // Доклады НАН РБ. 2005. Т. 49. Вып. 3. С. 108—111.

5. Clement D., Diener J., Gross E., Kunzner N., Timoshenko V. Yu., and Kovalev D. Highly explosive nanosiliconbased composite materials // Phys. Stat. Sol. (a). 2005. 202. N 8. P. 1357—1364.

6. Pritchard D. K. Literature review — explosion hazards associated with nanopowders // HSL. 2004. N 12. 22 p.

7. **Термодинамические** константы веществ: Справочник / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука. 1965—1971. Вып. 1—5.

8. **Киреев В. А.** Курс физической химии. М.: ГНТИ химической литературы. 1955. С. 249—253. УДК 539.1

Г. А. Мустафаев, д-р техн. наук, А. Г. Мустафаев<sup>1</sup>, канд. техн. наук ГОУ ВПО "Кабардино-Балкарский государственный университет" <sup>1</sup> ГОУ ВПО "Дагестанский государственный технический университет"

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В СТРУКТУРАХ КРЕМНИЙ-НА-ИЗОЛЯТОРЕ МЕТОДОМ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ

С помощью аннигиляции позитронов проведено исследование дефектов при создании КНИ-структур по технологии SIMOX. Установлено два типа дефектов: кластеры вакансий и комплексы кислород + вакансия. Изучено поведение дефектов при термическом отжиге и определено, что при температуре выше 1300 К дефекты приобретают одинаковый характер.

#### Введение

Одним из наиболее распространенных методов получения структур кремний-на-изоляторе (КНИ) является имплантация ионов кислорода в кремниевую подложку (SIMOX-технология). В таких КНИ-структурах возможно наличие дислокаций и дефектов упаковки в приповерхностном слое кремния даже после высокотемпературного отжига. Основным источником дефектов в приборном слое SIMOX-КНИ-пластин являются комплексы кислород + вакансия [1-3]. Аннигиляция позитронов является высокочувствительным методом изучения эволюции дефектов в полупроводниковых материалах [4-7]. Позитроны диффундируют в области более низкого потенциала взаимодействия, где они аннигилируют с образованием двух уквантов с энергией 511 кэВ. В зависимости от импульса электрона, участвующего в аннигиляции, энергия регистрируемого у-кванта смещается, а спектр уширяется за счет эффекта Доплера. В качестве характеристик формы аннигиляционной линии у-квантов используются S- и W-параметры, соответствующие центральной и периферийной областям аннигиляционного пика.

#### Эксперимент

Имплантация ионов кислорода проводилась при температуре 800 К дозой  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>, энергия 180 кэВ, мишень — кремниевая пластина (КДБ-15), ориентация (100). Термический отжиг проводился в атмосфере Ar (100Ar + 0,5O<sub>2</sub>), в диапазоне температур 850...1550 К в течение 60 мин. Профили распределения кислорода в пластине измерялись с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС). Для исследования структуры использовалась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Перед облучением позитронами пластины травились в растворе плавиковой кислоты HF для снятия естественного SiO<sub>2</sub>. Для каждого значения энергии позитронов E был измерен спектр и с использованием программы *Positron Spectroscope* [8] определены значения параметров S и W. Центральной области аннигиляционного пика (S) соответствует значение  $511 \pm 0.75$  кэB, периферийной части (W) — от  $511 \pm 2.2$  до  $511 \pm 4.5$  кэB.

#### Результаты

На рис. 1 показана зависимость параметра, характеризующего центральную область аннигиляционного пика, от энергии. Видно, что при энергии позитронов, большей 20 кэВ, параметр *S* практически не изменяется ( $S \approx 0,527$ ), т. е. все позитроны аннигилируют в объеме кремния. Сопоставляя энергию позитрона (рис. 1) и соответствующий этой энергии проективный пробег, получаем профиль распределения параметра *S* по глубине пластины (рис. 2). Также можно увидеть, что до отжига параметр *S* увеличивается (см. рис. 1, кривая *I*), достигая значения  $S_v = 0,563$  при  $E \cong 0,9$  кэВ, и соответствует глубине ~35 нм (рис. 2), что по всей видимости связано с дефектами типа вакансий, образованными при имплантации кислорода. Далее параметр *S* уменьшается и



Рис. 1. Зависимость параметра *S* от энергии позитронов: *1* — до отжига; *2* — после отжига при 1570 К, 1 ч





- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 -



Рис. 3. Профили распределения атомов кислорода, полученные ВИМС:

*1* — до отжига; *2* — отжиг при 1570 К



Рис. 4. Зависимость параметра S от температуры отжига SIMOXструктуры:

І — дефекты типа вакансий; 2 — дефекты типа кислород + вакансия

достигает своего минимума ( $S_{0+v} = 0,495$ ) при  $E \cong 6,9$  кэВ (~400 нм).

Был измерен профиль распределения атомов кислорода в структуре (рис. 3). Глубина 400 нм соответствует проективному пробегу атомов кислорода в кремнии (рис. 3, кривая *1*), поэтому можно предположить связь с дефектами типа кислород + вакансия [8, 9, 10].

Из зависимостей параметра *S* от температуры отжига (рис. 4) видно, что при повышении температуры отжига вплоть до 1100 К значение *S* для дефектов типа вакансий ( $S_v$ ) (рис. 4, кривая *I*) увеличивается. Затем с ростом температуры до 1320 К  $S_v$  снижается. Далее с увеличением температуры  $S_v$  растет и стремится к значению 0,527 (см. рис. 1). В случае дефектов типа кислород + вакансия с ростом температуры отжига до температуры 1070 К происходит уменьшение  $S_{o+v}$  (рис. 4, кривая *2*). В диапазоне температур 1070...1270 К  $S_{o+v}$  изменяется незначительно. Во время отжига при температуре свыше 1270 К  $S_{o+v}$  увеличивается и также стремится к значению 0,527. В соответствии с ранее известными теоретическими и экспериментальными результатами [5, 8, 10] поведение  $S_v$  можно объяснить тем, что в диапазоне температур 870...1100 К происходит увеличение среднего размера кластеров, далее с ростом температуры происходит отжиг приповерхностных состояний, тем самым уменьшая общее число вакансий. Из рис. 4 видно, что при температуре выше 1300 К зависимости  $S_v(T)$  и  $S_{o+v}(T)$  имеют одинаковый характер. Это обусловлено уменьшением концентрации кислорода вблизи 400 нм, а следовательно, и количества атомов кислорода, связанных с вакансиями.

\* \* \*

Методом аннигиляции позитронов исследованы дефекты и их поведение при термическом отжиге субстехиометрических SIMOX-КНИ-структур. Определены два типа дефектов: первый тип связан с образованием кластеров вакансий, второй тип с образованием комплексов кислород + вакансия.

#### Список литературы

1. Nakashima S., Izumi K. Analysis of buried oxide layer formation and mechanism of threading dislocation generation in the substoichiometric oxygen dose region // J. Mater. Res. 1993. N 8. P. 523–534.

2. Мустафаев Г. А., Тешев Р. Ш., Мустафаев А. Г., Кармоков А. М. Создание структур кремний-на-изоляторе с пониженной дефектностью // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2006. № 7. С. 41—42.

3. Технология СБИС: В 2-х кн. Кн. 2: Под ред. С. Зи. М.: Мир, 1986. 453 с.

4. Арефьев К. П., Воробьев С. А., Прокопьев Е. П. Позитроника в радиационном материаловедении ионных структур и полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1983.

5. **Арутюнов Н. Ю., Михайлин А. В., Давыдов В. Ю.** и др. Исследование комплексов вакансионного типа в GaN и AIN методом аннигиляции позитронов // ΦΤΠ. 2002. (36). 10. С. 1186—1190.

6. Бартенев Г. М., Цыганов А. Д., Прокопьев Е. П., Варисов А. З. Аннигиляция позитронов в ионных кристаллах // УФН. 1971. 103. № 2. Р. 339—354.

7. Uedono A., Tanigava S., Ogura A. etc. Annealing properties of defects during Si-on-insulator fabrication by low-dose oxygen implantation studied by monoenergetic positron beams // J. Appl. Phys. 2000. N 87. P. 1659–1665.

8. PositronAnnihilation.net

9. Eichler S., Gebauer J., Börner F. etc. Defects in silicon after B+ implantation: A study using a positron-beam technique, Rutherford backscattering, secondary neutral mass spectroscopy, and infrared absorption spectroscopy // Phys. Rev. 1997. B 56. P. 1393—1403.

10. **Rivera A., Balk P., van Veen A.** etc. Oxygen related defects in the top silicon layer of SIMOX: the effects of thermal treatments // Mat. Sci. Eng. 2000. B 73. P. 77–81.

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 -

# Конструирование и моделирование МНСТ

УДК 621.3:049.76

О. В. Даринцев, канд. техн. наук, А. Б. Мигранов, канд. техн. наук, Институт механики УНЦ РАН

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ МИКРОМАНИПУЛЯЦИОННОГО УСТРОЙСТВА, ИЗГОТОВЛЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассматриваются вопросы использования микроманипуляционных устройств при выполнении операций микросборки. Отмечены основные преимущества использования наноструктурных металлических материалов в МЭМС и микроинструментах. Рассмотрены конструкция и математическая модель захватного устройства, выполненного с применением наноструктурных металлических материалов, в котором в качестве эффективных сил удержания микрообъектов используются силы Ван-дер-Ваальса.

#### Введение

Современное производство значительной части МЭМС основано на традиционных способах промышленного изготовления интегральных схем, используемых при сборке, пакетировании и реализации других технологических операций. Автоматизированное производство более сложных микросистем с высокой долей механических компонентов требует разработки другой системной архитектуры, основу которой составляют принципы последовательной микросборки. Последовательная микросборка предполагает использование микроманипуляторов для сборки сенсорных устройств (оптических электронных микроскопов, систем технического зрения), для построения контуров обратной связи. В построенных по такому принципу системах в каждый момент времени реализуется только одна технологическая операция с очередным объектом сборки [1], а для расширения визуальных каналов обратной связи нередко используются технологии реконструкции состояния технологической среды на основе математических моделей [2].

Использование микроманипуляторов в системах последовательной микросборки предполагает наличие эффективного рабочего инструмента для выполнения технологических операций и захватных устройств для манипулирования со сборочными единицами. Особые условия эксплуатации технологических устройств на микроуровне, связанные прежде всего с доминированием в рабочей среде совершенно иных (а не гравитационных, как в макросреде) сил и эффектов — сил Ван-дер-Ваальса, капиллярных, электростатических, короткодействующих молекулярных — являются главными причинами того, что выполнение даже таких простых для традиционной робототехники операций, как захват и выпускание объектов сборки, становится чрезвычайно проблематичным.

Доминирование в микромире иных сил и эффектов определило широкое распространение захватных устройств, работа которых основана на различных оригинальных принципах действия (электростатических, капиллярных, криогенных, ультразвуковых, оптических, на эффектах Бернулли и др.), однако встречаются также традиционные способы удержания — фрикционные, вакуумные и магнитные. Хотя некоторые доминирующие физические эффекты микромира нередко используются в качестве эффективных сил, на которых основывается работа захватных устройств с оригинальными принципами действия, на практике, как правило, именно они являются главными возмущающими факторами внешней среды, создающие неразрешимые проблемы при выполнении микроманипуляционных операций.

В статье рассмотрены конструкция и математическая модель захватного устройства, выполненного с применением наноструктурных металлических материалов, в котором в качестве эффективных сил удержания микрообъектов используются межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса. Перед этим отметим некоторые преимущества использования наноструктурных металлических материалов в МЭМС и микроинструментах.

## Преимущества наноструктурных металлических материалов в МЭМС и микроинструментах

В настоящее время для изготовления деталей механики МЭМС (шестеренок, валов и т. д.) наиболее часто используют различные варианты LIGA-технологии. Технология довольно универсальная, однако характеризуется высокой трудоемкостью и требует применения специальных методов модификации поверхностного слоя, например, ионной имплантации или лазерной обработки. К тому же этот способ изготовления имеет значительные ограничения по применяемым материалам [3]. Также можно отметить способы литья микрообъектов из алюминиевых сплавов, но они имеют ограниченные возможности по применимости в силу недостаточно высоких механических характеристик. Большую часть недостатков механических компонентов можно решить при производстве комплектующих МЭМС за счет применения новых материалов с более высокими технологическими и эксплуатационными свойствами. К их числу прежде всего относятся объемные наноструктурные металлы и сплавы [4].

Известно, что НС материалы за счет специфического структурного состояния имеют высокие прочностные и усталостные свойства и проявляют эффект сверхпластичности при низких температурах и высокой скорости деформации. Наиболее перспективным методом формирования наноструктурных состояний в металлах и сплавах является интенсивная пластическая деформация (ИПД), которая в сочетании с регламентированным отжигом позволяет получать наноструктурные материалы с размером зерен около 100 нм и широким спектром механических свойств. При этом достижение комбинации высокой прочности и пластичности металлических наноструктурных материалов открывает перспективы их новых конструктивных применений. Процессы формоизменения при этом протекают при пониженных удельных нагрузках на инструмент и высокой технологической пластичности, что вызывает небольшие упругие деформации формообразующих частей оснастки, а также улучшает качество геометрического копирования инструмента и точность получаемых изделий. Эти условия весьма важны при получении деталей размером несколько миллиметров или долей миллиметра.

По данным центра прикладных разработок Лос-Аламосской национальной лаборатории, наиболее перспективными отраслями промышленности, где можно ожидать эффективное использование наноструктурных металлических материалов, полученных ИПД, являются аэрокосмическая, автомобильная, медицинская, электротехническая отрасли. Например, наноструктурные высокопрочные алюминиевые сплавы можно использовать для изготовления авиационных изделий сложной формы, используя низкотемпературную высокоскоростную сверхпластическую формовку [5]. В работе [6] показано, что наноструктурный никель, полученный методами ИПД в виде тонких пластин, весьма перспективен для изготовления деталей МЭМС различного назначения: упругих элементов, мембран, деталей микродвигателей, элементов конструкций микростанков и микророботов, т. е. тех технических устройств, условия эксплуатации которых предъявляют жесткие требования к прочностным и механическим свойствам материалов.

Рассматривая проблему получения микродеталей МЭМС с технической точки зрения, следует отметить, что важным преимуществом использования наноструктурных материалов (Ni, Cu и др.) для микродеталей по сравнению с их крупнокристаллическими аналогами является очень малый размер зерен. Показано, что при уменьшении толщины исследуемых образцов крупнокристаллического никеля до 0,1 мм наблюдается уменьшение прочностных и пластических характеристик, но, напротив, в наноструктурных образцах увеличение числа зерен в сечении образцов приводит к стабилизации их свойств. Более того, НС материалы обладают повышенным сопротивлением изнашиванию. Поэтому использование для МЭМС наноструктурных металлов с размером зерен 100—200 нм исключает влияние масштабного структурного фактора на механические свойства микроизделий, обеспечивает изотропность их свойств и, соответственно, более длительный период эксплуатации.

В работе [7] на примере получения микроизделия типа шестерня из модельного сплава Zn—22 %Al были продемонстрированы преимущества использования режимов сверхпластической деформации способом прессования через стеклянный шаблон (матрицу), изготовленный по LIGA-технологии.

Немаловажным является также то, что использование типичных материалов при изготовлении микроинструментов (концевых эффекторов, захватных устройств, схватов, микроманипуляторов) нередко приводит к возникновению микротрещин, которые впоследствии ухудшают качественные показатели указанных устройств. При использовании наноструктурных материалов, кроме значительного vменьшения вероятности возникновения микротрешин. улучшаются такие характеристики, как прочность, теплопроводность, а как следствие, и расширение рабочего диапазона и увеличение эксплуатационного ресурса. При изготовлении концевых эффекторов и захватных устройств контактного типа использование наноструктурных материалов позволяет увеличить на несколько порядков силы Вандер-Ваальса (за счет малого размера зерна), а также обеспечить более предсказуемый характер изменения эффективной силы.

Отмеченные выше преимущества наноструктурных материалов указывают на перспективность новых научно обоснованных решений по их использованию в сочетании с высокоэффективными технологиями формообразования для изготовления МЭМС, включая детали таких микроинструментов, как концевые эффекторы, захватные устройства и т. д.

#### Конструкция и математическая модель

В предложенной конструкции захватного устройства микроманипулятора (рис. 1) в качестве эффективных сил удержания микрообъектов используются силы Ван-дер-Ваальса, возникающие между рабочей поверхностью, выполненной из наноструктурного металлического материала, и поверхностью микрообъекта. Для захвата микрообъекта необходимо обеспечить контакт рабочей поверхности с поверх-



Рис. 1. Упрощенная конструкция захватного устройства: 1 — основание; 2 — микроманипулятор; 3 — рабочая поверхность; 4 — пьезоэлементы

ностью микрообъекта. При контакте микрообъект "налипает" на рабочую поверхность и удерживается на ней под действием сил Ван-дер-Ваальса.

Для реализации операции выпускания необходимо уменьшить суммарную силу парных взаимодействий молекул поверхностей микрообъекта и рабочей поверхности, для чего используются толкатели (пьезоэлементы), которые работают на растяжение—сжатие и позволяют увеличивать расстояние между контактирующими поверхностями захватного устройства и микрообъекта. В момент, когда гравитационные силы превысят значение эффективных сил удержания, микрообъект под действием сил тяжести теряет контакт с поверхностью.

В основу принципа действия устройства заложены межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса. Согласно теории Лондона, сила взаимодействия между двумя молекулами определяется производной энергии дисперсионного взаимодействия  $W_{\rm BaB}$  по расстоянию z [8]:

$$f_{\mathrm{B}\mathrm{d}\mathrm{B}} = \frac{\partial W_{\mathrm{B}\mathrm{d}\mathrm{B}}}{\partial z} \,.$$

Основываясь на этой формуле, можно определить силу притяжения, возникающую между поверхностями рабочего органа и микрообъектом в целом. Она равна сумме всех парных взаимодействий молекул исследуемых поверхностей:

$$F_{\mathbf{B}\mathbf{A}\mathbf{B}} = \sum_{\substack{\text{по молекулам} \\ \text{рабочего органа}}} \left( \sum_{\substack{\text{по молекулам} \\ \text{микрообъекта}}} f_{\mathbf{B}\mathbf{A}\mathbf{B}} \right).$$
(1)

После интегрирования выражения (1) сила Вандер-Ваальса между поверхностью рабочего органа и сферическим микрообъектом может быть записана следующим образом:

$$F_{\rm B,dB} = \frac{H}{6} \left( \frac{d}{2z^2} + \frac{d}{2(z+d)^2} + \frac{1}{z+d} \right),$$

где H — константа Гамакера; d — диаметр микрообъекта; z — расстояние микрообъект—рабочий орган (рис. 2).

На практике силы межмолекулярного взаимодействия будут в значительной степени определяться шероховатостью взаимодействующих поверхностей.



Рис. 2. Задача расчета силы Ван-дер-Ваальса между микрообъектом и поверхностью захватного устройства



Рис. 3. Модель операции захвата микрообъекта

К примеру, силу Ван-дер-Ваальса  $F_{B_{A}B(\Pi)}$  между основанием рабочего органа с шероховатостью *b* и микрообъектом можно найти из следующего выражения [9]:

$$F_{\mathrm{B}\mathrm{d}\mathrm{B}(\Pi)} = \left(\frac{z}{z+b/2}\right)^2 F_{\mathrm{B}\mathrm{d}\mathrm{B}},$$

где  $F_{\text{BgB}}$  — сила Ван-дер-Ваальса для основания рабочего органа с абсолютно гладкой поверхностью. При z = 0,4 нм сила Ван-дер-Ваальса в случае абсолютно гладкой поверхности будет приблизительно в 16 000 раз больше по сравнению со случаем, когда шероховатость поверхности b = 0,1 мкм. Для достижения максимальной гладкости поверхности рабочего органа и соответственно наибольших сил Вандер-Ваальса в захватном устройстве предлагается использование наноструктурных металлических материалов (Ni, Cu и др.) с очень малым размером зерна (0,1 мкм и менее) [4], что позволит не только значительно снизить шероховатость, увеличить на несколько порядков силы Ван-дер-Ваальса по сравнению с традиционными материалами, но и обеспечит более предсказуемый характер изменения эффективной силы удержания.

В соответствии с тем, что в микромире продолжают действовать механика и законы Ньютона, рассмотрим захват сферического микрообъекта в динамике. На рис. 3 показаны характерные контактные расстояния  $D_1$  и  $D_2$  между поверхностями взаимодействующих объектов. В качестве основных возмущающих факторов внешней среды, которые могут создавать проблемы при работе захватного устройства, рассматриваются капиллярные и электростатические силы. Предположим также, что продолжительность операции захвата достаточно мала, а взаимодействующие объекты являются абсолютно упругими. Эти условия позволяют пренебречь явлениями микроскопических деформаций и связанными с этим силами сцепления (*pull-off force*) в местах контакта.

Уравнения равновесия системы захватное устройство—микросфера—подложка могут быть записаны в следующей форме:

$$m_{3}\ddot{Y}_{3} = F_{M3}^{B_{A}B}(D_{2})\cos\varphi + F_{M3}^{Ka\Pi}(D_{2})\cos\varphi + F_{M3}^{\Theta\Pi}(D_{2})\cos\varphi + F_{M3}^{\Theta\Pi}(D_{2})\cos\varphi - F_{BHEIII} - m_{3}g;$$

$$m_{\rm M}\ddot{D}_{1} = F_{\rm M3}^{\rm B_{\rm A}B}(D_{2})\cos\varphi + F_{\rm M3}^{\rm Ka\Pi}(D_{2})\cos\varphi + F_{\rm M3}^{\rm Ka\Pi}(D_{2})\cos\varphi + F_{\rm M3}^{\rm Ka\Pi}(D_{2})\cos\varphi + F_{\rm M0}^{\rm Ka\Pi}(D_{2})\cos\varphi + F_{\rm M0}^{\rm Ka\Pi}(D_{1})\cos\varphi + F_{\rm M0}^{\rm H}(D_{1})\cos\varphi;$$
$$Y_{3} = D_{1} + R_{\rm M} + (R_{\rm M} + D_{2})\cos(\varphi);$$
$$\ddot{Y}_{3} = \ddot{D}_{1} + \ddot{D}_{2}\cos(\varphi), \qquad (2)$$

где  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $Y_3$  — расстояния между подложкой и микросферой, микросферой и рабочей поверхностью захватного устройства, рабочей поверхностью захватного устройства и подложкой соответственно;  $\varphi$  угол между нормалью к рабочей поверхности захватного устройства и вертикальной осью;  $\ddot{Y}_3$  — ускорение движения захватного устройства;  $\dot{Y}_3 = \dot{D}_1$  +  $+ \dot{D}_2 \cos(\varphi)$ ;  $F_{\text{внеш}}$  — прикладываемое внешнее усилие к захватному устройству;  $F_{3\varphi\varphi}$  — эффективная сила удержания микрообъекта;  $F_{ij}^{\text{BAB}}$ ,  $F_{ij}^{\text{кап}}$  и  $F_{ij}^{3\pi}$  силы Ван-дер-Ваальса, капиллярные и электростатические; m — масса; R — радиус микросферы; индексами i, j обозначены объекты среды, взаимодействие которых приводит к адгезии: м — микросфера, 3 — захватное устройство, п — подложка.

При описании процессов было предложено учитывать капиллярные силы, причинами которых является давление Лапласа, проявляющееся в менисках взаимодействующих поверхностей. Это давление зависит от поверхностного натяжения  $\gamma_l$  и радиуса кривизны мениска, которое определяется в соответствии с относительным давлением парообразования. В общем случае капиллярное усилие между сферой радиусом R и подложкой при образовании между ними мениска с радиусом кривизны  $r_m$  может быть записано в следующей форме [10]:

 $F^{\mathrm{Ka\Pi}} = 4\pi R \gamma_l \cos\theta / (1 + D/d),$ 

где  $\theta$  — контактный угол, определяющий соотношение натяжений на границах раздела фаз жидкость воздух, поверхность—воздух и жидкость—поверхность; d — параметр, характеризующий погружение сферы в жидкость; D — контактное расстояние между поверхностями. Приняв для упрощения, что  $\theta = 0^{\circ}$  и  $d = 2r_m$ , можно записать капиллярные усилия между взаимодействующими объектами:

$$F_{\rm M3}^{\rm Ka\Pi} = \frac{4\pi\gamma_l R_{\rm M} d}{d+D_1}, \quad F_{\rm M\Pi}^{\rm Ka\Pi} = \frac{4\pi\gamma_l R_{\rm M} d}{d+D_2}$$

Тогда условие, обеспечивающее возможность работы захватного устройства, когда эффективная сила удержания микрообъектов обусловлена капиллярными явлениями, может быть записано в следующей форме:

$$F_{M3}^{Ka\Pi} > F_{M\Pi}^{Ka\Pi}$$
 при  $D_{M3} = D_{M\Pi} = D_0.$ 

Электростатические силы будут также оказывать достаточно большие возмущения. Примем, что под действием явлений трибоэлектрификации наводятся заряды  $Q_1$  между микросферой и основанием и  $Q_2$  между микросферой и захватным устройством. Пусть суммарный заряд Q микросферы составляет  $Q_1 + Q_2$ . В динамике силы Кулона будут иметь дискретный характер и проявляться только в тех случаях, когда расстояние между поверхностями взаимодействующих объектов составит больше, чем величина  $D_s$  — минимальное расстояние, на котором еще не происходит нейтрализация противоположных зарядов.

Таким образом, силы Кулона могут быть записаны в следующей форме:

$$\begin{split} F_{\rm M3}^{\scriptscriptstyle \Im\Pi} &= 0 \quad \text{при } D_1 < D_{\rm S}; \\ F_{\rm M3}^{\scriptscriptstyle \Im\Pi} &= Q Q_2 / (4 \pi \epsilon \epsilon_0 D_1^2) \, \text{при } D_1 \geqslant D_{\rm S}; \\ F_{\rm M\Pi}^{\scriptscriptstyle \Im\Pi} &= 0 \, \text{при } D_2 < D_{\rm S}; \\ F_{\rm M\Pi}^{\scriptscriptstyle \Im\Pi} &= Q Q_1 / (4 \pi \epsilon \epsilon_0 D_2^2) \, \text{при } D_2 \geqslant D_{\rm S}. \end{split}$$

На рис. 4 представлены результаты моделирования уравнений (2). Кривые  $D_1$  и  $D_2$  выражают изменение во времени контактных расстояний между поверхностями захватного устройства и микрообъекта. Согласно результатам моделирования, при размерах зерна наноструктурного материала на основе никеля



Рис. 4. Параметры  $D_1$  и  $D_2$  в зависимости от размера зерна наноструктурного материала: a - 0,01 мкм;  $\delta - 0,15$  мкм

порядка 0,01 мкм операция захвата микросферы завершается успешно (рис. 4, а). Как и следовало ожидать, минимальный размер зерна, при котором наблюдается аналогичный исход операции, в ходе моделирования не был выявлен.

Эксперименты также показали, что динамика изменения параметра  $D_1$  с уменьшением размера зерна носит более "плавный" характер, что обусловлено более предсказуемым характером изменения эффективной силы. Для выбранных условий моделирования при размерах зерна 0,09 мкм и более операция захвата завершалась неудачно (рис. 4, б). Аналогичные эксперименты были проведены также для модели операции выпускания микрообъекта, которые в целом повторили результаты моделирования по завершению исходов операции в обозначенных диапазонах изменения размера зерна.

#### Заключение

Следует отметить, что захватное устройство может быть использовано особенно эффективно при работе с микрообъектами, которые полностью или частично (поверхность) изготавливаются из наноструктурных материалов. При этом значения сил Ван-дер-Ваальса позволят надежно удерживать микрообъект и эффективно завершать операции и при больших размерах зерна.

В настоящее время проводится выбор оптимального технологического процесса изготовления рабочей поверхности захватного устройства: наиболее предпочтительными являются либо прессование (прокатка) двух фольгированных нанометаллов, либо получение необходимой структуры методом ИПД.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 06-08-00635-а, программы № 15 фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН, а также гранта "Кандидаты наук РАН" Фонда содействия отечественной науке.

#### Список литературы

1. Даринцев О. В., Мигранов А. Б. Манипуляционные микроробототехнические системы и проблемы производст-ва гибридных МЭМС // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 2. C. 38-44.

Даринцев О. В., Мигранов А. Б. Сборка гибридных МЭМС на основе трехмерной реконструкции состояния технологической среды // Нано- и микросистемная техни-Ka. 2006. № 12. C. 36–40.
3. Ehrfreld W. et al. Fabrication of microstructures using the

LIGA process // In Proc. IEEE Micro Robots and Teleoperators Workshop. 1987.

4. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000.

5. Кулясова О. Б., Исламгалиев Р. К., Рааб Г. И. Влияние режимов интенсивной пластической деформации на структуру и механические свойства алюминиевого сплава АМ60 // Металлы. 2004. № 1. С. 104—109. 6. Красильников Н. А., Рааб Г. И., Павленко Д. В.

Влияние интенсивной деформации на формирование ульт-рамелкозернистых структур в никеле // Проблемы нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН. 2002. C. 564-572.

2002. С. 564—572.
7. Krasilnikov N. A., Pakiela Z., Lojkowski W., Valiev R. Z. Excellent mechanical properties of nickel obtained high pressure technique // Sol. St. Phen. 2005. V. 101—102. P. 49—54.
8. Ландау Л. Д. Квантовая механика: Нерелятивистская теория. М: Наука. 1989. 767 с.
9. Arai F., Andou D., Fukuda T., Nonoda Y., Oota T. Micro manipulation based on micro physics stratogy based on attracting.

manipulation based on micro physics-strategy based on attractive force reduction and stress measurement // IEEE/RSJ Conf. on Intell. Robots and Systems IROS '95, Pittsburgh. USA. 1995. Vol. 2. P. 236-241.

10. Зимон А. Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977. 274 c

#### УДК 537.33; 537.311

С. Ш. Рехвиашвили, канд. физ.-мат. наук, Д. С. Гаев, канд. хим. наук, Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик, E-mail: rsergo@mail.ru

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Предложена новая теоретическая модель фотолюминесценции полупроводниковых квантовых точек. Сечение рассеяния фотонов рассчитывается с учетом межуровневых переходов в рамках теории возмущений. Плотность электромагнитных мод вычисляется с использованием понятия фрактальной размерности, которая учитывает степень заполнения к-пространства. В данной модели найдены интенсивность фотолюминесценции и вероятность испускания фотонов для полупроводниковых квантовых точек. Продемонстрировано хорошее согласие модели с некоторыми экспериментальными результатами.

#### Введение

Наноструктурированные материалы, в частности структуры с полупроводниковыми квантовыми точками (КТ), представляют огромный интерес с позиции нелинейной оптики. Возможность эффективного управления спектральными свойствами излучения таких структур путем выбора подходящих материалов и направленного формирования КТ с заданными характеристическими размерами делает их перспективными для создания лазеров [1-3]. Переход от крупнозернистых полупроводниковых материалов к нанокристаллическим сопровождается увеличением ширины запрещенной зоны, что сказывается на электрических и оптических свойствах. В известной мере это связано с увеличением межатомного расстояния в наночастицах и, как следствие, с уменьшением обменного интеграла, зависящего от степени перекрытия волновых функций электронов взаимодействующих атомов. Уменьшение размеров кристаллитов приводит к смещению спектров фотолюминесценции в коротковолновую область как для изолированных наночастиц, так и для коллоидных растворов и наночастиц в твердой матрице. Считается, что полоса поглощения смещается в область больших частот обратно пропорционально радиусу частиц [4, 5]. Данное явление получило название *голубого смещения*.

Несмотря на большое число публикаций, посвященных изучению люминесценции твердотельных структур с КТ, сложившуюся в теории ситуацию, к сожалению, нельзя признать полностью приемлемой. Это обусловлено тем, что при вычислении интенсивности люминесценции для КТ необходимо учитывать вместе такие факторы, как температура, поляризационное взаимодействие, изменение диэлектрических свойств с частотой падающей электромагнитной волны в области поглощения, разброс по размерам, влияние матрицы, вклад электроннодырочной и фононной подсистем и др. Совершенно ясно, что детальный взаимосвязанный расчет здесь принципиально невозможен. В качестве справки отметим, что значительное число вопросов оптики наноструктур рассмотрено в монографии [6].

Среди теоретических работ последнего времени можно выделить [7, 8]. В работе [7] численно решалось одночастичное уравнение Шредингера с учетом кулоновского, обменного и корреляционного вкладов, а в работе [8] использовался метод вторичного квантования с гамильтонианом, содержащим электронный и фотонный вклады. Практическое применение этих и других подобных моделей сопряжено с большими трудностями. В частности, модель [7] базируется на сложном численном эксперименте и не устанавливает в явном виде связей между физическими параметрами квантовой системы. В работе [8] получено аналитическое выражение для интенсивности люминесценции (формула (47)). Данное выражение содержит ряд неизвестных величин, что делает численные расчеты весьма проблематичными.

Имеется одно очень важное положительное обстоятельство, которое, по нашему мнению, позволяет провести вполне корректные физические оценки. Согласно общим принципам [9], совместное действие различных физических факторов должно приводить к синергетической самоорганизации, которая рассматривается как самостоятельное и неотъемлемое свойство диссипативной системы. При этом в теории эффективными оказываются феноменологические подходы. В настоящей работе анонсируется модель, которая одновременно учитывает резонансный характер поглощения КТ и наличие недоступных для фотонов состояний в k-пространстве, появляющихся вследствие размерного эффекта. Основными параметрами модели, которые могут быть определены экспериментально, является размер квантовой точки и размерность подобия, определяющая число электромагнитных мод.

#### Сечение рассеяния

Многочисленные эксперименты показывают, что характерные особенности люминесценции КТ проявляются на длинах волн, в сотни раз превышающих их размеры. Падающее на полупроводниковую КТ излучение индуцирует переходы электронов между энергетическими уровнями. Для их учета воспользуемся квантовой теорией возмущений, согласно которой отнесенная к объему и единице времени вероятность перехода электрона между валентной зоной и зоной проводимости дается "золотым правилом" Ферми

$$w(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar L^3} \sum_{\boldsymbol{p}} M_{\boldsymbol{p}}^2 \delta(E_c(\boldsymbol{p}) - E_v(\boldsymbol{p}) - \hbar\omega), \qquad (1)$$

где **р** — вектор импульса;  $\hbar$  — постоянная Планка; L — линейный размер КТ;  $\omega$  — частота;  $M_p$  — матричный элемент перехода;  $E_{c,v}(p)$  — уровни энергий;  $\delta(x)$  — дельта-функция Дирака. С учетом выражения для матричного элемента, вычисленного через одноэлектронный гамильтониан [10], получается следующая формула для мнимой части поляризуемости, которая характеризует спектр оптического поглощения:

$$\alpha(\omega) = \frac{q^2}{4\varepsilon_0 m_0^2 \omega^2 L^3} \sum_{\boldsymbol{p}} |P_{cv}|^2 \delta(E_c(\boldsymbol{p}) - E_v(\boldsymbol{p}) - \hbar\omega), \quad (2)$$

где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума; *q* и  $m_0$  — заряд и масса свободного электрона;  $|P_{cv}|^2$  определяет вероятность перехода. Отметим, что интенсивность излучения отдельных малых частиц фрактальных агрегатов рассчитывалась в работе [11]. Поляризуемость частиц вычислялась по формуле Клаузиуса—Моссоти, а ее частотная зависимость не принималась во внимание. В нашем случае формула (2) учитывает частотную зависимость поляризуемости, когда поглощение фотонов происходит за счет переходов электронов между зонами. С помощью (2) находится сечение рассеяния фотонов, определяемое как отношение средней диссипируемой в КТ энергии к плотности падающего потока энергии,

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi q^2}{c\varepsilon_0 m_0^2 \omega} \sum_{\boldsymbol{p}} |P_{cv}|^2 \delta(E_c(\boldsymbol{p}) - E_v(\boldsymbol{p}) - \hbar\omega), \quad (3)$$

где c — скорость света. Формула (3) описывает идеализированный случай, так как не учитывает ширину линии поглощения. Главное достоинство этой формулы состоит в том, что с ее помощью удается получить в аналитическом виде выражение для результирующей интенсивности фотолюминесценции КТ. Отметим, что выражение для сечения фотопоглощения металлических квантовых нитей, сходное по структуре с (3), было получено в модели желе [12].

Дальнейший анализ будем проводить в предположении о прямых переходах между зонами и простом параболическом законе дисперсии. В этом случае в (3) суммирование по δ-функциям необходимо заменить на интегрирование по импульсам и углам. Поскольку при оптических переходах спин электронов не меняется, то после интегрирования (3), с учетом выражения для плотности дважды вырожденных состояний, находим

$$\sigma(\omega) = \frac{q^2 |P_{cv}|^2 L^3}{3\pi c \varepsilon_0 m_0^2 \hbar^3} \frac{(2m_r^3 (\hbar \omega - E_g))^{1/2}}{\omega};$$
$$m_r = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p},$$
(4)

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны;  $m_r$  — приведенная эффективная масса электрона и дырки;  $m_n$ ,  $_p$  — эффективные массы электрона и дырки.

#### Концентрация мод

Как и для вакуума, при подсчете числа электромагнитных мод в оптически однородном веществе больших размеров считается, что электромагнитные волны (фотоны) плотно заполняют весь выбранный объем в к-пространстве. Логично предположить, что для произвольных сред это положение не имеет места. Так как число мод равно числу степеней свободы колебаний, которыми представляется излучение, то в оптически неоднородной среде или при значительном уменьшении объема не все состояния в k-пространстве могут быть доступны. В нашем случае оптически неоднородная среда — ансамбль квантовых точек — заполняется фотонным газом, а степень заполнения характеризуется размерностью подобия (фрактальной размерностью), которая выступает в роли своеобразного показателя степени когерентности. Число фотонов с различными длинами волн, наполняющих отдельную КТ, определяется выражением

$$z = \frac{C}{\lambda^D} = B\omega^D, \tag{5}$$

где *C* и *B* — некоторые постоянные, зависящие от физических свойств образца;  $\lambda$  — длина волн; *D* фрактальная размерность. Учитывая, что электромагнитная волна обладает двумя возможными поляризациями, из (5) находим спектральную плотность мод

$$g(\omega) = \frac{dz}{d\omega} = \frac{4}{\Gamma(D/2)} \left(\frac{L}{2c\sqrt{\pi}}\right)^D \omega^{D-1}, \qquad (6)$$

где  $\Gamma(x)$  — гамма-функция Эйлера. Выражения, аналогичные (5) и (6), были получены ранее в [13] для газа фононов в нанокристаллическом твердом теле. Принимая во внимание распределение фотонов по энергиям, для спектральной плотности энергии, приходящейся на объем и единичный интервал телесных углов  $4\pi$ , можно записать

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar}{\pi\Gamma(D/2)L^{3-D}} \left(\frac{1}{2c\sqrt{\pi}}\right)^D \frac{\omega^D}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}, (7)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Функция (7) имеет максимум, зависящий от размерности D. Его положение определяется следующей формулой:

$$\omega_m = \frac{k_B T}{\hbar} y(D), \tag{8}$$

где y(D) — универсальная функция, являющаяся решением трансцендентного уравнения

$$(D-y)\exp(y)=D.$$

Функция y(D) представлена графически на рис. 1. Методом наименьших квадратов нами найдено, что



Рис. 1. Функция, определяющая размерный эффект закона смещения Вина

эта функция при D > 1,1 с погрешностью не хуже 0,5 % аппроксимируется формулой

$$y(D) = 3,824\sqrt{D} - 3,812$$

Формула (8) обобщает закон смещения Вина и указывает на одно замечательное явление — красное смещение максимума черного излучения при уменьшении размерности *D*.

В качестве примера из (7) рассчитаем интенсивность черного излучения. Если тело является абсолютно черным, то, как хорошо известно, все падающее на него излучение поглощается, а приходящаяся на единицу площади интенсивность излучения в телесном угле  $d\Omega$  и частотном интервале  $d\omega$  определяется выражением

$$dJ = c\rho(\omega)\cos(\theta)d\Omega d\omega.$$
(9)

Если считать, что  $\rho(\omega)$  не зависит от телесного угла, то после интегрирования (9) по переменным  $\Omega$  и  $\omega$  получим

$$J = \frac{\hbar c \Gamma(D+1) \zeta(D+1)}{\Gamma(D/2) L^{3-D}} \left(\frac{1}{2c \sqrt{\pi}}\right)^D \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^{D+1}, \quad (10)$$

где  $\zeta(x)$  — дзета-функция Римана. Формула (10) выражает известный закон Стефана—Больцмана с учетом размерной зависимости для теплового излучения электромагнитных волн. Как можно видеть, с уменьшением размера *L* интенсивность черного излучения, приходящаяся на единицу площади, увеличивается по степенному закону:  $J \propto 1/L^3$  — D. Это в точности согласуется с расчетом, проведенным более простым способом в [11]. Из (10) для размерностей 3, 2 и 1 имеем

$$J = \frac{\pi^2 k_B^4}{60c^2 \hbar^3} T^4; J = \frac{\zeta(3)k_B^3}{2\pi c \hbar^2 L} T^3; J = \frac{\pi^2 k_B^2}{12\hbar L^2} T^2.$$
(11)

Из (11) следует, что при D < 3 интенсивность черного излучения, приходящаяся на единицу площади, зависит от размеров образца. Эта зависимость

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 –

крайне резкая. Например, из третьей формулы (11) следует, что одномерному потоку фотонов мощностью 1 Вт соответствует температура  $8,2 \cdot 10^5$  К. В трехмерном случае этой же температуре соответствует гигантская удельная интенсивность излучения порядка  $10^{16}$  Вт/м<sup>2</sup>.

#### Интенсивность фотолюминесценции

Методика возбуждения фотолюминесценции заключается в сканировании по частоте возбуждающего света и регистрации эмиссии в узком спектральном диапазоне. Иной способ измерения состоит в возбуждении образца фотонами с разными частотами и регистрации спектра фотолюминесценции. Эти методы позволяют исследовать размерные эффекты в твердотельных наноструктурах, что чрезвычайно важно для практических целей. Приведенные выше соотношения позволяют найти интенсивность фотолюминесценции. С учетом выражения (9) и закона Кирхгофа, связывающего процессы испускания и поглощения электромагнитных волн, для интенсивности фотолюминесценции можно записать

$$dI = \sigma(\omega)dJ = 4\pi c\rho(\omega)\sigma(\omega)d\omega.$$
(12)

Подставляя (4) в (12) и выполняя интегрирование, находим

$$I = \frac{4q^2 |P_{cv}|^2 (2m_r^3 k_B T)^{1/2}}{3\pi\varepsilon_0 m_0^2 \hbar^2 \Gamma(D/2)} \left(\frac{k_B T L}{2c\hbar\sqrt{\pi}}\right)^D f\left(\frac{E_g}{k_B T}, D\right); (13)$$
$$f(x, D) = \int_0^\infty \frac{\xi^{1/2} (\xi + x)^{D-1}}{\exp(\xi + x) - 1} d\xi.$$

Несобственный интеграл в (13), характеризующий зависимость интенсивности от ширины запрещенной зоны, не выражается через элементарные функции. Его значения, найденные с помощью численного интегрирования, приведены на рис. 2. В целом, расчеты показывают, что значения, получаемые с помощью формулы (13), при варьировании



параметров сопоставимы со значениями, рассчитываемыми по формуле (10) для теплового излучения. Формула (13) определяет размерный эффект для поля фотонов, излучаемых КТ. Если выполняется условие  $L < 2\sqrt{\pi} c\hbar/(k_BT)$ , то при уменьшении размерности *D* интенсивность фотолюминесценции будет увеличиваться. Это условие, в сущности, представляет собой известное условие нарушения классичности:  $\hbar \omega > k_BT$ , где  $\omega \propto c/L$ . На практике его нужно соблюдать при выборе размера КТ.

Выражение (13) дает интегральную интенсивность излучения без учета уширения пика фотолюминесценции. Уширение можно предусмотреть, если в (3) ввести ширину линии поглощения, связанную с релаксационными процессами. В этом случае вместо  $\delta$ -функции появится дисперсионная функция лоренцевского типа, которая не позволит проинтегрировать (3) в явном виде. Уширение, кроме того, происходит из-за дисперсии размеров КТ [14], что учитывается путем дополнительного усреднения по функции статистического распределения. Обширная область спектра слева от пика фотолюминесценции соответствует виновской асимптотике:

$$dI/d\omega \propto \exp(-\hbar\omega/k_BT).$$

Чтобы эта область не привносила искажений, измерения фотолюминесценции нужно проводить в области низких температур. Температурная зависимость в (13), относящаяся к чисто тепловому излучению, соответствует таковой для массивного полупроводника (см. [10, с. 312]) и, естественно, не описывает реальную экспериментальную зависимость. Это означает, что за уменьшение интенсивности фотолюминесценции с ростом температуры ответственны изменения сил осциллятора и эффективных масс.

Из проведенных расчетов следует, что изменение размерности *D* существенно влияет на интенсивность излучения, но никак не влияет на положение пика фотолюминесценции. Положение пика на оси частот определяется шириной запрещенной зоны, которая, в свою очередь, зависит от радиуса КТ. Как правило, КТ имеют больший период решетки по сравнению с макрокристаллом, вследствие чего в матрице они испытывают сжатие. Из-за внутреннего давления сжатие вызывает увеличение ширины запрещенной зоны [15]. Проанализируем эту зависимость подробно для КТ в форме куба. Разложим функцию ширины запрещенной зоны в ряд по степеням давления, ограничиваясь линейным членом

$$E_{\rm g} = E_{\rm g0} + \left(\frac{dE_g}{dp}\right)p,\tag{14}$$

где p — давление;  $E_{g0}$  — ширина запрещенной зоны при p = 0. Числовые значения коэффициента  $dE_g/dp$ для различных полупроводников можно отыскать в справочной литературе. Выражение для поверхностного натяжения находится из условия, что внутреннее давление в КТ уравновешивается силами поверхностного натяжения:

$$pdV = \gamma dA, \tag{15}$$

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 –

где  $\gamma$ , V и A — поверхностное натяжение, объем и площадь всей поверхности КТ. Объем и площадь поверхности КТ равны  $L^3$  и  $6L^2$ , поэтому из (15) имеем

$$p = \frac{4\gamma}{L}.$$
 (16)

Таким образом, для изменения ширины запрещенной зоны получаем

$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} = \frac{4\gamma}{L} \left(\frac{dE_g}{dp}\right). \tag{17}$$

Выражение (17) можно считать справедливым для не слишком малых частиц (L > 0.1 нм). Зависимость (17) хорошо подтверждается экспериментами по исследованию голубого смещения. Это проиллюстрировано на рис. 3. Экспериментальные данные по оптическому поглощению КТ были взяты из [5, 16]. Коэффициенты корреляции для приведенных зависимостей (1) и (2) составляют соответственно 0,97 и 0,99. Поскольку спектры поглощения и фотолюминесценции КТ взаимосвязаны, то приведенные зависимости свидетельствуют в пользу рассмотренной модели. Наклон прямых на рис. 3, как это следует из (17), определяется поверхностным натяжением. Так, например, если для CdSe коэффициент  $dE_g/dp$  принять равным 50 мэВ/ГПа [10], то для поверхностного натяжения получим значение 1,8 Дж/м<sup>2</sup>, которое является типичным для твердых материалов с ковалентным типом связи [17].

В соответствии с (17) смещение пика фотолюминесценции в длинноволновую область, часто наблюдаемое после отжига структур [14, 18], естественным образом объясняется увеличением радиуса КТ. Положение пика фотолюминесценции зависит также от природы и состава вещества КТ и может меняться в области сравнительно невысоких температур [19, 20]. Это говорит о концентрационной и температурной зависимости ширины запрещенной зоны. Увеличение размеров КТ возможно за счет их объединения,





что, следуя высказанным соображениям, должно приводить к смещению пика фотолюминесценции в область меньших энергий. Это отчетливо наблюдается на эксперименте [20]. Кроме голубого смещения в наносистемах может наблюдаться и красное смещение [5]. В нашей модели это связывается с возможным изменением знака производной  $dE_g/dp$ . Наконец отметим, что (17) не хуже согласуется с экспериментальными данными, приведенными в [5], чем указанная в этой работе зависимость  $\Delta E_g \propto L^{-2}$ , соответствующая энергии размерного квантования для потенциальной ямы. Однако с физической точки зрения представление полупроводниковой квантовой точки в виде идеальной потенциальной ямы не совсем адекватно.

Пользуясь эйнштейновским представлением о вынужденном и спонтанном излучении и формулой (7), несложно получить выражение для вероятности испускания фотона:

$$w(\omega) = \frac{4\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)L^{3-D}} \left(\frac{n\omega}{2\pi c}\right)^{D-1} \frac{a(\omega)}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}, (18)$$

где  $a(\omega)$  — коэффициент оптического поглощения KT; n — показатель преломления.

Выражение (18) подразумевает выполнение принципа детального равновесия между спонтанным и вынужденным излучением и, вообще говоря, справедливо для любых переходов между состояниями системы, находящейся в тепловом равновесии. Оно, как и (13), не учитывает перепоглощение излучаемых фотонов во время их распространения внутри образца. При D = 3 из (18) получается известное из оптики полупроводников выражение для вероятности излучения фотона [10].

#### Заключение

В заключение отметим следующее. Предложенная в настоящей статье теоретическая модель в удовлетворительном приближении описывает оптические свойства получаемых структур с полупроводниковыми КТ. По всей видимости, ее концепция мооказаться подходящей и для объемных жет фотонных кристаллов. Принципиальная новизна физического подхода заключается в применении дробно-размерного квантования к фотонам. В сочетании с технологическими методами [21], которые позволяют получать ансамбли КТ с заданными размерами, предложенная модель может быть использована для прогнозирования функциональных параметров твердотельных структур. Следующим этапом развития представленной модели является определение феноменологического параметра D и более детальный расчет сечения рассеяния фотонов на полупроводниковых и металлических КТ.

#### Список литературы

1. Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Шукин В. А. и др. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // ФТП. 1998. Т. 32. № 4. С. 385.

2. Ledentsov N. N. Quantum dot lasers: the birth and future trends //  $\Phi$ TII. 1999. T. 33. No 9. C. 1039.

3. Асрян Л. В., Сурис Р. А. Теория пороговых характеристик полупроводниковых лазеров на квантовых точках // ФТП. 2004. Т. 38. № 1. С. 3.

4. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурированные материалы. М.: Издательский центр "Академия", 2005. 152 с.

5. Суздалев И. П., Суздалев П. И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 3. С. 203. 6. Воробьев Л. Е., Ивченко Е. Л., Фирсов Д. А., Шалы-

6. Воробьев Л. Е., Ивченко Е. Л., Фирсов Д. А., Шалыгин В. А. Оптические свойства наноструктур. СПб.: Наука, 2001. 188 с.

7. **Cornet C., Schliwa A., Even J.** et al. Electronic and optical properties of InAs/InP quantum dots on InP(100) and InP(311)B substrates: Theory and experiment // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 035312.

8. Feldtmann T., Schneebeli L., Kira M., Koch S. W. Quantum theory of light emission from a semiconductor quantum dot // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 155319.

9. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.

10. Ю П., Кардона М. Основы физики полупроводников. М.: Физматлит, 2002. 560 с.

11. Смирнов Б. М. Излучательные процессы с участием фрактальных структур // УФН. 1993. Т. 163. № 7. С. 51.

12. Смогунов А. М., Куркина Л. И., Фарберович О. В. Электронная структура и поляризуемость металлических нитей // ФТТ. 2000. Т. 42. № 10. С. 1848.

13. Рехвиашвили С. Ш. К вопросу о теплоемкости нанокристаллических веществ // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 22. С. 65. 14. Василевский М. И., Де Паула А. М., Акинкина Е. И., Анда Е. В. Влияние дисперсии размеров на оптическое поглощение системы полупроводниковых квантовых точек // ФТП. 1998. Т. 32. № 11. С. 1378.

15. Константинов О. В., Котельников Е. Ю., Матвеенцев А. В., Романов А. Е. Введение феноменологического параметра релаксации напряжений, вызванных несоответствием постоянных решетки на гетерогранице // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 16. С. 40.

16. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.

17. **Красников Г. Я., Бокарев В. П.** Поверхностная энергия и огранка кристаллов элементарных полупроводников и некоторых других веществ // ДАН. 2002. Т. 382. № 2. С. 225.

18. Саченко А. В., Каганович Э. Б., Манойлов Э. Г., Свечников С. В. Кинетика экситонной фотолюминесценции в низкоразмерных структурах кремния // ФТП. 2001. Т. 35. № 12. С. 1445.

19. Жуков А. Е., Ковш А. Р., Егоров А. Ю. и др. Фото- и электролюминесценция вблизи 1,3 мкм структур с квантовыми точками на GaAs // ФТП. 1999. Т. 33. № 2. С. 180.

20. Цацульников А. Ф., Егоров А. Ю., Жуков А. Е. и др. Латеральное объединение вертикально связанных квантовых точек // ФТП. 1997. Т. 31. № 7. С. 851.

21. Гаев Д. С., Павлова Л. М., Кузнецов Г. Д., Столяров А. Г. Метод получения микро- и наноразмерных структур инконгруэнтным испарением сплавов // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2006. № 4. С. 47.

#### УДК 537.226.33

С. В. Павлов, канд. физ.-мат. наук, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА ПРОТЕКАНИЯ В КОМПОЗИТАХ МЕТОДОМ РЕНОРМ-ГРУППЫ

Методом ренорм-группы с использованием гипотезы масштабной инвариантности рассчитаны минимальные значения концентраций наполнителя η в двухкомпонентных композитах, когда экранирующие свойства матрицы исчезают и физические свойства композита начинают определяться свойствами наполнителя. Расчеты проведены для простейших двумерных и трехмерных конфигураций системы матрица — наполнитель.

Развитие нанотехнологий в настоящее время является одним из приоритетных направлений науки и техники. Следовательно, фундаментальные исследования в этой области — одна из актуальных задач современной физики.

Особый интерес представляет задача определения диэлектрической проницаемости композиционных материалов, когда известны концентрации и диэлектрические проницаемости компонентов — материала матрицы и наполнителя. Эта задача может решаться различными методами, в частности, методом ренорм-группы и теории скейлинга (масштабной инвариантности). Для применения этих методов рассмотрим модель композита как совокупность ячеек. Свободные ячейки заполнены материалом матрицы, занятые материалом наполнителя (рис. 1). Вероятность того, что ячейка занята, обозначим *р*. Ячейки будут объединяться в блоки с заданным размером *d*. Основная задача метода ренорм-группы — с помощью применения метода масштабной инвариантности привести исходную комбинацию к виду, показанному на рис. 2. Для случая, изображенного на рис. 2, *a*, компоненты расположены последовательными слоями, перпендикулярными полю; тогда диэлектрическая



Рис. 1. Возможная исходная конфигурация композита. Белые клетки — материал матрицы



Рис. 2. Конфигурации, получающиеся в результате применения теории масштабной инвариантности:

*a* — порог протекания равен нулю; *δ* — порог протекания равен единице. Поле направлено вертикально

проницаемость  $\varepsilon$  композита выражается через  $\varepsilon_1$  матрицы и  $\varepsilon_2$  наполнителя следующим образом:

$$1/\varepsilon = (1 - \eta)/\varepsilon_1 + \eta/\varepsilon_2. \tag{1}$$

Здесь и далее  $\eta \cdot 100 \%$  — концентрация наполнителя. При параллельном расположении слоев (рис. 2,  $\delta$ )

$$\varepsilon = (1 - \eta)\varepsilon_1 + \eta\varepsilon_2. \tag{2}$$

В случае (1) диэлектрическая проницаемость композита определяется диэлектрическими свойствами матрицы, в случае (2) — диэлектрическими свойствами наполнителя. Задача метода ренорм-группы заключается в нахождении критического значения концентрации  $\eta_c$ , при которой одна конфигурация сменяет другую. Величина  $\eta_c$  равна критическому значению вероятности  $p_c$ , определяемому из рекурсивного соотношения

$$p_c = R(p_c), \tag{3}$$

где функция R(p) определяется исходной конфигурацией ячеек в модели композита. Рассмотрим этот вопрос более подробно на примере модели композита в виде двумерной (b = 2) квадратной решетки.

Метод ренорм-группы будем применять по следующей схеме [1]: усреднение по всем основным переменным и точное определение параметров, соответствующих ренормируемой конфигурации. Усреднение проводится группированием  $b^d$  ячеек внутри блока размером d и заменой этой клетки единственной, изображение которой зависит от того, связывали или нет исходные ячейки эту клетку.

Следующий шаг заключается в определении параметров, характеризующих новую конфигурацию после усреднения. Допустим, что каждая клетка независима от остальных и характеризуется только значением p' — вероятностью того, что клетка занята. Поскольку преобразование ренормализации, связывающее между собой p' и p, должно отражать тот факт, что основным свойством протекания (перколяции) является связность, т. е. наличие соединяющего пути (рис. 2,  $\delta$ ); клетка считается занятой, если она содержит множество ячеек, которые "пересекают" эту клетку. Следовательно, если ячейки занимаются с вероятностью p, то клетки занимаются с вероятностью p', причем p' определяется рекурсивным соотношением

$$p' = R(p). \tag{4}$$

Функция R(p) строится следующим образом. На рис. 3 показаны семь конфигураций в виде двухмерной (b = 2) квадратной решетки. Вероятность того, что ренормированная ячейка будет занятой, будет равна сумме вероятностей всех возможных вариантов:

$$p' = R(p) = p^4 + 4p^3(1-p) + 2p^2(1-p)^2.$$
 (5)

Для нахождения нетривиальных устойчивых точек, соответствующих критическому порогу  $p_c$ , а следовательно, критическому значению относительной концентрации  $\eta_c$  наполнителя, подставим значение функции R(p) из (5) в (3), тогда

$$p_c = R(p_c) = p_c^4 + 4p_c^3(1-p_c) + 2p_c^2(1-p_c)^2.$$
 (6)



1

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 -

Уравнение (6) имеет два тривиальных решения  $p_c = 0$  и  $p_c = 1$  и нетривиальную неподвижную точку  $p_c = 0,618$ , которая и определяет относительную концентрацию  $\eta_c$  наполнителя для композита данной конфигурации.

Используя данный метод, можно рассчитать порог протекания, а следовательно, относительную концентрацию  $\eta_c$  наполнителя для композита других конфигураций. Для этого методами комбинаторики и математической статистики следует построить функцию R(p) заданной конфигурации и найти нетривиальные решения уравнения (3).

Для гексагональной двумерной структуры, соответствующей плотной упаковке шаров на плоскости, уравнение (3) имеет вид

$$p_c = R(p_c) = p_c^7 + 7p_c^6(1 - p_c) + 21p_c^5(1 - p_c)^2 + + 18p_c^4(1 - p_c)^3 + 6p_c^3(1 - p_c)^4.$$

Нетривиальное действительное решение этого уравнения  $p_c = 0,597$ .

В случае трехмерной тригональной структуры вычисление R(p) приводит к следующему уравнению:

$$p_c = R(p_c) = p_c^6 + 6p_c^5(1 - p_c) + 15p_c^4(1 - p_c)^2 + 12p_c^3(1 - p_c)^3 + 3p_c^2(1 - p_c)^4.$$

В этом случае  $p_c = 0,389$ .

Для трехмерной кубической структуры уравнение критической вероятности порога протекания

$$p_{c} = R(p_{c}) = p_{c}^{8} + 8p_{c}^{7}(1 - p_{c}) + 28p_{c}^{6}(1 - p_{c})^{2} + 56p_{c}^{5}(1 - p_{c})^{3} + 53p_{c}^{4}(1 - p)^{4} + 24p_{c}^{3}(1 - p_{c})^{5} + 4p_{c}^{2}(1 - p_{c})^{6}$$

имеет нетривиальное действительное решение  $p_c = 0,284.$ 

Структура магния и некоторых других металлов представляет собой пространственную гексагональную плотно упакованную структуру: каждый атом магния окружен 12 ближайшими атомами — шестью в том же слое, тремя в соседнем слое сверху и тремя в соседнем слое снизу.

Порог протекания для такой гексагональной структуры определяется из уравнения

$$p_{c} = R(p_{c}) = p_{c}^{10} + 10p_{c}^{9}(1 - p_{c}) + 45p_{c}^{8}(1 - p_{c})^{2} + 120p_{c}^{7}(1 - p_{c})^{3} + 203p_{c}^{6}(1 - p_{c})^{4} + 228p_{c}^{5}(1 - p_{c})^{5} + 159p_{c}^{4}(1 - p_{c})^{6} + 60p_{c}^{3}(1 - p_{c})^{7} + 9p_{c}^{2}(1 - p_{c})^{8}$$

и имеет значение  $p_c = 0,138$ .

| Тип конфигурации   | Порог перко-<br>ляции η, %           | Эксперименталь-<br>ные данные, %                                |
|--|--------------------------------------|---|
| Двумерная квадратная<br>Двумерная гексагональная<br>Трехмерная тригональная<br>Трехмерная кубическая<br>Гексагональная плотная<br>упаковка | 61,8<br>59,7<br>38,9<br>28,4<br>13,8 | 59,3 [2]<br>52 [7]<br>42 [2], 40 [5]<br>23 [4], 28 [7]<br>8 [6] |

Полученные результаты сведены в таблицу. В ней же приведены экспериментальные данные по композитам, приведенные в различных источниках.

В работе [2] показано, что перколяция наступает при превышении порога перколяции по узлам для квадратной решетки, который равен 0,593.

В работе [3] исследованы концентрационные и температурные зависимости электрической проводимости композитов  $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_X(Al_2O_3)_{100} - x$ . Определена концентрация компонентов  $X_c \approx 42$  ат. %, соответствующая порогу протекания. И хотя матрица являлась аморфной, степень аморфности едва ли достигала 100 %, следовательно, в ней могла сохраняться структура кристаллического  $Al_2O_3$  — корунда, имеющего тригональную сингонию.

По результатам измерений электропереноса в системе ПВДФ —  $YBa_2Cu_3O_7 - \delta$ , имеющей кубическую решетку, в работе [4] получено значение критической объемной доли наполнителя  $C_p = 0.23$ , что согласуется с результатами расчета методом ренорм-группы (см. таблицу).

В работе [5] найдено, что порог перколяции системы Ag—Sb—Te, структура которой — простая кубическая решетка, находится в области  $p_c = 0,4$ .

В нанокомпозиционных пленках, содержащих металлические компоненты различного типа, в том числе магний, в [5, 6] изучены электрофизические свойства. Порог перколяции в таких пленках составлял около 8 %, что удовлетворительно согласуется с расчетными данными для гексагональной плотной упаковки шаров.

При измерениях электрической перколяции в изотропных микроэмульсиях [7], структура которых изоморфна и близка к кубической, получено значение  $\eta = 0.28$ .

Порог протекания в объемной проводимости в композитах графит — эпоксидная смола, определенный в работе [8], оказался равен 52 %. Как известно [9], графит имеет слоистую гексагональную структуру. Полученные данные эксперимента удовлетворительно согласуются с расчетными данными для двумерной гексагональной структуры (см. таблицу).

В заключение следует отметить, что вычисления проводились для регулярных структур. Это может быть характерно для гомогенных композитов и далеко не всегда соответствует реальной структуре гетерогенных композитов и композитов со сложной конфигурацией наполнителя в материале матрицы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 05-02-16873-а).

#### Список литературы

1. **Гулд Х., Тобочник Я.** Компьютерное моделирование в физике. Ч. 2. М.: Мир, 1990. 400 с.

2. Ziff R. M. Spanning probability in 2D percolation // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 2670–2673.

3. Даринский Б. М., Калинин Ю. Е., Кудрин А. М. и др. Влияние термической обработки на плотность локализованных состояний в нанокомпозитах (Co<sub>45</sub>Fe<sub>45</sub>Zr<sub>10</sub>)<sub>X</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>100</sub> – X // Известия ТулГУ. Сер. Физика. 2006. Вып. 6. С. 3–11.

Известия ТулГУ. Сер. Физика. 2006. Вып. 6. С. 3–11. 4. Видади Ю. А., Сафарова Т. Г., Алиева Ф. В. и др. Изучение диамагнитного отклика в системе ПВДФ – YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7 –  $\delta$ </sub> // Azerbaijan National Transaction of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy. 2006. Т. 26. № 2. C. 185–188.

5. Рагимов С. С. Влияние дополнительных фаз на проводимость среды // Azerbaijan National Transaction of Azerba-

#### УДК 539.216

А. Т. Козаков, д-р физ.-мат. наук, С. И. Шевцова, канд. физ.-мат. наук, А. В. Никольский, канд. физ.-мат. наук, Е. М. Панченко, д-р физ.-мат. наук, Научно-исследовательский институт физики, Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

## ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМЫ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ИЗ ПОЛЯРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ С ЭЛЕКТРЕТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В рамках развития ранее предложенного авторами теоретического подхода, устанавливающего связь между особенностями спектра электронной эмиссии из сегнетоэлектриков-электретов и поведением потенциала на поверхности поляризованного образца, получены выражения для формы спектров электронной эмиссии из экстремумов с разной кривизной потенциала. Создана компьютерная программа, позволяющая моделировать и интерпретировать структуру экспериментального спектра. Показано, что развиваемый подход может быть успешно распространен для описания спектров электронной эмиссии из полярных материалов с электретными свойствами.

В ряде работ [1—8] экспериментально и теоретически исследованы свойства электронной эмиссии (ЭЭ) из заряженных диэлектрических поверхностей. Впервые электронная эмиссия была обнаружена с поверхностей поляризованных сегнетоэлектрических монокристаллов и керамик [1—3] с электретными свойствами. В силу ряда необычных свойств, отличающих ее от "обычной" фотоэмиссионной, возбуждаемой, например, мягким рентгеновским излучением, эта эмиссия была названа аномальной (АЭЭ) [1]. Много позже АЭЭ была получена с заряженных (отрицательных) поверхностей поляризованных несегнетоэлектрических материалов — электретов: моijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy. 2004. T. 24. No 2. C. 58-67.

6. **Трахтенберг Л. И., Герасимов Г. Н., Потапов В. К.** и др. Нанокомпозиционные металлполимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства // Вестник. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 325–331.

7. Захарченко Н. Л., Зуев Ю. Ф., Рыжкина И. С. и др. Динамические характеристики микроэмульсии вода-АОТ-декан в присутствии каликс [4] резорцинаренов // Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2002. Т. 1. С. 189— 192.

8. **Ramírez-García S., Alegret S., Céspedes F.,** et al. Carbon Composite Microelectrodes: Charge Percolation and Electroanalytical Performance // Anal. Chem., 2004. V. 76. P. 503–512.

9. Шаскольская М. П. Кристаллография. М.: Высшая школа. 1976. 391 с.

нокристаллов и керамик, в том числе титанатов стронция и кальция [9, 10]. Последнее делает необходимым дальнейшее развитие модели АЭЭ.

Целью настоящей работы является дальнейшее развитие теоретических основ моделирования спектров АЭЭ и их распространение на новый класс несегнетоэлектрических полярных материалов.

Спектр АЭЭ из экстремумов в распределении потенциала на поверхности поляризованного сегнетоэлектрика хорошо описывается уравнением типа свертки [7]:

$$I(\varepsilon) = \left[ j_0(\varepsilon - \varphi) n(\varphi) d\varphi, \right]$$
(1)

где  $j_0(\varepsilon)$  — спектральная плотность тока электронной эмиссии с нейтральной поверхности;  $\varphi(\rho)$  — потенциал на поверхности поляризованного образца, а функция

$$n(\varphi) = \int_{l} \frac{dl}{|\nabla(\varphi)|} \tag{2}$$

определяется электрическим полем  $E = -X_{\phi}(\rho)$  на поверхности образца. Эта функция имеет особенности в областях с малым полем на поверхности электрета и должна приводить к особенностям в форме спектра  $I(\varepsilon)$ .

Применение уравнений (1) и (2) для расчета спектров АЭЭ с отрицательных поверхностей поляризованных сегнетоэлектрических монокристаллов и керамик [3, 4, 8] показало, что на поляризованной поверхности, как правило, находятся несколько экстремумов в потенциальном распределении. Можно рассмотреть два предельных случая в распределении зарядовых структур на поверхности. Один случай можно охарактеризовать как одномерный. Физически этому приближению отвечает формирование на поверхности анизотропных полосовых структур в распределении электрического поля и поляризации; перепады потенциала вдоль одного из направлений малы, и задачу можно считать одномерной. В этом случае упрощается и выражение для функции  $n(\varphi)$ , которое принимает вид  $n(\varphi) = 1/|E(\varphi)|$ . В другом случае размеры распределения заряда и поляризации по поверхности одинаковы в двух направлениях (двумерное распределение).

В потенциале  $\varphi(x)$  достаточно ограничиться рассмотрением трех типов характеристических точек, которые могут приводить к особенностям в функции  $n(\varphi)$  и в спектре  $I(\varepsilon)$ : это экстремумы (минимум или максимум) и точки перегиба.

Вычисление формы спектра АЭЭ для экстремума любой формы возможно только при численном решении уравнения (1). В аналитическом виде интегралы (1) и (2) берутся для ограниченного числа функций, моделирующих форму потенциала в окрестности экстремума. В работе [7] в одномерном приближении были получены аналитические выражения и исследованы особенности  $I(\varepsilon)$  для низших степеней модельных функций вида:

 $\varphi(x) = \pm ax^k, a > 0$  (минимум, максимум), k = 2; (3)  $\varphi(x) = -\lambda x + bx^k, \lambda > 0, b > 0$ , (перегиб), k = 3, (4)

В настоящей работе получены аналитические решения уравнения (1) для больших значений k: т. е. 4, 6 — для минимума и максимума и 5, 7 — для перегибов. Большие степени k соответствуют большим радиусам кривизны в окрестностях экстремумов. Кроме того, было получено аналитическое решение для случая экстремума, имеющего два измерения на поверхности, т. е. уже за пределами одномерного приближения.

При решении уравнений (1), (2) для  $j_0$  так же как в работе [7] примем простую аппроксимацию вида

$$j_0 \approx \exp(\epsilon/\gamma)\theta(\epsilon),$$
 (5)

где  $\theta(\varepsilon) = 0$  (при  $\varepsilon < 0$ ) и 1 (при  $\varepsilon > 0$ ).

Выражение (5) соответствует типичной для нейтральной поверхности форме спектра, обусловленной вторично-эмиссионными процессами, в виде так называемого каскадного максимума. Переменная  $\gamma$  характеризует его ширину, для диэлектриков она обычно равна ~10 эВ. С помощью (1)—(5) получены выражения для интенсивности  $I(\varepsilon)$ :

а) для минимумов (k = 2, 4, 6)

$$I(\varepsilon) = \frac{L}{k} \left(\frac{\gamma}{a}\right)^{1/k} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\gamma}\right) \int_{0}^{\varepsilon/\gamma} \frac{e^{t}}{t^{\frac{k-1}{k}}} dt; \quad (6a)$$

б) для максимумов (*k* = 2, 4, 6)

$$I(\varepsilon) = -\left(\frac{L}{k}\right) \left(\frac{\gamma}{a}\right)^{1/k} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon}{\gamma}\right) \times \\ \times \left(\int_{0}^{(\varepsilon_{C} - \varepsilon)/\gamma} \frac{\mathbf{e}^{-t}}{t^{\frac{k-1}{k}}} dt - \int_{0}^{\varepsilon_{C}/\gamma} \frac{\mathbf{e}^{-t}}{t^{\frac{k-1}{k}}}\right); \qquad (6b)$$

в) для перегибов (*k* = 3, 5, 7)

$$I(\varepsilon) = \left(\frac{L}{k}\right) \left(\frac{\gamma}{a}\right)^{1/k} \exp\left(\frac{\varepsilon_C - \varepsilon}{\gamma}\right) \times \\ \times \left(\int_{0}^{(\varepsilon - \varepsilon_C)/\gamma} \frac{\mathbf{e}^{-t}}{t^{\frac{k-1}{k}}} dt - \int_{0}^{\varepsilon_C/\gamma} \frac{\mathbf{e}^{-t}}{t^{\frac{k-1}{k}}}\right).$$
(6c)

Разложив экспоненты в степенной ряд и подставив в (6*a*), (6*b*), 6*c*), получим аналитические выражения, удобные для расчета  $I(\varepsilon)$  в окрестности потенциальных экстремумов:

а) для минимумов (k = 2, 4, 6)

$$I(\varepsilon) = \frac{L}{k} \left(\frac{\gamma}{a}\right)^{1/k} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\gamma}\right) \sum_{n=0}^{l} \frac{1}{n!(kn+1)} \left(\frac{\varepsilon}{\gamma}\right)^{\frac{kn+1}{k}}$$
  
$$\text{для} \le \varepsilon \le \varepsilon_{C},$$

$$I(\varepsilon) = \frac{L}{k} \left(\frac{\gamma}{a}\right)^{1/k} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\gamma}\right) \sum_{\substack{n=0\\ n \neq 0}}^{l} \frac{1}{n!(kn+1)} \left(\frac{\varepsilon}{\gamma}\right)^{\frac{kn+1}{k}}$$
для  $\varepsilon > \varepsilon_C;$  (7*a*)

б) для максимумов (k = 2, 4, 6)

×

$$I(\varepsilon) = -\frac{L}{k} \left(\frac{\gamma}{a}\right)^{1/k} \exp\left(\frac{\varepsilon_C - \varepsilon}{\gamma}\right) \left(\sum_{n=0}^{l} \frac{(-1)^n}{n!(kn+1)} \times \left(\frac{\varepsilon_C - \varepsilon}{\gamma}\right)^{\frac{kn+1}{k}} - \sum_{n=0}^{l} \frac{(-1)^n}{n!(kn+1)} \left(\frac{\varepsilon_C}{\gamma}\right)^{\frac{kn+1}{k}}\right) \text{для } 0 \le \varepsilon \le \varepsilon_C;$$
$$I(\varepsilon) = -\frac{L}{k} \left(\frac{\gamma}{a}\right)^{1/k} \exp\left(\frac{\varepsilon_C - \varepsilon}{\gamma}\right) \times \left(\sum_{n=0}^{l} \frac{(-1)^n}{n!(kn+1)} \left(\frac{\varepsilon_C}{\gamma}\right)^{\frac{kn+1}{k}}\right) \text{для } \varepsilon > \varepsilon_C; \quad (7b)$$

в) для перегибов (k = 3, 5, 7)

$$I(\varepsilon) = -\frac{L}{k} \left(\frac{\gamma}{a}\right)^{1/k} \exp\left(\frac{\varepsilon_C - \varepsilon}{\gamma}\right) \times \\ \times \left(\sum_{n=0}^{l} \frac{(-1)^{n+1}}{n!(kn+1)} \left(\frac{\varepsilon_C - \varepsilon}{\gamma}\right)^{\frac{kn+1}{k}} - \right) \\ -\sum_{n=0}^{l} \frac{(-1)^{n+1}}{n!(kn+1)} \left(\frac{\varepsilon_C}{\gamma}\right)^{\frac{kn+1}{k}} = \dots \text{ для } 0 \le \varepsilon \le \varepsilon_C;$$
$$I(\varepsilon) = -\frac{L}{k} \left(\frac{\gamma}{a}\right)^{1/k} \exp\left(\frac{\varepsilon_C - \varepsilon}{\gamma}\right) \times \\ \left(\sum_{n=0}^{l} \frac{(-1)^{n+1}}{n!(kn+1)} \left(\frac{\varepsilon_C}{\gamma}\right)^{\frac{kn+1}{k}} - \right) \\ -\sum_{n=0}^{l} \frac{(-1)^{n+1}}{n!(kn+1)} \left(\frac{\varepsilon_C}{\gamma}\right)^{\frac{kn+1}{k}} = \dots \text{ для } \varepsilon \ge \varepsilon_C. \quad (7c)$$

Для случая экстремумов, имеющих два измерения,  $n(\varphi) = \text{const. B}$  этом случае интегральное выражение упрощается и его решение имеет вид:

$$I(\varepsilon) = L\left(1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\gamma}\right)\right) \text{ для } 0 \le \varepsilon \le \varepsilon_C,$$
$$I(\varepsilon) = L \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\gamma}\right) \left(\exp\left(-\frac{\varepsilon_C}{\gamma}\right) - 1\right) \text{ для } \varepsilon > \varepsilon_C.$$
(8)

— НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 —



Рис. 1. Спектры АЭЭ, рассчитанные из одиночных экстремумов в зависимости от k и  $\varepsilon_C = (\varphi_C/\gamma)$ : a -минимума, 1 - k = 2, 2 - k = 4; 3 - k = 6;  $\varepsilon_C = 2,0$ ;  $\delta$  – перегиба, 1 - k = 3; 2 - k = 5; 3 - k = 7;  $\varepsilon_C = 2,6$ ; s – максимума, 1 - k = 2; 2 - k = 4; 3 - k = 6;  $\varepsilon_C = 2,6$ ; s – минимума, k = 2;  $\partial$  – перегиба, k = 3; e – максимума, k = 2;  $1 - \varepsilon_C = 2,6$ ;  $2 - \varepsilon_C = 1,0$ ;  $3 - \varepsilon_C = 0,6$ ;  $4 - \varepsilon_C = 0,3$ 

На основе полученных выше аналитических выражений была создана компьютерная программа, позволяющая раскладывать экспериментальный спектр на элементарные составляющие, отвечающие экстремальным точкам потенциального рельефа на поверхности поляризованного образца. Для каждой составляющей (из 15 возможных) предусмотрен выбор типа и степени (k) экстремума, начальных координат, перепада потенциала в окрестности экстремума ( $\epsilon_{C}$ ), масштабирование (*L*). Для экспериментального спектра предусмотрено усреднение, сглаживание и энергетическое масштабирование (у). Программа строит суммарный теоретический спектр и осуществляет его сравнение с экспериментальным спектром. Возможность расчета  $I(\varepsilon)$  из отдельных экстремумов с варьируемым радиусом кривизны и для любых, встречающихся на практике перепадов потенциала на поверхности образца позволяет более точно, чем в работе [7], описывать экспериментальный спектр АЭЭ. Точность разложения оценивается как визуально по совпадению теоретических и экспериментальных спектров, так и количественно по разности площадей сравниваемых спектров [8].

На рис. 1, a-e приведены спектры электронной эмиссии из модельных экстремумов в распределении потенциала, рассчитанные для соответствующих степеней k, а на рис. 1, e-e показано как спектры АЭЭ зависят от перепада потенциала в окрестности экстремума, т. е. от  $\varepsilon_C$ . Как уже отмечалось,

экспериментальные кривые, соответствующие приведенным на рис. 1, в "чистом виде", т. е. отвечающие только минимуму или максимуму, практически не встречаются. Чаще всего спектры АЭЭ, как правило, имеют компоненты, отвечающие определенному набору из уже обсужденных типов экстремумов. Редкие примеры экспериментальных спектров, с преимущественным вкладом минимума (рис. 2, а) и максимума (рис. 2, б) в распределении электрического потенциала по поверхности образца, получены с поверхности сегнетоэлектрических керамик. Спектры АЭЭ со значительным вкладом двухмерного экстремума, который характерен для зарядовых структур, имеющих сравнимые размеры в двух измерениях, наблюдались только для достаточно совершенных монокристаллических поверхностей магнониобата свинца (рис. 2, в). По-видимому, с идеальной поверхности монокристалла, на которой отсутствуют линейные или полосовые структуры (границы блоков, доменов, трещины), можно было бы получить спектр АЭЭ, полностью соответствующий двухмерному экстремуму. Но тонкая структура реального спектра свидетельствует о небольшом потенциальном рельефе, происходящем от полосовых зарядовых распределений.

Как следует из формул (8), информация о типе экстремума, имеющего два измерения (максимум, минимум, перегиб) на современном уровне исследований, остается неопределенной. Как видно из рис. 2, *в* 



Рис. 2. Примеры разложения экспериментальных спектров АЭЭ, состоящих из нескольких компонент и полученных с поверхности:

*a* — сегнетоэлектрической керамики на основе материалов PbTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>; *I* — экспериментальный спектр; *2* — суммарная кривая; компоненты разложения: *3* — минимум (k = 6,  $\varepsilon_C = 0,4$ ); *4* — перегиб (k = 3,  $\varepsilon_C = 1,4$ ); *5* — перегиб (k = 3,  $\varepsilon_C = 1,0$ ); *6* — максимум (k = 2,  $\varepsilon_C = 0,6$ );

 $\delta$  — пьезоэлектрической пористой керамики на основе титаната свинца, 1 — экспериментальный спектр; 2 — компонента разложения — максимум (k = 2,  $\varepsilon_{\rm C} = 0,7$ );  $\theta$  — монокристалла магнониобата свинца, 1 — экспериментальный спектр; 2 — суммарная кривая; компоненты разложения: 3 — двухразмерный симметричный экстремум, ( $\varepsilon_{\rm C} = 4,2$ ); 4 и 5 — перегибы с одинаковым  $\varepsilon_{\rm C} = 1,6$ , но разной интенсивности; 2 — несегнетоэлектрической керамики титаната стронция, 1 — экспериментальный спектр; 2 — суммарная кривая; компоненты разложения: 3 — минимум (k = 2,  $\varepsilon_{\rm C} = 0,4$ ); 4 — перегиб (k = 3,  $\varepsilon_{\rm C} = 1,15$ ); 5 — максимум (k = 2,  $\varepsilon_{\rm C} = 0,65$ ); 6 — минимум (k = 2,  $\varepsilon_{\rm C} = 0,25$ ); 7 — минимум (k = 2,  $\varepsilon_{\rm C} = 0,15$ ); 8 — максиму (k = 6,  $\varepsilon_{\rm C} = 0,25$ )

если на исследуемой поверхности встречается такой экстремум, который пересекает линейная структура, то его наличие приводит к сглаживанию особенностей в спектре АЭЭ, происходящих от линейных (полосовых) зарядовых распределений. Возможно учет асимметрии двухмерного экстремума, которая может иметь место в реальных образцах, облегчит задачу распознавания типа этого экстремума.

Физические представления о распределении потенциала по поверхности поляризованного сегнетоэлектрического образца, вытекающие из разложения экспериментальных спектров на составляющие, рассмотрены в ряде работ [4, 5, 7, 8], а для других полярных диэлектриков, в частности керамики SrTiO<sub>3</sub> с *p*-типом проводимости межзеренных границ, — в работах [11—14]. Их детальное рассмотрение выходит за рамки настоящей работы.

Вкратце ситуация здесь выглядит следующим образом. Керамика SrTiO<sub>3</sub>, если не принимать специ-

альных мер по насыщению границ зерен кислородом, имеет р-тип проводимости на границах зерен. В этом случае на границе зерен в слое, толщиной с десяток межатомных расстояний, расположены поверхностные состояния с положительным зарядом, который экранируется от остального тела зерна областью отрицательного объемного заряда. Проецирование этих зарядовых распределений на отрицательно заряженную поверхность приводит к минимуму в распределении потенциала на поверхности в узкой межзеренной области и к максимуму с достаточно плоской вершиной в области отрицательного объемного заряла.

Переход от минимума к максимуму происходит через перегиб. Поэтому в спектре АЭЭ с отрицательной поверхности поляризованного электрета  $SrTiO_3$  по меньшей мере должны присутствовать три компоненты, соответствующие всем трем типам экстремумов от линейных структур.

Требование наличия отрицательно заряженной поверхности обусловлено техническими условиями получения АЭЭ [1]. Пример такого спектра приведен на рис. 2, г. Передний фронт спектра и вершина достаточно хорошо описываются суммой кривых, происходящих от минимума (3), перегиба (4) и максимума (5) в распределении потенциала. В высокоэнергетический край дают вклад и другие структуры (6, 7, 8). Возможно это вклад от неэквивалентных по зарядке границ зерен, можно также предположить вклад в тонкую структуру спектра заряженных линейных дефектов, расположенных на поверхности зерен. Этот вопрос требует дальнейших

исследований.

В целом, однако, видно, что усовершенствованный подход в разложении экспериментального спектра АЭЭ, первоначально предложенный для описания спектров АЭЭ с поверхностей сегнетоэлектриков, обеспечивает их адекватное описание и для спектров, полученных с поверхностей других полярных материалов, обладающих электретным эффектом. Следует отметить также, что в большинстве выполненных разложений форма спектра АЭЭ в основном обеспечивается полосовыми заряженными структурами. Это могут быть границы зерен, кристаллических блоков в кристаллах, доменных структур, линейные дефекты и т. д. В каждом отдельном случае необходимо строить модель заряженной поверхности, рассчитывать спектр АЭЭ и сравнивать его с экспериментальным.

Близость тонкой структуры теоретического и экспериментального спектров является критерием

правильности представлений о зарядовом строении и других физических характеристиках поверхности.

Приведенные примеры показывают перспективность применения спектров АЭЭ для исследования электрофизического состояния поверхностей поляризованных полярных диэлектриков (сегнетоэлектриков, электретов), а также необходимость дальнейшего развития методов обработки спектров АЭЭ и физических представлений, связанных с той или иной формой спектров АЭЭ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-02-16345 а.

#### Список литературы

1. Козаков А. Т., Колесников В. В., Сахненко В. П. и др. Аномалия возбужденной мягким рентгеновским излучением эмиссии медленных электронов из магнониобата свинца // ФТТ. 1996. Т. 38, № 8. С. 2524–2536.

2. Никольский А. В., Козаков А. Т. Спектры аномальной электронной эмиссии и поляризационные явления в монокристалле магнониобата свинца // ФТТ. 1997. Т. 39, № 8. С. 1446—1451.

3. Козаков А. Т., Колесников В. В., Никольский А. В. и др. Аномальная электронная эмиссия из монокристаллов ниобата и танталата лития // ФТТ. 1997. Т. 39, № 4. С. 679–682.

4. Kozakov A. T., Sakhnenko V. P., Novikov I. V. Electron emission from charged surfaces of ferroelectrics-electrets. Part 1. Properties of the electron emission // J. Electron Spectrosc. 2005. V. 142. P. 59–63.

5. Kozakov A. T., Sakhnenko V. P., Novikov I. V. Electron emission from charged surfaces of ferroelectrics-electrets. Part 2. Fundamentals underlying interpretation of spectra of anomalous electronic emission (AEE) // J. Electron Spectroscopy. 2005. V. 142. P. 67–74.

6. Колесников В. В., Козаков А. Т. Влияние пространственного распределения инжектированного заряда на интенсивность возбужденной рентгеновским излучением эмиссии из сегнетоэлектриков-электретов // ФТТ. 2000. Т. 42, № 11. С. 2085—2086.

 Колесников В. В., Козаков А. Т. Физические аспекты форм спектров электронной эмиссии из сегнетоэлектриков-электретов // ФТТ. 2002. Т. 44, № 1. С. 147—149.
 Козаков А. Т., Никольский А. В., Новиков И. В. Потен-

 Козаков А. Т., Никольский А. В., Новиков И. В. Потенциальный рельеф на поверхности поляризованных сегнетоэлектриков-электретов по спектрам аномальной электронной эмиссии // ФТТ. 2003. Т. 45. № 7. С. 1228—1234.
 Козаков А. Т., Никольский А. В., Еремкин В. В и др.

9. Козаков А. Т., Никольский А. В., Еремкин В. В и др. Применение эффекта аномальной электронной эмиссии (АЭЭ) для исследования поляризационных явлений в системе PbTiO<sub>3</sub>—CaTiO<sub>3</sub> // Сб. трудов Международной научной конференции "Тонкие пленки и наноструктуры. Пленки — 2005". Ч. 1, Москва, 22—26 ноября 2005 г. С. 67—71. 10. Козаков А. Т., Никольский А. В., Еремкин В. В и др.

10. Козаков А. Т., Никольский А. В., Еремкин В. В и др. Поляризационные явления в материалах с метастабильной электрической поляризацией в свете эффекта аномальной электронной эмиссии // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 12. С. 29—36.

2006. № 12. C. 29–36. 11. Hölbling T. H., Söylemezoĝlu N., Waser R. A Mathematical – Physical Model for the Charge Transport in *p*-Type SrTiO<sub>3</sub> Ceramics Under de Load: Maxwell – Wagner Relaxation // Journal of Electroceramics. 2002. V. 9. № 87. C. 100–105.

12. **Лайнс М., Гласе А.** Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.

13. Козаков А. Т., Никольский А. В., Еремкин В. В. и др. Влияние легирования железом и ниобием керамики титаната кальция на характеристики спектров аномальной электронной эмиссии // Труды Десятой международной научной конференции и школы семинара "Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники". Ч. 1. Дивноморское-Таганрог, 24—29 сентября 2006 г. С. 58.

Дивноморское-Таганрог, 24—29 сентября 2006 г. С. 58. 14. Kozakov A. T., Sakhnenko V. P., Lerer A. M. et al. Modelling of a potential relief on a surface of charged polar dielectrics // Abstract book of Eighth European conference on Applications of Polar dielectrics (ECAPD VIII). Metz (France), September 5—8, 2006. P. 260.

УДК 621.382

**А. К. Мамедов,** д-р техн. наук, Азербайджанский технический университет, г. Баку

## ЧАСТОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУР С БАРЬЕРОМ ШОТТКИ

Разработана графоаналитическая модель структур с барьером Шоттки, аппроксимирующая реальные частотные зависимости эквивалентной емкости и сопротивления параллельной схемы замещения, учитывающей сопротивление и емкость контакта и объема, в виде ломаной линии с несколькими изломами.

Вопросы, связанные с разработкой математических, графических и графоаналитических моделей структур с барьером Шоттки, являющихся неотъемлемой частью ряда элементов микроэлектроники, представляют значительный интерес для разработчиков микросистемной техники. Структуру с барьером Шоттки можно представить [1, 2] в виде последовательного соединения емкости  $C_1$  и сопротивления  $R_1$  контакта с емкостью  $C_2$  и сопротивлением  $R_2$  объема (см. вставку на рис. 1). Чтобы результаты измерения емкости и сопротивления структуры с барьером Шоттки можно было сравнивать с теоретическими результатами, необходимо указанную структуру представить в виде последовательно или параллельно включенных эквивалентных емкости  $C_{3 \rm KB}$  и





– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 –

сопротивления  $R_{_{3KB}}$ . Далее, пользуясь соотношениями, связывающими  $C_{3KB}$  и  $R_{3KB}$  с  $C_1$ ,  $R_1$  и  $C_2$ ,  $R_2$ , строятся кривые частотной зависимости эквивалентной емкости и сопротивления. Такая модель представляет собой широко используемую учеными разных стран в практике исследований барьеров Шоттки классическую модель Симмонса [1, 2]. Однако построение кривых зависимости эквивалентной емкости и сопротивления от частоты по указанным соотношениям — достаточно громоздкая задача. В работе [3] представлена упрощенная графоаналитическая модель структур с барьером Шоттки, аппроксимирующая реальные кривые зависимостей эквивалентной емкости и сопротивления параллельной схемы замещения от частоты, в которой не учитывается сопротивление контакта, позволяющая упростить анализ и расчет структур с барьером Шоттки. Такая модель справедлива для структур с большим сопротивлением контакта ( $G_1 = 0$ ). Использование такой упрощенной модели в случае, когда сопротивление контакта достаточно мало и его влиянием нельзя пренебрегать, приводит к неточным результатам при анализе и расчете структур с барьером Шоттки.

Целью настоящей статьи является разработка полной графоаналитической модели, аппроксимирующей реальные кривые зависимостей эквивалентной емкости и сопротивления параллельной схемы замещения от частоты с учетом сопротивления контакта, которая позволяет повысить достоверность анализа и расчета структур с барьером Шоттки.

При анализе будем считать, что сопротивление и емкость контакта и объема структур с барьером Шоттки от частоты не зависят.

Запишем соотношения, связывающие  $C_{_{3KB}}$  и  $R_{_{3KB}}$  параллельной схемы замещения с  $C_1$ ,  $R_1$  и  $C_2$ ,  $R_2$ :

$$C_{\rm 3KB} = \frac{C_1 G_2^2 + C_2 G_1^2 + \omega^2 C_1 C_2 (C_1 + C_2)}{(G_1 + G_2)^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2}; \qquad (1)$$

$$G_{_{\mathsf{ЭKB}}} = \frac{(G_1 + G_2)G_1G_2 + \omega^2(C_1^2G_2 + C_2^2G_1)}{(G_1 + G_2)^2 + \omega^2(C_1 + C_2)^2}.$$
 (2)

Рассмотрим зависимость эквивалентной емкости от частоты. Перепишем выражение (1) в виде

$$C_{\rm 3KB}(\omega) = \frac{(C_1 G_2^2 + C_2 G_1^2)}{(G_1 + G_2)^2} \frac{[1 + (\omega/\omega_{\rm B})^2]}{1 + (\omega/\omega_{\rm H})^2}, \qquad (3)$$

где  $\omega_{\rm H}$  и  $\omega_{\rm B}$  — частоты излома, определяемые из соотношений

$$\omega_{\rm H} = (G_1 + G_2) / (C_1 + C_2); \tag{4}$$

$$\omega_{\rm B} = \sqrt{\frac{C_1 G_2^2 + C_2 G_1^2}{C_1 C_2 (C_1 + C_2)}}.$$
 (5)

Для частного случая соотношения емкостей и сопротивлений объема и контакта, когда  $C_2 \gg C_1$ ,  $R_2 > R_1$ , из выражений (4), (5) для частот излома получим

$$\omega_{\rm H} \approx (G_1 + G_2) / C_2;$$
 (6)

$$\omega_{\rm B} \approx \frac{G_1}{\sqrt{C_1 C_2}}.\tag{7}$$

В другом частном случае, когда  $C_1 \gg C_2$ ,  $R_1 > R_2$ , из тех же соотношений имеем

$$\omega_{\rm H} \approx (G_1 + G_2) / C_1;$$
 (8)

$$\omega_{\rm B} \approx \frac{G_2}{\sqrt{C_1 C_2}} \,. \tag{9}$$

Сравнение соотношений (6) и (7), (8) и (9) показывает, что  $\omega_{\rm B} > \omega_{\rm H}$ .

На низких частотах  $\omega < \omega_{\rm H}, \omega_{\rm B}$ 

$$C_{3\rm KB}(\omega) \approx \frac{C_1 G_2^2 + C_2 G_1^2}{\left(G_1 + G_2\right)^2}.$$
 (10)

На высоких частотах  $\omega/\omega_{\rm H}$ ,  $\omega/\omega_{\rm B} > 1$ . Реально при  $\omega/\omega_{\rm H}$ ,  $\omega/\omega_{\rm B} = 2\div 3$  единицей в числителе и в знаменателе выражения (3) можно пренебречь. Тогда это выражение можно представить в виде

$$C_{3KB}(\omega) \approx \frac{C_1 G_2^2 + C_2 G_1^2}{(G_1 + G_2)^2} \left(\frac{\omega_{\rm H}}{\omega_{\rm B}}\right)^2.$$
 (11)

Учитывая (4), (5), из (11) для частот  $\omega \ge \omega_{\rm B}$  получаем

$$C_{\rm 3KB}(\omega) \approx \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}.$$
 (12)

Из выражений (10) и (12) следует, что на низких  $\omega < \omega_{\rm H}$  и высоких  $\omega > \omega_{\rm B}$  частотах  $C_{\rm 3KB}$  практически не зависит от частоты.

В диапазоне частот  $\omega_{\rm H} < \omega < \omega_{\rm B}$  из (3) имеем

$$C_{3\rm KB}(\omega) \approx \frac{(C_1 G_2^2 + C_2 G_1^2)}{(G_1 + G_2)^2} \left(\frac{\omega_{\rm H}}{\omega}\right)^2.$$
 (13)

Кривая, построенная по аппроксимирующему соотношению (13) в двойном логарифмическом масштабе, представляет собой спадающую прямую линию.

Таким образом, кривая, аппроксимирующая зависимость эквивалентной емкости параллельной схемы замещения от частоты, описывается соотношениями (3)-(5), (10), (12), (13) и в координатах lg C<sub>экв</sub> - lg w представляет собой ломаную прямую линию, имеющую два излома. На рис. 1 представлены реальная (1) и аппроксимирующая (2) кривые зависимости эквивалентной емкости от частоты, построенные в координатах  $\lg C_{3KB} - \lg f$ , где  $f = \omega/2\pi$ , по полученным соотношениям для структуры с  $C_1 = 160 \text{ нФ}$ ,  $C_2 = 8,5 \text{ нФ}$ ,  $R_1 = 1,6 \cdot 10^3 \text{ Ом}$ ,  $R_2 = 1,6 \cdot 10^3 \text{ Ом}$  [1]. Видно, что аппроксимирующая кривая согласуется с реальной [1]. Погрешность аппроксимации максимальна в точках излома характеристики на частотах  $\omega_{\rm H}, \omega_{\rm B}$  и составляет 100 %, 50 % соответственно. Такое же согласование наблюдалось и с результатами работ [4, 5]. Отметим, что при указанных значениях параметров структуры аппроксимирующая кривая, соответствующая упро-
щенной параллельной схеме замещения [3], в которой не учитывается сопротивление контакта ( $G_1 = 0$ ), практически совпадает с представленной кривой 2. В общем случае влияние сопротивления контакта на кривую частотной зависимости эквивалентной емкости заключается в увеличении частоты излома  $\omega_{\rm H}$  и уменьшении значения емкости на низких частотах. Значение частоты излома  $\omega_{\rm B}$  при этом не меняется.

Рассмотрим зависимость эквивалентного сопротивления от частоты. Выражение (2) представим в виде

$$G_{_{3KB}}(\omega) = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} \frac{[1 + (\omega/\omega_1)^2]}{[1 + (\omega/\omega_2)^2]},$$
 (14)

где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — частоты излома, определяемые из соотношений

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{G_1 G_2 (G_1 + G_2)}{C_1^2 G_2 + C_2^2 G_1}};$$
(15)

$$\omega_2 = (G_1 + G_2) / (C_1 + C_2).$$
(16)

Из сравнения выражений (4) и (16) следует, что  $\omega_2 = \omega_{\rm H}$ . Сопоставительный анализ выражений (15) и (16), аналогичный проведенному для частот излома  $\omega_{\rm H}$  и  $\omega_{\rm B}$ , показывает, что  $\omega_2 > \omega_1$ .

Нетрудно показать, что на высоких частотах  $\omega/\omega_2 > 1$  выражение (14) можно представить в виде

$$G_{\rm 3KB}(\omega) = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 = \frac{C_1^2 G_2 + C_2^2 G_1}{\left(C_1 + C_2\right)^2}, \quad (17)$$

а на низких частотах  $\omega/\omega_1 < 1$  — в виде

$$G_{_{3KB}}(\omega) = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2}.$$
 (18)

В диапазоне частот  $\omega_1 < \omega < \omega_2$  из выражения (14) получим

$$G_{\rm 3KB}(\omega) = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} \left(\frac{\omega}{\omega_1}\right)^2, \qquad (19)$$

 $R_{
m ЭКВ}$ , Ом

т. е. кривая, аппроксимирующая зависимость эквивалентного сопротивления  $R_{3KB}(\omega)$  параллельной схемы замещения от частоты, описывается соотношениями (14)—(19) и в двойном логарифмическом масштабе представляет собой ломаную прямую линию, имеющую два излома. На рис. 2 представлены

 $10^{2}$ 

10

 $10^{3}$ 

 $10^{2}$ 

 $10^{1}$ 

 $10^{2}$ 

 $10^{3}$ 

 $10^{4}$ 





Рис. 3. Реальные (1) и аппроксимирующие (2, 3) кривые зависимости постоянной времени от частоты

реальная теоретическая (1) и аппроксимирующая (2) кривые зависимости эквивалентного сопротивления параллельной схемы замещения от частоты, построенные в координатах  $\lg R_{3KB}(\omega) - \lg f$  по полученным соотношениям для структуры с указанными выше параметрами. Видно, что аппроксимирующая кривая 2 согласуется с реальной [1]. Погрешность аппроксимации максимальна в точках излома характеристики и составляет 50 %. Такое же согласование наблюдалось и с результатами работ [4, 5]. Аппроксимикривая 3 соответствует упрощенной рующая параллельной схеме замещения [3]. Сравнение кривых 2 и 3 показывает, что влияние сопротивления контакта на кривую частотной характеристики эквивалентного сопротивления проявляется наличием дополнительного излома на частоте ω.

Пользуясь предложенной аппроксимацией, весьма просто построить кривую, аппроксимирующую зависимость эквивалентной постоянной времени ( $\tau_{3KB} = R_{3KB}C_{3KB}$ ) параллельной схемы замещения от частоты  $\tau_{3KB}(\omega)$ , по известным зависимостям  $C_{3KB}(\omega)$  и  $R_{3KB}(\omega)$ . Она получается простым сложением этих характеристик. На рис. 3 представлены реальная теоретическая (1) и аппроксимирующая (2) кривые зависимости постоянной времени от частоты. Видно, что она имеет вид ломаной прямой линии, имеющей два излома. Аппроксимирующая кривая 3 соответствует упрощенной параллельной схеме замещения. Сравнение кривых 2 и 3 показывает, что влияние сопротивления контакта на кривую частотной характеристики постоянной времени проявляется наличием дополнительного излома на частоте  $\omega_1$ .

#### Список литературы

1. Simmons J. G., Nadkarni G. S, Lancaster M. C. Alternating current electrical properties of highly doped insulating films // Journal of Applied Physics. 1970. V. 41. N 2. P. 538–544.

2. Simmons J. G., Wei L. S. Theory of transient emisson current in MOS devices and the direct determination of interface trap parameters // Solid State Electronics. 1974. V. 17. P. 117–124.

3. Мамедов А. К. Аппроксимации температурно-частотных характеристик контактов металл—полупроводник с барьером Шоттки // Изв. вузов. Электроника. 2007. № 1. С. 36—40.

 Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники: фотоэлектрические свойства и солнечные элементы / Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 344 с.

5. Fernandez-Canque H. L., Allison J., Thompson M. J. The capacitance of rf sputtered hydrogenated amorphous silicon, Schottky barrier diodes // Journal of Applied Physics. 1983. V. 54. N 12. P. 7025–7033.

f, Tit

# Элементы МНСТ

УДК 621.319.4 + 621.3.049.77

А. Л. Деспотули, канд. физ.-мат. наук,

А. В. Андреева, д-р физ.-мат. наук, проф.,

В. В. Аристов, чл.-корр. РАН,

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

### ВЫСОКОЕМКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ ДЛЯ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Анализ тенденций и перспектив развития наноэлектроники и связанных с ней технологий показывает зарождение гигантского рынка субвольтовых приборов, а также обострение потребности в высокоемких конденсаторах и импульсных накопителях микрометровых размеров. Огромные вложения в исследования и разработки не привели к значительному росту плотности емкости, радиационной и температурной стойкости конденсаторов традиционных типов.

В статье развивается альтернативная концепция широкого использования в будущей 0,5-вольтовой наноэлектронике импульсных пленочных суперконденсаторов на основе передовых суперионных проводников.

#### Введение

В приборах портативной электроники конденсаторы выделяются своими большими размерами. В 1965 г. в известной работе "Cramming more components onto integrated circuits" [1] проблема конденсаторов отмечена как фундаментальная для интегральной микроэлектроники. За прошедшие годы огромные вложения в исследования и разработки не привели к кардинальному росту плотности емкости, радиационной и температурной стойкости конденсаторов традиционных типов. Настоящая статья посвящена проблеме высокоемких конденсаторов микронных размеров. Она могла бы иметь заглавие: "Cramming more copacitance onto nanoelectronic circuits", адекватно отражающее возрастающую потребность субвольтовой наноэлектроники (и связанных с ней критических технологий) в конденсаторах и импульсных накопителях с высокими объемными плотностями емкости  $\rho_C$ , энергии  $\rho_E$  и мощности  $\rho_W$ .

Можно выделить два основных класса интегральных схем (ИС): высокопроизводительные, где главное — число выполняемых операций в единицу времени, и экономичные, у которых энергия, необходимая для обработки 1 бит, должна быть предельно малой. Плотность транзисторов у высокопроизводительных ИС определяется возможностью отвода теплоты, поэтому управление тепловыми потоками становится центральной проблемой [2, 3], которая стимулирует разработки экономичных приборов с ультранизким напряжением электропитания  $V_{dd}$  [4, 5]. У процессоров "INTEL" с уменьшением технологической нормы повышается частота функционирования, а напряжение питания  $V_{dd}$  уменьшается (рис. 1). Современные CMOS-нанотранзисторы работают в сверхпороговом режиме (инверсия типа проводимости в канале при пороговом напряжении  $V_{th} < V_{dd}$ ), а для пониженных  $V_{dd}$  нужны приборы с  $V_{th} \approx V_{dd}$ (режим слабой инверсии) и  $V_{th} > V_{dd}$  (конец технологий CMOS, 2020 г.).

Рис. 2 демонстрирует прогноз изменения рабочего напряжения  $V_{dd}$  и длины затвора CMOS-транзисторов (ITRS-2006). Для периода после 2011 г. базовые технологии еще не выбраны, одна из альтернатив — полевые транзисторы на основе InSb с  $V_{dd} = 0,5$  B [7], которые будут соответствовать закону Мура в период после 2015 г. Согласно прогнозу



Рис. 1. Частота f и рабочее напряжение  $V_{dd}$  для высокопроизводительных процессоров фирмы "INTEL" в зависимости от технологической нормы [6]



Рис. 2. Тенденции изменения  $V_{dd}$  и длины затвора CMOS-транзисторов [10]:



– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 -

ITRS-2006, интегральная наноэлектроника с  $V_{dd} \approx 0.5$ В появится в 2017 г. В микросистемной технике, беспроводных технологиях и малогабаритных приборах потребительской электроники остро стоит проблема снижения расхода энергии на обработку одного бита. Расчеты [8] показывают, что для СМОЅ-приборов минипотребляемой энергии достигается MVM ппи  $V_{th} > V_{dd} \le 0.3$  В. Специальный дизайн обеспечивает по-нижение  $V_{dd}$  у экономичных процессоров до 180 мВ [9].

Низковольтная наноэлектроника составит основу растушей по экспоненте глобальной информационно-вычислительной телекоммуникационной инфраструктуры. На пути к 0,5-вольтовым приборам имеются достижения:

- субвольтные логика, память и аналоговые цепи [9, 10];
- первая в мире 100 мВ интегральная СМОЅ [13];
- полевой транзистор на основе нанотрубки с высоким отношением вкл/выкл (~10<sup>6</sup>) и напряжением bios  $\approx 0.5$  B [14];
- полевой эффект на графене 2D-материале, сочетающем химическую, механическую стабильность и баллистический транспорт при 300 К [15, 16];
- молекулярные, одномерные нанопроволочные и гибридные приборы;
- 0.4 В-двухэлектродные переключатели с квантованной проводимостью [17], базирующиеся на наноионике [18], предметом которой является быстрый ионный транспорт (БИТ) на наномасштабе, и др.

Прогресс в разработке аналоговой интегральной 0,4-0,5-вольтовой электроники описан в [19-21].

В работах [22-26] предложена концепция широкого использования в будущей 0,5-вольтовой наноэлектронике, беспроводных технологиях, микросистемной и космической технике, RFID, высокотемпературной электронике, биомедицине и др. высокоемких импульсных суперконденсаторов с БИТ в двойном электрическом слое (ДЭС). Такие приборы наноионные суперконденсаторы (НСК), передовой суперионный проводник (ПСИП)/электронный проводник (ЭП) с функциональными гетеропереходами — можно формировать с использованием микроэлектронных технологий. Величины  $\rho_E$ , и  $\rho_C$  у НСК на 1-2 десятичных порядка выше, чем у конденсаторов традиционных типов (на основе тонких пленок сегнетоэлектрических керамик, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> и др.), генетический недостаток которых — это экспоненциально возрастающий ток утечки при толщинах пленки диэлектрика менее 2 нм.

Частотный диапазон функционирования НСК определяется явлением БИТ в ДЭС и имеет теоре-тический предел ~10<sup>10</sup> Гц (300 К), что соответствует частотам перескоков подвижных ионов в объеме ПСИП. Высокие  $\rho_C$  в НСК ( $V_{dd} \approx 0.5$  В) не связаны с туннельным током утечки.

Для оценки порядковой стоимости рынка НСК предлагается формула

$$B_{\rm HCK} = \sum_{j} N_{\rm HCj} A_{\rm HCj} S, \qquad (1)$$

где  $B_{\text{HCK}}$  — валовая стоимость HCK; *j* — индекс сектора рынка;  $N_{\text{HC}j}$  — число произведенных ИС;  $A_{\text{HC}j}$  —

средняя стоимость одной ИС; S — средняя доля площади ИС, занимаемая НСК. Например, в секторе RFID у дешевых чипов конденсаторы энергетического блока занимают ≈1/4 площади, поэтому в (1)  $S \approx 0.25$ . Согласно прогнозу [27], за период 2006— 2016 гг. рынок RFID вырастет в 10 раз и достигнет *N*<sub>ИС1</sub>*A*<sub>ИС1</sub> ~ 26 млрд долл.

Цель работы — осуществление стратегического маркетингового анализа в области высокоемких конденсаторов будущей субвольтовой наноэлектроники и обоснование преимуществ накопителей нового типа — наноионных суперконденсаторов, появление которых, по мнению авторов, способно вызвать кардинальные изменения на рынке передовых наноприборов.

#### Области применения субвольтовых высокоемких микроконденсаторов

В субвольтовой наноэлектронике различные типы шумов создадут серьезные проблемы. Например, с увеличением операционной частоты и уменьшением  $V_{dd}$ возрастают создающие источники шума токи і на внутренних шинах чипов. Для подавления шумов используют развязывающие конденсаторы емкостью [28]

$$C_{dc} > 10 P f^{-1} V_{dd}^{-2}$$
. (2)

Если рассеиваемая мощность P=100 Вт, f=1ГГц и  $V_{dd}=1,4$  В, то  $C_{dc}\sim0,5$  мкФ. При низких  $V_{dd}$ и вы-

соких *P* значения  $di/dt \approx PfV_{dd}^{-1}$  на нагрузках возрастают. Чтобы напряжение шумового источника, определяемого di/dt, не увеличивалось по отношению к  $V_{dd}$ , необходимо:

- увеличить площадь, занимаемую C<sub>dc</sub>, но это ведет к уменьшению производительности и функциональности ИС;
- увеличить плотность емкости  $\delta_C$  (мк $\Phi$ /см<sup>2</sup>) и  $\rho_C$

(мк $\Phi$ /см<sup>3</sup>) у  $C_{dc}$ . Для наноприборов низкочастотный шум (1/f шум), спектральная плотность которого ~ $\alpha N^{-1}f^{-1}$ , является фундаментальной проблемой (*N* — число электронных носителей в образце) [29]. В совершенных по структуре материалах, подобных эпитаксиальным слоям, значение  $\alpha$  имеет порядок  $10^{-6} - 10^{-4}$ , но в слоях с большим числом дефектов это значение намного больше. В приборах малых размеров масштабирование может увеличивать 1/f шум из-за уменьшения объема (N), а также из-за параметра  $\alpha$ (уменьшение совершенства структуры на гетерограницах). Спектральная плотность 1/f шума увеличивается на 1-2 порядка при уменьшении размеров рМОЅFET-структур с 350 до 130 нм [30] и при уменьшении ширины графеновых ленточных структур с 200 до 20 нм в [31]. Этот шум доминирует в одноэлектронных транзисторах на частотах ниже 1 кГц [32]. В нанопроводах 1/f шум имеет значительную низкочастотную компоненту [33].

Проблема 1/f шума может решаться с помощью высокоемких конденсаторов. Например, в [34] потеря когерентности в потоке кубитов из-за 1/f шума была эффективно устранена применением  $C_{dc}$  в SQUID-структуре. Комплексный шум фильтруют с помощью параллельного соединения нескольких конденсаторов, различающихся временем релаксации  $\tau$ , емкостью, индуктивностью и эквивалентным сопротивлением. Конденсаторы с большими значениями  $\tau$  и  $\rho_C$  ( $\delta_C$ ) используют также в низкочастотных фильтрах, усилителях, сейсмических детекторах, цепях питания и др.

Еще одной областью массового использования конденсаторов микрометровых размеров с высокими значениями р<sub>C</sub>, р<sub>E</sub> и р<sub>W</sub> являются миниатюрные автономные объекты критических и прорывных технологий. Совместно с субвольтовыми β-генераторами [35] и источниками, черпающими энергию из окружающей среды (свет, градиенты давления и температуры, вибрации и др.), высокоемкие накопители могут обеспечить функционирование в импульсном режиме мобильных приборов потребительской электроники, сетей беспроводных микросенсоров и микророботов, пикоспутников, RFID-чипов и др. Согласно [36], цифровая и аналоговая электроника беспроводных самоподдерживающихся сетей с узлами объемом ~1 мм<sup>3</sup>, обладающими сенсорными, вычислительными и коммуникативными функциями, будет использовать автономные источники электропитания с V<sub>dd</sub> ≤ 0,5 В. В случае включения в силовой блок узлов вольтовых литиевых гальванических элементов для понижения напряжения необходимы DC/DC преобразователи, в состав которых входят высокоемкие субвольтовые конденсаторы.

Простейшая RFID-система включает считыватель и ряд ответчиков. Пассивные (без батарей) чипы-ответчики работают на короткой дистанции. Современный RFID-чип имеет размеры  $0,3 \times 0,3 \times 0,06$  мм [37] и, так же как 0,5-вольтовый приемник [38], производится по стандартной 180 нм CMOS-технологии. RFID-чипы включают структуры, ответственные за преобразование внешнего радиочастотного сигнала в ток, заряжающий конденсатор-накопитель. Поскольку доступная площадь чипа ограничена, то  $\rho_C(\delta_C)$  должна быть большой. У RFID-чипа [37] конденсатор (на основе пленки SiO<sub>2</sub>) имеет  $S \approx 0,25$  и емкость 800 нФ ( $\delta_C \approx 0,35$  мкФ/см<sup>2</sup>).

Емкость конденсатора-накопителя RFID-чипа, сенсорного узла или автономного объекта микросистемной техники определяется формулой

$$C \approx i\Delta t (V_{\text{max}} - V_{\text{min}})^{-1}, \qquad (3)$$

где  $V_{\text{max}}$  и  $V_{\text{min}}$  — предельные значения напряжения; i — средний ток на нагрузке во время активной стадии работы;  $\Delta t$  — время передачи данных. У 0,5вольтовых RFID значение  $\Delta V = V_{\text{max}} - V_{\text{min}}$  должно быть  $\approx 0,1$  В, что сильно отличается от  $\Delta V \approx 1$  В для современных чипов. Излучаемые RFID-чипом энергия  $CV_{\text{max}}\Delta V$ и мощность  $CV_{\text{max}}\Delta V/\Delta t$  зависят от дистанции и протокола радиообмена. Если  $V_{\text{max}}$  уменьшится в 3 раза, а  $\Delta V$  — в 10 раз, то для сохранения значений  $CV_{\text{max}}\Delta V$  емкость C должна возрасти в ~30 раз, но на чипе с  $\delta_C \sim 0,35$  мк $\Phi/\text{см}^2$  нет места для размещения такой емкости. Емкость конденсатора определяет функциональные возможности чипа, но одновременно с высокой емкостью желательно иметь  $S \leq 0,1$ , однако конденсаторы традиционных типов не могут обеспечить значения  $\delta_C \sim 50 \ \mu \Phi/\text{см}^2$ . Операционные частоты конденсаторов-накопителей передатчиков должны соответствовать несущей частоте радиообмена. В стандартах RFID используются частоты 135 кГц; 13,56 МГц; 2,45 ГГц; от 860 МГц до 960 МГц и др. Таким образом, RFID-чипам с напряжением электропитания 0,5 В необходимы конденсаторы с операционной частотой от  $10^5$  до  $10^9$  Гц. Условие  $\delta_C \sim 50$  мк $\Phi/cm^2$  определяет нижнюю границу  $\delta_C$  для многих типов 0,5-вольтовых приборов.

Разрабатываемые в настоящее время самоподдерживающиеся наносистемы — ключевой элемент будущих технологий (беспроводные коммуникации, биомедицинские импланты, интегрированные автономные наноприборы) [39] — включают нанотрубки и нанопроволоки из ZnO, ZnS, GaN, SiC, SnO<sub>2</sub> и др. Преимущества использования наночастиц – низкая плотность дефектов, высокие механические свойства, возможность получения больших аспектных отношений и поверхностей с фактором шероховатости (RF) выше, чем  $10^3$  [40] (RF =  $4\pi r l L^{-2}/3$ , где r – радиус наночастицы, l – длина наночастицы, L – расстояние между центрами наночастиц). Нанопроволоки ZnO, сочетающие полупроводниковые и пьезоэлектрические свойства, были использованы при создании наногенераторов прямого преобразования механической энергии в электрическую [41]. Генерируемые в приборах на основе наночастиц токи и напряжения малы (милливольты [41], ≈0,5 В [42]), поэтому самоподдерживающиеся наносистемы должны включать субвольтовые высокоемкие импульсные накопители заряда и энергии.

#### Микроконденсаторы: современные разработки

#### Сегнетоэлектрические структуры

Энергия плоского конденсатора

$$E = CV^2/2, \tag{4}$$

где  $C = \varepsilon_0 kA/d$  (d — толщина слоя диэлектрика;  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \Phi/M$ ; k — относительная диэлектрическая проницаемость; A — площадь электрода). Максимальное значение  $V_{\text{max}}$  в (4) определяется из фор-

мулы  $V_{\text{max}} = F_{\text{max}}d$ , поэтому  $E_{\text{max}} = F_{\text{max}}^2 d^2(\varepsilon_0 kA/2d)$ , где  $F_{\text{max}}$  — напряженность электрического поля пробоя диэлектрика. Плотности  $\rho_C$  и  $\rho_E$  в приближении нулевой толщины электродов определяются выражениями

$$\rho_E = E_{\text{max}}/dA = \varepsilon_0 k F_{\text{max}}^2/2; \tag{5}$$

$$\rho_C = C/dA = \varepsilon_0 k/d^2. \tag{6}$$

Величины  $V_{dd}$ ,  $F_{max}$  и k связаны с  $\rho_C$  и  $\delta_C$ :

$$V_{dd} = F_{\max}(k\varepsilon_0/\rho_C)^{1/2} = F_{\max}k\varepsilon_0/\delta_C.$$
 (7)

Согласно (7), переход к малым  $V_{dd}$  будет стимулировать разработки конденсаторов с предельно большими значениями  $\rho_C(\delta_C)$ , определяемыми  $V_{dd}$  и туннельным током утечки (генетический недостаток конденсаторов традиционных типов с d < 2 нм). Для электроники с малыми  $V_{dd}$  перспективны конденсаторы:

(i) на основе диэлектриков с высокой k (ZrO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub>) при  $d \approx 2$  нм и  $V_{dd} \approx 1$  B, характеризующиеся  $\delta_C \approx 2$  мк $\Phi$ /см<sup>2</sup> [43];

(ii) с глубокими тренчевыми структурами (большие аспектные отношения), где эффективная  $\delta_C \approx 3 \text{ мк} \Phi/\text{см}^2$  при толщине пленки SiO<sub>2</sub> 4,5 нм [28] и  $\delta_C > 20 \text{ мк} \Phi/\text{см}^2$  при формировании в тренчах слоев диэлектриков с  $k \approx 15 \div 20$  [44];

(iii) на основе сегнетоэлектрических керамик, например РZT ( $k \approx 900$ ), достигается  $\delta_C = 3 \text{ мк} \Phi/\text{см}^2$ [45];

(iv) на основе ПСИП [22-26].

Следует отметить, что для наноионных суперконденсаторов (НСК) на основе ПСИП  $F_{\text{max}}$  в ДЭС может превышать 10<sup>7</sup> В/см, а d — порядка размера атома, поэтому на гладких электродах  $\delta_C \sim 100 \text{ мк} \Phi/\text{см}^2$ . Эффективная  $\delta_C$  в НСК с тренчевыми структурами может достигать ~1000 мк $\Phi/\text{см}^2$ .

Разработки сегнетоэлектрических конденсаторов  $(k \approx 1000)$  имеют длительную историю, во множестве работ показано, что при малых *d* величина *k* значительно уменьшается. Проблему пытаются решить путем создания эпитаксиальных гетероструктур [46, 47]. Современные многослойные сегнетоэлектрические конденсаторы ультраплотного поверхностного монтажа (УППМ) в наименьшем корпусе (01005 EIA) имеют размеры 0,4 × 0,2 × 0,2 мм и максимальную емкость 0,01 мкФ при  $V_{dd} = 6,3$  В ( $\rho_C \approx 1$  мкФ/мм<sup>3</sup> и эффективная  $\delta_C \approx 13$  мкФ/см<sup>2</sup>) [48]. В период 2000— 2005 гг. число слоев в таких конденсаторах увеличивалось линейно, а толщина отдельного слоя уменьшалась с замедлением до ≈0,7 мкм ( $F \sim 5 \cdot 10^4$  В/см при 85 °С) [49], что указывает на технологические трудности δ<sub>C</sub> – V<sub>dd</sub> масштабирования. В недавних экспериментах обнаружено, что в конденсаторах на основе ультратонких эпитаксиальных пленок SrTiO<sub>3</sub> низкочастотная  $\delta_C$  гетероструктур ScRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> составляет ≈26 мк $\Phi$ /см<sup>2</sup>, что сильно отличается от номинального значения  $\delta_C = \varepsilon_0 k/d = 160$  мк $\Phi$ /см<sup>2</sup> при k = 490 и d = 2,7 нм [47]. Пути решения проблемы неизвестны. В сегнетоэлектрических конденсаторах на основе ультратонких пленок (5— 30 нм) перовскитов при  $V_{dd} = 0,65 \div 4,0$  В обычно  $\delta_C = 12,5 \div 2,5$  мк $\Phi/cm^2$  $(k \sim 70)$  [50].

Работа при температурах выше 85 °С становится обычной для малогабаритных источников электропитания. Для электронных компонентов стандартным требованием является гарантированное функционирование при 125 °С в течение 10 лет. Многослойные сегнетоэлектрические конденсаторы используют для подавления di/dt-шума на ИС и в DC/DC-преобразователях. Они оперируют на частотах до  $10^9$  Гц и обеспечивают  $\rho_C \approx 3$  мк $\Phi/$ мм<sup>3</sup> при размерах 1,6 × 0,8 × 0,6 мм. Однако эффективная емкость конденсаторов уменьшается с увеличением приложенного напряжения. Кроме того, сегнетоэлектрическая керамика имеет низкую стойкость к повышенным температурам и напряженности электрического поля F. Например, конденсаторы с толщиной отдельного слоя ~ 700 нм быстро деградируют и пробиваются (через несколько часов) при

150 °С и в очень небольших полях  $F \sim 0,2$  В/см [49]. При  $\delta_C - V_{dd}$  масштабировании и уменьшении d до ~3 нм температурная и полевая стойкости конденсаторов должны еще больше уменьшиться.

Таким образом, современные сегнетоэлектрические конденсаторы УППМ не отвечают требованиям ( $\delta_C - V_{dd}$ )-масштабирования и не подходят для ряда критических технологий.

#### Танталовые миниатюрные конденсаторы

Высокоемкие танталовые конденсаторы могут функционировать до 175 °С. В корпусе 3216 формата (3,2 мм × 1,6 мм × 1,6 мм) их емкость составляет 6,8 мкФ ( $\rho_C \approx 0,83$  мкФ/мм<sup>3</sup>). Рабочее напряжение конденсаторов уменьшается с повышением температуры: 6,3 В (85 °С); 4 В (125 °С); 3,2 В (150 °С) и 2,1 В (175 °С), а емкость уменьшается в несколько раз уже в интервале частот  $10^3 - 10^4$  Гц. Можно ожидать, что в танталовых конденсаторах  $\rho_C$  уменьшится в 5–10 раз (до  $\approx 0,17\div0,08$  мкФ/мм<sup>3</sup>) при переходе от корпуса 3216 к самому миниатюрному корпусу 01005.

### Нанодиэлектрики с $k \sim 10^7 - 10^{10}$

В работах [51—55] представлены экспериментальные данные по конденсаторным структурам с нанодиэлектриками, которым приписывают гигантские  $k \sim 10^7 \div 10^{10}$  и в [55—57] отмечен их огромный потенциал в области хранения энергии. Анализ показывает неправомерность таких ожиданий.

Поверхностная плотность заряда  $\delta_Q$  на атомарно гладких электродах плоского конденсатора:

$$\delta_O = \varepsilon_0 kF,\tag{8}$$

где F = V/d, а V — напряжение на электродах. Величина  $\delta_Q$  ограничена (рис. 3 [58]):  $\delta_Q \leq \delta_{Q \max} \approx 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/см}^2$  (заряд ионов одного знака на кристаллографических плоскостях с малыми индексами,  $n \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ), поэтому

$$kF \le \delta_{O \max} / \varepsilon_0 \approx 1.5 \cdot 10^9 \text{ B/см.}$$
 (9)

Согласно (9), при  $k \sim 10^7 \div 10^{10}$  максимальное допустимое значение  $F_{\text{max}}$  в нанодиэлектрике должно быть мало (~ $10^2 \div 10^{-1}$  В/см) по сравнению с пробивным полем обычных диэлектриков (~ $2 \cdot 10^6$  В/см). Согласно (5), максимальная плотность энергии

$$\rho_E \sim \varepsilon_0 k F_{\rm max}^2 / 2. \tag{10}$$

При  $kF_{\max} \approx \delta_{Q\max}/\epsilon_0$  выражение (10) можно записать в форме

$$\rho_E < \sim \delta_{Q \max} F_{\max} / 2. \tag{11}$$

Учитывая, что  $\delta_{Q\max} \approx 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/см}^2$ , а для нанодиэлектриков  $F_{\max} \sim 10^2 \div 10^{-1} \text{ В/см}$ , то из (11) следует, что конденсаторы с  $k \sim 10^7 \div 10^{10}$  неприменимы для хранения энергии.

Сегнетоэлектрические (BST) пленочные конденсаторы обычно имеют  $k < 10^3$  и  $F_{\text{max}} \approx 10^6$  B/см; в системах с PbZrO<sub>3</sub> значения  $k \approx 1.2 \cdot 10^4$  и  $F_{\text{max}} \approx 1.2 \cdot 10^5$  B/см [59]; в структурах с пленками SiO<sub>2</sub> толщиной 2.3 нм  $F_{\text{max}} \approx 2 \cdot 10^7$  B/см и  $k \approx 3.9$  (ток



Рис. 3. Максимальные плотности заряда, индуцированные электрическим полем на поверхности различных проводников [58]

утечки при  $V_{dd} \approx 1$  В возрастает от  $\approx 10^{-12}$  А/см<sup>2</sup> при  $d \approx 3,5$  нм до 10 А/см<sup>2</sup> при  $\approx 1,5$  нм) [60]; в пленочных структурах на основе нанокомпозитов титаната бария и полимеров  $k \sim 20 \div 40$ ,  $F_{\text{max}} \approx 2 \cdot 10^6$  В/см [61], а значение *F* в ДЭС на гетеропереходе ПСИП/ЭП может превышать  $2 \cdot 10^7$  В/см (в объеме ПСИП  $k \sim 50$  при 300 К [62]) — все пять примеров отвечают условию (9). Согласно (10), в ДЭС на гетеропереходе ПСИП/ЭП  $\rho_F$  может достигать  $\sim 1,5 \cdot 10^3$  Дж/см<sup>3</sup>.

Таким образом, для конденсаторов следует учитывать условие  $kF_{\text{max}} \sim 1.5 \cdot 10^9$  В/см, которое делает невозможным создание емкостных накопителей энергии на основе сред с  $k > \sim 10^5$ .

#### Суперконденсаторы с жидкими электролитами

В суперконденсаторах на основе жидких электролитов и электродов с развитой внутренней поверхностью достигаются  $\rho_C \sim 1000 \text{ мк} \Phi/\text{мм}^3$  ( $\delta_C \approx 15 \text{ мк} \Phi/\text{см}^2$ [63]), но частоты функционирования приборов низки, а их конструкции не совместимы с вакуумными технологиями.

Рассмотренные данные показывают, что конденсаторы и накопители традиционных конструкций микрометровых размеров не способны к эффективному ( $\delta_C - V_{dd}$ )-масштабированию и достижению  $\rho_C \approx 1 \text{ мк} \Phi/\text{мм}^3$  при  $V_{dd} \approx 1$  В. Для наноэлектроники и критических технологий необходимы субвольтовые накопители с частотами функционирования  $10^5 \div 10^9$  Гц.

# Передовые суперионные проводники (ПСИП) — твердые электролиты (ТЭ) и суперконденсаторы на их основе

Большой потенциал для достижения рекордно высоких частотно-емкостных характеристик имеют когерентные ПСИП/ЭП-гетеропереходы [22—26]. ПСИП имеют кристаллическую структуру, близкую к оптимальной для БИТ. Одна ионная подрешетка ПСИП (например, подрешетка иода I<sup>-</sup> в α—AgI) обеспечивает свободное связное кристаллическое пространство (каналы проводимости), в котором могут перемещаться небольшие подвижные ионы (Ag<sup>+</sup> в  $\alpha$ —AgI) путем последовательных прыжков из одной кристаллографической позиции в другую через невысокие (несколько  $k_{\rm B}T$ ) потенциальные барьеры [64]. Распределение ионной плотности Ag<sup>+</sup> и каналы проводимости в жесткой подрешетке ПСИП RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> (300 K) показаны на рис. 4 [65, 66]. ПСИП имеют рекордно высокий уровень ион-транспортных характеристик: ионная проводимость  $\sigma_i \approx 0,3$  OM<sup>-1</sup> · cM<sup>-1</sup> (RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>, 300 K), энергия активации  $\sigma_i$ , т. е. эффективная глубина потенциального рельефа.  $E_i \approx 0,1$  эВ. Величина  $E_i$  определяет температурную зависимость концентрации ионов  $n_i \approx N_i \exp(E_i/k_{\rm B}T)$ , перемещающихся в каналах проводимости. Поскольку полная концентрация ионов Ag<sup>+</sup> в RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> составляет  $N_i \approx 10^{22}$  см<sup>-3</sup>, то оценка дает  $n_i \sim 2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>.

Общая классификация твердотельных ионных проводников в координатах ионная-электронная проводимость ( $\sigma_i - \sigma_e$ ) представлена на рис. 5 [67, 68]. Области *1*—6 соответствуют всем известным ионным проводникам, а верхняя граница областей 7 и 8 дает оценку максимальных значений  $\sigma_i$  для гипотетических ПСИП, которые характеризуются  $E_i \approx k_B T$ 







Рис. 5. Классификация твердотельных ионных проводников в координатах  $\sigma_i - \sigma_e$  [68]:

1, 3 и 5 — известные смешанные ионно-электронные проводники; 2, 4 и 6 — известные твердые электролиты (ТЭ), т. е. ма-териалы с  $\sigma_i \gg \sigma_e$ ; 3 и 4 — суперионные проводники (СИП), у которых  $\sigma_i > 0,001 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \sigma_e$  — произвольное значение; 4 — СИП и одновременно ТЭ,  $\sigma_i > 0,001 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \sigma_i \gg \sigma_e$ ; 5 и 6 — передовые суперионные проводники (ПСИП), где  $\sigma_i > 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (300 K),  $E_i \approx 0.1 \text{ эВ}, \sigma_e$  — произвольное значение;  $6 - \Pi C U \Pi$  и одновременно ТЭ,  $\sigma_i > 10^{-1} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ <sup>1</sup>,  $E_i \approx 0,1$  эВ,  $\sigma_i \gg \sigma_e$ ; 7 и 8 — гипотетические ПСИП, у которых  $E_i \approx k_B T \approx 0,03$  эВ (300 К); 8 — гипотетические ПСИП и одновременно ТЭБ

(300 К) и  $\sigma_i \sim 2 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (подвижные ионы Ag) и  $\sigma_i \sim 8$  (20) Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup> для подвижных ионов Li<sup>+</sup>(H<sup>+</sup>).

К семейству RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> (ПСИП-ТЭ) принадлежит ряд кристаллических структур — индивидуальных соединений и твердых растворов с подвижными ионами Cu<sup>+</sup> или Ag<sup>+</sup>. Несколько соединений этого семейства термодинамически стабильны в области температур вблизи 300 К ( $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>, CsAg<sub>4</sub>I<sub>2</sub> -  $_x$ I<sub>3</sub> +  $_x$ ,  $RbCu_4Cl_3I_2$  и др.), а большинство становятся стабильными при повышенных температурах (50-120 °C).

Суперконденсаторы на основе ПСИП-ТЭ разрабатываются уже в течение нескольких десятилетий (могут иметь повышенную радиационную стойкость 4У), однако  $\delta_C$  их гетеропереходов (с произвольными, не контролируемыми по структуре гетерограницами ПСИП/ЭП), составляют  $10^2 - 10^1$  мк $\Phi/cm^2$  на частотах 10<sup>2</sup>—10<sup>3</sup> Гц. Максимальные частоты перезарядки ДЭС  $f_{\text{max}}$  в таких приборах малы по сравнению с частотами перескоков подвижных ионов в объеме кристаллической решетки ПСИП (~10 ГГц при 300 К). Низкие операционные частоты гетеропереходов ПСИП/ЭП, следовательно, малые значения ры суперконденсаторов — следствие нарушения условий для БИТ в молекулярно тонких ДЭС на гетерограницах ПСИП/ЭП. В типичном случае, например для RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>/Pt [69], обобщенная частотноемкостная характеристика гетероперехода — произведение  $f_{\max}\delta_C$ , составляет ~1—10<sup>4</sup> Гц · мк $\Phi$ /см<sup>2</sup> (рис. 6).



Рис. 6. Частотно-емкостные характеристики:

– типичный гетеропереход ПСИП/ЭП (RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>/Pt, 20 °C) [69] и 2 — экспериментальная двухэлектродная ячейка на основе ПСИП (155 °С) [24, 68]

В ИПТМ РАН проводятся исследования и разработки по новому научно-техническому направлению "наноионика передовых суперионных проводников" [25, 26], методологическую основу которого обеспечивает кристаллохимия и дизайн гетерограниц [70]. Объектами являются гетеропереходы ПСИП/ЭП — ключевые функциональные элементы в приборах с ДЭС. В таких приборах влияние гетерограниц на ионный транспорт является определяющим. Поэтому основной подход наноионики ПСИП состоит в сохранении на гетерограницах объемной кристаллической структуры ПСИП.

#### Создание модельных пленочных накопителей на основе ПСИП

Для достижения высоких значений  $f_{\max}\delta_C$  на гетеропереходах ПСИП/ЭП необходимо:

- формирование атомарно чистого и резкого контакта ПСИП/ЭП;
- обеспечение минимального разупорядочения структуры в слое ПСИП, прилегающем к ЭП, что реализуется на когерентных границах ПСИП/ЭП;
- обеспечение определенного сочетания и взаимного расположения элементов симметрии гетерограницы ПСИП/ИЭП и элементов симметрии каналов БИТ в структуре ПСИП.

Для достижения указанных целей необходимо применять методы кристаллохимического дизайна гетерограниц и синергетического управления внешними полями определенной симметрии, согласующимися с анизотропными внутренними свойствами и процессами самоорганизации в системе ПСИП-ЭП [26, 70]. В работе синтезированы гетероструктуры были ПСИП/ЭП (прототипы HCK) с  $\delta_C \approx 100$  мкФ/см<sup>2</sup> и  $f_{\text{max}} \approx 10^6 \ \Gamma \mu$  (рекордно высокие значения произведения  $\delta_C f_{\text{max}} \sim 10^8 \ \Gamma \mu \cdot \text{мк} \Phi/\text{см}^2$ ) [24, 68]. На рис. 6 показаны частотно-емкостные харак-

теристики  $\delta_C = \delta_C(f)$  для типичного гетероперехо-



Рис. 7. Временна́я зависимость напряжения (горизонтальный масштаб 1 мкс/дел) при заряде—разряде экспериментальной ячейки и конденсатора емкостью 0,047 мкФ через балластное сопротивление R = 100 Ом:

1 — ячейка при 155 °С; 2 — конденсатор 0,047 мкФ, соединенный последовательно с сопротивлением r = 10 Ом (вертикальный масштаб — 100 мВ/дел); 3 — напряжение от внешнего генератора (вертикальный масштаб 500 мВ/дел), прикладываемое к 1 и 2

да ПСИП/ЭП (RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>/Pt) [69], созданного без учета выполнения условий (1)—(3), и экспериментальной двухэлектродной ячейки на основе ПСИП [24, 68].

Оценка емкости экспериментальной двухэлектродной ячейки [24, 68] получена путем сравнения осциллограмм "заряд—разряд" для ячейки и стандартного конденсатора. П-импульсы внешнего напряжения прикладывали к цепочке, содержащей соединенные последовательно экспериментальную ячейку (или стандартный конденсатор) и балластное сопротивление *R*, влияющее на время заряда и разряда. Экспериментальную ячейку объемом  $\approx 0,0036$  мм<sup>3</sup> формировали на кремниевой подложке. Согласно данным электронной микроскопии, тонкопленочные электроды общей площадью  $\approx 0,08$  мм<sup>2</sup> (0,04 мм<sup>2</sup> + 0,04 мм<sup>2</sup>) были гладкими на субмикрометровом масштабе. Толщина слоя ПСИП в ячейке составляла  $\approx 0,03$  мм.

Изменение напряжения в процессах "заряд—разряд" на ячейке и на стандартном конденсаторе показано на рис. 7 и 8. Метка 1 относится к ячейке, а метка 2 — к конденсатору емкостью 0,047 мкФ. Осциллограммы напряжения, прикладываемого к измерительной цепочке, помечены цифрой 3.

Из рис. 7 следует, что на временном интервале ~1 мкс эквивалентная схема ячейки может быть представлена цепью последовательно соединенных емкости ( $\approx 0,047 \text{ мк}\Phi$ ,  $\delta_C \approx 100 \text{ мк}\Phi/\text{см}^2$ ) и сопротивления ( $\approx 10 \text{ Ом}$ ). Влияние температуры ячейки на форму осциллограмм заряд—разряд видно на рис. 8.

Эффективное значение  $\delta_C$  у экспериментальной ячейки объемом 0,0036 мм<sup>3</sup> составляет  $\approx 1$  мк $\Phi$ /мм<sup>2</sup>



Рис. 8. Временная зависимость напряжения (горизонтальный масштаб 200 мкс/дел) при заряде—разряде экспериментальной ячейки и конденсатора емкостью 0,047 мкФ через балластное сопротивление R = 10 кОм:

1 — ряд осциллограмм для ячейки, которая охлаждается от 168 °С до 78 °С; 2 — конденсатор 0,047 мкФ (вертикальный масштаб — 100 мВ/дел); 3 — напряжение от внешнего генератора (вертикальный масштаб 500 мВ/дел), прикладываемое к 1 и 2

(100 мк<br/>Ф/см²) на частоте  $f_{\rm max} \approx 10^6$  Гц (рис. 7). Это дает  $\rho_W \approx 0.3$  Вт/мм<sup>3</sup> (3 · 10<sup>2</sup> Вт/см<sup>3</sup>), что в 3 раза больше, чем у массивных суперконденсаторов, которые имеют распределенные углеродные электроды, пропитанные жидким электролитом (объем ~1 см<sup>3</sup>,  $V_{dd} \approx 2,5 \div 2,7$  В,  $f_{\rm max} < 10^3$  Гц). Плотность энергии  $\rho_E$ в ячейке составляет ≈10<sup>-4</sup> Дж/мм<sup>3</sup> (10<sup>-1</sup> Дж/см<sup>3</sup>), что в 36 раз меньше, чем у массивных суперконденсаторов, где максимальные значения произведения  $\rho_W \rho_E \approx 4 \cdot 10^2 \ \text{Дж}^2 \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{см}^{-6}$  [71]. У экспериментальной ячейки р<sub>W</sub>р<sub>E</sub> в 10 раз меньше. Однако конструкция ячейки допускает уменьшение объема ячейки в 10 раз при сохранении абсолютных значений генерируемой мощности и запасаемой энергии. В результате у ячейки объемом ≈0,0004 мм<sup>3</sup> произведение  $\rho_W \rho_F$  превысит примерно в 10 раз  $\rho_W \rho_F$ массивных суперконденсаторов. Для ячейки объемом ≈0.0036 мм<sup>-3</sup> экспериментальные данные показывают:

(i) эффективная плотность емкости  $\delta_C$  сравнительно слабо зависит от *f* вплоть до частот  $\approx 10^6$  Гц (см. рис. 6);

(ii) при напряжении на ячейке U > 0,2 В эффективная емкость  $\delta_C$  возрастает с напряжением;

(iii) ячейка может длительно функционировать при температурах 70—170 °С;

(iv) на частотах  $\approx 10^6$  Гц достигаются значения  $\delta_C \approx 1 \text{ мк} \Phi/\text{мм}^2$ ,  $\rho_C > 10 \text{ мк} \Phi/\text{мм}^3$ ,  $\rho_W \approx 0.3 \text{ Вт/мм}^3$ ,  $\rho_E \approx 10^{-4} \text{ Дж/мм}^3$ .

Полученные данные говорят о перспективности использования импульсных накопителей на основе ПСИП в 0,5-вольтовой наноэлектронике и связанных с ней критических и прорывных технологиях.

#### Заключение

В наноэлектронике с уменьшением технологических норм и напряжения электропитания (до 0,5 В к 2016—2020 гг., ITRS-2006) резко возрастает потребность в высокоемких конденсаторах микрометровых размеров, имеющих следующие достоинства:

- фильтрация помех и низкочастотных 1/f шумов;
- сглаживание пульсаций;
- питание импульсных нагрузок при малых (≈ 0,1 В) допустимых перепадах напряжения;
- работа в условиях повышенных температур и проникающих ионизирующих излучений;
- накопление энергии от фотоэлементов, β-генераторов и других слаботочных источников в автономных приборах и т. д.

Огромные вложения в исследования и разработки конденсаторов традиционных типов не привели к необходимому росту плотности емкости, радиационной и температурной стойкости. Поэтому предложена и развивается альтернативная концепция широкого использования в наноэлектронике и связанных с ней критических технологиях (беспроводные сети сенсоров и микророботов, микросистемная и космическая техника, высокотемпературная электроника, RFID и др.) пленочных импульсных накопителей нового типа — наноионных суперконденсаторов, имеющих большой технологический и коммерческий потенциал.

#### Список литературы

1. Moore G. E. Cramming more components onto integrated circuits // Electronics. 1965. V. 38. P. 114–117.

2. Cavin R. K., Zhirnov V. V., Herr D. J. C., Avila A., Hutchby J. Research directions and challenges in nanoelectronics // Journal of Nanoparticle Research. 2006. V. 8. P. 841–858.

3. Cavin R. K., Zhirnov V. V., Bouriano G. I., Hutchby J. A., Herr D. J. C., Hosack H. H., Joyner W. H., Wooldridge T. A. A long-term view of research targets in nanoelectronics // Journal of Nanoparticle Research. 2005. V. 7. P. 573–586.

4. Morifuji E., Yoshida T., Kanda M., Matsuda S., Yamada S., Matsuoka F. Supply and threshold-voltage trends for scaled logic and SRAM MOSFETs // IEEE Transactions on Electron Devices. 2006. V. 53. N 6. P. 1427–1432.

5. Hanson S., Zhai B., Bernstein K., Blaauw P., Bryant A., Chang L., Das K. K., Haensch W., Nowak E. J., Sylvester D. M. Ultra-low-voltage, minimum-energy CMOS // IBM J. RES. & DEV. 2006. V. 50. N 4/5. P. 469–490.

6. Grochowski E., Annavaram M. Energy per instruction trends in Intel microprocessors // Technology@Intel Magazine. March 2006. P. 1–8.

7. **Chau R., Datta S., Majumdar A.** Opportunities and challenges of III–V nanoelectronics for future high-speed, low-power-logic application // Compound Semiconductor Integrated Circuit Symposium 2005.

8. **Zhai B., Blaauw P., Sylvester P., Flautner K.** Theoretical and Practical Limits of Dynamic Voltage Scaling // Design Automation Conference. 2004. P. 868–873.

9. Wang A., Chandrakasan A. A 180-mV subthreshold FFT processor using a minimum energy design methodology // IEEE J. Solid-State Circuits. 2005. V. 40. P. 310–319.

10. http://www.itrs.net/Links/2006Update/FinalTo-Post/00 ExecSum2006Update.pdf

11. Ishibashi K., Fujimoto T., Yamashita T., Okada H., Rima Y., Hashimoto Y., Sakata K., Minematsu L., Itoh Y., Toda H. Ichihashi M., Komatsu Y., Hagiwara M., Tsukada T. Low-voltage and low-power logic, memory, and analog circuit techniques for SoCs using 90 nm technology and beyond // IEICE Trans. Electron. 2006. V. E89-C. #. 3. P. 250–262.

12. Morita Y., Fujiwara H., Noguchi H., Kawakami K., Miyakoshi J., Mikami S., Nii K., Kawaguchi H., Yoshimoto M. A 0.3-V operating, V<sub>th</sub>-variation-tolerant SRAM under DVS environment for memory-rich SoC in 90-nm technology era and beyond // IEICE Trans. Fundamentals. 2006. V. E89-A. P. 3634—3641.

13. www.hitachi.com/New/cnews/E/2002/0205/0205.pdf

14. Javey A., Tu R., Farmer D. B., Guo J., Gordon R. G., Dai H. High performance n-type carbon nanotube field-effect transistors with chemically doped contacts // Nano Letters. 2005. V. 5. P. 345–348.

15. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. K., Firsov A. A. Electric field effect in Atomically Thin Carbon Films // Science. 2004. V. 306. P. 666–669.

16. Lemme M. C., Echtermeyer T. J., Baus M., Kurz H. A graphene field-effect device // IEEE Electron Device Letters. 2007. V. 28. P. 282–284.

17. Banno N., Sakamoto T., Iguchi N., Kawaura H., Kaeriyama S., Mizuno M., Terabe K., Hasegawa T., Aono M. Solidelectrolyte nanometer switch // IEICE Trans. Electron. 2006. V. E89–C. P. 1492–1498.

18. Despotuli A. L., Nikolaichik V. I. A step towards nanoionics // Solid State Ionics. 1993. V. 60. P. 275–278.

19. **Pun K. P., Chatterjee S., Kinget P.** A 0,5-V 7-dB SNDR 25-kHz continuous-time delta-sigma modulator with a return-to-open DAC // IEEE J. Solid-State Circuits. 2007. V. 42. P. 496–507.

20. Chatterjee S., Pun K. P., Stanic N., Tsividis Y., Kinget P. Analog Circuit Design Techniques at 0,5 V // Springer. 2007. 158. P. 118.

21. Cook B. W., Berny A., Molnar A., Lanzisera S., Pister K. S. J. Low-Power 2,4-GHz Transceiver With Passive RX Front-End and 400-mV Supply // IEEE Journal of Solid-State Circuits. 2006. V. 41. P. 2757–2766.

22. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Double-layer thin-film supercapacitors for nano-electro-mechanical systems (NEMS) // Proc. IARP International workshop "Micro Robots, Micro Machines, Micro Systems", Moscow, April 24–25. 2003. P. 129–141.

23. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Создание новых типов тонкопленочных твердоэлектролитных суперконденсаторов для микросистемной техники и микро(нано)электроники. Ч. 1. // Микросистемная техника. 2003. № 11. С. 2— 10.

24. Деспотули А. Л., Андреева А. В., Веденеев В. В., Аристов В. В., Мальцев П. П. Высокоемкие конденсаторы для ультраплотного поверхностного монтажа // Нано- и микросистемная техника". 2006. № 3. С. 30—37.

25. Деспотули А. Л., Андреева А. В., Рамбабу В. Наноионика суперионных проводников — основа создания новых приборов для МСТ // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 2. С. 5—13.

26. Despotuli A. L., Andreeva A. V., Rambabu B. Nanoionics of advanced superionic conductors // Ionics. 2005. V. 11. P. 1–9.

27. RFID Forecasts, Players & Opportunities 2006–2016 // www.idtechex.com/documents/downloadpdf.asp?documentid = 1287).

28. Black C. T., Guarini K. W., Zhang Y., Kim H., Benedict J., Sikorski E., Babich I. V., Milkove K. R. High-capacity, self-assembled metal-oxide-semiconductor decoupling capacitors // IEEE Electron Device Lett. 2004. V. 25. N 9. P. 622–624.

29. Hoog F. N. 1/f noise sources // Advanced experimental methods for noise research in nanoscale electronic devices //

NATO Science Series. Kluwer Academic Publisher. 2004. V. 151. P. 3–10.

30. Chew W., Yeo K. S., Chu S.-F. Effect of technology scaling on the 1/f noise of deep submicron PMOS transistors // Solid-State Electronics. 2004. V. 48. P. 1101–1109.

31. Chen Z., Lin Y., Rooks M. J., Avouris P. Graphene Nano-Ribbon Electronics // arxiv.org/pdf/cond-mat/0701599.

32. Roschier L., Tarkiainen R. Ahlskog M., Paalanen M., Hakonen P. Multiwalled carbon nanotubes as ultrasensitive electrometers // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 3295–3297.

33. Bid A., Bora A., Raychaudhuri A. K. 1/f noise in nanowires // Nanotechnology 2006. V. 17. P. 152–156.

34. Yoshihara F., Harrabi K., Niskanen A. O., Nakamura Y., Tsai J. S. Decoherence of flux qubits due to 1/f flux noise // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 167001–167004.

35. San W., Kherani N. P., Hirschman K. D., Gadeken L. L., Fauchet M. A three-dimension porous Silicon p-n diode for betavoltaics and photovoltaics // Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 1230–1233.

36. Cook B. W., Lanzisera S., Pister K. S. J. SoC issues for RF smart dust // Proceedings of the IEEE. 2006. V. 94. P. 1177–1196.

37. Usami M. An ultra-small double — surface electrode RFID chip // IEICE Trans. Electron. 2005. V. E88-C. P. 1711–1715.

38. Lin Y. T., Wang T., Lu S. S., Huang G. W. A 0.5 V 3.1 mW fully monolithic ook receiver for wireless local area sensor network // Asian Solid-State Circuits Conference. 2005. P. 373–376.

39. Ayari A., Vincent P., Perisanu S., Choueib M., Gouttenoire V., Bechelany M., Cornu D., Purcell S. T. Self-oscillations in field emission nanowire mechanical resonators: a nanometric dc-ac conversion // Nano Lett. 2007.

40. Martinson A. B. F., Elam J. W., Hupp J. T., Pellin M. J. ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells // Nano Lett. 2007.

41. Wang X., Song J., Wang Z. L. Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves // Science. 2007. V. 316. P. 102–105.

42. Wei J., Jia Y., Shu Q., Gu Z., Wang K., Zhuang P., Zhang G., Wans Z, Luo J., Cao A., Wu D. Double-walled carbon nanotube solar cells //Nano Lett. 2007.

43. Gusev E. P., Narayanan V., Frank M. M. Advanced high-k dielectric stacks with poly Si and metal gates: Recent progress and current challenges // IBM J. Res. Dev. 2006. V. 50. N 4/5. P. 387–410.

44. Klootwijk J., Kemmeren A., Wolters R., Roozeboom F., Verhoeven J., Heuvel E. Extremely high-density capacitors with ALD high-k dielectric layers // NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. V. 220. 2006. P. 17–28.

45. www.st.com/stonline/press/news/year2005/t1701d.htm

46. **Rabe K. M.** New life for the "dead layer" // Nature. 2006. V. 443. P. 171–172.

47. Stengel M., Spaldin N. A. Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors // Nature. 2006. V. 443. P. 679–682.

48. **Hisaki T.** Murata's technology paves way for ultra-small capacitors // AEI. May 2004. P. 43–44.

49. **Tsubota S.** High-capacitance capacitors by Murata make smaller power supplies // AEI. December. 2005. P. 41–43.

50. Jo J. Y., Kim Y. S., Kim D. H., Kim J. D., Chang Y. J., Kong J. H., Park Y. D., Song T. K., Yoon J.-G., Jung J. S., Noh T. W. Thickness-dependent ferroelectric properties in fullystrained SrRuO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> ultra-thin capacitors // Thin Solid Films. 2005. V. 486. P. 149–152.

51. **Mukherjee P. K., Bose A., Chakravorty D.** Metallic behavior of copper sulfide nanowires grown within Na-4 mica // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 033101-1—033101-3.

52. Mukherjee P. K., Chatterjee K., Chakravorty D. Semiconductor to metal transition in PbS nanowires grown in mica channels // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 035414-1-035414-3.

53. Saha S. K., Chakravorty D. One-dimensional organic giant dielectrics // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 043117-1-043117-3.

54. **Saha S. K.** Observation of giant dielectric constant in an assembly of ultrafine Ag particles // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 125418-1-125418-3.

55. Saha S. K., DaSilva M., Hang Q., Sands T., Janes D. B. A nanocapacitor with giant dielectric permittivity // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 2284–2288.

56. Cao Y., Irwin P. C., Younsi K. The future of nanodielectrics in the electrical power industry // IEEE. Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation. 2004. V. 11. P. 797–807.

57. Air force STTR 06 T002 topic descriptions. Nanodielectrics for high power capacitors and passive applications // www.acq.osd.mil/osbp/sbir/solicitations/sttr06/af06.htm

58. Ahn C. H., Triscone J.-M., Mannhart J. Electric field effect in correlated oxide systems // Nature. 2003. V. 424. P. 1015–1018.

59. Kaufman D. Y., Lanagan M. T., Im J., Baumann P., Erck R. A., Giumarra J., Streiffer S. K., Auciello P., Pan M. J., Baldo P., Zebrowskif J. High-dielectric-constant ferroelectric thin film and bulk ceramic capacitors for power electronics // www. osti.gov/bridge/servlets/purl/11797-jzDuYX/webviewable/ 1 1797.pdf

60. **Buchanan D. A.** Scaling the gate dielectric: materials, integration, and reliability // IBM J. Res. Develop. 1999. V. 43. P. 245–264.

61. Kim P., Jones S. C., Hotchkiss P. J., Haddock J. N., Kippelen B., Marder S. R., Perry J. W. Phosphonic acid-modified barium titanate polymer nanocomposites with high permittivity and dielectric strength // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 1001-1005.

62. **Rakitin A., Kobayashi M.** Effect of lattice potential on the dynamics of liquid like ionic transport in solid electrolytes // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 11789–11793.

63. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P. L. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer // Science. 2006. V. 313. P. 1760–1763.

64. Wood C. B., Marzari N. Dynamical structure, bonding, and thermodynamics of the superionic sublattice in  $\alpha$ -AgI // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 166401-1–166401-4.

65. Hull S., Keen D. A., Sivia D. S., Berastegui P. Crystal structures and ionic conductivities of ternary derivatives of the silver and copper monohalides. I. superionic phases of stoichiometry  $MAg_4I_5$ ;  $RbAg_4I_5$ ,  $KAg_4I_5$ , and  $KCu_4I_5$  // Journal of Solid State Chemistry. 2002. V. 165. P. 363–371.

66. Hull S. Superionics: crystal structures and conduction process // Rep. Prog. Phys. 2004. V. 67. P. 1233–1314.

67. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Суперконденсаторы для электроники. Ч. 1. // Современная электроника. 2006. № 5. С. 10—16.

68. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Суперконденсаторы для электроники. Ч. 2. // Современная электроника. 2006. № 6. С. 46—51.

69. **Карамов Ф. А.** Суперионные проводники. Гетероструктуры и элементы функциональной электроники на их основе // М.: Наука. 2002. 237 с.

70. Andreeva A. V., Despotuli A. L. Interface design in nanosystems of advanced superionic conductors // Ionics. 2005. V. 11.  $\mathbb{N}$  1 & 2. P. 152–160.

71. Christen T., Carlen M. W. Theory of Ragone plots // J. Power Sources. 2000. V. 91. P. 210-216.

#### УДК 621.3.049.77.002.5

В. П. Драгунов, д-р техн. наук, Новосибирский государственный технический университет, Э. Г. Косцов, д-р физ.-мат. наук, Институт автоматики и электрометрии СО РАН

## МЭМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР ЭНЕРГИИ

Рассмотрены особенности функционирования двухконденсаторного микроэлектромеханического преобразователя энергии механических колебаний мембран, создаваемых по технологии микроэлектроники, в электрическую энергию. Конструкция микрогенератора исключает необходимость использования ключей коммутации энергопотоков. Представлены результаты моделирования работы указанных преобразователей энергии и их основные характеристики.

#### Введение

Одной из важнейших проблем науки и техники в настоящее время является разработка нетрадиционных, возобновляемых, экологически "чистых" источников электроэнергии и, в первую очередь, электрогенераторов. Отдельным направлением этой проблемы является разработка генераторов малой мощности — микромощных электрогенераторов.

Исследования новых принципов построения микромеханических устройств, в том числе для создания микроэлектромеханических генераторов энергии, включены в приоритетные научные программы США, Японии и ряда стран ЕС.

Разработка микроэлектромеханических (МЭМ) генераторов в настоящее время находится в начальной стадии, и большинство работ в этой области выполнены в последние несколько лет [1-13]. В эти же годы значительно увеличился интерес к развитию беспроводных датчиков и сетей передачи полученной от них информации. Микромощные, встроенные в различные конструкции электронные устройства, которые могут располагаться в любых, в том числе труднодоступных, местах без возможности их централизованного питания, станут в ближайшие годы незаменимой частью окружающей человека среды, круглосуточно выполняя разнообразные информационные функции в автоматических режимах. Исключительно большое число элементов в таких информационных беспроводных сетях практически исключает возможность длительного, многолетнего поддержания их работоспособности путем регулярной или выборочной замены источников питания. В данном вопросе необходимо принципиально другое решение — генерация электрической энергии непосредственно на месте расположения электронного устройства из энергии окружающей среды — этому способствует и все меньшее энергопотребление современных микросхем.

Такой подход, в котором беспроводный узел сети генерировал бы собственную энергию из окружающей среды, практически не исследовался, и только в последние годы появились первые публикации, посвященные генерации электрической энергии с помощью МЭМ элементов, создаваемых в едином технологическом цикле с изготовлением базовой микросхемы. Этот метод в научных публикациях получил название "энергетическая очистка" (*energy harvesting*), так как элемент убирает энергетический "мусор" и собирает неиспользованную энергию окружающей среды. "Энергетическая очистка" является одним из самых перспективных направлений современной микроэлектроники, конечной задачей которого является обеспечение практически неограниченной продолжительности работы электронного узла.

Анализ показывает, что только солнечная энергия и энергия механических колебаний различных конструкций с амплитудой 0,1—10 мкм могут служить постоянными источниками потока энергии с малой плотностью и быть подходящими вариантами для решения вопроса "энергетической очистки". Оба варианта соответствуют требованию по плотности мощности, необходимой для обеспечения работоспособности беспроводных сетей датчиков, которая по оценкам должна быть в пределах 1—200 мкВт/см<sup>3</sup>.

Использование солнечной энергии практически исключает возможность выработки энергии в закрытых помещениях, например, в метро и т. п. Поэтому более универсальным решением вопроса является использование второго источника энергии.

МЭМ генераторы могут занять ту энергетическую нишу, которая до настоящего времени была недоступна, — область микро- и милливаттных мощностей. Анализ физических принципов, которые могут быть использованы при создании микрогенераторов энергии с учетом необходимости, в первую очередь, их создания методами технологии микроэлектроники, а также получения достаточной удельной мощности, показывает, что наиболее эффективны электростатические микрогенераторы.

Принцип действия таких генераторов основан на изменении заряда или напряжения на обкладках конденсатора при модуляции емкости с помощью механических колебаний. При этом модуляция емкостей в электростатических преобразователях может быть обусловлена изменениями: площадей перекрытия обкладок конденсаторов — S(t); зазора между обкладками — d(t) и эффективной диэлектрической проницаемости зазора —  $\varepsilon(t)$ .

Ранее на основе сдвиговой решетки электродов с микрометровыми амплитудами сдвига нами [3, 4] была предложена конструкция двухконденсаторного электростатического микрогенератора энергии с модуляцией площадей перекрытия обкладок конденсаторов при заданном законе изменения емкостей и условии  $C_1(t) + C_2(t) = \text{const}$ , в котором отсутствуют ключевые элементы, и при отсутствии потерь заряда возможно многократное выделение энергии на нагрузке при перемещении между емкостями одного и того же заряда.

Данная работа посвящена исследованию особенностей функционирования двухконденсаторного МЭМ электростатического микрогенератора, преобразующего энергию механических колебаний в электрическую энергию при модуляции зазора между обкладками конденсаторов, с учетом взаимного влияния в конструкции микрогенератора электрических и упругих сил.

#### Модель

На рис. 1 представлено схематичеизображение ское конструкции МЭМ преобразователя энергии. Она представляет собой тонкую мембрану (проводящую и связанную с электродом "земля"), колеблющуюся под действием механических воздействий между двумя неподвижными электродами. Мембрана подвешена на четырех упругих кремниевых балочках с длиной подвеса 1—5 мм (в за- Рис. 1. Схематическое изображение конструкции двухконденсаторного преобразователя: ны 20-80 мкм. Исходный размер зазоров  $d_1$  и  $d_2$  может находиться в

пределах 0,5-10 мкм, минимальное расстояние между электродами в процессе колебаний, ограниченное технологическим путем, может лежать в пределах 0,2—0,5 мкм.

При колебаниях корпуса преобразователя под действием внешних сил происходит смещение подвижного электрода относительно неподвижных, емкости С1 и С2 (предварительно заряженные) изменяются, изменяется потенциал неподвижных электродов, что и используется для совершения полезной работы путем протекания тока через сопротивление нагрузки R (принципиально это сопротивление может быть и элементом схемы, генерирующей заряд).

Когда зазоры d<sub>i</sub> между подвижным и неподвижными электродами значительно меньше любого из линейных размеров подвижного электрода [14, 15], система уравнений, описывающих поведение преобразователя, может быть представлена в виде

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{RC_1} - \frac{\varphi_1}{C_1} \frac{dC_1}{dt};$$

$$\frac{d\varphi_2}{dt} = -\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{RC_2} - \frac{\varphi_2}{C_2} \frac{dC_2}{dt};$$

$$m\frac{d^2y}{dt^2} + B\frac{dy}{dt} + Gy - F_{\Im I} = -ma(t),$$
(1)

где  $\varphi_1, \varphi_2$  — потенциалы 1-го и 2-го узла соответственно; у - смещение подвижного электрода от положения равновесия; т — его масса; В — коэффициент силы вязкого трения газовой среды (воздуха); G — коэффициент упругости; a(t) — ускорение, определяемое внешним воздействием; F<sub>эл</sub> — электростатическая сила:

$$F_{\Im \Pi} = \frac{1}{2\varepsilon_0 \varepsilon} \left( \frac{Q_1^2}{S_1} - \frac{Q_2^2}{S_2} \right) =$$
$$= \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2} \left[ S_1 \left( \frac{\varphi_1}{d_1 - y} \right)^2 - S_2 \left( \frac{\varphi_2}{d_2 + y} \right)^2 \right], \qquad (2)$$

 $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная;  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость газа;  $Q_i$  и  $S_i$  — заряды и площади неподвижных электродов. Не нару-



висимости от необходимой жестко- 1 – неподвижные электроды; 2 – подвижный электрод; 3 – корпус; 4 – балочки упсти), ширина и толщина которых рав- ругого подвеса; R – сопротивление нагрузки;  $\varphi_1 + \varphi_2 = \Delta \varphi$  – дифференциальное напряжение на резисторе R

шая общности, в качестве начальных условий будем полагать, что  $\varphi_1 = \varphi_2 = E$  и y = dy/dt = 0.

В общем случае возможно только численное решение системы (1), что значительно усложняет оценку и оптимизацию параметров системы.

Для симметричной конструкции преобразователя, когда  $d_1 = d_2 = d$  и  $S_1 = S_2 = S$ , решение системы (1) можно представить в аналитической форме. Тогда с учетом сохранения полного заряда при колебаниях система (1) преобразуется к виду

$$\frac{d\Delta\varphi}{dt} = -2\frac{\Delta\varphi}{RC_0} + 2\frac{E}{d}\frac{dy}{dt};$$

$$m\frac{d^2y}{dt^2} + B\frac{dy}{dt} + Gy - C_0\frac{E}{d}\left(2\frac{E}{d} - \Delta\varphi\right) = -ma(t)^{-3/2},$$
(3)

где  $\Delta \phi = \phi_2 - \phi_1 - ди \phi \phi$ еренциальное напряжение на резисторе *R*; *C*<sub>0</sub> =  $\varepsilon_0 \varepsilon S/d$ . Если в установившемся режиме внешняя механическая сила изменяется по гармоническому закону, т. е.  $ma(t) = ma_0 \cos(\omega t)$ , peшение системы (3) можно представить в виде

$$z = z_0 \cos(\omega t + \psi) = z_0 \cos(\Phi(t)); \qquad (4)$$

$$\Delta \varphi = -2Ez_0 \sin\phi \sin(\omega t + \psi - \phi), \qquad (5)$$

где z = y/d — относительное смещение подвижного электрода;

$$z_{0} = -\frac{ma_{0}}{dG_{9\Phi\Phi}} \frac{1}{\sqrt{\left[1 - (f/f_{0})^{2}\right]^{2} + 4\xi^{2}(f/f_{0})^{2}}}; \quad (6)$$
  
$$\psi = \pi - \operatorname{arctg} \frac{2\xi}{(f_{0}/f)\left[1 - (f/f_{0})^{2}\right]};$$

 $φ = arctg(ω/ω_c); ω_c = 2/RC_0; f u f_0 = \sqrt{G_{abb}/m}/2π$ частоты вынужденных и собственных колебаний соответственно;  $\xi = 0.5 B_{3\phi\phi} / \sqrt{G_{3\phi\phi} m}$  — коэффициент затухания;

$$G_{9\phi\phi} = G - 2\left(\frac{E}{d}\right)^2 C_0 \cos^2\phi;$$
  
$$B_{9\phi\phi} = B + 2\left(\frac{E}{d}\right)^2 \frac{C_0}{\omega_c} \cos^2\phi.$$
 (7)

Учитывая, что при сохранении полного заряда синфазное напряжение на резисторе *R* 

$$\varphi_{c\phi} = \frac{(\phi_1 + \phi_2)}{2} = E(1 - z^2) + 0.5z\Delta\phi =$$
$$= E\left\{1 - \left(z_0^2 \frac{\cos^2\phi}{2} - z_0^2 \frac{\cos\phi}{2} \cos(2\omega t + 2\psi - \phi)\right)\right\}, \quad (8)$$

из (5) и (8) получаем

( . )

$$\varphi_{1,2} = E \left\{ 1 - \frac{z_0^2 \cos \phi}{2} \left[ \cos \phi + \cos(2\Phi(t) - \phi) \right] \pm \\ \pm z_0 \sin \phi \sin(\Phi(t) - \phi) \right\}.$$
(9)

В результате удалось найти все неизвестные, входящие в систему (1) и характеризующие поведение симметричного двухконденсаторного преобразователя в установившемся режиме при гармоническом возбуждении. Отметим, что для такой конструкции преобразователя  $1/C_1(t) + 1/C_2(t) = 2/C_0 = \text{const.}$ 

#### Анализ результатов моделирования

Из (3) и (7) следует, что в рассматриваемой электромеханической системе электрическое поле влияет на смещение подвижного электрода через изменения коэффициента силы вязкого трения  $B_{эф\phi}$  и эффективной жесткости  $G_{эф\phi}$ . При этом для систем с положительной жесткостью электрическое напряжение не должно превышать

$$E_{\rm kp} = \delta d \sqrt{\frac{G}{2C_0} \left[ 1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^2 \right]},\tag{10}$$

здесь  $\delta$  — коэффициент запаса жесткости (обычно, 0,95—0,99).

Из (10) следует, что максимально возможное значение напряжения зависит от частоты воздействия внешней силы. Такая зависимость отражает тот факт, что изменение заряда конденсаторов определяется соотношением периода колебаний и постоянной времени перезаряда емкостей. В результате с увеличением частоты колебаний все меньшая часть заряда будет успевать перезаряжать конденсаторы, таким образом, изменения заряда емкостей будут уменьшаться. При этом в соответствии с (2) будет уменьшаться влияние электрического поля на смещение подвижного электрода, что и позволяет увеличить напряжение.

Из решения системы (3) следует, что если внешняя сила в установившемся режиме изменяется по гармоническому закону с частотой  $\omega$ , то и смещение подвижного электрода при симметричной конструкции преобразователя будет происходить по гармоническому закону с этой же частотой. Анализ показывает, что в этом случае дифференциальное напряжение  $\Delta \varphi$  на резисторе *R* также будет изменяться с частотой  $\omega$ . В то же время синфазное напряжение на резисторе *R* будет изменяться на удвоенной частоте, а напряжение на каждом конденсаторе будет изменяться не по гармоническому закону. При увеличении амплитуды смещения подвижного электрода изменения напряжений на конденсаторах начинают происходить на частоте  $2\omega$ , что является следствием увеличения в (9) вклада слагаемых, пропорциональных квадрату амплитуды смещения подвижного электрода. Заметим, что при этом дифференциальное напряжение на резисторе продолжает изменяться на частоте  $\omega$ .

Одной из важнейших характеристик преобразователя энергии механических колебаний в электрическую является активная мощность, выделяемая в резисторе R.

В данном случае с учетом полученных соотношений выражение для активной мощности, выделяемой в резисторе R, можно представить в виде

$$P = \left(\frac{a_0 E}{d}\right)^2 \frac{2\sin^2(\phi)}{R\omega_0^4 \left\{ \left[1 - (\omega/\omega_0)^2\right]^2 + 4\xi^2(\omega/\omega_0)^2 \right\}}.$$
 (11)

Если напряжение питания схемы E на каждой частоте выбирать в соответствии с (10), равным  $E_{\rm kp}$ , то выражение для активной мощности, выделяемой в резисторе, принимает вид

$$P_{1} = (\delta a_{0})^{2} \frac{G}{2} \frac{\omega^{2}}{\omega_{c} \omega_{0}^{4} \left\{ \left[1 - (\omega/\omega_{0})^{2}\right]^{2} + 4\xi^{2} (\omega/\omega_{0})^{2} \right\}}.$$
(12)

Если же преобразователь должен работать не на одной фиксированной частоте, а в диапазоне частот, и при этом напряжение питания не должно изменяться, то оценку  $E_{\rm kp}$  надо проводить на нижней частоте диапазона  $\omega_{\rm H}$ . При этом из (11) и (10) для  $\omega_{\rm H} = 0$  получим

$$P^{*} = (\delta a_{0})^{2} \frac{G}{2} \frac{\omega_{c} \sin^{2}(\phi)}{\omega_{0}^{4} \left\{ \left[1 - (\omega/\omega_{0})^{2}\right]^{2} + 4\xi^{2} (\omega/\omega_{0})^{2} \right\}}.$$
 (13)

Отметим, что во всех случаях  $\omega_0$  и  $\xi$  должны вычисляться с учетом (7) и (10).

На рис. 2 приведены зависимости активной мошности, выделяемой в резисторе R, от частоты внешней силы при трех значениях ускорения а<sub>0</sub>. Для каждого ускорения значения коэффициента G (900, 600 и 300 Н/м) выбирались так, чтобы на нижней частоте (10 Гц) относительная амплитуда колебаний z<sub>0</sub> при данном ускорении равнялась 1 (заметим, что значению G = 300 H/м соответствует механическая жесткость четырех кремниевых балочек упругого подвеса с длиной, шириной и толщиной соответственно 2,3 мм, 50 мкм и 50 мкм). В расчетах принимали d = 6 мкм,  $S = 10 \times 10$  MM, m = 0.25 г, B = 0.05 Пз · м, R = 4 МОм. Сплошные линии рассчитаны с использованием (12). Точками представлены результаты расчета с использованием (13) при постоянном напряжении Е, соответствующем (10) и  $\omega_{\rm H} = 0$ . Видно, что увеличение напряжения при увеличении частоты в соответствии с (10) уменьшает выделяемую мощность в об-



Рис. 2. Зависимости активной мощности, выделяемой в резисторе R, от частоты ко- аМПЛИТУДА УСКОРЕНИЯ а. Не Менее лебаний.

Сплошные линии — расчет по (12) при напряжении питания, выбираемом для каждой частоты в соответствии с (10), точки — расчет по (13) при постоянном напряжении *E*, соответствующем (10) при  $\omega = 0$ ;  $1 - a_0 = 0,564$  м/с<sup>2</sup>, G = 900 H/м; также оценить коэффициент преобра- $2 - a_0 = 0,392 \text{ m/c}^2, G = 600 \text{ H/m}; 3 - a_0 = 0,225 \text{ m/c}^2, G = 300 \text{ H/m}$ 

ласти резонанса. Такое поведение связано с тем, что в этом случае при изменении *Е* коэффициенты *G*<sub>эфф</sub> и  $B_{9\Phi\Phi}$  остаются неизменными и равными соответ ственно

$$G_{\ni \phi \phi} = G(1 - \delta^2)$$
 и  $B_{\ni \phi \phi} = B + \delta^2 G/\omega_c$ .

В результате при изменении  $\omega$  не изменяются ни резонансная частота, ни коэффициент затухания ξ. Если же напряжение питания остается неизменным, то в соответствии с (7) при увеличении ω значение  $B_{
m odd}$  уменьшается, а значение  $G_{
m odd}$  растет, что приводит к уменьшению коэффициента затухания ξ и проявлению резонанса. Вдали от резонанса роль коэффициента затухания уменьшается, поэтому в области высоких частот начинает проявляться увеличение используемого напряжения питания Е.

Если на каждой частоте изменять не только напряжение питания, но и "подбирать" амплитуду ускорения  $a_0^*$  так, чтобы максимальное отклонение подвижного электрода практически равнялось d, то выражение для оценки активной мощности, выделяемой в резисторе *R*, принимает вид

$$P_{1,\max} = 2,212 \cdot 10^{-12} \delta^2 GRSd\omega^2, \tag{14}$$

а отношение этой мощности к соответствующей амплитуде ускорения

$$\Xi = \frac{P_{1, \max}}{a_0^*} =$$

$$= \frac{2,212 \cdot 10^{-12} \delta^2 R S \omega^2 m}{\sqrt{\left[1 - \delta^2 - \left(\frac{\omega}{\omega_0^*}\right)^2\right]^2 + \left(\frac{B_{3\Phi\Phi}}{m\omega_0^*}\right)^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0^*}\right)^2}} \cong$$

$$\cong \frac{2,212 \cdot 10^{-12} R S G}{\sqrt{1 + \left(\frac{B_{3\Phi\Phi}}{m\omega}\right)^2}},$$
(15)

где  $\omega_0^* = \sqrt{G/m}$ . При  $G/B\omega_c \gg 1$  данное отношение перестает зависеть от G, достигает максимума и становится равным

$$\Xi_{\max} = 0,5 m d\omega. \tag{16}$$

Таким образом, при m = 10 мг, d = 3,2 мкм и f = 100 Гц значение  $\Xi_{\text{max}} \approx 10^{-8}$  Вт · c<sup>2</sup>/м. Согласно (16) при данной конструкции преобразователя для получения активной мощности, выделяемой в резисторе *R*, порядка 10<sup>-6</sup> Вт при массе подвижного электрода m = 1 г, межэлектродном зазоре d = 3,2 мкм и f = 100 Гц потребуется  $1 \text{ M/c}^2$ .

Полученные выражения позволяют зования энергии механических колебаний К, показывающий, какая часть

энергии механических колебаний преобразуется в электрическую энергию. В случае, когда напряжение питания схемы Е на каждой частоте выбирается в соответствии с (10), равным  $E_{\rm kp}$ ,  $K = 1/(1 + B\omega_c/\delta^2 G)$ . Таким образом, для более эффективного преобразования энергии механических сил необходимо обеспечивать  $G/B\omega_c \gg 1$ . Оценки показывают, что если значение коэффициента силы вязкого трения В определяется сопротивлением воздуха [16], то

$$\frac{G}{B\omega_c} \approx \frac{4.42 \cdot 10^{-12} GRd^2}{\mu S},$$
(17)

где µ — динамический коэффициент вязкости воздуха. Согласно (17), при атмосферном давлении энергия, затрачиваемая на преодоление сопротивления окружающего воздуха, во много раз превышает преобразуемую энергию. В результате можно сделать вывод, что для эффективного преобразования энергии  $(K \ge 0.9)$  необходимо уменьшать сопротивление воздушно-газовой среды примерно в 10<sup>4</sup> раз и более. Наиболее кардинальным решением проблемы влияния воздушно-газового демпфирования является вакуумирование. Отметим, что в последние годы разработана достаточно дешевая технология сборки и вакуумирования МЭМС (ее стоимость составляет несколько центов).

В реальной системе вследствие утечек полный заряд не может сохраняться бесконечно долго, поэтому требуется его периодическое восстановление. Одновременно с уменьшением полного заряда Q со временем уменьшаются амплитуды напряжений на конденсаторах и мощность, выделяемая в нагрузке. При уменьшении дифференциального напряжения на резисторе *R* ниже определенного значения, например, до 10-20 % от максимального уровня, конденсаторы надо подзаряжать. При этом необходимо, чтобы вырабатываемая в течение рабочего периода электрическая энергия превышала энергию  $C_0 E^2$ , потребляемую от источника питания в период подзарядки. Согласно (14), для этого потребуется дли-



аряда  $Q^*$  (2) в системе от времени с учетом утечек

тельность рабочего периода  $t_p > T/\pi \sin(2\phi)$ , где T — период механических колебаний.

Влияния токов утечки можно учесть, полагая, что параллельно конденсаторам включены сопротивления  $R_{\rm yT}$ , которые можно оценить как сопротивление пленки аморфного диэлектрика SiO<sub>2</sub> толщиной 0,5—1 мкм. В этом случае при площади неподвижного электрода  $S = 5 \div 25$  мм<sup>2</sup> сопротивление утечки будет не менее 10<sup>10</sup> Ом, а пробивное напряжение — более 100 В.

При учете  $R_{\rm yT}$  для симметричной конструкции преобразователя два первых уравнения системы (1) принимают вид

$$\frac{d\phi_{1,2}}{dt} = \pm \frac{\phi_2 - \phi_1}{RC_{1,2}} - \frac{\phi_{1,2}}{C_{1,2}} \frac{dC_{1,2}}{dt} - \frac{\phi_{1,2}}{R_{\rm vr}} + \frac{E - \phi_{1,2}}{r} \,\delta(t),$$
(18)

где r — внутреннее сопротивление источника питания;  $\delta(t)$  — функция времени, определяющая длительность и особенности этапа подзарядки конденсаторов  $C_1$  и  $C_2$ .

На рис. 3 приведены зависимости нормированных дифференциального напряжения на резисторе  $R\Delta \varphi^* = \Delta \varphi/E$  и полного заряда на обкладках конденсаторов  $Q^* = Q/(2C_0E)$  от времени,

саторов  $Q^{*} - Q/(2C_{0}E)$  от времени, рассчитанные при минимальном значении  $R_{\rm YT} = 4 \cdot 10^9$  Ом, d = 6 мкм, S = $= 10 \times 10$  мм<sup>2</sup>, m = 0,25 г, B = 0,05 Пз · м, f = 50 Гц, R = 4 МОм, E = 1,35 В, G = 15 Н/м и  $a_0 = 0,25$  м/с<sup>2</sup>. В расчетах принимали, что длительность рабочего периода соответствует времени спада  $\Delta \varphi^*(t)$  до 0,1. Видно, что в данном случае время работы устройства без подзарядки  $t_p$  (длительность рабочего периода), составляет примерно 1,6 с. При этом за  $t_p$  подвижный электрод совершит порядка 80 колебаний.

Из рис. З следует также, что  $Q^{*}(t)$ и  $\Delta \phi^{*}(t)$  уменьшаются с разными скоростями, причем постоянная времени изменения заряда больше  $R_{\rm vr}C_0$ . Кроме того, расчеты показывают, что одновременно с изменениями  $Q^*(t)$  и  $\Delta \varphi^*(t)$  изменяются амплитуда колебаний подвижного электрода и напряжения на обкладках конденсаторов.

Складывая и вычитая уравнения системы (18), для этапа разряда получаем

$$\frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{R_{\rm yT}C_0}(1-z^2) + \frac{\Delta\varphi}{R_{\rm yT}}z = 0; (19)$$
$$\frac{d\Delta\varphi}{dt} + \left(2 + \frac{R}{R_{\rm yT}}\right)\frac{\Delta\varphi}{RC_0} = \frac{1}{C_0}\frac{d(Qz)}{dt}. \quad (20)$$

Расчеты показывают, что для систем, у которых частота колебаний  $\omega$  больше 1,1  $\omega_0^*$  ( $\omega_0^*$  — собственная частота механической системы в отсутствие электрического поля), последнее слагаемое в (19) и слагаемое, пропорциональное  $R/R_{yT}$ , в (20) дают малый вклад и ими можно пренебречь.

При этом согласно (19)

$$Q(t) = Q_0 \exp\left(-\frac{t}{R_{\rm yT}C_0} + \frac{1}{R_{\rm yT}C_0} \int_0^t z^2 d\tau\right), \qquad (21)$$

где  $Q_0$  — полный заряд, накопленный на обкладках конденсаторов за время заряда. Видно, что постоянная времени уменьшения заряда не равна  $R_{yT}C_0$ , а зависит также от амплитуды колебаний подвижного электрода. Это связано с тем, что нелинейная зависимость значения емкостей от размера межэлектродного зазора приводит к увеличению средних за период колебаний значений емкостей, увеличению эффективной постоянной времени разряда и, как следствие, к увеличению длительности этапа разряда. Отметим также, что согласно (20) скорость изменения  $\Delta \varphi$  определяется скоростью изменения произведения Qz. В нашем случае на этапе разряда Qуменьшается, а z возрастает. Поэтому скорость из-

На рис. 4 приведена зависимость от времени нормированной на  $W_{3ap} = C_0 E^2$  энергии  $W^*$ , выделяе-



ростями, причем постоянная времени Рис. 4. Зависимость нормированной энергии *W*\*, выделяемой в резисторе *R*, от времени – изменения заряда больше *R* С Кро- сплошная линия, точки – предельное значение

мой в резисторе *R*. Оценки показывают, что при внутреннем сопротивлении источника питания r = R длительность рабочего периода  $t_p$  примерно в 1000 раз превышает время заряда  $t_{3ap}$ . За это время амплитуда дифференциального напряжения  $\Delta \varphi_0$  уменьшится до  $\Delta \varphi_{0 \min} = 0, 1 \Delta \varphi_{0 \max}$ , а выделяемая в нагрузке энергия превысит потребляемую от источника более, чем в 1,75 раза.

При сделанных допущениях наряду с выражением (21) для Q(t) удается получить выражение для оценки  $W^*_{\text{пред}}$  (значения полученной энергии за  $t_p \to \infty$ ). Расчеты показали, что

$$W_{\text{пред}}^{*} \approx 2\sin^{2}(\phi) \frac{R_{\text{ут}}}{R} \times \left\{ \Gamma^{2} \left[ \frac{1}{2 - \Gamma^{2} \nu} + \frac{(1 - \nu)^{2}}{4 - \Gamma^{2} \nu} - \frac{2(1 - \nu)}{3 - \Gamma^{2} \nu} \right] \right\},$$
(22)

где  $\Gamma = y_{0 \text{ кон}}/d$ ,  $v = y_{0 \text{ нач}}/y_{0 \text{ кон}}$ ,  $y_{0 \text{ нач}}$  — амплитуда отклонения подвижного электрода в начале этапа разряда, при  $\varphi_1 = \varphi_2 = E y_{0 \text{ кон}}$  — амплитуда отклонения подвижного электрода в конце этапа разряда, т. е. при  $\Delta \varphi^*(t) = 0, 1$ . Согласно (22),  $W^*_{\text{пред}}$  увеличивается при увеличении частоты колебаний и  $R_{\text{ут}}$ , причем в большом диапазоне параметров генератора  $W^*_{\text{пред}}$  пропорциональна  $\omega^2$ . Отметим также, что максимальное значение выражения в фигурных скобках не превышает 1. Значение  $W^*_{\text{пред}}$ , рассчитанное для нашего случая, показано на рис. 4.

#### Заключение

Проведенное моделирование и анализ работы двухконденсаторного микроэлектромеханического преобразователя энергии механических колебаний в электрическую энергию с учетом взаимного влияния электрических и упругих сил и конструкции генератора, соответствующей возможностям технологии современной микроэлектроники, показали, что:

- влияние сил электростатики на механические колебания мембраны проявляется в изменении коэффициента силы вязкого трения газовой среды *В* и параметров, характеризующих упругость элементов конструкции (в изменении эффективной жесткости колебательной системы);
- амплитуда напряжения в генераторе Δφ ограничена значением амплитуды колебаний мембраны и допустимым значением напряжения питания *E*, ограниченного условием сохранения положительной жесткости. Для заданных частот значение *E* должно выбираться из условия сохранения положительной жесткости на нижней частоте диапазона колебаний;
- для увеличения мощности, выделяемой в нагрузке, необходимо увеличивать коэффициент упругости в колебательной системе генератора, что, в

свою очередь, должно сопровождаться соответствующим увеличением ускорения мембраны и ее массы;

 плотность мощности, генерируемой мембранным устройством анализируемой конструкции, изготавливаемым с помощью технологии микроэлектроники, может лежать в диапазоне 1—10 мкВт/см<sup>3</sup> в зависимости от частоты воздействия внешних сил и конструкции микрогенератора.

#### Список литературы

1. Amirtharajah R., Meninger S., Mur-Miranda J. O., Chandrakasan A. P., Lang J. A Micropower Programmable DSP Powered using a MEMS-based Vibration-to-Electric Energy Converter // IEEE Interational Solid State Circuits Conference. 2000. P. 362–363.

2. Meninger S., Mur-Miranda J. O., Amirtharajah R., Chandrakasan A. P., and Lang J. H. Vibration-to-Electric Energy Conversion // IEEE Trans. VLSI Syst. 2001. N 9. P. 64–76.

3. Багинский И. Л., Косцов Э. Г. Анализ возможности создания микроэлектронного электростатического генератора энергии // Автометрия. 2002. № 1. С. 107—122.

4. Багинский И. Л., Косцов Э. Г. Микроэлектронные высокоэнергоемкие генераторы энергии // Микросистемная техника. 2002. № 6. С. 24—26.

5. **Miyazaki M.** et al. Electric-Energy Generation Using Variable-Capacitive Resonator for Power — Free LSI // Proc. Int 1 Symp. Low Power Electronics and Design (ISLPED). ACM Press. 2003. P. 193–198.

6. Roundy S., Wright P. K., Rabaey J. A study of low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes // Computer communications JUL1. 2003. 26 (11). P. 1131–1114.

7. Mitcheson P. D., Green T. C., Yeatman E. M., Holmes A. S. Architectures for vibration-driven micropower generators // Journal of microelectromechanical systems. JUN 2004. 13 (3). P. 429–440.

8. Miyazaki M., Tanaka H., Ono G., Nagano T., Ohkubo N., Kawahara T. Electric-energy generation through variable-capacitive resonator for power-free LSI // IEICE Transactions on electronics. APR 2004. E87C (4). P. 549–555.

9. Mitcheson P. D., Miao P., Stark B. H., Yeatman E. M., Holmes A. S., Green T. C. MEMS electrostatic micropower generator for low frequency operation // Sensors and actuators A-physical. SEP 21 2004. 115 (2–3). P. 523–529.

10. **Roundy S.** On the effectiveness of vibration-based energy harvesting // Journal of intelligent material systems and structures. OCT 2005. 16 (10). P. 809–823.

11. Roundy S., Leland E. S., Baker J., Carleton E., Reilly E., Lai E., Otis B., Rabaey J. M., Wright P. K., Sundararajan V. Improving power output for vibration-based energy scavengers, Pervasive Computing // IEEE. 2005. Vol. 4. P. 28–36.

12. Yen B. C., Lang J. H. A variable-capacitance vibrationto-electric energy harvester // IEEE Transactions on circuits and systems i-regular papers. Feb. 2006. 53 (2). P. 288–295.

13. Chih-Ta Chen, Islam R. A., Priya S. Electric energy generator, Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control // IEEE Transactions on. March 2006. V. 53. P. 656–661.

14. **Драгунов В. П.** Влияние формы упругого элемента на характеристики микроэлектромеханических систем // Микросистемная техника. 2004. № 1. С. 20–26.

15. **Драгунов В. П.** Нелинейная динамическая модель упругого элемента ММС // Микросистемная техника. 2004. № 10. С. 23—29.

16. Драгунов В. П. Демпфирование колебаний упругих элементов микромеханических систем // Научный вестник НГТУ. 2004. № 2 (17). С. 189—193.

С. П. Тимошенков, д-р техн. наук, А. Н. Бойко, канд. техн. наук, Б. М. Симонов, канд. техн. наук, В. В. Калугин, канд. техн. наук, Московский государственный институт электронной техники (технический университет)

### ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГЕРМЕТИЗАЦИИ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Представлены результаты исследований и разработки технологий герметизации микроэлектромеханических устройств: в металлостеклянных корпусах с помощью пайки и сварки лазером, в стеклянных корпусах — с помощью стеклоприпоя. Применение разработанных технологий позволило получить изделия с остаточным давлением внутри герметичных корпусов на уровне  $10^{-1}...10^{-3}$  мм рт. ст. Изготовлены макетные образцы микроэлектромеханических акселерометров, гироскопов, микрозеркал.

Совершенствование технологических процессов (ТП) изготовления микроэлектромеханических приборов и систем (МЭМС) направлено, прежде всего, на повышение качества изготовления элементов и деталей этих устройств, улучшение и стабилизацию их параметров и характеристик, повышение надежности. Важнейшей операцией ТП изготовления подобных устройств является герметизация [1].

В настоящей работе проведены исследование и разработка нескольких различных вариантов технологии герметизации микромеханических устройств: в металлостеклянных корпусах — с помощью пайки припоем и сварки лазером, в стеклянных корпусах — с помощью стеклоприпоя.

# Герметизация в металлостеклянном корпусе пайкой припоем

Применялся стандартный 15-выводной металлостеклянный корпус 151.15-8 [2]. Материалы: фланец — 47 НД, вывод — 38НКД, стекло С76-4, покрытие Н6 (гальваническое).

Вакуум-плотный корпус позволяет обеспечить натекание не более  $5 \cdot 10^{-5}$  л · мм рт. ст./с [3]. В качестве герметизируемых объектов МЭМС использовались образцы микромеханических гироскопов [4].

Достоинством пайки является отсутствие необходимости в значительных давлениях при создании неразъемного соединения и специального инструмента [5].

После анализа характеристик припоев, применяемых в электронной промышленности, для экспериментальных работ был выбран эвтектический припой ПОИн-50 [5]. Припои на основе индия широко применяют при пайке вакуумных соединений, они отличаются высокой пластичностью. Температура плавления припоя ПОИн-50 составляет 120 °С.

Разработан алгоритм технологического процесса герметизации МЭМС с помощью пайки припоем (рис. 1). Корпус очищался одним из стандартных методов, используемых в электронной промышленности [5]. Крепление микромеханической платы к основанию корпуса осуществлялось клеем ВК-9. Выводы монтировались разваркой алюминиевой или золотой проволоки, в зависимости от материала металлизации платы. Соединяемые при герметизации детали корпуса предварительно облуживали паяльником с применением флюса. Облуживание паяльником позволяло добиться более ровного и контролируемого по толщине слоя припоя, по сравнению с облуживанием кромок в паяльной ванне. Остатки флюса удаляли растворителем. Перед герметизацией детали корпуса устанавливали в специальную оснастку в вакуумной камере. По периметру шва укладывалась припойная проволока из ПОИн-50. Припойная проволока предварительно очищалась с помощью раствора серной кислоты, что позволяло избавиться от загрязнений, а также удалить слой окисла с поверхности припоя.

Для удаления остаточных газов и паров воды с поверхности деталей перед герметизацией проводилась термическая дегазация в течение нескольких часов. При этом в камере поддерживался уровень вакуума не хуже  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. После дегазации образец нагревался до температуры плавления припоя, после чего нагрев прекращался.

В результате проведенных экспериментов были получены герметичные образцы с остаточным давлением внутри их корпусов около  $1 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст. Вакуум в герметичном объеме определялся по доб-



гис. 1. Алгоритм технологического процесса герметизаци МЭМС пайкой припоем



Рис. 2. Схема стенда для измерения добротности и собственной частоты МЭМС

ротности микромеханического колебательного элемента с помощью разработанной методики.

Для измерений использовался специально созданный измерительный стенд (рис. 2). Запись выходных сигналов микромеханических датчиков производилась с помощью специализированной цифровой платы сбора и обработки данных L-Card, пакетов стандартных программ Lab-View, MatLab, а также разработанного специализированного программного обеспечения. Метод расчета добротности состоит в измерении времени затухания свободных колебаний, возникающих после кратковременного воздействия на колебательную систему возбуждающего импульса.

На рис. 3 представлены затухающие колебания чувствительного элемента гироскопа. Значение добротности колебательной системы при этом составляет 30. Проводились периодические замеры добротности в герметичных образцах в течение трех месяцев после герметизации; наблюдалось уменьшение добротности примерно на 10 %.

Проведенные исследования показали, что разработанная технология герметизации вполне пригодна для получения вакууммированных микроэлектромеханических устройств.



Рис. 3. Зависимость амплитуды колебаний чувствительного элемента герметичного микрогироскопа от времени после подачи запускающего импульса

#### Герметизация в металлостеклянном корпусе лазерной сваркой

Проведены исследования возможности герметизации микроэлектромеханических устройств (МЭМС) в металлостеклянных корпусах комбинацией лазерной сварки и пайки припоем. Разработан алгоритм технологического процесса герметизации чувствительных элементов с помощью лазерной сварки и пайки припоем (рис. 4).

Использовались стандартные металлостеклянные корпуса 155.15-2, 151.15-8. Корпуса являются вакуум-плотными и обеспечивают натекание не более  $1 \cdot 10^{-5}$  л · мм рт. ст./с [3].

Чувствительный элемент микроприборов на стеклянной плате присоединялся к основанию корпуса с помощью припоя ПОИн-50. Разварка выводов осуществлялась алюминиевой или золотой проволокой с помощью ультразвуковой контактной сварки. На рис. 5 представлена фотография ЧЭ микромеханического акселерометра после разварки выводов.

В крышке корпуса предварительно делалось отверстие диаметром 0,3 мм. Диаметр подбирался экспериментально, исходя из того, что, во-первых, отверстие должно быть достаточно большим для ускорения дегазации, во-вторых, необходимо исключить возможность затекания припоя внутрь корпуса после его запайки по окончании герметизации. Внешняя сторона крышки с отверстием покрывалась слоем припоя ПОИн-50.







Рис. 5. Фотография чувствительного элемента микромеханического акселерометра после разварки выводов

Соединение крышки с основанием корпуса осуществлялось на установке лазерной сварки "Квант-15" с лазером на алюмоиттриевом гранате. Сварка макетных образцов проводилась со следующими параметрами: частота повторения импульсов — 20 Гц; длительность импульса — 1,5 мс; диаметр светового пятна ~ 0,5 мм; зона сварки обдувалась сухим азотом.

Корпус устанавливали в вакуумной камере в специальную оснастку, на отверстие в крышке корпуса помещалась таблетка припоя ПОИн-50. Перед герметизацией МЭМС проводилась дегазация соединяемых деталей при температуре 100 °С в течение 6 ч в вакууме  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. Данный режим был выбран по следующим причинам. Известно, что при термической дегазации высоковакуумных объемов максимальное газоотделение приходится на интервал температур 100...200 °С, причем в основном за счет водяного пара [6]. Выше 100 °С температуру не поднимали, чтобы избежать преждевременного оплавления припойной таблетки.

После термической дегазации проводилось локальное оплавление припойной таблетки ИК-нагревом в вакууме. Затем корпус плавно охлаждали (для избежания термоудара) и вынимали из вакуумной камеры после ее разгерметизации. Герметичный



Рис. 6. Корпус, полученный с использованием герметизации лазерной сваркой и пайкой припоем

корпус, полученный описанным способом, представлен на фотографии (рис. 6).

Разработанная технология позволяет получать герметичные микромеханические устройства с остаточным вакуумом внутри корпуса  $1 \cdot 10^{-1} ... 1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Проводилось наблюдение за изменением давления внутри герметичных корпусов, измерялась добротность в соответствии с описанной выше методикой.

Применение данной технологии герметизации МЭМС позволяет изготавливать герметичные макетные образцы микромеханических акселерометров и микромеханических гироскопов, отличающиеся стабильностью параметров во времени.

#### Герметизация в стеклянном корпусе

Исследовалась возможность герметизации микроприборов в стеклянных корпусах припойным стеклом. Герметизируемым объектом при отработке данной технологии был чувствительный элемент (ЧЭ) микрогироскопа. Кремниевый колебательный элемент позволяет по добротности колебаний оценивать степень вакуума внутри корпуса. Основные этапы данной технологии таковы: посадка кремниевого ЧЭ на стеклянную плату с помощью термоэлектростимулированного сращивания; нанесение припойного стекла на крышку корпуса; пайка в вакууме.

Параметры технологического процесса приведены в табл. 1. На рис. 7 представлен разработанный алгоритм технологического процесса герметизации МЭМС в стеклянном корпусе.

Стеклоприпой изготовляется смешиванием многокомпонентного стеклянного порошка с органическим наполнителем. Полученная смесь намазывалась по периметру стеклянной (кремниевой) крышки корпуса ровным толстым слоем. Крышки помещали в печь и выдерживали в течение 30 мин при температуре 150 °C, затем образцы нагревали до 300 °C и выдерживали при указанной температуре в течение 4 ч.



МЭМС в стеклянном корпусе



Рис. 8. Схема проведения процесса герметизации мэмс припойным стеклом:

I — стеклоприпой; 2 — крышка; 3 — чувствительный элемент; 4 — электронная плата

Таблица 1 Оптимальные параметры технологического процесса герметизации МЭМС в стеклянном корпусе

| Параметры       |   |
|-----------------|---|
| Температура, °С | Время, ч  |
| 150             | 0,5   |
| 300             | 4   |
| 200             | 6   |
| 540             | 1   |
|                 | Параме<br>Температура, °С<br>150<br>300<br>200<br>540 |

Крышка с нанесенным стеклянным припоем помещалась на стеклянную плату с кремниевым элементом (рис. 8). Образец фиксировался в специальной оснастке, обеспечивающей прижим крышки с усилием 1 кгс. Для удаления остаточных газов проводилась термовакуумная тренировка в течение 6 ч, после чего образец нагревался до 540 °С и выдерживался в течение 1 ч.

Установлено, что в ходе проведения ТП герметизации при высоких температурах возможно пузырение припойного стекла. Это связано с выходом растворенных в стекле газов и может являться источником негерметичности. Для уменьшения влияния этого эффекта необходимо придавливать крышку к корпусу при нагреве образца в вакууме.

С помощью данной технологии получены герметичные образцы микроэлектромеханических гироскопов (рис. 9) с остаточным вакуумом внутри герметичного объема на уровне  $5 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст. Такое сравнительно высокое давление внутри корпуса объясняется десорбцией растворенных в стекле газов при высокой температуре. Для его снижения требуется дальнейшее совершенствование технологического процесса, поиск новых технологических решений.

Таблица 2

Сравнительный анализ параметров и характеристик разработанных технологий герметизации МЭМС

| Параметры<br>для сравнения | Технологии герметизации  |   |   |  |
|----------------------------|--|---|---|--|
|                            | Пайка припоем  | Сварка лазером  | Пайка стеклоприпоем   |  |
| Технологические<br>режимы  | 1. Дегазация: $T_{\text{корпуса}} = 100 \text{ °C};$<br>t = 6  ч.<br>2. Пайка: $T_{\text{корпуса}} = 125 \text{ °C};$<br>t = 1  мин  | 1. Сварка: $T_{\text{корпуса}} = 100$ °C; $t = 10$ мин.<br>Длительность импульса — 1,5 мс; частота<br>импульсов — 20 Гц; диаметр светового пятна<br>~0,5 мм.<br>2. Дегазация: $T_{\text{корпуса}} = 100$ °C; $t = 6$ ч.<br>3. Запайка отверстия: $T_{\text{корпуса}} = 50$ °C; $t = 1$ мин  | 1. Дегазация: $T_{\text{корпуса}} = 200 ^{\circ}\text{C};$<br>$t = 6 _{\text{ч.}}$<br>2. Пайка: $T_{\text{корпуса}} = 540 ^{\circ}\text{C};$<br>$t = 1 _{\text{ч}}$   |  |
| Оборудование               | <ol> <li>Вакуумная установка типа<br/>УВН.</li> <li>Специализированная ос-<br/>настка для пайки</li> </ol>   | <ol> <li>Установка для лазерной сварки типа<br/>«Квант-15».</li> <li>Специализированная оснастка для пайки.</li> <li>Вакуумная установка типа УВН</li> </ol>  | <ol> <li>Вакуумная установка типа<br/>УВН.</li> <li>Специализированная<br/>оснастка для пайки</li> </ol>  |  |
| Производительность         | 0,8  | 1   | 0,7   |  |
| Достоинства                | <ol> <li>Возможность вскрытия корпуса.</li> <li>Ремонтопригодность вакуумированных приборов.</li> <li>Магнитное экранирование<br/>ЧЭ в корпусе из ковара</li> </ol>  | <ol> <li>Простота реализации, в том числе при автоматизации технологии сварки.</li> <li>Возможность установки геттеров разных типов.</li> <li>Отсутствие нагрева всего изделия.</li> <li>Магнитная экранировка ЧЭ в корпусе из ковара.</li> <li>Простота повторного вакуумирования.</li> <li>Асширенные возможности регулировки и контроля технологических параметров.</li> <li>Применение стандартного оборудования и технологий для сварки лазером</li> </ol> | <ol> <li>Возможность вскрытия<br/>корпуса.</li> <li>Минимальные размеры<br/>вакуумированного чипа.</li> <li>Отсутствие проволочных<br/>межсоединений</li> </ol>   |  |
| Недостатки                 | <ol> <li>Ненадежность паянного шва.</li> <li>Необходимость нагрева<br/>всего изделия.</li> <li>Необходимость тщательной<br/>многократной очистки деталей.</li> <li>Сложность использования<br/>геттеров</li> </ol> | 1. Невозможность повторного использования корпуса   | <ol> <li>Трудности при синтезе<br/>легкоплавких стекол.</li> <li>Образование дефектов в<br/>паянном шве при пайке.</li> <li>Сложность геттерирования объема.</li> <li>Высокая температура про-<br/>цесса.</li> <li>Отсутствие в стеклянном<br/>корпусе магнитного экрани-<br/>рования ЧЭ</li> </ol> |  |



Рис. 9. Фотография образца микрогироскопа в стеклянном корпусе

Проведенные исследования показали применимость разработанной технологии для герметизации микроэлектромеханических устройств.

#### Анализ разработанных технологий герметизации

Проведен сравнительный анализ разработанных технологий герметизации МЭМС, результаты которого сведены в табл. 2.

Достоинством разработанных технологий герметизации МЭМС в металлостеклянных корпусах является применение стандартных корпусов, широко используемых в электронной промышленности. Однако применение технологии герметизации пайкой металлическим припоем ограничивается сложностью получения герметичного и надежного паянного шва, а также трудностями при использовании газопоглотителей.

Из приведенных в табл. 2 сравнительных данных по разработанным технологиям герметизации МЭМС видно, что весьма перспективной является технология герметизации с применением лазерной сварки. Ее основными преимуществами являются: простота реализации; возможность (при необходимости) установки распыляемых и нераспыляемых геттеров; расширенные возможности регулировки и контроля технологических параметров. Преимуществом данной технологии также является более высокая производительность.

Технология герметизации в стеклянном корпусе стеклоприпоем также является перспективной, так как позволяет минимизировать размеры герметичного чипа. Кроме того, отсутствие необходимости в разварке чипа проволочными выводами увеличивает надежность прибора.

#### Выводы

1. Разработаны и практически реализованы различные варианты технологии герметизации микроэлектромеханических устройств, нашедшие применение для изготовления микроэлектромеханических устройств: гироскопов, акселерометров и микрозеркал. Для герметизации МЭМС в металлостеклянных корпусах использовались следующие методы соединений: пайка деталей корпуса припоем ПОИн-50 и импульсная сварка этих деталей лазером на алюмоиттриевом гранате с мощностью излучения до 30 Вт. Для герметизации в стеклянном корпусе применен стеклоприпой на основе стеклопорошка. Герметизация стеклоприпоем осуществлялась при температуре T = 540 °C в течение 1 ч.

2. Исследования герметичных образцов МЭМС, полученных согласно разработанным алгоритмам герметизации, показали, что применение разработанных технологий герметизации позволяет получать изделия с заданным остаточным давлением внутри герметичных корпусов (на уровне  $1 \cdot 10^{-1} ... 1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.).

3. Проведен сравнительный анализ разработанных технологий герметизации. Достоинством герметизации в металлостеклянных корпусах является возможность применения стандартных корпусов, что позволяет существенно упростить и удешевить процессы сборки и герметизации МЭМС. Технология герметизации в стеклянных корпусах позволяет минимизировать размеры МЭМС, однако требует доработок и дальнейших исследований.

4. С использованием разработанных технологий герметизации МЭМС в металлостеклянных корпусах изготовлены и исследованы макетные образцы микроэлектромеханических устройств, показавшие работоспособность. Основные параметры образцов микромеханических гироскопов:

- частота собственных колебаний ЧЭ 1700...3500 Гц;
- масштабный коэффициент 50...70 мВ · с/°;
- диапазон измеряемых угловых скоростей 100...1000 °/с.

Основные параметры образцов микромеханических акселерометров:

- диапазон измеряемых ускорений 1...10 g;
- полоса пропускания 50, 100 Гц;
- масштабный коэффициент 1,2 В/g.

#### Список литературы

1. Тимошенков С. П., Бойко А. Н., Калугин В. В. Особенности герметизации микромеханических приборов // Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России. 2005. № 1. С. 24—27.

2. **ГОСТ 17467—88.** Микросхемы интегральные. Основные размеры. Дата ввода в действие 01.01.1990.

3. **Корпуса** микросборок. Технические условия ПИЖМ.430114.001.

4. **Разработка** конструкции микромеханического датчика угловой скорости и основных технологических операций его получения: Отчет о НИР/ МИЭТ. Руководитель С. П. Тимошенков; № ГР 01.2003.03739. М., 2004.

5. Мазур А. И., Алехин В. П., Шоршоров М. Х. Процессы сварки и пайки в производстве полупроводниковых приборов. М.: Радио и связь, 1981. 262 с.

6. Исследование и разработка геттерных материалов для снижения остаточного давления в ЭВП. Отчет о НИР/ Московский государственный институт электроники и математики (технический университет); руководитель Д. В. Быков; № ГР 01970008790; отв. исполн. О. И. Кондрашова. — М., 1981.

# Применение МНСТ

УДК 62-50

В. Г. Градецкий, д-р техн. наук, проф., В. Г. Чащухин, О. Н. Каменева, Институт проблем механики Российской академии наук, г. Москва

## АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ ДВИЖЕНИЯ МИНИАТЮРНЫХ МНОГОЗВЕННЫХ РОБОТОВ С ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ДВИЖИТЕЛЯМИ\*

Выявлены основные зависимости между параметрами движения миниатюрных многозвенных мехатронных роботов с электромагнитными движителями и упорами, выполненными из наноструктурированных материалов. Развит метод расчета управляемых движений при действии системы сил, включая внешние силовые возмущения. Результаты приводятся в аналитической форме и в виде графиков.

#### Введение

Движение миниатюрных мехатронных многозвенных роботов с электромагнитными движителями внутри труб малых диаметров рассматривалось ранее отечественными и зарубежными исследователями [1-8]. Разработка транспортных механических электромагнитных систем миниатюрных роботов отражена в работах [2—6]. Выполненные ранее экспериментальные исследования были направлены на обоснование принципиальных схем и конструктивных решений. Метод и принципиальные схемы управления приведены в работах [7, 8]. Для дальнейшей миниатюризации, усовершенствования алгоритмов управления и развития методов проектирования появилась необходимость в исследовании взаимодействия параметров движения при различных внешних силовых воздействиях на системы робота. Разносторонние исследования миниатюрных многозвенных роботов с электромагнитными движителями не проводились.

В статье анализируются параметры движения миниатюрных многозвенных мехатронных роботов с электромагнитными движителями на основе составленных уравнений движения, учитывающих действие различных сил. Выявляются зависимости между параметрами движения, оценивается влияние внешних силовых воздействий на перемещение, скорость, ускорение, переходные процессы. Результаты представлены в аналитической форме и в виде графиков.

## Транспортная, механическая, сенсорная системы миниатюрного электромагнитного робота

Транспортная и механическая системы робота содержат (рис. 1): катушку, подвижный якорь, упоры (управляемые или пассивные), возвратную пружину, источник питания, сенсорную систему, состоящую из микротелекамеры и измерителей конечных положений. Конструкция управляемых упоров такова, что обеспечивает минимальные коэффициент и силу трения в направлении движения и максимальные — в обратном направлении. Реверсивное движение осуществляется за счет изменения направления силы трения с помощью управляемых упоров. При перемещении наноструктурированных материалов ворсистого типа изменение направления действия силы трения осуществляется изменением угла наклона ворсинок и их поворотом на угол 90°.

Возможная конструкция схвата, обеспечивающая анизотропность трения, показана на рис. 2 [9, 10]. На упругой полимерной подложке выращены столбики со срезанной под определенным углом вершиной. На скошенной грани, в свою очередь, выращены волоски диаметром порядка 100 нм. На рис. 2 показано поведение волосков при отсутствии нагрузки, при движении вперед и назад. Геометрия волосков обеспечивает большую площадь соприкосновения с поверхностью при движении вперед, а также адгезионное притяжение скошенной грани к поверхности за счет межмолекулярного притяжения волосков к поверхности, соответственно и большую силу трения. В таблице приведено сравнение адгезионных свойств для различных наноструктурированных материалов [11].

Принцип действия микроробота электромагнитного типа для движения внутри труб малого диаметра основан на движении якоря за счет электродинамической силы, возникающей при подаче импульса питания на обмотку статора электромагнитного двигателя. При этом якорь, представляющий собой ферромагнитный цилиндр, занимает



<sup>\*</sup>Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (грант № 05-01-00205).

#### Рис. 2. Деформирование волосков при движении:

a — ненагруженное состояние;  $\delta$  — движение вперед;  $\delta$  — выдвижение назад

| Материал                                   | Максимальная сила адгезии, Н/см <sup>2</sup> |
|--|--|
| Геккон ( <i>Gekko gecko</i> )              | 10   |
| Древесный муравей ( <i>Crematogaster</i> ) | 1,7  |
| Органический кремний                       | 0,003  |
| Полиуретан                                 | 0,5  |
| Полиимид                                   | 3  |
| Многослойные нанотрубки                    | 11,7   |

Сравнение адгезионных свойств различных материалов

положение магнитного равновесия, при котором индуктивность системы "включенный статор якорь" максимальная. После снятия питания со статора якорь под действием возвратной пружины становится в первоначальное положение. Затем цикл повторяется, при этом якорь электромагнитного двигателя совершает возвратно-поступательное движение (см. рис. 1).

Управление движением микроробота осуществляется за счет одновременной подачи импульсов напряжения на обмотку статора электромагнитного двигателя и электромагнита подвижного упора. В паузах между импульсами напряжения, подаваемых на обмотку статора электромагнитного двигателя привода микроробота, поступает импульс на управляемый подвижный упор. За счет действия возвратной пружины происходит перемещение подвижного упора. Для изменения направления движения микроробота необходимо изменить очередность включения электромагнитного двигателя привода микроробота и электромагнитов управляемых упоров.

Данная конструкция микроробота электромагнитного типа позволяет осуществлять движение в трубах, заполненных жидкостью различной вязкости, и в средах с избыточным давлением, легко моделируется, позволяет осуществлять движение по горизонтальным, вертикальным направлениям движения и по окружности.

## Математическая модель и уравнения движения миниатюрного робота

Рассматривается одномерное поступательное, без вращения, движение робота в трубе малого диаметра, заполненной воздухом или жидкостью (рис. 3). Поскольку движение рассматривается вдоль оси *x*, соосной с корпусом робота, проецируем все силы, действующие на робот, на ось *x*. Равнодействующая



Рис. 3. Принципиальная схема микроробота

всех сил, действующих на робот, должна быть равна тяговому усилию  $F_1$ , развиваемому электромагнитным двигателем.

Система уравнений, описывающих рассматриваемую задачу, представится в виде

$$F = \sum_{i=1}^{8} F_{i}; \quad M = \sum_{i=1}^{8} M_{i}.$$
 (1)

Здесь *F*<sub>1</sub> — внешняя возмущающая сила, в частном случае тяговое усилие, развиваемое электромагнит-

ным двигателем микроробота: 
$$F_1 - \frac{i^2 dL}{2 dx}$$
, где  $i - \frac{i^2 dL}{2 dx}$ 

мгновенное значение силы тока; M — главный момент всех сил, равный нулю, так как рассматривается поступательное движение, без вращения [12]. Сила инерции  $F_2 = m\ddot{x}$ ;  $F_3 = D\dot{x}$  — демпфирующая сила;  $F_4 = kx$  — сила упругости возвратной пружины (x — сжатие пружины);  $F_5 = 6\pi R\eta \dot{x}$  — сила сопротивления внешней среды;  $F_6 = \mu N \text{sign} \dot{x}$  — сила трения упора;  $\mu$  — коэффициент трения; R — радиус трубки;  $\eta$  — коэффициент сопротивления внешней среды; D — коэффициент демпфирования;  $F_7$ ,  $F_8$  силы, имеющие адгезионную природу, возникающие между поверхностями двух разнородных контактирующих тел. Эти силы будем учитывать, введя общий коэффициент трения  $\mu'$ .

Предположим, что робот движется горизонтально. Уравнения движения робота имеют следующий вид: во время втягивания штока

$$\begin{cases} F_6 = F_1 - kx_{\rm K}; \\ m_{\rm K} \ddot{x}_{\rm K} + kx_{\rm K} + F_6 + D\dot{x}_{\rm K} = F_1; \end{cases}$$

во время выталкивания якоря

$$\begin{cases} m_{\mathfrak{R}}\ddot{x}_{\mathfrak{R}} + D\dot{x}_{\mathfrak{R}} + F_6 = kx_{\mathfrak{R}}; \\ F_6 = kx_{\mathfrak{R}}. \end{cases}$$
(2)

Индексы "к" и "я" относятся к корпусу и штоку (якорю) соответственно. В модели, представленной на рис. 2, возвратное движение якоря при неподвижном корпусе происходит за счет силы  $kx_{\rm g}$  пружины, а движение корпуса при неподвижном якоре осуществляется за счет действия электромагнитной силы  $F_1$ , которая в этом цикле сжимает пружину якоря.

Аналитическое решение уравнения вычисляется при следующих допущениях:

 будем рассматривать движение штока с присоединенной массой. Движение штока происходит в одну сторону. Тогда система уравнений (2) сведется к уравнению:

$$m\ddot{x} + D\dot{x} + kx + 6\pi R\eta \dot{x} + \mu' mg \text{sign} \dot{x} = F_1; \quad (3)$$

- рассматривается движение якоря миниатюрного электромагнитного двигателя в воздушной и водной среде;
- силами сопротивления служат силы сухого трения возвратной пружины и сопротивление среды при движении робота;
- движение начинается при нулевых начальных условиях.

Система уравнений движения может быть записана в виде

$$\frac{d\Psi}{dt} + ir = U;$$

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + D\frac{dx}{dt} + kx + F_6 = F_1;$$

$$F_1 = \frac{i^2}{2\dot{x}}\frac{dL}{dx}.$$

Здесь *i* — мгновенное значение силы тока в обмотке статора; *r* — омическое сопротивление обмотки статора; *U* — напряжение, подведенное к секции статора; *k* — жесткость пружины; *x* — перемещение якоря от начального положения как одна из фазовых координат;  $F_1$  — электромагнитная движущая сила; L(x) — индуктивность электромагнитной системы, зависящая от положения якоря;  $\psi$  — потокосцепление;  $F_6$  — сила трения. Одной из основных проблем, связанных с моделированием движения, является определение тягового усилия, зависящего от большого числа факторов. При этом форма тяговой характеристики двигателя должна быть согласована с рабочей нагрузкой. Начальные условия: t = 0,

x(0) = 0, i(0) = 0,  $\dot{x}(0) = 0$ . Приведем уравнение к следующему виду с новыми обозначениями:

$$\ddot{x} + A\dot{x} + Bx = \frac{F_1(t)}{m} - C;$$
 (4)

 $A = \frac{D + 6\pi R\eta}{m}; B = \frac{k}{m}; C = \mu'g.$ 

Примем следующие данные для расчета:  $m = 20 \cdot 10^{-3}$  кг; k = 0.5 H/м;  $R = 12 \cdot 10^{-3}$  м;  $\eta = 1056$  Па·с (для t = 20 °C);  $\mu' = 0.5 \div 0.3$ ; D = = 0.8 H·c/м;  $A = 1.198 \cdot 10^4$  1/c; B = 25 1/c<sup>2</sup>; C = 3.924 м/c<sup>2</sup>.

Поскольку функция в правой части (4) отлична от нуля, то имеется неоднородное дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами, которое может быть решено методом вариации произвольных постоянных (методом Лагранжа). Результат ищется в виде суммы двух решений — общего однородного уравнения и частного неоднородного. Однородное уравнение:  $\ddot{x} + A\dot{x} +$ + Bx = 0. Характеристическое уравнение:  $\lambda_2 + A\lambda +$  $+ B = 0, \lambda_1, \lambda_2$  — корни характеристического уравнения. Решение уравнения представим в виде

$$x = C_1 \mathbf{e}^{\lambda_1 t} + C_2 \mathbf{e}^{\lambda_2 t};$$
  

$$\lambda_1 = 0; \, \lambda_2 = -1,198 \cdot 10^4.$$

Обозначим составляющую показателя степени экспоненты  $\lambda_2$  через  $\alpha$ , тогда решение будет  $x_{00} = C_1 + C_2 \mathbf{e}^{\alpha t}$ .

Теперь найдем частное решение неоднородного уравнения. Для этого представим возмущающую силу  $F_1(t)$  в виде ряда Фурье. Для ступенчатых функций вида, представленного на рис. 4, возможно разложение в ряд:

$$y = \frac{a_1 + a_2}{2} - 2\frac{a_1 + a_2}{\pi} \left( \sin x + \frac{\sin 3x}{3} + \dots \right);$$
  

$$y(x) = a_1 \text{ при } -\pi < x < 0;$$
  

$$y(x) = a_2 \text{ при } 0 < x < \pi.$$

В нашем случае правая часть уравнения может быть представлена в следующем виде:

$$(a_1 = 1, a_2 = 0)$$
  
$$f(t) = \frac{1}{2m} - \frac{2}{\pi m} \sin t - \frac{2}{\pi m} \frac{\sin 3t}{3} - C.$$
 (5)



Рис. 4. Вид ступенчатой функции

— НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 —

Общее решение неоднородного уравнения будем искать в виде общего решения однородного уравнения, считая, что произвольные постоянные являются функциями независимой переменной *t*, т. е. в виде

$$x = C_{1}(t)x_{1}(t) + C_{2}(t)x_{2}(t);$$
  

$$C'_{1} + C'_{2}\mathbf{e}^{\alpha t} = 0;$$
  

$$C'_{1} \cdot 0 + C'_{2}\alpha \mathbf{e}^{\alpha t} = f(t).$$

После преобразований получим следующие выражения:

$$C_{1} = A - t \left(\frac{1}{2m\alpha} - \frac{C}{\alpha}\right) - \frac{2\cos t}{\pi m\alpha} - \frac{2\cos 3t}{9\pi m\alpha};$$

$$C_{2} = \frac{-\mathbf{e}^{-\alpha t}}{2m\alpha^{2}} + \frac{2\mathbf{e}^{-\alpha t}(\alpha \sin t + \cos t)}{\pi m\alpha(\alpha^{2} + 1)} + \frac{2\mathbf{e}^{-\alpha t}(\alpha \sin 3t + 3\cos 3t)}{3\pi m\alpha(\alpha^{2} + 9)} + \frac{C\mathbf{e}^{-\alpha t}}{\alpha^{2}} + B.$$

Решение уравнения:

+

$$x(t) = C_{1} + C_{2}e^{\alpha t};$$

$$x(t) = A - t\left(\frac{1}{2m\alpha} - \frac{C}{\alpha}\right) - \frac{2\cos t}{\pi m\alpha} - \frac{2\cos 3t}{9\pi m\alpha} + \frac{2e^{-\alpha t}(\alpha\sin(t + \cos t))}{\pi m\alpha(\alpha^{2} + 1)} + \frac{2e^{-\alpha t}(\alpha\sin 3t + 3\cos 3t)}{3\pi m\alpha(\alpha^{2} + 9)} + \frac{Ce^{-\alpha t}}{\alpha^{2}} + B\right)e^{\alpha t}.$$
(6)

Из формулы (6) следует, что

$$C_1 = A - \frac{1}{2m\alpha^2} + \frac{C}{\alpha^2}; \quad C_2 = B;$$

$$x(t) = C_1 + C_2 \mathbf{e}^{\alpha t} - t \left(\frac{1}{2m\alpha} - \frac{C}{\alpha}\right) - \frac{2\cos t}{\pi m\alpha} - \frac{2\cos 3t}{9\pi m\alpha} +$$

+ 
$$\frac{2(\alpha \sin t + \cos t)}{\pi m \alpha (\alpha^2 + 1)}$$
 +  $\frac{2(\alpha \sin 3t + 3\cos 3t)}{3\pi m \alpha (\alpha^2 + 9)}$ .

Получив выражение для перемещения, путем дифференцирования найдем выражение для скорости. Известно, что в начальный момент времени перемещение и скорость равны нулю, таким образом, найдем неизвестные константы:

$$\begin{aligned} x(t) &= \frac{20}{9\pi m\alpha} - \frac{1}{2m\alpha^2} + \frac{C}{\alpha^2} + \left(\frac{1}{2m\alpha^2} - \frac{C}{\alpha^2} - \frac{2}{\pi m\alpha}\right) \\ &\times \left(\frac{2\alpha^2 + 10}{(\alpha^2 + 1)(\alpha^2 + 9)}\right) e^{\alpha t} - t \left(\frac{1}{2m\alpha} - \frac{C}{\alpha}\right) - \frac{2\cos t}{\pi m\alpha} - \\ &- \frac{2\cos 3t}{9\pi m\alpha} + \frac{2(\alpha\sin t + \cos t)}{\pi m\alpha(\alpha^2 + 1)} + \frac{2(\alpha\sin 3t + 3\cos 3t)}{3\pi m\alpha(\alpha^2 + 9)}; \end{aligned}$$





$$\dot{x}(t) = \left[\frac{1}{2m\alpha^2} - \frac{C}{\alpha^2} - \frac{2}{\pi m\alpha} \left(\frac{2\alpha^2 + 10}{(\alpha^2 + 1)(\alpha^2 + 9)}\right)\right] \alpha \mathbf{e}^{\alpha t} + + \frac{C}{m} - \frac{1}{2m\alpha} + \frac{2\sin t}{\pi m\alpha} + \frac{2\sin 3t}{3\pi m\alpha} + + \frac{2(\alpha\cos t - \sin t)}{\pi m\alpha(\alpha^2 + 1)} + \frac{2(\alpha\cos 3t - 3\sin 3t)}{\pi m\alpha(\alpha^2 + 9)}.$$

Изобразим полученные результаты графически, отложив по оси абсцисс время t, а по оси ординат — перемещение и скорость (рис. 5).

#### Результаты численного решения

Для проведения параметрического анализа воспользуемся численными методами. Уравнение второго порядка

$$m\ddot{x} + D\dot{x} + kx + 6\pi R\eta \dot{x} + \mu' mg \text{sign} \dot{x} = F_1(t)$$

путем замены переменных преобразуем в систему уравнений первого порядка:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}y_1 = y_2; \\ \frac{d}{dt}y_2 = \left[\frac{1}{2m} - \left(\frac{2\sin t}{\pi m} - \frac{2\sin 3t}{3\pi m}\right)\right] - \\ -\frac{D + 6\pi R\eta}{m}y_2 - \frac{k}{m}y_1 - \mu'g \operatorname{sign}(y_2). \end{cases}$$
(7)

Система уравнений (7) решается численно с использованием современного средства математического моделирования процессов MatLab (рис. 6).

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 —





#### Влияние параметров на перемещение и скорость

Ниже приведены графики перемещения и скорости от времени при изменении различных параметров.

Влияние внешней силы. Взяты следующие значения внешней возмущающей силы: F = 1; 10; 100 Н при постоянной массе m = 20 г (рис. 7).

С увеличением внешней возмущающей силы в определенных пределах перемещение меняется пропорционально силе. Это легко увидеть, если взять конкретные значения перемещения:

> F = 1 H,  $x(t)_{t = 20} = 40$  MM; F = 10 H,  $x(t)_{t = 20} = 400$  MM; F = 100 H,  $x(t)_{t = 20} = 4000$  MM.

Влияние массы. Масса робота меняется: m = 2 г, m = 20 г, m = 200 г, внешняя возмущающая сила постоянна F = 1 H (рис. 8).

Сравнивая полученные графики, можно сказать, что при изменении массы перемещение и скорость меняются не так явно, как при изменении силы. С уменьшением массы вид функций становится более гладким.

**Изменение перемещения и скорости в пределах одного импульса длительностью 10<sup>-3</sup> с** представлено на рис. 9—10.

## Оптимизация движения возвратно-поступательного внутритрубного робота

Вначале рассмотрим однозвенный возвратно-поступательный робот в наклонной прямолинейной трубе (рис. 11). На шток действуют следующие силы:

$$R_{\rm III} = -F_1 + k(L - (x_{\rm III} - x_{\rm K})) - m_{\rm III}g\sin\beta,$$

где  $\beta$  — угол наклона оси корпуса робота к горизонту;  $F_1$  — сила, с которой соленоид втягивает шток; k — коэффициент жесткости пружины; L — расстояние между центрами масс штока и корпуса при максимальном выдвижении штока;  $x_{\rm III}$ ,  $x_{\rm K}$  — координаты центра масс штока и корпуса соответственно;  $m_{\rm III}$  — масса штока;  $F_{\rm III} = F_{\rm Tp}^{\rm III} + D_{\rm III} \dot{x}_{\rm III}$ ;  $F_{\rm Tp}^{\rm III}$  — сила трения, дейст-



a - F = 1 H, m = 20 r;  $\delta - F = 10$  H, m = 20 r; s - F = 100 H, m = 20 r

вующая на шток;  $D_{\rm III}$  — коэффициент сопротивления среды движению штока.

На корпус влияют силы

$$R_{\rm K} = F_1 - k(L - (x_{\rm III} - x_{\rm K})) - m_{\rm K}g\sin\beta$$

здесь  $m_{\rm K}$  — масса корпуса;  $F_{\rm K} = F_{\rm Tp}^{\rm K} + D_{\rm K} \dot{x}_{\rm K}$ , где  $D_{\rm K}$  — коэффициент сопротивления среды движению корпуса.

Уравнения движения робота выглядят следующим образом:

$$\begin{pmatrix} m_{\rm III} \ddot{x}_{\rm III} = -F_1 + k(L - (x_{\rm III} - x_{\rm K})) - m_{\rm III} g \sin\beta - F_{\rm Tp}^{\rm III} - D_{\rm III} \dot{x}_{\rm III}; \\ m_{\rm K} \ddot{x}_{\rm K} = F_1 - k(L - (x_{\rm III} - x_{\rm K})) - m_{\rm K} g \sin\beta - F_{\rm Tp}^{\rm K} - D_{\rm K} \dot{x}_{\rm K}.$$

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 -



Силы трения представим как

$$\begin{split} F_{\rm Tp}^{\rm III} = \\ &= \begin{cases} \mu^+ N_{\rm III} \; (\dot{x}_{\rm III} > 0 \; {\rm или} \; \dot{x}_{\rm III} = 0 \; {\rm u} \; R_{\rm III} \geqslant \mu^+ N_{\rm III}); \\ &-\mu^- N_{\rm III} \; (\dot{x}_{\rm III} < 0 \; {\rm илu} \; \dot{x}_{\rm III} = 0 \; {\rm u} \; R_{\rm III} \leqslant -\mu^- N_{\rm III}); \\ &R_{\rm III} \; (\dot{x}_{\rm III} = 0 \; {\rm u} \; -\mu^- N_{\rm III} \leqslant R_{\rm III} \leqslant \mu^+ N_{\rm III}), \end{cases} \end{split}$$

где  $N_{\rm m}$  — сила реакции опоры для штока;  $\mu^+$  — коэффициент силы трения при движении вдоль оси *x*;  $\mu^-$  — коэффициент силы трения при движении против оси *x*.





$$\begin{split} F_{\mathrm{Tp}}^{\mathrm{K}} &= \\ &= \begin{cases} \mu^{+}N_{\mathrm{K}} \ (\dot{x}_{\mathrm{K}} > 0 \ \text{или} \ \dot{x}_{\mathrm{K}} = 0 \ \text{и} \ R_{\mathrm{K}} \ge \mu^{+}N_{\mathrm{K}}); \\ &-\mu^{-}N_{\mathrm{K}} \ (\dot{x}_{\mathrm{K}} < 0 \ \text{или} \ \dot{x}_{\mathrm{K}} = 0 \ \text{и} \ R_{\mathrm{K}} \le -\mu^{-}N_{\mathrm{K}}); \\ &R_{\mathrm{K}} \ (\dot{x}_{\mathrm{K}} = 0 \ \text{u} \ -\mu^{-}N_{\mathrm{K}} \le R_{\mathrm{K}} \le \mu^{+}N_{\mathrm{K}}), \end{cases} \end{split}$$

где  $N_{\rm K}$  — сила реакции опоры для корпуса.

Сила реакции опоры зависит от массы штока или корпуса соответственно, сил давления упора на стенки трубы и притяжения поверхности упора к поверхности трубы (так называемой силы адгезии), две последние силы пропорциональны площади соприкосновения упора с поверхностью. Таким образом, если упоры имеют одинаковые геометрические характеристики и сделаны из одного материала, то  $N = N_{\rm K} = N_{\rm III}$ . Также в дальнейшем пренебрежем силой сопротивления внешней среды ( $D_{\rm III} = D_{\rm K} = 0$ ).

Пусть x — координата центра масс робота, а  $M = m_{\rm III} + m_{\rm K}$  — его масса, тогда уравнение движения центра масс примет вид

$$M\ddot{x} = -(F_{\rm Tp}^{\rm III} + F_{\rm Tp}^{\rm K}) - Mg\sin\beta.$$
(8)

Будем рассматривать движение робота без проскальзывания назад. Тогда силы трения не могут быть одновременно направлены вдоль оси *x*, иначе это соответствовало бы одновременному движению штока и корпуса в отрицательном направлении оси *x*.



Рис. 10. Зависимость перемещения от времени в пределах одного импульса 0,001 с

Движение робота — периодическое, каждый цикл состоит из двух фаз: втягивание штока за счет электромагнитной силы и его выталкивание за счет упругой силы пружины.

Во время втягивания штока условие непроскальзывания назад для штока  $F_{\rm rp}^{\rm m} \ge -\mu^- N_{\rm m}$ . Сила трения

корпуса 
$$F_{\rm Tp}^{\rm K} = \mu^+ N.$$

Во время выталкивания штока условие непро-

скальзывания назад для корпуса  $F_{\rm Tp}^{\rm K} \leq -\mu^- N_{\rm K}$ . Сила

трения штока  $F_{\rm Tp}^{\rm III} = \mu^+ N.$ 

Таким образом, максимальная сила, движущая робота вперед, равна

$$-(F_{\rm Tp}^{\rm III} + F_{\rm Tp}^{\rm K}) = (\mu^{-} - \mu^{+})N.$$

Уравнение (8) можно преобразовать к виду

$$\ddot{x} = u; \ u^{**} \le u \le u^*; \tag{9}$$

$$u^* = (\mu^- - \mu^+) \frac{N}{M} - g \sin\beta; \ u^{**} = -\mu^+ \frac{N}{M} - g \sin\beta.$$

Решим задачу оптимального быстродействия для прямолинейного движения робота из начального состояния x(0) = 0,  $\dot{x}(0) = 0$  в заданное конечное состояние x(T),  $\dot{x}(T) = 0$  за минимальное время *T*. Воспользуемся принципом максимума Понтрягина [13]. Запишем уравнение (9) в фазовых координатах:

$$\dot{x}_1 = x_2;$$
  
 $\dot{x}_2 = u, \quad u \in (u^{**}, u^*);$   
 $x_1(0) = 0, \quad x_1(T);$   
 $x_2(0) = 0, \quad x_2(T) = 0.$ 

Функция Понтрягина  $H = p_1 x_2 + p_2 u$ , уравнения для сопряженных переменных

$$\begin{cases} \dot{p}_1 = 0; \\ \dot{p}_2 = -p_1, \end{cases}; \\ p_1 = C_1; p_2 = -C_1 t + C_2. \end{cases}$$





Функция Понтрягина достигает максимума по u при максимальном или минимальном значении управления в зависимости от знака  $p_2$ : если  $p_2 > 0$ , то  $u = u^*$ ; если  $p_2 < 0$ , то  $u = u^{**}$ . При  $u^* = u$ 

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = x_2; \\ \dot{x}_2 = u^*; \\ dx_2 = u^*; \\ dx_2 = u^* \\ dx_2 =$$

из начальных условий следует, что  $C = x_1(0)$ , т. е.

$$x_1 = u^* \frac{x_2^2}{2} + 0. (10)$$

При  $u = u^{**}$ 

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = x_2; \\ \dot{x}_2 = u^{**}; \\ x_1 = u^{**} \frac{x_2^2}{2} + C' ; \end{cases}$$

из конечных условий следует, что  $C' = x_1(T)$ , т. е.

$$x_1 = u^{**} \frac{x_2^2}{2} + x_1(T).$$
 (11)

Момент прохождения через общую точку пересечения парабол (10) и (11) будет моментом переключения управления (т. е. выключения тяговой силы) (рис. 12). Здесь по оси абсцисс отложена относительная координата  $\frac{x_1}{x_1(T)}$ , а по оси ординат — от-

носительная скорость 
$$x_2 \sqrt{\frac{u^* - u^{**}}{2x_1(T)}}$$
.

При значении функции  $x_1 = \frac{u^* x_1(T)}{u^* - u^{**}}$  момент пе-

реключения  $t = \sqrt{\frac{2x_1(T)}{u^* - u^{**}}}$  или в прежних обозначениях

$$x_{\text{переключ}} = \frac{(\mu^- - \mu^+)N - Mg \sin\beta}{\mu^- N} x(T); \ t = \sqrt{\frac{2Mx(T)}{\mu^- N}}$$

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 -

До момента переключения робот должен двигаться с максимальным управляющим воздействием

$$u = u^* = (\mu^- - \mu^+) \frac{N}{M} - g \sin\beta$$
, после момента *t* управляю-

щее воздействие становится  $u = u^{**} = -\mu^+ \frac{N}{M} - g \sin\beta$ .

Для обеспечения наибольшего управляющего воздействия до момента переключения робот должен двигаться так, чтобы либо шток, либо корпус находились на грани проскальзывания назад.

Во время втягивания штока он должен быть неподвижным, а  $F_{\rm Tp}^{\rm III} = -\mu^- N_{\rm III}$ . Уравнения движения примут вид

$$F_{1} = k(L - (x_{\rm III} - x_{\rm K})) - m_{\rm III}g\sin\beta + \mu^{-}N_{\rm III};$$
  
$$m_{\rm K}\ddot{x}_{\rm K} = F_{1} - k(L - (x_{\rm III} - x_{\rm K})) - m_{\rm K}g\sin\beta - F_{\rm Tp}^{\rm K}.$$
  
Во время выталкивания штока  $F_{\rm Tp}^{\rm K} = -\mu^{-}N_{\rm K} \mu$ 

 $m_{\rm III} \ddot{x}_{\rm III} = -F_1 + k(L - (x_{\rm III} - x_{\rm K})) - m_{\rm III}g\sin\beta - F_{\rm Tp}^{\rm III};$  $F_1 = k(L - (x_{\rm III} - x_{\rm K})) + m_{\rm K}g\sin\beta - \mu^- N_{\rm K}.$ 

#### Список литературы

1. Linzhi S., Ping S., Xinji Q., Cunrmin W. Characteristics of In-pipe Micro-Robot with Electromagnetic Actuator // Proceeding of the 2<sup>nd</sup> IARP International Workshop on Micro Robotics and Systems. Beijing. 1998.

2. Градецкий В. Г., Князьков М. М., Кравчук Л. Н. и др. Методы движения миниатюрных управляемых внутритрубных роботов // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 9. С. 37—43.

3. Градецкий В. Г., Князьков М. М., Кулешов В. Н. и др. Микромеханика и микросистемы // Искусственный интеллект. 2004. № 4. С. 701–709.

4. **Градецкий В. Г., Князьков М. М., Семенов Е. А.** Проблемы адаптивного движения мехатронных макро- и микросистем // Адаптивные и интеллектуальные работы: современное состояние и перспективы. М.: ИПМех РАН. 2005.

5. **Gradetsky V., Knyazkov M.** Microsensor application in robot and medical systems // Production Techniques for Application specificil Microsensors. Aachen. 2004.

6. **Rizzoto G., Amato P., Gradetsky V.** et al. Simulation and Modelling of Electro-Magnetic Mechatronic Microsystems // Proceeding of the IARP International Workshop on Micro Robots. Moscow. IPM RAS. 2003.

7. Градецкий В. Г., Вешников В. Б., Калинченко С. В. и др. Управляемое движение мобильных роботов по произвольно ориентированным в пространстве поверхностям. М.: Наука, 2001.

8. **Rizotto G., Amato P., Gradetsky V.** et al. Modular Design of Electro-Magnetic Mechatronic Microrobots // Proceeding of CLAWAR 2003 Conference. Catania. 2003.

9. Sitti M., Fearing R. S. Synthetic gecko foot-hair micro/nano-structures for future wallclimbing robots // Proceedings of the 2003 IEEE International Conference on Robotics and Automation. Taipei. Taiwan. 2003.

10. **Majidi C.** High Friction from a Stiff Polymer Using Microfiber Arrays // Physical Review Letters. 2006. Vol. 97. N 076103.

11. **Zhao Y., Tong T., Delzeit L.** et al. Interfacial energy and strength of multiwalled-carbon-nanotube-based dry adhesive. // J. Vac. Sci. Technol. 2006. B 24 (1). P. 1071–1023.

12. Смелягин А. И. Синтез и исследование машин и механизмов с электромагнитным приводом. Новосибирск: Изд-во Новосибирского университета. 1991. С. 21.

13. Понтрягин Л. С., Болтянский В. Г., Гамкрелидзе Р. В., Мащенко Е. Ф. Математическая теория оптимальных процессов. М.: Наука, 1983. С. 29—36.

# Справочные страницы

УДК 802.0(075.8)

К. Д. Яшин, канд. техн. наук, доц., Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (г. Минск), Е. В. Лацапнёв, ОАО "Банковский процессинговый центр" (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.

### X

**Х-Ray** — рентгеновское излучение. Это электромагнитные волны, энергия фотонов которых лежит на энергетической шкале между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением, что соответствует длинам волн от  $10^{-14}$  до  $10^{-8}$  м. Рентгеновские лучи возникают при сильном ускорении заряженных частиц (в основном электронов), либо же при высокоэнергетичных переходах в электронных оболочках атомов или молекул. Рентгеновские лучи проникают через неконепрозрачные для света торые видимого материалы. Источники — рентгеновская трубка, некоторые радиоактивные изотопы, ускорители и накопители электронов (синхротронное излучение). Приемники — фотопленка, люминесцентные экраны, некоторые детекторы ядерных излучений. Рентгеновские лучи применяют в рентгеновском структурном анализе, медицине, дефектоскопии, рентгеновском спектральном анализе.

**X-Ray Fluorescence (XRF)** — метод рентгеновской флюоресценции. Неразрушающий метод для измерения толщины пленок, основанный на рентгеновском спектре, испускаемом образцом. Применение рентгенофлюоресцентного анализа целесообразно для исследования диэлектриков, например, оксидов или полимеров. Это связано с тем, что эти образцы при таком методе исследований не заряжаются и не разлагаются. Такое происходит, например, в результате действия

электронного луча, но это уже не рентгенофлюоресцентный анализ, а совсем другой метод исследований — рентгеновский микроанализ. Ограничения рентгенофлюоресцентного анализа: значительная ширина первичного рентгеновского пучка делает нецелесообразным применение рентгеновского флюоресцентного анализа для исследования отдельных элементов микроизделий. Этот метод более полезен для анализа участков образцов большой площади. Наконец, при рентгеновском флюоресцентном анализе вторичное характеристическое рентгеновское излучение возбуждается со значительно большего (по глубине) объема образца, так как рентгеновское излучение достаточно глубоко проникает в материалы. Это обстоятельство следует учитывать при использовании рентгеновского флюоресцентного анализа для исследования многослойных структур.

**X-Ray** lithography — рентгенолитография. Очень быстрый литографический процесс, использующий рентгеновские лучи для засвечивания резиста. Рентгенолитография требует специальную маску (шаблон) и резист, чувствительный к рентгеновскому излучению. Рентгенолитография позволяет получать более высокое разрешение вследствие более короткой длины волны излучения. Используется в технологии LIGA. Основная причина разработки рентгеновской литографии заключается в возможности получения высокого разрешения и высокой производительности оборудования. Типовая рентгеновская литографическая установка состоит из следующих основных узлов. 1. Кольцевая электронная пушка, сфокусированная на водоохлаждаемую палладиевую мишень, генерирует электронный пучок напряжением 25 кВ и мощностью 5-6 кВт. В результате этого мишень испускает рентгеновские лучи с длиной волны 0,437 нм, которые проходят через бериллиевое окно в камере экспонирования, заполненной гелием. Гелий предотвращает поглощение рентгеновских лучей воздухом. 2. Рентгеновские резисты, состоящие из поглощающего основного полимерного материала и полимеризуемой мономерной добавки, вводимой в структуру основного материала под воздействием рентгеновского излучения. Негативные рентгеновские резисты получают введением кремнийсодержащих металлоорганических мономеров в хлорированное полимерное поглощающее вещество. 3. Рентгеновские шаблоны, состоящие из поглощающих рентгеновское излучение металлических пленок (например, золото) и тонкой мембраны, пропускающей рентгеновские лучи. Для изготовления мембран используют такие материалы, как полиимид, Si, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и многослойные структуры Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)** – pehtгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Метод поверхностного анализа, использующийся для определения химического состава твердых поверхностей. Позволяет определять энергию связи. Анализ основан на определении энергии электронов, испускаемых твердым телом в результате подвергания его монохроматическому рентгеновскому излучению. Очень эффективен для обнаружения на поверхности кремния закисей кремния. Облучение поверхности образца рентгеновским пучком способно в случае высоких энергий рентгеновских квантов вызвать эмиссию вторичных электронов за счет возбуждения внутренних электронных оболочек атомов. Электроны с различными энергиями связи обусловливают появление раздельных пиков фотоэлектронного спектра. Применение этого явления для химического анализа облучаемой поверхности получило название электронной спектроскопии для химического анализа. Это второе название XPS. Первичный рентгеновский пучок обычно возбуждается за счет облучения электронами низких энергий анода из алюминия или магния. Так как энергия вторичных фотоэлектронов, возбуждаемых при использовании алюминиевых и магниевых источников, достаточно низкая, то глубина проникновевторичных электронов в исследуемое ния вещество менее 5 нм. Поэтому появляется возможность анализировать химический состав тонкого (несколько атомных слоев) приповерхностного слоя. Для исследования профилей распределения примесей по глубине осуществляется ионраспыление поверхностных ное слоев. Разрешение по глубине рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии очень высокое и не превышает толщины атомного монослоя. Разрешение по площади (в плоскости) очень низкое, так как диаметр первичного рентгеновского пучка составляет 1-2 мм. Возможности метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии следующие. Во-первых, метод обеспечивает возможность исследования радиационно-нестойких материалов, так как процессы диссоциации и десорбции при возбуждении рентгеновскими квантами существенно меньше, чем, например, при электронном возбуждении. Во-вторых, использование электрически нейтрального первичного пучка значительно снижает вероятность заряда поверхности исследуемых диэлектриков. Втретьих, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно получать информацию о химической связи. Энергетические уровни электронов внутренних оболочек зависят от валентного состояния и типа химической связи. Типичное энергетическое разрешение пиков спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии составляет ~0,5 эВ. Поскольку различные типы химической связи часто обусловливают сдвиги энергии связи на большие величины, то эти сдвиги можно детектировать в целях идентификации характера связи.

Y

Yaw rate sensor — сенсор скорости вращения вокруг вертикальной оси, в робототехнике — сенсор скорости сгибания. Сенсор состоит из двух изготовленных поверхностной микрообработкой акселерометров, которые расположены на соответствующих колеблющихся сейсмических массах (гирьках). Ось измерения каждого акселерометра ортогональна направлению колебания сейсмических масс. Вращение вокруг третьей ортогональной оси (вертикальной, yaw-оси) прилагает силу Кориолиса на акселерометры. Измерение разницы между фильтрами двух акселерометров отфильтровывает линейное ускорение и удваивает сигнал силы Кориолиса. Синхронная демодуляция, использующая скорость осциллятора, генерирует сигнал, пропорциональный скорости вращения вокруг вертикальной оси.

Yellow room — желтая комната. Комната, в которой подложки подвергаются экспонированию ультрафиолетовым светом в установке совмещения и экспонирования. Система люминесцентного освещения в комнате имеет лампы с желтым фильтром для блокирования нежелательного ультрафиолетового излучения от источника освещения. Фильтры используются для удаления ультрафиолетового света из выходного в комнату люминесцентного излучения. Они придают комнате желтый внешний вид.

Yield — выход (годных) изделий. Процент выхода годных изделий по отношению к их общему числу.

Yield model — модель выхода годных изделий. Математическая вероятностная модель, которая преобразует плотность дефектов в планируемый выход годных микроизделий.

**Уокодаwa differential resonant pressure sensor** — дифференциальный резонансный сенсор давления корпорации Йокогава. Разработан в корпорации электроники Йокогава (Япония). Он состоит из двух резонаторов, размещенных на диафрагме, дифференциальный выход которых обеспечивает отсчет показаний сенсора. Резонаторы возбужда-

ются электромагнитным полем. Для этого микроустройство помещается в магнитное поле и через его структуру пропускается переменный ток.

Young modulus — модуль Юнга. Модуль Юнга имеет и другое название — модуль упругости. Это постоянная материала, соотносящая механическое напряжение и упругую деформацию. Это мера жесткости материала. Например, алмаз имеет очень высокий модуль Юнга, в то время как мягкие полимеры имеют его низкое значение. Модуль Юнга часто зависит от кристаллографических направлений материала. Модули упругости представляют собой коэффициенты зависимости деформации от приложенных напряжений (и наоборот). В простейшем случае малых деформаций эта зависимость линейная, а модуль упругости коэффициент пропорциональности. Число модулей упругости для анизотропных кристаллов достигает 21 и зависит от симметрии кристалла. Упругие свойства изотропного вещества можно описать двумя постоянными, связанными с модулем Юнга, коэффициентом Пуассона, модулем сдвига и модулем объемного сжатия. Модули упругости конкретного материала зависят от его химического состава, предварительной обработки, температуры и др.

**Yо-уо** — установка термоциклирования ИС и МЭМС.

**Yttrium Aluminum Garnet (YAG)** — алюмоиттриевый гранат. Исходный материал для лазеров. Используется для создания лазерных систем, особенно при легировании этого вещества редкоземельными ионами, например неодимом. Выходные частоты в основном находятся в ближнем инфракрасном диапазоне. Также записывается как YAIG.

**Yttrium Barium Copper Oxide (YBACUO)** — иттриево-бариевая керамика. Это твердый, хрупкий керамический материал, имеющий сверхпроводящие свойства.

**Yttrium Iron Garnet (YIG)** — железоиттриевый гранат. Феррит. Часто используется в микроволновых устройствах. Вещество имеет сложную кубическую кристаллическую структуру. Химическая формула Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

**Yttrium iron garnet filter** — фильтр с использованием железоиттриевого граната. Перестраиваемый, внешне смещаемый фильтр, который использует железоиттриевый гранат, и работающий около его ферромагнитного резонанса.

#### Z

**Zapper (laser)** — установка лазерной подгонки резистов.

**Zener diode** — диод Зенера. Полупроводниковое, двухполюсное устройство с обратным смещением в область пробоя. Устройство имеет высокий импеданс при приложении напряжения, более низкого, чем напряжение пробоя. Ток увеличивается существенно при приложении напряжения выше напряжения пробоя. Следовательно, устройство применяется как регулятор напряжения.

**Zephyr** — зефир. Общее понятие, использующееся для описания легковесных тканей. Например, исследователи технологического института штата Джорджии (США) изобрели "умную рубашку" из специальной легковесной ткани. В ткань встроено (интегрировано) инвазивное сенсорное оборудование. Оно способно измерять сердечный ритм, температуру, контролировать дыхание и т. д.

**Zero offset** — коррекция нуля, смещение нуля. Выходной сигнал сенсора при нулевом входном сигнале и при определенном напряжении питания или токе.

Zeta potential — электрокинетический потенциал, зета-потенциал. Часть общего скачка потенциала на границе двух фаз, определяющая относительное перемещение этих фаз при электрокинетических явлениях. Электрокинетические явления, группа явлений, наблюдаемых в дисперсных системах и капиллярах и выражающихся либо в возникновении движения одной из фаз по отношению к другой под действием внешнего электрического поля (электроосмос, электрофорез), либо в возникновении разности потенциалов в направлении относительного движения фаз, вызываемого механическими силами (эффект Дорна, потенциал течения).

**Zinc oxide** — оксид цинка. Химическая формула ZnO. Полупроводник типа  $A_2 B_6$ . Возможно синее и фиолетовое излучение. Из-за наличия структуры кристаллической решетки такой, как у вюрцита (B4), и постоянной решетки, близкой к GaN, оксид цинка можно ипользовать как подложку для формирования пленки GaN.

**Zinc sulfide** — сульфид цинка. Химическая формула ZnS. Полупроводник, у которого ширина запрещенной зоны — одна из самых больших среди полупроводников, используемых на практике. Материал может использоваться для получения излучателя синего света.

**Zirconate** — цирконат (бария и стронция). Материал для фильтров на поверхностных акустических волнах. Широко известен цирконат-титанат свинца (см. также *PZT*).

**Zirconium** — цирконий. В микроэлектронике применяется как конструкционный материал. Компактный серебристо-серый металл. Температура плавления 1830 °С, температура кипения 4225 °С, плотность 6,506 г/см<sup>3</sup>. На воздухе покрывается пленкой оксида. Взаимодействует с О<sub>2</sub> при 200 °С. Мелкодисперсный Zr может воспламеняться при обычной температуре.

**Zirconium oxide** — диоксид циркония. Химическая формула ZrO<sub>2</sub>. Диэлектрическая постоянная в диапазоне 20—25. Двуокись циркония термодинамически стабильна в контакте с кремнием, однако стремится к кристаллизации при 700 °C. Рассматривается как альтернативный изолирующий слой затвора для следующего поколения МОП-технологии.

**Zone leveling** — зонное выравнивание. Метод зонного выравнивания позволяет вводить в германий контролируемое количество равномерно распределенных легирующих примесей. Один из вариантов зонного выравнивания состоит в том, что поликристаллический слиток чистого германия помещают в горизонтальную трубу или лодочку из плавленного кварца. С одного конца загруженного материала помещают монокристаллическую германиевую затравку. Нагревательный виток создает расплавленную зону в месте соприкосновения затравки со слитком. В зону вводят крупинку легирующего материала (индия или сурьмы), а затем медленно перемещают зону вдоль слитка. Легирующая примесь в малых, но постоянных количествах переходит в затвердевающий германий позади расплавленной зоны. В результате получается монокристалл с весьма однородным содержанием примеси почти по всей его длине.

**Zone melting** — зонная плавка. Металлургический процесс для получения сверхчистого металла. Очистка состоит в непрерывном плавлении неочищенного материала и рекристаллизации чистого металла. Метод очистки полупроводниковых материалов, таких как германий и кремний, для применений в микроэлектронике. При использовании этого метода по длинному слитку твердого материала медленно перемещают узкую зону расплава, в результате чего благодаря рекристаллизации происходит перераспределение примесей, растворенных в слитке. Окончательное распределение примесей зависит от их первоначального распределения, числа и ширины зон расплава и направления их движения. Наиболее важное значение имеют два варианта зонной плавки — зонная очистка и зонное выравнивание (см. также Zone refining и Zone leveling).

**Zone refining** — зонная очистка. Метод состоит в том, что некоторое число расплавленных зон перемещают по слитку в одном направлении. Каждая зона переносит определенное количество

примесей к концу слитка, очищая от них остальную его часть. Зонная очистка была разработана в начале 1950-х годов В. Пфанном (США) как метод получения сверхчистого германия. Она позволяет получать германий с содержанием примесей менее 0,0001 %. Зонная плавка была применена также для очистки других полупроводниковых материалов, металлов, органических и неорганических соединений. Методика зонной очистки. Германиевый слиток, помещенный в графитовую лодочку, перемещают внутри ряда кольцевых индукционных нагревателей. Каждый нагреватель расплавляет узкий участок слитка. При перемещении слитка через нагреватель расплавленная зона перемещается по слитку, и растворенные примеси, переходя через переднюю границу раздела твердой и жидкой фаз, накапливаются в расплаве и переносятся к концу слитка. Таким образом, процесс зонной очистки основан на фракционной рекристаллизации, которая может быть многократно повторена. В конечном счете, достигается некий предельный уровень очистки, после которого дальнейшее увеличение числа проходов зоны не дает эффекта. При данной ширине зоны предельный уровень чистоты тем выше, чем длиннее слиток. Длину слитка обычно выбирают так, чтобы она была примерно в 10 раз больше ширины зоны. Две разновидности зонной очистки — метод плавающей зоны и метод непрерывной зонной очистки. Подробнее. Метод плавающей зоны. Этот метод особенно подходит для очистки кремния. Установка представляет собой вакуумную камеру с закрепленным в ней вертикально кремниевым стержнем, окруженным витком из медной трубки. Медный виток служит нагревательным индуктором и токами высокой частоты расплавляет узкую поперечную зону стержня. Нагревательный виток можно перемещать вверх по стержню либо, при неподвижном витке, перемещать слиток. В обоих случаях расплавленная зона тоже перемещается и переносит оказавшиеся в ней примеси. Методом плавающей зоны был получен кремний очень высокой чистоты; он пригоден также для очистки металлов с высокой температурой плавления — молибдена, вольфрама, железа, ниобия и рения. Непрерывная зонная очистка. При непрерывной зонной очистке исходный материал непрерывно подается в установку, так что образуются два непрерывных встречных потока: один — чистого материала (продукт), а другой загрязненного (отходы).

# *Фювости* нанотехнологий

# Создан настраиваемый наноактюатор

Учеными из США создан настраиваемый наномеханический осциллятор на основе пьезоэлектрического эффекта, способный преобразовывать электрическую энергию в механическую с высокой степенью эффективности.

Наномеханический осциллятор кардинально отличается от других НЭМС-осцилляторов принципом действия, и, как говорят исследователи, благодаря этим отличиям он может использоваться в составе наномеханических массивов химических сенсоров. Кроме того, осциллятор может стать основой логических ключей и наномеханических ячеек памяти.

Большая часть исследований в области наномеханических осцилляторов направлена на трансформирование их механических колебаний в электрические импульсы. Однако ученые из Калифорнийского Технологического Института (*California Institute of Technology*) во главе с Сотирисом Машманидисом (*Sotiris Masmanidis*) работали в противоположном направлении — они исследовали пьезоэлектрический эффект для того, чтобы эффективно преобразовывать электрические колебания в наномеханические напряжения, действующие на осциллятор.

Конструктивно осциллятор представляет собой диод на основе арсенида галлия (GaAs) тол-



Рис. 1. Кантилевер из арсенида галлия (GaAs)

щиной 200 нм. С помощью специальных методов нанопроизводства ученые придали диоду вид осциллятора — тонкой вытянутой полоски, закрепленной консольно с одной стороны (рис. 1).

Применяя небольшое по амплитуде переменное напряжение к диоду, Машманидис и его коллеги наблюдали колебания устройства. При этом, изменяя частоту напряжения, им удалось добиться механического резонирования осциллятора. Экспериментируя с осциллятором, ученые установили интересный эффект: при подаче постоянного напряжения на саму консоль осциллятора, можно добиться его точной частотной настройки. Точная настройка частот НЭМС-резонатора будет крайне полезна в различных молекулярных наносенсорах и отдельных частях нанокомпьютерной техники.

Однако, как говорят ученые, дальнейшая миниатюризация осциллятора довольно сложное дело, так как его толщина напрямую зависит от толщины самого диода. Поэтому в следующих экспериментах ученые выберут в качестве основы нитрид алюминия, который отличается более высокими электрическими и механическими характеристиками, чем арсенид галлия.

Источник: Nanotechweb: Actuators get tuned on the nanoscale (http://nanotechweb. org/articles/news/6/8/15/1)

### Массовое производство нанотрубок опасно

Нанотрубки, которые уже заочно стали *"the next big thing"* в материаловедении, оказывается, могут прославиться не с лучшей стороны в другой, естественной науке — экологии.

Согласно недавнему выступлению ученых из Массачусетского Технологического Института (МІТ) на заседании Американского Химического Общества (*American Chemical Society*), интенсивное производство углеродных нанотрубок может серьезно повлиять на мировую экологию.

Побочные продукты производства УНТ достаточно агрессивны: это целый коктейль, состоящий из канцерогенных веществ, токсичных газов и мелкодисперсных частиц. Детальный анализ самого распространенного метода производства нанотрубок, химического осаждения в паровой фазе (CVD), показал наличие как минимум 15 ароматических углеводородов, в том числе были обнаружены четыре токсичных полицикличных углеродных соединения. Наиболее вредным в составе "нанотрубочного коктейля" был признан полициклический бензапирен — широко известный канцероген, действующий на ткани человека.

Другие составляющие побочного производства CVD-метода представляют собой прямую угрозу озоновому слою планеты. Поэтому на встрече Американского Химического Общества ученые предложили заняться поиском более экологически чистого метода производства нанотрубок. В противном же случае производителям придется серьезно "очищать" последствия CVDтехпроцесса, что, естественно, вызовет увеличение стоимости нанотрубок.

Источник: Nanotechweb: Carbon nanotubes: work smart, win big (http://nanotechweb.org/articles/news/6/8/23/1)

# Создан новый высокопрочный композит для аэрокосмической промышленности

Новый высокопрочный материал на основе наночастиц алюминия получен исследователями из Австралии. Как говорят ученые, высокая жесткость наноматериала (около 740 МПа) в недалеком будущем позволит использовать его в автомобильной и аэрокосмической промышленности.

Нанокристаллические материалы, состоящие из металлических наногранул, по жесткости существенно отличаются от традиционных материалов, использующих подобную технологию грануляции.

Традиционно для производства материалов из микрогранул используется метод ECAP (*Equal Channel Angular Processing*), благодаря которому микроструктура металлического порошка выравнивается. Технология ECAP позволяет получать цельные материалы из порошка, содержащего частицы алюминия микронных размеров.

Естественно, что при обработке порошка с наноразмерными частицами алюминия должны получиться более жесткие материалы. Однако достичь этого трудно из-за наличия на поверхности наночастиц оксидной пленки.

Ученым под руководством Кенонга Ксиа (*Kenong Xia*) из Университета Мельбурна (*University of Melbourne*), Австралия, удалось решить эту проблему.

Они открыли, что если при спекании нанопорошка алюминия при температуре около 400 °C на порошок подействовать давлением около 200 МПа, то оксидная пленка разрушается и порошок спекается в однородный нанокристаллический материал.

Как показали исследования, зерно нанокристалла составляет размер от 5 до 10 нм (рис. 2).

Как было сказано выше, наноматериал характеризуется высокой жесткостью — 740 МПа. На сегодняшний день максимальная жесткость коммерчески используемых сплавов — 600 МПа.

Также структура достаточно хорошо выдерживает высокие температуры и не деформируется при температурах до 400 °C, что делает возможным ее применение в автомобильной и аэрокосмической отрасли.

**Источник:** Nanotechweb: Nanocomposite goes from strength to strength (http://nanotechweb. org/articles/news/6/8/18/1)



Рис. 2. Структура нанокомпозита

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 -

# Нанопокрытие усовершенствует современные протезы

Ученые из Университета Арканзаса (University of Arkansas) открыли недорогую технологию производства покрытия для биосовместимости титановых протезов, применяющихся в дантистике, суставной терапии и замене участков кровеносных сосудов.

Интересно то, что новый наноматериал можно легко стерилизовать ультрафиолетовым светом и водой или же просто спиртом, а это зачастую необходимо в клинических условиях.

Основа нового наноматериала — нанонити, представляющие собой композит из керамики и оксида титана. Так как большинство протезов выполнено именно из титана, то нанонити хорошо подходят в качестве покрытия, так как ткани мускул не всегда хорошо прилегают к титановому импланту, а покрытие служит связующим звеном между металлом и тканью (рис. 3).

В процессе производства материала исследователи могут управлять длиной нанонитей, их диаметром и плотностью пор в составе покрытия. Биологическая совместимость нанопокрытия была проверена in vivo на суставах мыши. Миниатюрный титановый протез, обработанный нанопокрытием, имплантировали животному и после четырех недель установили, что благодаря покрытию достигнута достаточно хорошая адгезия живых тканей к титану. Под микроскопом было отчетливо видно, что мускульные волокна замечательно растут на поверхности покрытия.

Еще одна особенность нового материла то, что со временем не наблюдалось его биологической деградации, которая случается с большинством протезных материалов.

На сегодняшний день нанопокрытие запатентовано учеными, и они планируют разрабатывать его коммерческое применение.

Источник: PhysOrg: Nanowire Coating for Bone Implants, Stents (http://www.physorg. com/news 1065 79911.html)

### Нанопроводники — это просто!

Ученым из Канады удалось разработать новую технику производства матриц металлических нанонитей на кремниевых основах.



Рис. 3. Нанопокрытие под микроскопом — различные размеры пор и биологическая совместимость с мускульной тканью


Как говорят ученые, новая технология полимерной обработки позволит наносить проводники на интегральные схемы с большей точностью и более компактно. Фактически, это означает очередной шаг в миниатюризации кремниевой электроники. Также новая технология будет востребована в производстве разнообразных наносенсоров и наноэлектромеханических устройств. Джиллиан Буряк (*Jillian Buriak*) и ее коллеги из Университета Альберты (*University of Alberta*), Канада, смогли наносить на кремний полимерные слои с разрешением до 20 нм. Традиционная фотолитографическая техника на сегодняшний день оперирует с разрешениями от 100 нм, поэтому полимерный метод, разработанный учеными, достаточно привлекателен для микроэлектронного производства.

Ученые смогли нанести на кремниевую подложку ряд тонких (до 15 нм в поперечном сечении) линий из PS-P2VP полимера, которые образовались с помощью самосборки (рис. 4).

Далее, Буряк и ее коллеги химически металлизовали отдельные домены полимера P2VP, затем, добавив кислоты к полимерной структуре, ученые добились формирования из доменов нанонитей. Затем полимер был удален с помощью плазменной обработки, а нанонити сформировались цельной наноструктурой на поверхности кремния (рис. 5).

После проведения плазменной обработки ученые получили матрицу нанопроводников шириной всего 10 нм, что, естественно, очень хорошо для микроэлектронных компонентов.

На сегодняшний день исследователи получили матрицы нанонитей из платины, золота и палладия. Джиллиан уверена, что полимерная технология производства может распространяться на другие металлические материалы, в том числе и магнитные сплавы.

Источник: Nanotechweb: Polymers help build nanowire arrays (http://nanotechweb.org/articles/news/6/8/21/1)



Рис. 5. Плазменная обработка

## Пузырьки повышают растворимость нанотрубок в воде

На сегодняшний день известно достаточно много применений углеродных однослойных нанотрубок в промышленности. Однако большая часть этих открытий не может "выйти из лаборатории" из-за различных технологических трудностей.

Но благодаря последним достижениям науки многие из этих ограничений можно обойти. Так, например, ученым из Японии удалось обойти широко известную проблему, связанную с плохой растворимостью нанотрубок в воде.

Команда исследователей из Университета Кушу (*Kyushu University*) показала, что пульсирующие микроплазменные разряды, проходящие через водный раствор с нанотрубками (рис. 6), могут улучшить растворимость их в воде почти в 2 раза.

Как оказалось, связано это с образованием на поверхности нанотрубок пузырькового слоя, который обеспечивает образование -OH или -COOH групп, которые делают поверхность гидрофильной.

Проводя дальнейшие эксперименты, ученые смогли разработать технологию нанесения -OH или -COOH групп, используя не только кислород, но аргон или даже азот, которые пропускали через ванну с нанотрубками, при микроплазменной обработке.

Ученые надеются, то им удастся разработать технологию, повышающую гидрофильность нанотрубок более, чем в 10 раз. Однако стоимость подобного метода достаточно высока из-за доро-



Рис. 6. Разряды микроплазмы при обработке нанотрубок

гого оборудования (в частности, установка генератора микроплазмы стоит достаточно дорого).

Источник: Nanotechweb: Bubbles double water-solubility of CNTs (http://nanotechweb.org/articles/news/6/8/17/1)

## Токсичность углеродных нанотрубок уже не вызывает сомнения

Однослойные углеродные нанотрубки, как установили ученые, проявляют сильную противомикробную активность.

Как сообщают ученые из Йельского Университета (Yale University), прямое взаимодействие нанотрубок с клеточными мембранами ведет к их повреждению и гибели клетки.

Опыты ученых проводились на культуре достаточно распространенной бактерии кишечной палочки E. coli (рис. 7).

Для того чтобы удостовериться в том, что повреждения мембраны носят не химический, а механический характер, исследователи использовали в экспериментах специально очищенные угле-



Рис. 7. Культура Е. coli до и после обработки нанотрубками

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 -

родные однослойные нанотрубки диаметром от 0,75 до 1,2 нм. Другие углеродные наноструктуры, полученные промышленным путем, отличаются высоким содержанием металлов (от 4,5 до 15 %) и других примесей.

Как считают ученые, многие полагают, что токсичность наноматериалов не зависит от их морфологии, а напрямую связана с примесями. Однако данная работа ученых из Йеля показала, что это не так.

Бактерии Е. Coli подвергались обработке нанотрубками в течение часа, в результате чего большая часть бактерий погибла.

В этом году ученые много узнали об антимикробном действии наноматериалов. Ранее учеными из Индии были получены изображения, поясняющие антисептический эффект наночастиц серебра, теперь же известно воздействие нанотрубок на микроорганизмы.

Как говорят исследователи, многослойные нанотрубки не так опасны для бактерий, как однослойные. Это связано, в первую очередь, с и пропорциями — отношением длины нанотрубки к ее диаметру.

Естественно, исследователи отметили, что нанотрубки в чистом виде токсичны для человека и животных, и их длительное воздействие на организм сказывается негативно. По степени токсичности нанотрубок можно провести параллель с частым вдыханием асбестовых частиц, которые вызывают органические повреждения тканей.

В дальнейшем ученые планируют более детально исследовать различные наноматериалы и их биологическую совместимость.

Источник: Nanotechweb: Carbon nanotubes render E. coli inactive (http://nanotechweb.org/articles/news/6/8/14/1)

## Полимерные "нанозмеи" смогут доставлять лекарства

Исследователи из Университета Делавэра (University of Delaware) и Вашингтонского Университета в Сент-Луисе (Washington University in St. Louis) смогли "заставить" молекулы синтетических полимеров самостоятельно собираться в длинные цепочки.

Дэррин Почан (Darrin Pochan), профессор материаловедения из Университета Делавэра и его коллеги исследовали блоки-сополимеры — специфические молекулы, способные соединяться друг с другом, формируя полимерные цепи. Обычно они широко используются в производстве промышленного пластика, который можно найти в большинстве коммерческих продуктов — от полимерных подошв для обуви до корпусов современных флэш-накопителей.

Дэррин объясняет, что сополимеры различаются химическими свойствами — например, одни хорошо смачиваются водой, другие нет. Если синтезировать короткий полимер, состоящий только из двух таких разных типов блоков, то в водном растворе эти молекулы сформируют мицеллы — шарообразные структуры, в которых молекулы развернуты гидрофильными концами наружу, а гидрофобными — внутрь.

В текущем исследовании ученые синтезировали молекулы полимера, состоящего из трех блоков: полиакриловой кислоты, полиметилакрилата и полистирена. Полученные молекулы поместили в водный раствор органических диаминов и тетрагидрофурана.

Как оказалось, благодаря растворителю, полимер стал формироваться из "блоков" в одномерную вытянутую "змеевидную" структуру (рис. 8).

Дэррин ранее работал только с мицеллами и их вариациями, поэтому сотрудничество с коллегами из Университета Вашингтона, расположенного за 900 миль от Дэррина, помогло установить, как ведут себя сополимеры в различных растворителях. Тем более, что для доставки лекарств "одномерные" цилиндры лучше, чем шары-мицеллы, кото-



Рис. 8. Формирование длинных цепочек из сополимеров методом самосборки

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 11, 2007 -

рые изучал Дэррин. Иммунная система выявит последние в течение нескольких дней, в то время как длинные "поезда" могут курсировать в крови неделями.

Как говорит Почан, открытие лежало на поверхности — ученым уже давно известно о полимерных цепочках, осталось только использовать старые знания на новый лад.

Как говорят ученые, их открытие может быть полезно в химиотерапии, радиологии, средствах связи и наномедицине — в качестве агентов для терапевтической доставки лекарств.

Источник: PhysOrg: Scientists train nano-'building blocks' to take on new shapes (http://www.physorg.com/news 107176859.html)

#### "Долгоиграющие" флуоресцентные наночастицы

Химики из Университета Клемсона (Clemson University) разработали "долгоиграющие" флуоресцентные наночастицы. Руководит группой Джейсон Макнейл (Jason McNeill), который считает, что разработка позволит проводить мониторинг движения отдельных биомолекул in vivo.

На отдельных белковых молекулах можно с помощью специальных методов закрепить флуоресцентные наночастицы (рис. 9). Подсвеченные лазерным пучком они станут видны в оптический микроскоп, оборудованный очень чувствительной цифровой камерой, что позволит ученым отслеживать позицию и движения белка внутри любой клетки. До сих пор различные наночастицы, подбираемые для этих целей, оказывались слишком тусклыми, чтобы их можно было детектировать внутри клетки.

Ученые университета Клемсона создали наночастицы на основе  $\pi$ -сопряженных полимеров, которые не только светятся значительно ярче, но и сохраняют свечение на более долгий срок. Таким образом, ученые смогут получить больше изображений светящихся наночастиц и даже создать подобие фильма.

Сопряженные полимеры уже давно в поле зрения ученых, так как они схожи по свойствам с полупроводниками и при этом весьма пластичны, что также является несомненным плюсом, если применять их в качестве биомолекулярного сенсора.

"Когда сопряженный полимер находится в высокоэнергетическом состоянии, он подвергается атаке молекул кислорода, — говорит МакНейлл,



Рис. 9. Схематическое изображение одной флуоресцентной полимерной наночастицы

объясняя принцип действия разработки. — Флуоресцентный краситель эффективно использует эту энергию, переизлучая свет и увеличивая яркость (почти в 100 раз) и длительность флуоресценции наночастиц".

Как сообщается в пресс-релизе университета, этот процесс основывается на явлении резонансного переноса энергии (*fluorescence resonance energy transfer* — FRET).

Если ученые смогут отслеживать движения отдельной молекулы в клетке с помощью таких флуоресцентных наночастиц, то это откроет новый огромный мир информации о процессах, происходящих в живых клетках. А если разные молекулы пометить маркерами разных цветов, то удастся узнать и того больше.

Возможны, однако, и другие применения разработки: исследования проникновения вирусов в живую клетку или работы белков внутри нее. Эта технология может применяться и для локализации раковых клеток со значительно большей точностью, нежели это делается сейчас, что не позволит повреждать здоровые ткани.

О своих достижениях ученые доложили на 234-м ежегодном собрании Американского Химического Общества (*American Chemical Society*) в Бостоне.

Источник: ScienceDaily: Scientists Shed Light On Molecules In Living Cells (http://www.sciencedaily.com/releases/2007/08/ 070821081423.htm)

### Наноустройство для измерения клеточных сил

Исследователи из Университета Пенсильвании разработали систему, способную измерять ответ клеток на внешние механические воздействия.

Ученые создали индивидуальные наноразмерные сенсоры, используя микрокантилеверы и магнитные нанопроволоки. С помощью этих устройств им удалось не только показать, что клетки динамически реагируют на внешние силы, но и обнаружить, что воздействие в отдельной точке вызывает не просто локальный ответ, а сложную реакцию всей внутренней структуры клетки.

Новый метод не только позволяет изучать механику отдельных клеток. Механические силы играют важную роль в росте и функционировании тканей. Новая система позволит следить за различиями в возникновении сил и реакции на них в здоровых и больных клетках, а также разрабатывать новые терапевтические методы и способы модуляции клеточных взаимодействий.

Для исследования биомеханической реакции клеток на внешние воздействия авторы работы прикладывали к ним силы с помощью микромассивов магнитных стержней, содержащих кобальтовые нанопроволоки, чередующихся с немагнитными. Внешнее магнитное поле использовалось для создания механической силы, а немагнитные стержни служили детекторами. Было обнаружено два типа ответа на воздействие: резкое снижение сокращаемости в течение первой минуты воздействия либо постепенное снижение в течение нескольких минут.

В обоих случаях распределение снижения тянущей силы не было локализовано в области воздействия или равномерно распределено по всей поверхности клетки. Вместо этого механические изменения происходили в определенных местах по периферии клетки. Это указывает на то, что клетки активно динамически подстраивают внутренние силы под те, которые возникают в их окружении.

Механические воздействия оказывают большое влияние на многие клеточные функции, включая экспрессию генов, пролиферацию и дифференциацию. Приложение напряжений сдвига или натяжения к клеточной культуре, например, может вызвать изменения в регуляции клеточной адгезии, внутриклеточной сигнализации и функционировании клеток, во многом подобно внутриклеточным силам. Сходство реакций клеток на внешние и внутренние силы указывает на то, что оба типа воздействий могут использовать одни и те же механизмы механотрансдукции для преобразования механических сигналов в биохимические. Новое открытие продемонстрировало, что на самом деле внешние и внутренние силы тесно связаны.

Источник: NanoWerk: Nanoscale system to measure cellular forces (http://www. nanowerk. com/news/newsid: = 2435.php)

Составил Ю. Г. Свидиненко, главный аналитик компании Nanotechnology New Network

# Информация

Л. Раткин

### ИНТЕГРАЦИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ СООБЩЕСТВ ЕС И РФ В СФЕРЕ НАНОИНДУСТРИИ

### В июле с. г. в здании Президиума РАН была проведена Международная конференция "Интеграция российского и европейского информационных сообществ: новые возможности Седьмой рамочной программы (7РП) ЕС в сфере информационно-коммуникационных технологий" (ИКТ)

Конференция организована в рамках проекта ISTOK. RU (Information Society Technologies to Open Knowledge, Russia) при поддержке Европейской Комиссии. (В составе консорциума исполнителей по проекту ISTOK. RU — германская консалтинговая фирма Inno AG, французский фонд "София Антиполис", Российская сеть трансфера технологий RTTN и Институт системного программирования PAH).

Цель мероприятия — углубление стратегического сотрудничества России и ЕС в сфере ИКТ, создание российско-европейского виртуального ИКТ-сообщества.

Конференцию открыли помощник руководителя администрации Президента РФ по науке и инновациям Е. В. Попова и советник представительства Европейской Комиссии в РФ по науке и технологиям Р. Бергер. В выступлениях директора проекта ISTOK Inno AG C. M.K. Клесовой, вице-президента РНЦ "Курчатовский институт" академика РАН В. Б. Бетелина, ученого секретаря НКТ "Нанотехнологии" Института кристаллографии им. А. В. Шубникова М. К. Мелконян, руководителей подразделений Директората Европейской Комиссии по информационному об-

ществу (ДЕКИО) В. Ван-Пембрука, К. Пендла и советника ДЕКИО С. Паскаля были представлены условия участия и информация о втором и третьем конкурсах 7РП по ИКТ, основные приоритеты ЕС и РФ в ИКТ, обсуждены возможности укрепления связей между научными предприятиями и организациями ЕС и РФ в ИКТ-проектах 7РП, даны практические рекомендации по участию в ней организаций из России. В центре внимания участников конференции были также вопросы, связанные с анализом потенциальных заявок российских исследователей, правилами проведения экспресс-презентаций и тренингов по подготовке предложений и работе в рамках 7РП.

Второй конкурс проектов 7РП в сфере ИКТ с общим бюджетом в 437 млн евро открылся 12 июня 2007 г. и включает восемь направлений, которые можно условно разделить на две группы.

Группа "Технологии" (бюджет 145 млн евро) включает: технологии доступности (43 млн евро) с разработкой перспективных технологий обеспечения доступности информационных систем (ИС), построенных на бесконтактном взаимодействии "мозг—компьютер" адаптивных систем, инструментов и методов взаимодействия "человек-компьютер", технологии энергосбережения и сохранения окружающей среды (54 млн евро) с созданием интегрированных ИС мониторинга и эффективных информационных технологий энергосбережения, технологии систем совместной работы (48 млн евро) для развития исследований по поддержке и использованию их на практике.

Бюджет второй группы, включающей пять тем, составляет 292 млн евро и распределяется следующим образом: на направление микрои наносистемы (интеграция микро-, био- и нанотехнологий, новые материалы на основе нанотехнологий, интеллектуальные системы для коммуникаций и управления данными, перспективные интеллектуальные нано- и микросистемы и продукция на их основе, интегрированные технологии производства интеллектуальных материалов) ассигнуется 43 млн. евро, на новые парадигмы вычислений с использованием сетевых технологий (передовые разработки в области инфраструктуры Интернет, крупномасштабных тестовых сред и сетевых протоколов и взаимодействующие испытательные среды) — 40 млн евро, на виртуальные физиологические модели человека (средства интеграции автоматического анализа разнородных данных о пациентах,

персональные физиологические модели и средства их создания, клинические приложения индивидуальных информационных моделей и индивидуальное моделирование физиологии систем и отдельных органов) — 72 млн евро, на программное обеспечение управляющих и встроенных систем (технологии управления крупномасштабными распределенными системами и беспроводные сенсорные сети) — 47 млн евро, на фотонику (инструменты и технологии проектирования фотонных устройств, элементную базу и подсистемы фотонных устройств, технологии производства и интеграции фотонных устройств, прикладные фотонные системы и устройства) — 90 млн евро.

Поскольку в настоящее время наноматериалы применяются в различных областях, более половины из представленных научных направлений 7РП используют или предполагают использование нанотехнологических разработок, второй конкурс 7РП, завершающийся 9 октября 2007 года, будет способствовать привлечению отечественных и иностранных инвесторов в наноиндустрию РФ, ускоренному росту капиталовложений в российскую экономику и дальнейшей интеграции информационных сообществ ЕС и России.

### CONTENTS

| Andrievsky R. A. On Index of Citing for the Development of Nanotechnologies in Russia  | 2            |
|--|--------------|
| Kolesov D. V., Yaminsky I. V. Cantilevers for Scanning Probe Microscopy  | 5            |
| Labunov V. A., Kovalevsky A. A., Dolbik A. V., Basaev A. S., Saurov A. N., Reznev A. A. The Ignition Process                   |              |
| of Some Micro- and Nano- Structured Materials  | 12           |
| Mustafaev G. A., Mustafaev A. G. Defects in Silicon on Insulator Structures Studied by Positron Annihilation                   | 17           |
| Darintsev O. V., Migranov A. B. Modeling of Work of the Microhandling Device which is Made with Usage of Nanostru<br>Materials | icture<br>19 |
| Rekhviashvili S. Sh., Gaev D. S. Theoretical Model of Photoluminescence of Semiconductors Quantum Dots                         | 23           |
| Pavlov S. V. Percolation Thrrshold Determination in Composites by Renormalization Group Method                                 | 28           |
| Kozakov A. T., Shevtsova S. I., Nikolskii A. V., Panchenko E. M. Physical Aspects of a Form of Electron Emission               |              |
| Spectra from Polar Dielectrics with Electret Properties.   | 31           |
| Mamedov A. C. Frequency Characteristics of Structures with Schottky's Barrier  | 35           |
| Despotuli A. L., Andreeva A. V. Aristov V. V. High-Capacity Capacitors for Nanoelectronics-2007                                | 38           |
| Dragunov V. P., Kostsov E. G. Microelectromechanical Electrostatic Power Generator   | 47           |
| Timoshenkov S. P., Boiko A. N., Simonov B. M., Kalugin V. V. Research and Development of Sealing Technology                    |              |
| of Microelectromechanical Devices  | 53           |
| Gradetsky V. G., Chaschuhin V. G., Kameneva O. N. Motion Parameters Analysis of the Miniature Multilink Robots                 |              |
| with Electromagnetic Motors  | 66           |

#### For foreign subscribers:

Journal of "NANO and MICROSYSTEM TECHNIQUE" (Nano- i mikrosistemnaya tekhnika, ISSN 1813-8586)

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, Стромынский 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 Е. М. Патрушева. Корректор Л. М. Мазурина

Сдано в набор 19.09.2007. Подписано в печать 24.10.2007. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,8. Уч.-изд. л. 11,97. Заказ 339. Цена договорная

Отпечатано в ООО "Подольская Периодика", 142110, Московская обл., г. Подольск, ул. Кирова, 15